

Instituto de Ciencia de los Materiales



VNIVERSITAT
D VALÈNCIA

Programa de Doctorado en Nanociencia y Nanotecnología

Nanocomposites plasmónicos: Síntesis, caracterización y aplicaciones

Tesis doctoral

Maria Luz Martínez Marco

Directores:

Dr. Pedro J. Rodríguez Cantó

Dr. Rafael Abargues López

Tutor:

Prof. Juan P. Martínez Pastor

Octubre 2018



VNIVERSITAT
DE VALÈNCIA



ICMUV
INSTITUT DE CIÈNCIA
DELS MATERIALS de la
Universitat de València



Instituto de Ciencia de los Materiales



VNIVERSITAT
E VALÈNCIA

Programa de Doctorado en Nanociencia y Nanotecnología

Nanocomposites plasmónicos: Síntesis, caracterización y aplicaciones

Tesis doctoral

Maria Luz Martínez Marco

Directores:

Dr. Pedro J. Rodríguez Cantó

Dr. Rafael Abargues López

Tutor:

Prof. Juan P. Martínez Pastor

Octubre 2018



VNIVERSITAT
D VALÈNCIA

Informe Favorable de los directores de tesis.

Dr. Pedro J. Rodríguez Cantó, R&D Manager en Intenanomat S.L. y Dr. Rafael Abargues López, Ramón y Cajal en la Universidad de Valencia como directores y Prof. Juan P. Martínez Pastor en la Universidad de Valencia como tutor.

Certifican: Que la presente Tesis Doctoral, titulada “Nanocomposites Plasmónicos: Síntesis, caracterización y aplicaciones” ha sido desarrollada por Maria Luz Martínez Marco bajo la dirección de ambos directores en el Instituto de Ciencia de los Materiales de la Universidad de Valencia (ICMUV), autorizando mediante este escrito la presentación de la misma para optar al grado de Doctor.

En Valencia, a 20 de Julio de 2018.

A handwritten signature in blue ink, appearing to read 'P. Rodríguez Cantó'.

Dr. Pedro J. Rodríguez Cantó

A handwritten signature in blue ink, appearing to read 'Rafael Abargues López'.

Dr. Rafael Abargues López

A handwritten signature in blue ink, appearing to read 'Juan P. Martínez Pastor'.

Prof. Juan P. Martínez Pastor

Agradecimientos

En primer lugar, gracias al Prof. Juan Martínez por brindarme la oportunidad de realizar esta tesis doctoral en el Instituto de Materiales y gracias a mis directores, Dr. Rafael Abargues y Dr. Pedro J. Rodríguez, por su indispensable colaboración y supervisión del trabajo recopilado en esta tesis. Mis más sinceros agradecimientos a Pedro por creer en mí desde el principio e involucrarse tanto en este proyecto.

Gracias a mis compañeros de grupo, compañeros de despacho y personal técnico de la universidad que de un modo u otro han contribuido a la obtención de los resultados que constituyen esta tesis. Gracias también al personal administrativo que ha hecho posible que finalmente esta tesis pueda presentarse a través de cambios de normativa e innumerables adversidades burocráticas.

Y especialmente gracias a todas y cada una de las personas a las que considero cercanas que, en distintos lugares del mundo y en distintos momentos, han sido un apoyo incondicional para superar con éxito cada uno de los contratiempos que han aparecido a lo largo del camino.

A mis padres,

Resumen

En las últimas décadas la nanotecnología ha avanzado a una velocidad vertiginosa, haciendo posible la manipulación de las propiedades de los materiales al controlar la materia a niveles nanométricos y logrando metas impensables hasta hace unas pocas décadas. Sin embargo, al tratarse de una ciencia relativamente reciente, queda mucho potencial por explotar. Es indispensable un avance científico multidisciplinar para lograr superar con éxito las actuales limitaciones tecnológicas para que continúe el progreso. Para ello serán indispensables tanto la obtención de nuevos materiales con propiedades manipulables, como el desarrollo de métodos de fabricación que permitan integrar estos materiales en nuevos dispositivos y sistemas de producción. Desde el punto de vista estructural, la miniaturización juega un papel muy importante para la inclusión de materiales en dispositivos de pequeño tamaño requeridos en multitud de aplicaciones, como microelectrónica, sensores o dispositivos biotecnológicos.

Esta es la motivación del trabajo recopilado en esta tesis doctoral: lograr sintetizar materiales con propiedades a la carta, así como desarrollar procesos de fabricación que hagan viable la inclusión de estos materiales en procesos industriales. Con este objetivo, por sus interesantes características, se ha recurrido a materiales nanométricos como herramientas de innovación o de mejora. En concreto se ha trabajado con nanopartículas de metales nobles (oro, Au, y plata, Ag, principalmente), por sus excepcionales propiedades ópticas, y materiales poliméricos aislantes (polivinil alcohol, polimetilmetacrilato) y conductores (politertiofeno).

Con el objetivo de lograr sintetizar nuevos materiales procesables mediante técnicas de fabricación escalables, en un primer lugar se diseñaron procesos de síntesis *in-situ* de materiales híbridos combinando nanopartículas y polímeros que permiten controlar las propiedades del compuesto resultante. En segundo lugar, se desarrolló un método de fabricación para lograr micro o nanoestructuras a partir de los materiales obtenidos, con el fin de poder incluirlos en dispositivos que requieran miniaturización de elementos y poder hacer su uso extensible al elevado número de aplicaciones que así lo requieren. Estos métodos de fabricación se basan en técnicas litográficas convencionales (litografía por haz de electrones, fotolitografía) y de impresión directa (micro-dispensador o *micro-plotter*). Finalmente se llevó a cabo la caracterización de los materiales híbridos y de las estructuras de tamaños micro y nanométricos obtenidas a partir de éstos. Para ello se utilizaron principalmente técnicas de espectroscopía (ultravioleta-visible, infrarrojo), de microscopía electrónica (*Transmission Electron Microscopy*, TEM y *Scanning Electron Microscopy*, SEM), de análisis termogravimétrico y de caracterización

eléctrica. Además, estos materiales híbridos estructurados fueron la base para desarrollar un proceso de obtención de micro y nanoestructuras metálicas que dio lugar a una patente (“Obtención de micro y nanoestructuras de metal a partir de nanocompuestos”).

En el mismo marco de investigación también fueron sintetizados nuevos materiales multifuncionales basados en polímeros conductores de electricidad. El objetivo es combinar polímeros conductores con matrices poliméricas litografiadas y nanopartículas metálicas, obteniendo en un solo material las características de cada uno de los componentes. Dadas las propiedades de los polímeros conductores, es posible modular la conductividad eléctrica del material controlando los parámetros de síntesis. Además, las nanopartículas metálicas confieren interesantes propiedades ópticas (basadas en su resonancia de plasmón superficial localizada) y las matrices empleadas para albergar éstas hacen posible que los materiales compuestos obtenidos sean litografiados mediante técnicas convencionales. Por tanto, estos materiales novedosos suponen una excelente opción para la obtención de dispositivos de nueva generación mediante procesos escalables a nivel industrial.

Índice

Resumen 7

Índice 11

Capítulo 1: Introducción 15

1.1. Nanociencia y Nanotecnología	15
1.1.1. Definición	15
1.1.2. Perspectiva histórica	16
1.2. Nanopartículas	19
a) Efecto plasmónico	19
b) Métodos de síntesis	22
c) Aplicaciones. Estado del arte	23
1.3. Nanocomposites metálicos: Nanomateriales basados en nanopartículas metálicas.....	24
1.3.1.1. Nanocomposites metálicos basados en matrices poliméricas.....	25
Matrices poliméricas conductoras eléctricas.....	25
a) Métodos de síntesis de NCs metálicos.....	28
b) Aplicaciones. Estado del arte.....	28
1.4. Fabricación de micro y nano estructuras poliméricas.....	30
1.4.1. Litografía	30
1.4.2. Técnicas de impresión directas	32
1.5. Referencias.....	34

Capítulo 2: Técnicas Experimentales 15

2.1. Materiales y Sustratos	40
2.1.1. Materiales	40
2.1.2. Sustratos.....	41
2.2. Técnicas de Procesado y Fabricación.....	41
2.2.1. Resinas	41
Resinas para litografía por haz de electrones	42
Fotoresinas.....	44
2.2.2. Spin coating.....	47
2.2.3. Litografía por haz de electrones.....	48
Procedimiento.....	48

Equipo	49
2.2.4. Fotolitografía	49
Procedimiento	50
Equipo	53
2.2.5. Microplóter	54
2.3. Técnicas de caracterización	55
2.3.1. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)	55
2.3.2. Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)	56
2.3.3. Perfilometría	57
2.3.4. Espectrofotometría UV-Visible.....	57
2.3.5. Microscopía óptica	58
2.3.6. Análisis termogravimétrico (TGA)	58
2.3.7. Microscopía de Fuerza Atómica (AFM)	59
2.3.8. Espectrometría infrarroja por Transformadas de Fourier (FTIR).....	60
2.3.9. Difracción de Rayos X (DRX)	60
2.3.10. Caracterización eléctrica	61
2.4. Referencias	62

Capítulo 3: Nanocomposites metal-polímero: Síntesis y obtención de micro y nanoestructuras metálicas 64

3.1. Introducción	64
3.2. Estado del arte	64
3.3. Experimental	65
3.3.1. Materiales	65
3.3.2. Nanocomposites basados en PVA	66
3.3.3. Nanocomposites basados en Novolac	67
3.3.4. Proceso de crecimiento de las NPs y metalización	68
3.4. Resultados y discusión	68
3.4.1. Nanocomposites de PVA	68
3.4.1.1. Nanocomposites de PVA y Ag	68
Fabricación de capas delgadas y síntesis in-situ de las NPs.	68
Fabricación de micro y nanoestructuras mediante litografía de haz de electrones	72
3.4.1.2. Nanocomposites de PVA con otros metales: Pt, Pd, Ru e Ir	74
Fabricación de capas delgadas: Síntesis in-situ	74
Fabricación de microestructuras mediante microplóter	81
3.4.2. Nanocomposites de Novolac	82

<i>Fabricación de nanocomposites en capas delgadas: Síntesis in-situ</i>	82
<i>Fabricación de microestructuras mediante fotolitografía</i>	85
3.4.3. <i>Crecimiento de nanopartículas para la metalización de estructuras</i>	88
<i>Estudio y optimización del proceso de metalización</i>	90
3.4.3.1 <i>Crecimiento de nanopartículas de Ag en PVA</i>	91
3.5. <i>Conclusiones</i>	105
3.6. <i>Referencias</i>	106

Capítulo 4: Nanocomposites metal-polímero conductor: hacia nuevos materiales multifuncionales 64

4.1. <i>Introducción</i>	111
4.2. <i>Estado del arte</i>	111
4.3. <i>Experimental</i>	113
4.3.1. <i>Materiales y técnicas experimentales</i>	113
<i>Materiales</i>	113
4.3.2. <i>Preparación de capas de IPN</i>	113
<i>IPNs con Novolac como matriz</i>	113
<i>NCs conductores con PMMA como matriz</i>	113
<i>NCs conductores con resina Al-217 como matriz</i>	114
4.3.3. <i>Fabricación de patrones y síntesis in-situ de IPNs Y NCs</i>	114
<i>Obtención de patrones basados en DH4T-Novolac</i>	114
<i>Obtención de patrones basados en 3T-PMMA. Síntesis in-situ de NPs</i>	115
<i>Obtención de patrones basados en 3T-resina AL-217. Síntesis in-situ de NPs</i>	115
4.3.4. <i>Técnicas de caracterización</i>	116
4.4. <i>Resultados y discusión</i>	116
4.4.1. <i>Síntesis y caracterización de capas delgadas de IPNs conductoras</i>	116
4.4.1.1. <i>IPNs conductoras basadas en Novolac</i>	116
4.4.2. <i>Síntesis y caracterización de NCs conductores</i>	133
4.4.2.1. <i>NCs conductores basados en metal-PMMA</i>	133
<i>Caracterización óptica</i>	134
<i>Caracterización estructural</i>	136
<i>Caracterización eléctrica</i>	137
4.4.2.2. <i>NCs conductores basados en metal-resina AL-217</i>	139
<i>Caracterización óptica</i>	141
<i>Caracterización estructural</i>	144
<i>Caracterización eléctrica</i>	144

<i>Fabricación de micro y nanoestructuras</i>	147
<i>4.4.2.3. Litografía por haz de electrones</i>	147
<i>4.4.2.4. Mediante fotolitografía</i>	149
4.5. Conclusiones	152
4.6. Referencias	153

Capítulo 1: Introducción

1.1. Nanociencia y Nanotecnología

1.1.1. Definición

La elaboración de esta tesis doctoral gira en torno a los ejes de la nanociencia y la nanotecnología. El prefijo *nano-* proviene del griego ($\nu\alpha\nu\omicron\varsigma$) y significa pequeño, diminuto. Este prefijo está presente en el Sistema Internacional (S.I.) de unidades y designa la milmillonésima parte del metro ($1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$), escala correspondiente a tamaños atómicos y moleculares. Entendemos nanociencia como la ciencia que engloba los conocimientos referentes a objetos y procesos a escala nanométrica. El concepto de nanotecnología, aunque no nace como un concepto cerrado y actualmente sus fronteras no están claramente delimitadas, se entiende como una plataforma científico-técnica que abarca las aplicaciones útiles derivadas de los progresos de la nanociencia.

El hecho de que no exista actualmente una definición concisa se debe a que la nanotecnología cubre un amplio espectro de disciplinas, química, física, biología, ingenierías, ciencias de los materiales y medicina, y a que, además, actualmente está en continuo desarrollo. Es un concepto que se va construyendo a medida que se producen avances científicos y tecnológicos a escala nanométrica¹. Dependiendo desde qué disciplina o ámbito científico nacional se defina, la perspectiva es diferente y las definiciones varían. Por ejemplo, en EEUU la definición elaborada por *The National Nanotechnology Initiative*, iniciativa creada con la finalidad de coordinar la investigación y desarrollo basados en nanotecnología², dice que la nanotecnología incluye la investigación y desarrollo tecnológico a niveles atómicos, moleculares y macromoleculares, comprendiendo un rango en la escala de longitud entre 1 y 100 nm, proporcionando un entendimiento de los fenómenos fundamentales a escala nanométrica y creando y desarrollando estructuras, dispositivos y sistemas con nuevas propiedades y funciones debidas a las características proporcionadas por su tamaño. Esta definición recibe un enfoque más electrónico si se formula en China, Japón o Corea, o pondrá especial énfasis en materiales relacionados con la medicina y el medio ambiente si proviene de América Latina o África².

Aunque la palabra nanociencia haga referencia al enfoque puramente científico, resulta tan complicado establecer límites estrictos entre investigaciones básicas, aplicadas y avances

tecnológicos en este campo que internacionalmente es muy común incluir en el término nanotecnología tanto a la ciencia como a la tecnología a escala nanométrica^{3,4}. Sin embargo, existen definiciones que diferencian entre nanociencia y nanotecnología, como la procedente de *The Royal Society* (Reino Unido), que afirma que la primera hace referencia a la investigación y manipulación de nanopartículas (NPs), partículas que cuentan con una o más dimensiones en el rango de 100 nm o menos, mientras que la segunda se refiere al diseño, fabricación y producción de estructuras, dispositivos o sistemas a escala nanométrica².

1.1.2. *Perspectiva histórica*

Los constantes avances científicos y tecnológicos han hecho un hito de la nanotecnología. Considerada un área de conocimiento emergente en las últimas décadas, sus orígenes son, sin embargo, difíciles de fijar, ya que objetos nanométricos fueron puestos en práctica hace varios cientos de años sin tener consciencia de que se estaba empleando nanotecnología. Es decir, se empleaban materiales nanoestructurados por sus propiedades pero no existía el planteamiento de por qué presentaban esas cualidades extraordinarias ni se asociaban a su tamaño.

El caso más conocido procede de la Antigua Roma y se encuentra actualmente en el Museo Británico, se trata de la copa de Liturgo (Figura 1.1). El análisis químico de la copa realizado en 1959 por los laboratorios de *General Electric*, muestra la presencia de oro y plata¹, y el estudio con microscopía electrónica confirma que ambos metales están presentes en forma de NPs, lo que confiere a la copa sus particulares propiedades ópticas⁵.

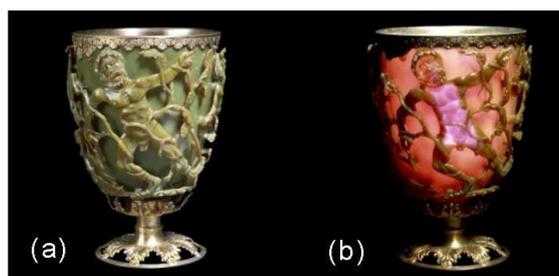


Figura 1.1. Copa de Liturgo. La diferencia bajo luz reflejada (a) y bajo luz transmitida (b) se debe a la presencia de nanopartículas.

En la Edad Media se desarrolló toda una tecnología entorno a la fabricación de cristales coloreados para las vidrieras de las iglesias. Resultados de investigaciones recientes han confirmado que parte de esos colores son debidos a la presencia de NPs de oro y de plata, así como de otros metales embebidos en el vidrio.

En el Antiguo Egipto era habitual el teñido en negro del cabello. Inicialmente se creía que el tinte aplicado estaba compuesto con sustancias naturales como la henna, pero estudios posteriores revelaron que el tinte se elaboraba a base de lima, óxido de plomo y agua. Se comprobó que en el proceso de fabricación se formaban NPs de sulfuro de plomo que eran las responsables del color permanente obtenido, al reaccionar el óxido de plomo con la queratina del cabello, una proteína muy rica en azufre.

También se han encontrado nanoestructuras en objetos procedentes de la Antigua Europa. En 2006 se analizaron muestras de espadas de la época fabricadas con un acero procedente de Damasco muy codiciado por su grandes propiedades, comprobando que su resistencia y flexibilidad se debía a la presencia de nanotubos de carbono en su estructura¹.

A pesar de las reiteradas apariciones de nanoestructuras en periodos históricos anteriores, el origen de la nanotecnología, siendo consciente de su uso como tal, se asocia al físico americano Richard Feynman, en concreto a la conferencia *“There is plenty of room at the bottom”* (“Hay mucho espacio en el fondo”) que ofreció en diciembre de 1959 en el encuentro anual de la *American Physical Society*. En ésta se hacía referencia a la posibilidad de manipular la materia a nivel atómico y a los avances que esto podría suponer en el control de las propiedades de los materiales. Feynman, basándose en que dicha manipulación átomo a átomo no violaría ninguna ley de la física, afirmaba que era una posibilidad real que conllevaría la aparición de nuevas fuerzas, nuevos efectos y nuevas posibilidades al descender hasta el nivel atómico. Esto planteó a la sociedad, hace más de cincuenta años, las ventajas que supondría fabricar dispositivos de tamaño nanométrico⁶.

Sin embargo, el término nanotecnología no fue acuñado hasta 1974 por el especialista japonés Nomo Taniguchi de la Universidad de la Ciencia de Tokio, en su artículo *“On the basic concept of Nanotechnology”*^{3,4}. En 1986 K. Eric Drexler, ingeniero estadounidense, terminó de asentar los pilares de la nanotecnología con la publicación de su libro *“Engines of creation”*, en el que fantaseaba con la idea de máquinas constituidas por átomos y moléculas, que, posteriormente, se convirtieron en una realidad⁷. Drexler es conocido por fomentar tanto la expectación como el temor frente a la nanotecnología durante las décadas de los 70 y 80. Es el fundador de un instituto dedicado al estudio de las potenciales ventajas de la nanotecnología y del posible impacto social que esto pueda causar (*Foresight Institute*, EEUU) y de varios libros, incluyendo su tesis doctoral, que tienen como objetivo demostrar la viabilidad de la manipulación molecular como medio para la obtención de nuevos materiales, sistemas y dispositivos². Otros nombres de científicos relevantes aparecen en las bases de esta tecnología emergente, como Richard

Smalley (*Rice's University*, EEUU), premio Nobel de Química en 1996 por el descubrimiento de los fullerenos².

En este contexto científico social a mediados de la década de los 80 comenzó a desarrollarse la nanociencia, cuando los avances científicos y la fabricación de instrumentación suficientemente potente permitieron ver y manipular estructuras de dimensiones atómicas. La aparición de la microscopía electrónica a principios de la década de los 30, de la mano de Ernst Ruska y Max Knoll, había supuesto un paso importante, ya que permiten ver estructuras 100 veces más pequeñas que los microscopios ópticos. Esto es debido a que en microscopía óptica el tamaño mínimo que puede visualizarse viene determinado por la longitud de onda de la luz visible que incide sobre la muestra. Un microscopio electrónico utiliza una fuente de electrones en lugar de luz, que tienen menor longitud de onda que los fotones, por lo que es posible alcanzar mayores resoluciones⁴.

A pesar del gran avance que supuso el descubrimiento de microscopios electrónicos, fue la aparición de las microscopías de nano-pruebas o nano-sondas a principios de los 80, y que supusieron el despegue de la nanotecnología. Cabe destacar la invención del microscopio de efecto túnel (STM, *Scanning Tunneling Microscope*) desarrollado entre finales de los 70 y principios de los 80 por Gerd Binnig y Heinrich Rohrer, invento que les valió el Premio Nobel en 1986 junto con E. Ruska. El STM se basa en la detección de la llamada *corriente túnel* entre los átomos la punta del equipo y los de la superficie de la muestra a analizar, y presenta la limitación de que, para que esto sea posible, es necesario que la muestra sea conductora. El inconveniente de no poder analizar muestras poco conductoras o aislantes se solucionó con el desarrollo del microscopio de fuerzas atómicas (AFM, *Atomic Force Microscope*), en el que también participó G. Binnig en IBM a principio de los 90. La técnica del AFM se basa en medir la magnitud de las fuerzas entre los átomos de la superficie y la sonda para obtener el perfil de la muestra. A grandes distancias estas fuerzas son inexistentes, mientras que cuando se acerca la sonda a la muestra, comienzan a aparecer fuerzas de atracción que se convierten en pequeñas fuerzas de repulsión a medida que va disminuyendo la distancia entre ambas. Un equipo AFM consta de una sonda de tamaño nanométrico que va recorriendo la superficie de la muestra gracias al sistema de control al que está conectada. La distancia entre la sonda y la superficie de la muestra es tan pequeña que detecta las fuerzas de atracción-repulsión entre los átomos de la superficie y la punta de la sonda. El hecho de que la distancia entre la punta y la muestra sea sensible a dichas fuerzas, permite dibujar un mapa de la topografía de la muestra, con una precisión de hasta 0.1 nm⁴.

La aparición de estos microscopios es de vital importancia para el desarrollo de la nanotecnología porque permiten, no solo la caracterización óptica a niveles atómicos, sino también su manipulación. Esto se demostró cuando Donald Eigler, uno de los pioneros en el uso de esta técnica, escribió el logo de IBM con átomos de xenón sobre una superficie de níquel empleando un STM y más tarde con el “*corral cuántico*”^{2,4} (Figura 1.2).

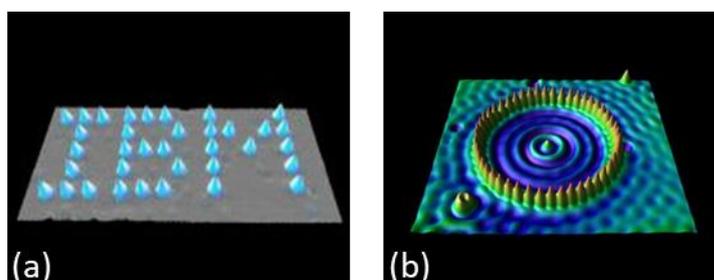


Figura 1.2. Logo de IBM (a) y corral cuántico (b) generados por D. Eigler que ponen en evidencia la posibilidad de manipular átomos individualmente.

1.2. Nanopartículas

Las NPs son nanomateriales con al menos una dimensión menor que 100 nm. El principal motivo por el que estas NPs suscitan un elevado interés es que presentan propiedades ópticas, eléctricas, magnéticas y catalíticas excepcionales en comparación con las de esos mismos materiales a escala macroscópica. Dependiendo de la aplicación pueden emplearse NPs metálicas o semiconductoras. Esta tesis doctoral está centrada en la síntesis y caracterización de NPs metálicas debido a las características propiedades ópticas que presentan.

a) Efecto plasmónico

Las NPs de metales nobles, principalmente Au y Ag, presentan propiedades ópticas únicas debido al fenómeno de resonancia de plasmón superficial localizado (*Localized Surface Plasmon Resonance*, LSPR). Este fenómeno óptico tiene lugar cuando una radiación electromagnética interacciona con NPs de tamaño inferior a su longitud de onda. Cuando esto sucede, los electrones de conducción de la superficie metálica de las NPs son desviados de su estado de equilibrio. Como consecuencia, se genera una resonancia debida a la oscilación coherente de los electrones de conducción excitados por la radiación electromagnética incidente⁸⁻¹⁰. Estas oscilaciones electrónicas se cuantifican en plasmones, que oscilan de forma localizada en torno

a la NP metálica a la frecuencia de la resonancia localizada de plasmón superficial (LSPR), generando un enorme campo electromagnético alrededor de la NP, dado que no puede propagarse en el medio dieléctrico que la circunda. Este aumento de campo es responsable de las extraordinarias propiedades ópticas que muestran las nanoestructuras metálicas¹¹, como absorción y dispersión de luz (*scattering*)¹², o espectrometría Raman de superficie mejorada (*Surface-enhanced Raman scattering, SERS*)¹³. Si los plasmones no están localizados y tienen libertad de movimiento en la interfase entre una lámina metálica (esto es, se propagan) y un dieléctrico, se habla de plasmones-polaritones de superficie. Si la luz de una cierta frecuencia incide sobre dicha lámina metálica con un determinado ángulo se puede conseguir “acoplar la luz” a dicho modo superficial de plasmón-polaritón de forma resonante, lo que se denomina SPR (*Surface Plasmon Resonance*). Este fenómeno tiene lugar en materiales con valores de constante dieléctrica determinados y presenta propiedades similares a LSPR⁸. La figura 1.3 ilustra ambos tipos fenómenos de interacción entre la luz y los metales en forma de lámina o de NP (SPR y LSPR, respectivamente).

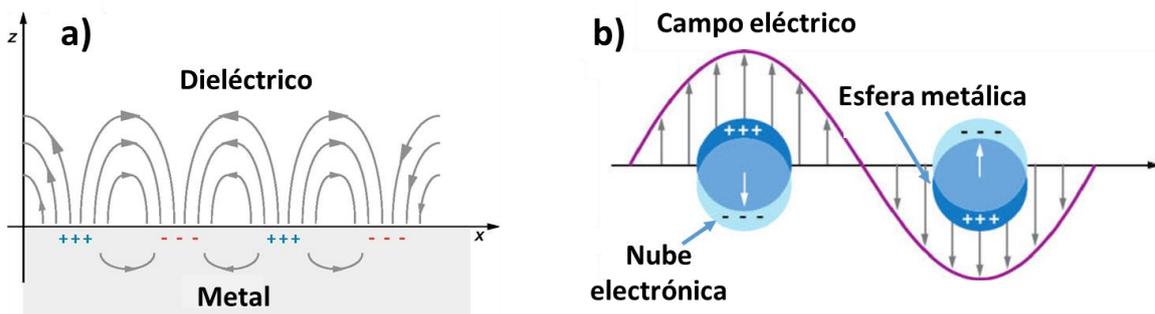


Figura 1.3. Ilustración esquemática de **(a)** plasmones de propagación y **(b)** plasmones superficiales localizados.

La plasmónica, por tanto, se puede definir como el estudio de los fenómenos descritos arriba y que vienen generados por la interacción luz-materia. Este trabajo se centra en el efecto plasmónico que presentan las NPs de metales nobles. Para entender por qué tiene lugar este fenómeno en este tipo de NPs, consideremos una NP esférica de radio a que es irradiada con luz polarizada (en la dirección z , por ejemplo) y longitud de onda λ , donde además se verifique que a es considerablemente menor que λ . En este límite, el campo eléctrico exterior a la NP puede considerarse como (Ec.1.1.):

$$E_{out}(x, y, z) = E_0 \hat{\mathbf{z}} - \left[\frac{\epsilon_{in} - \epsilon_{out}}{(\epsilon_{in} + 2\epsilon_{out})} \right] a^3 E_0 \left[\frac{\hat{\mathbf{z}}}{r^3} - \frac{3z}{r^5} (x\hat{\mathbf{x}} + y\hat{\mathbf{y}} + z\hat{\mathbf{z}}) \right] \quad Ec.1.1$$

Donde ϵ_{in} es la constante dieléctrica de la NP metálica y ϵ_{out} es la constante dieléctrica del medio exterior que la rodea. Cuando la constante dieléctrica del metal es aproximadamente igual a $-2\epsilon_{out}$, el campo electromagnético alrededor de la superficie metálica de la NP se incrementa considerablemente. En el caso de Ag y Au esta condición tiene lugar en la región visible del espectro electromagnético, lo que hace de estos metales candidatos especialmente atractivos para aplicaciones basadas en espectroscopía⁸. De la anterior ecuación también se deduce que el campo electromagnético inmediatamente exterior a la NP está directamente influenciado por el tamaño de la NP, a , y la constante dieléctrica del medio, ϵ_{out} .

Además de metales nobles como Ag, Au o Cu, existen otros metales que cumplen las condiciones para dar lugar a resonancias plasmónicas. Aunque mucho menos estudiadas, metales como paladio, Pd, y platino, Pt, también presentan frecuencias de resonancia plasmónicas, LSPR. Para estos metales la intensidad de la señal óptica es considerablemente menor que para Ag o Au, pero presentan propiedades catalíticas que hacen de las nanoestructuras de estos metales interesantes candidatos para determinadas aplicaciones científico-tecnológicas. Además, la frecuencia LSPR para estos metales puede aparecer, dependiendo del tamaño y la forma de las NPs o nanoestructuras, en regiones del espectro comprendidas entre UV y VIS, suponiendo un aumento del rango espectroscópico disponible respecto a Ag y Au¹⁴.

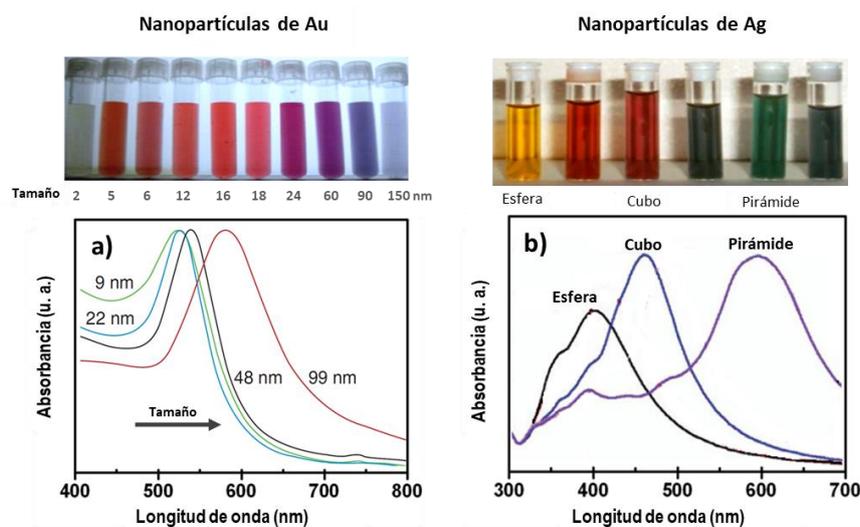


Figura 1.4. NPs de distintos metales. Dependencia de las propiedades ópticas con el tamaño (a) y la forma (b) de las NPs.

El especial interés que generan las NPs plasmónicas se debe a las numerosas aplicaciones existentes basadas en este fenómeno. Como es sabido, la forma, el tamaño, el material y el entorno de las NPs afectan al modo en el que éstas interactúan con la luz, y, por tanto, a la frecuencia de resonancia plasmónica. En la figura 1.4. se observa cómo el modificar el tamaño o forma de las NPs conlleva una variación de la frecuencia de resonancia y, por tanto, un cambio en las propiedades de las NPs, como el cambio de color. Esto significa que es posible modular las propiedades ópticas de las NPs en función de las exigencias de la aplicación^{8,13,15-17}.

b) Métodos de síntesis

Dada la importancia científica y tecnológica de las NPs metálicas, han sido diseñadas numerosas rutas sintéticas para obtenerlas con distintas formas, tamaños y materiales. A continuación se describen brevemente algunos de los principales métodos de obtención empleados en las últimas décadas¹⁸⁻²⁰.

La técnica utilizada habitualmente está basada en la reducción de sales metálicas en disolución²¹⁻²³. En general, un agente reductor se usa para reducir iones metálicos en soluciones acuosas o no acuosas por vía química o electroquímica. La reducción de los iones genera especies metálicas, dando lugar a disoluciones coloidales de éstas²⁰⁻²⁶. Este procedimiento es rápido y sencillo, sin embargo, requiere un exhaustivo control de las condiciones de síntesis, temperatura, concentraciones y tiempos de reacción, para lograr resultados reproducibles, dado que estos parámetros tienen una fuerte influencia sobre el tamaño y la forma de las NPs obtenidas²⁵. Además, las NPs en disolución tienden a reaccionar, ya que logran estados más estables, de menor energía, al unirse entre ellas²⁵. Para evitar la aglomeración y precipitación de las NPs obtenidas se emplean ligandos y/o agentes surfactantes en disolución como tioles, bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB) o disolventes orgánicos que se unen de forma no covalente a la superficie de las NPs evitando que se aglomeren, aunque pueden afectar a la forma y al tamaño de las NPs resultantes²⁷⁻²⁹. También se han utilizado compuestos poliméricos como polivinilpirrolidona (PVP)²⁴ o polivinil alcohol (PVA)²⁹ con buenos resultados para estabilizar las NPs.

También existen métodos físicos de síntesis, como evaporación/condensación y ablación láser³⁰⁻³³. La ausencia de contaminación de disolventes y la uniformidad en la distribución de las NPs obtenidas son algunas de las ventajas de los métodos físicos frente a los métodos de síntesis químicos. Sin embargo, presentan el inconveniente de que los equipos requeridos suponen un elevado coste y consumo de energía. Otros métodos físicos como litografía³⁴, plasma o

irradiación microondas también han sido empleados para sintetizar NPs^{35,36}. Además se han desarrollado protocolos de síntesis de NPs basados en el uso de microorganismos o sistemas biológicos, como síntesis de NPs de oro, plata o cinc, empleando bacterias, y de oro, plata y cadmio, mediante hongos^{18,37-39}.

c) Aplicaciones. Estado del arte

Las características de las NPs metálicas son especialmente atractivas en muchos campos que actualmente presentan una elevada actividad científico-tecnológica. Uno de los ejemplos más destacados es el área de sensores. Existen sistemas de detección molecular basados en el cambio de frecuencia o intensidad de la resonancia plasmónica que tiene lugar cuando se forman determinados enlaces químicos en la superficie de las NPs metálicas⁸. Como es posible enlazar de forma relativamente sencilla un elevado número de moléculas de interés biológico a la superficie de NPs de Au y Ag, se han desarrollado gran variedad de métodos de detección molecular con elevada sensibilidad^{20,40,41}. Además de los fenómenos ópticos derivados de la LSPR, este tipo de NPs presenta otras propiedades, como la mejora local del campo electromagnético, que también juega un importante papel en la detección molecular. La LSPR genera un intenso campo electromagnético en el entorno de las NPs que tiene una aplicación directa en la mejora de la dispersión Raman en moléculas unidas a la superficie de dichas NPs. Este efecto ha llevado al desarrollo de la técnica conocida como espectroscopía SERS (*Surface-Enhanced Raman Spectroscopy*), también de aplicación para el desarrollo de sensores químicos/bioquímicos^{12,42}.

Otro campo en el que las NPs cuentan con numerosas aplicaciones en la actualidad es en energías renovables y cuidado del medio ambiente. Se han dedicado numerosos esfuerzos a mejorar el rendimiento de células solares incluyendo NPs. Incorporar las propiedades plasmónicas a células fotovoltaicas es un avance hacia dispositivos más eficaces y de menor coste, ya que permite disminuir el grosor de las capas activas de semiconductor empleadas, a la vez que aumenta la eficacia de materiales pobres en transportadores de carga^{43,44}. Además, las NPs metálicas ofrecen interesantes opciones para optimizar procesos de catálisis^{45,46,47}.

Cabe destacar el enorme incremento en los últimos años del uso de NPs en biotecnología y biomedicina. Se han logrado numerosos avances en diagnóstico o marcado biológico explotando propiedades de las NPs metálicas, como LSPR o espectrometría SERS⁴⁸⁻⁵⁰. Las NPs metálicas son una excelente opción para desarrollar plataformas de marcado biológico incrementando la

sensibilidad a bajo coste, ya que es posible modular sus propiedades y además presentan una elevada proporción superficie/volumen⁴⁸. También se han conseguido relevantes mejoras en tratamientos médicos gracias al desarrollo de terapias alternativas utilizando NPs, como fototerapias selectivas o liberación controlada de fármacos^{12,20,41,42,51}.

1.3. *Nanocomposites metálicos: Nanomateriales basados en nanopartículas metálicas*

Se denominan nanocomposites (NCs) a aquellos compuestos en los que al menos uno de sus componentes presenta un tamaño comprendido en el rango nanométrico (1-100 nm). El gran interés que suscitan los NCs se debe a que son materiales muy versátiles, ya que pueden presentar características excepcionales derivadas de la sinergia entre los integrantes del compuesto, además de las propias de cada componente. Estos materiales surgen de la necesidad de superar las limitaciones que presentan los materiales actualmente disponibles, mediante la obtención de propiedades ausentes en sus componentes por separado, y de permitir la manipulación de estas características dependiendo de las necesidades sus aplicaciones presentes y futuras⁵²⁻⁵⁴.

El componente que se encuentra a escala nanométrica puede ser de naturaleza orgánica o inorgánica. Esta tesis doctoral se centra en la síntesis y caracterización de NCs basados en NPs metálicas. Las NPs se estabilizan evitando posible agregación al embeberse en la matriz que conforma el NC, facilitando además la inmovilización y manipulación de éstas. La interacción mutua entre las NPs y la matriz permite modular las propiedades de ambos componentes^{53,55,56}.

Los NCs se pueden clasificar en tres tipos diferentes dependiendo del material que conforma la matriz: NCs cerámicos, metálicos o poliméricos⁵⁴. En concreto, este trabajo se ha centrado en el desarrollo de NCs utilizando polímeros como matriz. Para optimizar las propiedades físicas emergentes de estos NCs es necesario desarrollar métodos de síntesis que controlen la forma, el tamaño, la concentración y la dispersión de las NPs en la matriz polimérica⁵⁵. Este tipo de material facilita la estabilización y la organización de las NPs. Además, el entorno dieléctrico puede tener un significativo impacto en las propiedades ópticas y eléctricas de las NPs. Simultáneamente, la presencia de NPs puede tener una importante influencia en las propiedades mecánicas y térmicas del polímero. Esta sinergia entre ambos componentes, así como las excepcionales propiedades ópticas, eléctricas y magnéticas de las NPs, junto a las características mecánicas de los polímeros, confieren a los NCs unas cualidades realmente

interesantes. Estos materiales cuentan con aplicaciones en distintos campos de la ciencia y la tecnología, como la obtención de catalizadores, sensores, dispositivos ópticos y optoelectrónicos, componentes de baterías recargables, embalaje de alimentos y materiales para microelectrónica^{52,53,55-57}, entre otras.

1.3.1.1. Nanocomposites metálicos basados en matrices poliméricas

Aunque, como se ha comentado anteriormente, existen tres tipos diferentes de NCs dependiendo del material que compone la matriz, aquellos basados en matrices poliméricas han sido protagonistas en la mayoría de los trabajos publicados desde el comienzo de los 90s. Así, se encuentran numerosos estudios sobre diversos métodos de procesamiento de compuestos poliméricos^{52,54,58-61}, y sobre relevantes avances en aplicaciones de estos NCs^{53-56,61-65}.

Dentro de los NCs poliméricos, resultan especialmente interesantes aquellos basados en polímeros conductores (CPs, del inglés *conducting polymers*). Este tipo de NCs son materiales novedales que cuentan con menos de tres décadas de historia. Estos NCs, además de combinar características de las NPs con las propiedades mecánicas y versatilidad química de los polímeros, permite modificar la conductividad de los materiales resultantes^{57,52,67-70}.

Matrices poliméricas conductoras eléctricas

Los CPs son polímeros π -conjugados, es decir, formados por cadenas orgánicas con enlaces simples y dobles alternos^{71,72}. A la estructura electrónica de este tipo de polímeros se asocia un sistema de bandas similar al de los semiconductores (Figura 1.5.), en la que la anchura del gap energético entre la banda de valencia y la banda de conducción depende de la extensión del sistema conjugado. Los polímeros conjugados sólo presentan propiedades conductoras de la electricidad tras la formación de portadores de carga (polarones y bipolarones) mediante reducción (dopado-N), oxidación (dopado-P) o protonación del sistema conjugado, resultando un sistema de policationes o polianiones altamente deslocalizados⁷³. En su estado no dopado, los polímeros conductores son aislantes o semiconductores y presentan bajas conductividades del orden 10^{-10} - 10^{-5} S/cm. Tras el dopado, la conductividad eléctrica aumenta varios órdenes de magnitud (hasta 1 - 10^4 S/cm)^{71,73,74}. El poliacetileno (PA), la polianilina (PANI) o el politiofeno (PT) y algunos de sus derivados, están entre los CPs más representativos^{73,75,76}.

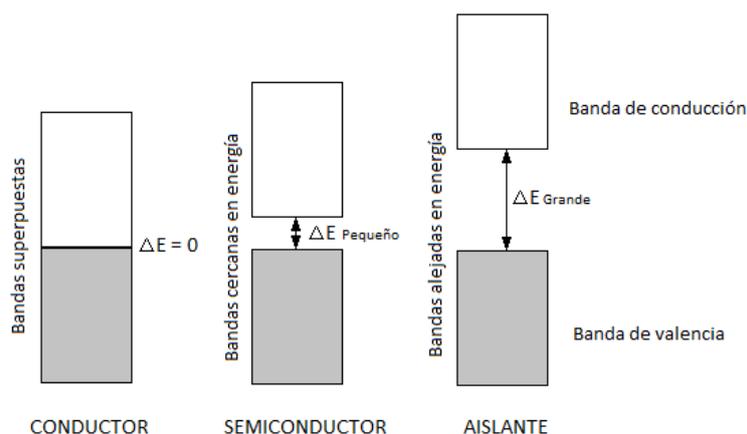


Figura 1.5. Estructura de bandas de materiales aislantes, semiconductores y metálicos. Las propiedades eléctricas de un material dependen de su estructura electrónica, o su estructura de bandas. Dependiendo del intervalo energético (ΔE) que haya entre la última banda ocupada por electrones, banda de valencia, y la primera vacía, banda de conducción, los materiales se clasifican en aislantes ($\Delta E > 4$ eV), semiconductores ($\Delta E < 4$ eV) y conductores ($\Delta E = 0$).

Desde que se descubrió en 1977 que al dopar el poliacetileno su conductividad se incrementaba varios ordenes de magnitud⁷⁷, se ha estudiado en profundidad el dopado de polímeros para obtener materiales orgánicos conductores. Dicho dopado no solo aumenta la conductividad, sino que además induce cambios en la capacidad del material para ser procesado o da lugar a especiales propiedades catalíticas o espectroscópicas⁵⁷.

Los polímeros orgánicos que como consecuencia del dopado presentan propiedades eléctricas, electrónicas, magnéticas y ópticas propias de un metal, conservando las características mecánicas y facilidad de procesamiento típicas de los polímeros, se denominan polímeros intrínsecamente conductores (*Intrinsically Conducting Polymer (ICP)*)^{68,75}. Conseguir combinar esta conductividad eléctrica con las propiedades inherentes de otros componentes, como NPs u otros polímeros, en materiales híbridos como los NCs es un desafío para lograr avances científicos y tecnológicos significativos. Se han investigado numerosos métodos de síntesis para combinar con éxito CPs y otros componentes en forma de tales materiales híbridos con excepcionales propiedades^{52,68,78}.

Generalmente, la obtención de mezclas homogéneas de polímeros no resulta tan sencilla en la práctica, debido a la tendencia que éstos presentan a la separación en fases, dando lugar a materiales bastante heterogéneos^{79,80}. Sin embargo, existe un método basado en sintetizar el

polímero conductor en el interior de una matriz polimérica que permite obtener capas uniformes mediante calentamiento⁷⁶. Con esta técnica, ilustrada en la figura 1.6., se obtienen capas poliméricas completamente homogéneas en las que el polímero conductor sintetizado está totalmente embebido en otra matriz polimérica. Este tipo de materiales multicomponentes, obtenidos mediante polimerización de un monómero en presencia de otro polímero, reciben el nombre de redes poliméricas interpenetradas (*Interpenetrating Polymer Networks, IPNs*)^{76,81}.

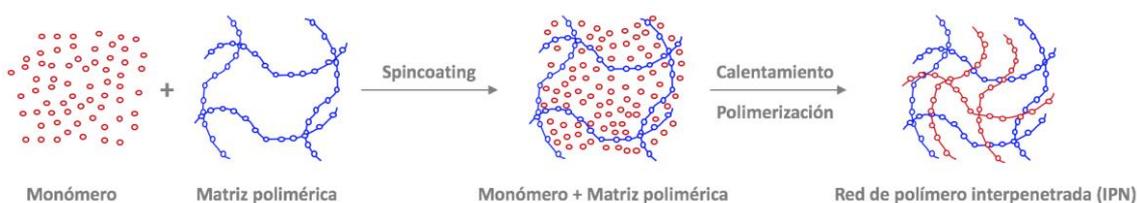


Figura 1.6. Esquema de síntesis de redes de polímero interpenetradas (IPNs).

Pueden distinguirse distintos tipos de IPNs en función del proceso de polimerización y de la estructura de la red resultante^{82,83}:

- IPNs secuenciales. La formación de IPNs secuenciales implica la formación consecutiva de los componentes de la red polimérica. La polimerización del segundo monómero tiene lugar cuando la polimerización del primero ha finalizado.
- IPNs noveles. Red polimérica que incluye dos o más componentes entrelazados entre sí a nivel molecular, pero sin enlaces covalentes entre ellas.
- SINS (*Simultaneous Interpenetrating Network*). La polimerización de los distintos monómeros tiene lugar de forma simultánea.
- Semi-IPNs. Las cadenas de uno de los componentes están entrecruzadas formando una red polimérica, mientras que el otro componente permanece con estructura lineal. En base a esto, se entiende una IPNs completa (o *full IPNs*) como una IPN en la que las cadenas de ambos polímeros están entrecruzadas formando una red tridimensional. Este trabajo se centra en la síntesis de este último tipo de IPNs, como se observa en el esquema de la figura 1.6.

a) Métodos de síntesis de NCs metálicos

Como se ha mencionado anteriormente, los NCs son una combinación de materiales orgánico-inorgánico, en la cual al menos uno de ellos tiene dimensiones nanométricas. Para la obtención de este tipo de materiales se han desarrollado distintas rutas sintéticas, que se pueden englobar principalmente en dos grupos, síntesis *in-situ* y síntesis *ex-situ*.

Síntesis *ex-situ*

Esta técnica se basa en dispersar NPs previamente sintetizadas en un polímero para obtener NCs. La principal ventaja de este tipo síntesis es que permite embeber en la matriz determinados tipos de NPs más complejas, con una distribución de tamaño, forma o composición determinada. Este método suele ser apropiado para aplicaciones a grandes escalas a nivel industrial. La clave es lograr NPs con estabilidad suficiente para no formar agregados y con buenas características de dispersión en el polímero. Suelen emplearse ultrasonidos para lograr una buena dispersión de las NPs⁶⁰.

Síntesis *in-situ*

La síntesis *in-situ* de NPs en un polímero es una ruta simple y efectiva para obtener NCs. Esta técnica consiste en la síntesis en un solo paso de NPs en el interior de un polímero a partir de los correspondientes precursores. Debido a que los precursores de las NPs están disueltos a nivel molecular en el interior de la matriz polimérica, una vez generadas las NPs se obtiene una excelente dispersión del nanomaterial en la matriz. La síntesis *in-situ* presenta el inconveniente de que los posibles subproductos de la síntesis permanecen en el material. Además, no todos los materiales se pueden sintetizar *in-situ* con unos tamaños y formas controladas. Sin embargo, esta la técnica *in-situ* se ha afianzado notablemente durante las últimas décadas en la síntesis de NCs dada su simplicidad y el control que permite sobre el tamaño, forma y distribución de las NPs sintetizadas^{59-61,66}.

b) Aplicaciones. Estado del arte

La combinación de propiedades excepcionales y posibilidades únicas de diseño que presentan los NCs hacen que su demanda crezca rápidamente en una gran variedad de áreas industriales, desde materiales para embalaje hasta aplicaciones biomédicas. Aunque todavía no cuentan con una presencia masiva en industria, la transferencia tecnológica de NCs del ámbito de la investigación a aplicaciones industriales ya ha comenzado y se prevé que vaya en aumento en

los próximos años. Dado que su estado de desarrollo es más avanzado respecto a compuestos de otros materiales, son los NCs poliméricos los que cuentan con mayor número de potenciales aplicaciones en la actualidad^{13,15,18}, en áreas como microelectrónica⁸⁴, sensores⁸⁵, catálisis⁴⁵ o aplicaciones biomédicas⁸⁶.

Los NCs basados en polímeros y NPs son una interesante apuesta para áreas como micro o nanoelectrónica y optoelectrónica. Mediante el empleo de matrices basadas en PMMA, poliamidas o resinas epoxi, es posible obtener materiales con propiedades ópticas no lineales aptos para guías de onda u otras características aplicables a sistemas electrónicos y, dado que pueden ser aptos para técnicas litográficas, permiten la miniaturización de componentes^{75,87-89}.

Algunos de estos NCs también cuentan con aplicaciones en campos relacionados con la salud, NCs basados en PMMA para aplicaciones dentales, o en policaprolactona, un poliéster alifático biodegradable, como materiales para reparación de tejidos⁵⁴. Compuestos que cuentan con NPs de Pt o Pd y polietilacrilato o poliamidas, pueden ser especialmente útiles para aplicaciones basadas en catálisis, cromatografía o membranas para separación de gases⁹⁰⁻⁹².

Otro campo en el que estos NCs son ampliamente utilizados es en embalaje. Combinando polímeros con NPs se obtienen materiales con interesantes propiedades ventajosas para el embalaje de alimentos^{62,63}. Destacan además aplicaciones de NCs en automoción, por ejemplo, donde actualmente se utilizan materiales basados en nanocomponentes como revestimiento en automóviles Audi o Chrysler⁵⁴. Además, los compuestos poliméricos que contienen NPs son una excelente alternativa para lograr materiales de reforzamiento de bajo peso y densidad, pero con alta fuerza y resistencia. Este tipo de NCs cuenta con aplicaciones tecnológicas en neumáticos, combustibles, membranas de separación de gases para filtros de polución, revestimiento de espejos y cinturones, cubiertas de motor o tiradores de puertas, entre otros. Por ejemplo, una prometedora aplicación tecnológica para desarrollar *air bags*, consiste en capas poliméricas conteniendo nanoláminas con propiedades ópticas capaces de transmitir señales a altísimas velocidades para lograr un tiempo de reacción de milisegundos⁵⁴.

El uso de estos NCs en diversos tipos de sensores ha sido ampliamente estudiado, debido a la funcionalidad y facilidad de procesamiento que presentan los polímeros y al aumento de proporción superficie/volumen y características únicas que aportan las NPs. Dadas sus propiedades conductoras, baja energía para transiciones ópticas, bajo potencial de ionización y alta afinidad electrónica, incluir CPs en las matrices poliméricas supone un incremento en la velocidad de respuesta, sensibilidad y versatilidad de sensores amperométricos, ópticos, químicos o biosensores con multitud de aplicaciones en ciencia, medicina y tecnología^{65,69,85,93-96}.

Además, empleando polímeros, tanto conductores como no conductores, con propiedades litográficas es posible la estructuración y miniaturización de los NCs mediante litografía, lo que supone un camino directo hacia la fabricación de micro-/nano-dispositivos de nueva generación y su inclusión en la industria^{66,84}.

1.4. Fabricación de micro y nano estructuras poliméricas

Los términos micro y nanofabricación engloban el conjunto de técnicas capaces de generar patrones reproducibles cuyos elementos están en un rango de tamaños micro/nanométricos al menos en una dimensión.

La creciente demanda de materiales de estas dimensiones en numerosos campos científico-tecnológicos, conlleva un aumento del uso de estas técnicas en procesos de fabricación. Nuevas aplicaciones emergentes requieren nuevas técnicas de nanofabricación, que permitan obtener las estructuras del tamaño necesario, manteniendo un compromiso entre coste y producción.⁹⁷ Además, el desarrollo de estas rutas de fabricación alternativas, supone la posibilidad de superar actuales barreras tecnológicas que presentan los métodos de fabricación convencionales.

1.4.1. Litografía

Existen distintos métodos de diseño y fabricación de micro y nanoestructuras, como técnicas de grabado (*etching*), inmovilización en superficies de suspensiones coloidales, litografía basada en nanoimpresión, fotolitografía, etc. Entre todos estos métodos, las técnicas litográficas representan uno de los métodos más simples y efectivos para obtener estructuras de tamaños macro y nanométricos, permitiendo el control de la geometría y tamaño de los patrones. En los últimos años se han desarrollado distintos tipos de técnicas litográficas con el objetivo de fabricar dispositivos funcionales optimizando el proceso y coste de producción, logrando así métodos de fabricación extrapolables a gran escala. Estos procesos litográficos pueden dividirse en técnicas de escritura directa y métodos indirectos^{98,99}.

a) Técnicas de litografía directas

Las técnicas de litografía directa transfieren el patrón directamente al sustrato, definiendo la forma y dimensión del diseño mediante el uso de una máscara o métodos de impresión directos. A continuación, se describen brevemente las técnicas litográficas empleadas en este trabajo, la

fotolitografía y la litografía por haz de electrones, y otras técnicas de litografía directas representativas.

La fotolitografía permite transferir el diseño de una máscara a una capa polimérica sensible a la luz UV (fotoresina) previamente depositada sobre un sustrato. La muestra se ilumina con luz UV a través de la máscara, de modo que la superficie es iluminada de forma selectiva. La estructura de las cadenas poliméricas de las zonas iluminadas sufre determinados cambios propiciados por la interacción con la radiación electromagnética. Como consecuencia, las zonas iluminadas presentan una solubilidad diferente a las zonas que no han recibido radiación. Esto hace posible que, durante un posterior proceso de revelado, parte de la fotoresina se disuelva dando lugar al patrón^{98,100}. La litografía por haz de electrones utiliza un haz de electrones acelerados para dibujar un patrón directamente sobre un material sensible al flujo de electrones (resina). Tras la exposición al haz, la muestra se somete a un proceso de revelado, durante el cual se elimina de forma selectiva parte de la resina dando lugar al patrón bidimensional dibujado por el haz^{98,101}. Ambas técnicas se explican con detalle en el capítulo 2.

La nanolitografía *dip-pen* (DPN) es una técnica de litografía que utiliza la punta de un microscopio de fuerza atómica cubierta de un compuesto químico que actúa como tinta. El compuesto se deposita sobre el sustrato generando el patrón con resolución nanométrica¹⁰². Existen otras técnicas basadas en el uso de la punta de microscopios de fuerza atómica, como *nanoshaving*, en la cual la resina es eliminada mecánicamente de forma selectiva con la punta de la sonda creando diseños nanométricos en la superficie, o *nanografting*, una extensión de la técnica anterior, generalmente empleada para enlazar moléculas específicas en superficies cubiertas por capas atómicas¹⁰³. Una de las técnicas más extendida en aplicaciones industriales debido a su bajo coste y elevado rendimiento, es la litografía de nanoimpresión (NIL), basada en la deformación mecánica de un material polimérico aplicando presión sobre un molde y su posterior curado mediante luz o temperatura para la fabricación de micro y nanoestructuras⁹⁹.

Este tipo de técnicas pueden presentar limitaciones, en algunos casos bajo rendimiento e incapacidad de litografiar superficies de área elevada, y en otros, baja resolución. Pueden emplearse técnicas de litografía indirecta para optimizar los resultados¹⁰².

b) Técnicas de litografía indirectas

Las técnicas de litografía indirectas son procesos diseñados para superar las limitaciones de los procesos de fabricación existentes. Convencionalmente, la transferencia del patrón no es directa y el proceso de fabricación consta de una serie de pasos o procesos para transferir el diseño al

sustrato. Los pasos comunes en las técnicas de escritura indirecta incluyen deposición de resinas poliméricas, formación de patrones en la resina depositada, eliminación parcial selectiva del material polimérico litografiado y grabado seco o húmedo del material funcional utilizado⁹⁹. Aunque es difícil catalogar cada una de las técnicas de fabricación, dada la gran variedad y complejidad de los pasos que incluyen, y que en ocasiones se consideran como extensiones de las técnicas directas, a continuación, se describen brevemente algunos ejemplos de técnicas de litografía clasificadas como indirectas.

La litografía de nanoesferas (*Nanosphere Lithography, NSL*), se basa en la deposición de esferas de diámetro regular sobre una superficie. Los huecos que dejan las esferas entre sí forman un patrón simétrico. Mediante evaporación térmica sobre la superficie cubierta por esferas, el material puede alcanzar la superficie solamente a través de los huecos, de modo que cuando la capa de esferas se retira el diseño triangular permanece¹⁰⁴. Las estructuras que forman copolímeros bloque sobre determinadas superficies, actúan de forma análoga como patrones para la obtención de diseños con altas resoluciones^{99,102}.

Recientemente varias de estas técnicas se han desarrollado para diseñar procesos micro- y nanolitográficos de bajo coste, sin embargo, presentan una serie de desventajas, como complejidad del proceso, elevado gasto de materiales, largo tiempo de procesado o posibles daños del sustrato causados por las técnicas de grabado. Actualmente, la optimización de las técnicas litográficas, así como el desarrollo de nuevos procedimientos, son uno de los principales focos de atención para la obtención de dispositivos de nueva generación.

1.4.2. Técnicas de impresión directas

La rápida evolución tecnológica actual conlleva un aumento de los requisitos requeridos en los métodos de fabricación respecto a parámetros dimensionales, coste, reproducibilidad y rendimiento. Una tecnología alternativa a los métodos litográficos comentados en el apartado anterior para fabricar patrones micro y nanométricos, es la tecnología basada en técnicas de impresión directa. Las técnicas de impresión directa, basadas en el desarrollo de métodos para depositar materiales en estado líquido (tintas) directamente en la superficie de sustratos, presentan varias ventajas, entre ellas, permiten fabricar patrones de distintas formas con una amplia variedad de materiales con alto rendimiento y bajo coste^{105,106}. A continuación, se describen brevemente algunas de las técnicas más representativas.

El método de impresión *ink jet* es uno de los más extendidos en tecnologías de impresión digital. El mecanismo de impresión consiste en una aguja unida a un material piezoeléctrico. Como consecuencia de la aplicación de un voltaje a este material piezoeléctrico, se forma una gota de tinta que se deposita en la superficie del sustrato a través de la aguja. Esta técnica permite depositar distintos tipos de soluciones, contenidas en distintos depósitos en el equipo, y formar distintas estructuras adyacentes utilizando diferentes agujas. Entre sus beneficios aparecen la flexibilidad del diseño y posibilidad de automoción con alto rendimiento^{105,106}. Otro método de impresión similar es la técnica de impresión mediante micro-dispensadores o micro-plotters. Los micro-plotters son equipos en los cuales el elemento que ejecuta la impresión es un capilar unido a un material piezoeléctrico. Un brazo mecánico desplaza el capilar del contenedor de tinta a la superficie del sustrato. Un movimiento de vibración con la dirección del eje axial, provoca la formación de una gota de tinta en el capilar que, al entrar en contacto con la superficie del sustrato, se deposita sobre éste. Las ventajas de esta técnica son la exactitud de volumen de tinta suministrado, la alta resolución que es posible lograr y la posibilidad de crear diseños curvos, a diferencia de la técnica *ink jet*¹⁰⁶. Otra técnica que permite la fabricación de líneas curvas en patrones formados sobre un sustrato, es la flexografía. El sistema de impresión empleado con esta técnica utiliza un patrón polimérico fabricado con técnicas basadas en exposición UV para transferir la imagen al sustrato. La transferencia de la tinta al patrón polimérico se lleva a cabo utilizando un cilindro cuya superficie está cubierta de pequeñas células que se van llenando de tinta a medida que entran en contacto con la cámara que contiene la tinta. El cilindro gira entrando en contacto con el patrón polimérico, de modo que la tinta contenida en su superficie cubre solo las zonas en relieve del patrón. Para finalizar el proceso de impresión, el patrón se pone en contacto con la superficie del sustrato, donde la tinta va ser transferida formando el diseño grabado en el sustrato. Esta técnica es ideal para evitar los posibles defectos en las estructuras ocasionados por la deposición de la tinta como gotas discretas, como en los métodos anteriores¹⁰⁷. Entre las aplicaciones más extendidas de este tipo de técnicas de impresión directa destacan el diseño de materiales orgánicos para baterías o dispositivos optoelectrónicos¹⁰⁶, diseño de sensores¹⁰⁸, estructuración de superficies conductoras¹⁰⁷ o aplicaciones relacionadas con biomateriales¹⁰⁵.

Cabe destacar que la resolución y la reproducibilidad logradas con estas técnicas, depende de factores relacionados con el sistema de impresión, como las dimensiones del orificio a través del cual se suministra la tinta o la frecuencia de vibración del material piezoeléctrico, de factores relacionados con el sustrato, como la porosidad o carácter hidrofílico del material que lo compone, y de parámetros relacionados con la tinta. Es de vital importancia ajustar los

parámetros reológicos de la tinta, como viscosidad, tensión superficial o dimensiones del componente sólido, si contiene, dado que la desviación de los parámetros óptimos asociados al proceso puede suponer, además de pérdida de resolución y reproducibilidad, la avería del sistema de impresión¹⁰⁶.

1.5. Referencias

- (1) Tolochko, N. K. History of Nanotechnology. In *Encyclopedia of Life Support Systems (EOLSS)*; Belarus, 2009.
- (2) Nanotechnology, Ethics and Politics. *UNESCO* **2006**.
- (3) Rodr, V. Nanociencia y Nanotecnología: La Tecnología Fundamental Del Siglo XXI.
- (4) J. Martin Gago. *NANOCIENCIA Y NANOTECNOLOGÍA: Entre La Ciencia Ficción Del Presente y La Tecnología Del Futuro.*; Fundación Española para la Ciencia y la Tecnología, Ed.; 2009.
- (5) Montero, J. M. O. Copa de Licurgo: Cuando Ciencia y Arte Se Dan La Mano Para Hacer Historia. 3–4.
- (6) Feynman, R. There`s Plenty of Room at the Bottom. 1960.
- (7) Escalante, J. M. D. C. *Nanotecnología, Salud y Bioética*; (JGPA), J. G. de P. de A., (SIBI), S. I. de B., Eds.; Gijón, 2010.
- (8) Willets, K. A.; Van Duyne, R. P. Localized Surface Plasmon Resonance Spectroscopy and Sensing. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2006**, *58* (October), 267–297.
- (9) Lu, X.; Rycenga, M.; Skrabalak, S. E.; Wiley, B.; Xia, Y. Chemical Synthesis of Novel Plasmonic Nanoparticles. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2009**, *60*, 167–192.
- (10) Gradess, R.; Abargues, R.; Habbou, A.; Canet-Ferrer, J.; Pedrueza, E.; Russell, A.; Valdés, J. L.; Martínez-Pastor, J. P. Localized Surface Plasmon Resonance Sensor Based on Ag-PVA Nanocomposite Thin Films. *J. Mater. Chem.* **2009**, *19* (48), 9233.
- (11) K. A. Willet, R. P. V. D. Localized Surface Plasmon Resonance Spectroscopy and Sensing. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2007**.
- (12) Jain, P. K.; Huang, X.; El-Sayed, I. H.; El-Sayed, M. A. Review of Some Interesting Surface Plasmon Resonance-Enhanced Properties of Noble Metal Nanoparticles and Their Applications to Biosystems. *Plasmonics* **2007**, *2* (3), 107–118.
- (13) Tong, L.; Wei, H.; Zhang, S.; Li, Z.; Xu, H. Optical Properties of Single Coupled Plasmonic Nanoparticles. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15*, 4100–4109.
- (14) Langhammer, C.; Yuan, Z.; Zoric, I.; Kasemo, B. Plasmonic Properties of Supported Pt and Pd Nanostructures. *Nano Lett.* **2006**, *6* (4), 833–838.
- (15) Jain, P. K.; El-Sayed, M. a. Plasmonic Coupling in Noble Metal Nanostructures. *Chem. Phys. Lett.* **2010**, *487*, 153–164.
- (16) Lange, H.; Juárez, B. H.; Carl, A.; Richter, M.; Bastús, N. G.; Weller, H.; Thomsen, C.; Von Klitzing, R.; Knorr, A. Tunable Plasmon Coupling in Distance-Controlled Gold Nanoparticles. *Langmuir* **2012**, *28*, 8862–8866.
- (17) Lin, S.; Li, M.; Dujardin, E.; Girard, C.; Mann, S. One-Dimensional Plasmon Coupling by Facile Self-Assembly of Gold Nanoparticles into Branched Chain Networks. *Adv. Mater.* **2005**, *17* (507879), 2553–2559.
- (18) S. Iravani, 1,* H. Korbekandi, 2 S.V. Mirmohammadi, 3 and B. Zolfaghari1. Synthesis of Silver Nanoparticles: Chemical, Physical and Biological Methods. *Res Pharm Sci* **2014**, *Nov-Dec*; *9* (9(6)), 385–406.

- (19) Das, S. K.; Das, A. R.; Guha, A. K.; Nagrale, D. T.; Gaikwad, A. P.; Sharma, L.; Lilia Anghel, G. D.; Marcin NOWICKI, Marzena NOWAKOWSKA, A. N.; KOZIK, E. U.; Mazumdar H., H. N.; Rautaray, D.; Sanyal, A.; Adyanthaya, S. D.; Ahmad, A.; Sastry, M.; Samuel, J. S.; Abraham, S. S. and J.; Gade, A.; Ingle, A.; Whiteley, C.; Rai, M.; Kajori Das, P. T.; Krumov, N.; Perner-Nochta, I.; Oder, S.; Gotcheva, V.; Angelov, A.; Posten, C.; Nagrale, D. T.; Gaikwad, A. P.; Sharma, L.; Rai, M.; Yadav, A.; Gade, A.; Thos, E.; Ogos, L.; Athos, P.; Skinner, B. F.; To, T. S.; International, A.; Review, P.; Journal, E.-; Mishra, V.; Sharma, R.; Jasuja, N. D.; Hasan, S.; Ahmed, S.; Ahmad, M.; Swami, B. L.; Ikram, S. A Study on Biosynthesis of Iron Nanoparticles by *Pleurotus Sp. Veg. Crop. Res. Bull.* **2013**, *8* (1), 5–19.
- (20) Nguyen, H. L.; Nguyen, H. N.; Nguyen, H. H.; Luu, M. Q.; Nguyen, M. H. Nanoparticles: Synthesis and Applications in Life Science and Environmental Technology. *Adv. Nat. Sci. Nanosci. Nanotechnol.* **2014**, *6* (1), 015008.
- (21) Yin, Y.; Li, Z.-Y.; Zhong, Z.; Gates, B.; Xia, Y.; Venkateswaran, S. Synthesis and Characterization of Stable Aqueous Dispersions of Silver Nanoparticles through the Tollens Process Electronic Supplementary Information (ESI) Available: Photographs of Silver Mirror, and of Stable Dispersions of Silver Nanoparticles from Mixi. *J. Mater. Chem.* **2002**, *12* (3), 522–527.
- (22) Šileikaitė, A.; Prosyčėvas, I.; Puišo, J.; Juraitis, A.; Guobienė, A. Analysis of Silver Nanoparticles Produced by Chemical Reduction of Silver Salt Solution. *Mater. Sci.* **2006**, *12* (4), 1392–1320.
- (23) Brust, M.; Walker, M.; Bethell, D.; Schiffrin, D. J.; Whyman, R. Synthesis of Thiol-Derivatized Gold Nanoparticles In. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 801–802.
- (24) Yin, B.; Ma, H.; Wang, S.; Chen, S. Electrochemical Synthesis of Silver Nanoparticles under Protection of Poly(*N*-Vinylpyrrolidone). *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107* (34), 8898–8904.
- (25) Sun, Y. Shape-Controlled Synthesis of Gold and Silver Nanoparticles. *Science (80-.)*. **2002**, *298* (5601), 2176–2179.
- (26) Hyeon, T. Chemical Synthesis of Magnetic Nanoparticles. *Chem. Commun. (Camb)*. **2003**, No. 8, 927–934.
- (27) Smith, D. K.; Korgel, B. A. The Importance of the CTAB Surfactant on the Colloidal Seed-Mediated Synthesis of Gold Nanorods. *Langmuir* **2008**, *24* (3), 644–649.
- (28) Asmat, D.; Angelats, L.; Estrada, J.; Minaya, R.; López, A.; Nationale, I.; Appliquées, D. S.; Lyon, É. C. Efecto de La Temperatura y Homogenización Del Bromuro de Cetiltrimetilamonio En El Proceso de Síntesis de Nanoesferas de Au Resum e N. **2011**, *11*, 25–30.
- (29) Mai, C.; Of, J. Monodispersity and Stability of Gold Nanoparticles Stabilized by Using Polyvinyl Alcohol Monodispersity and Stability of Gold Nanoparticles Stabilized by Using Polyvinyl Alcohol. **2011**, *38* (February 2016), 31–38.
- (30) Pérez-Tijerina, E.; Gracia Pinilla, M.; Mejía-Rosales, S.; Ortiz-Méndez, U.; Torres, A.; José-Yacamán, M. Highly Size-Controlled Synthesis of Au/Pd Nanoparticles by Inert-Gas Condensation. *Faraday Discuss.* **2008**, *138*, 353–362.
- (31) Mafuné, F.; Kohno, J.; Takeda, Y.; Kondow, T.; Sawabe, H. Formation and Size Control of Silver Nanoparticles by Laser Ablation in Aqueous Solution. *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104* (39), 9111–9117.
- (32) Amendola, V.; Meneghetti, M. Laser Ablation Synthesis in Solution and Size Manipulation of Noble Metal Nanoparticles. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, *11* (20), 3805.
- (33) Kabashin, A. V.; Meunier, M. Synthesis of Colloidal Nanoparticles during Femtosecond Laser Ablation of Gold in Water. *J. Appl. Phys.* **2003**, *94* (12), 7941–7943.
- (34) Jensen, T. R.; Malinsky, M. D.; Haynes, C. L.; Van Duyne, R. P. Nanosphere Lithography: Tunable Localized Surface Plasmon Resonance Spectra of Silver Nanoparticles. *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104* (45), 10549–10556.
- (35) Bapat, A.; Anderson, C.; Perrey, C. R.; Carter, C. B.; Stephen, A. Plasma Synthesis of Single Crystal Silicon Nanoparticles for Novel Electronic Device Applications. *Plasma Phys. Control. Fusion* **2004**, *46*.
- (36) Knipping, J.; Wiggers, H.; Rellinghaus, B.; Roth, P.; Konjhodzic, D.; Meier, C. Synthesis of High Purity Silicon Nanoparticles in a Low Pressure Microwave Reactor. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2004**, *4* (8), 1039–1044.

- (37) Makarov, V. V.; Love, A. J.; Sinitsyna, O. V.; Makarova, S. S.; Yaminsky, I. V.; Taliany, M. E.; Kalinina, N. O. "Green" Nanotechnologies: Synthesis of Metal Nanoparticles Using Plants. *Acta Naturae* **2014**, *6* (20), 35–44.
- (38) Song, J. Y.; Kim, B. S. Rapid Biological Synthesis of Silver Nanoparticles Using Plant Leaf Extracts. *Bioprocess Biosyst. Eng.* **2009**, *32* (1), 79–84.
- (39) Song, J. Y.; Jang, H. K.; Kim, B. S. Biological Synthesis of Gold Nanoparticles Using Magnolia Kobus and Diopyros Kaki Leaf Extracts. *Process Biochem.* **2009**, *44* (10), 1133–1138.
- (40) Hutter, E.; Fendler, J. H. Exploitation of Localized Surface Plasmon Resonance. *Adv. Mater.* **2004**, *16* (19), 1685–1706.
- (41) Aslan, K.; Lakowicz, J. R.; Geddes, C. D. Plasmon Light Scattering in Biology and Medicine: New Sensing Approaches, Visions and Perspectives. *Curr. Opin. Chem. Biol.* **2005**, *9* (5), 538–544.
- (42) Rosi N.L., M. C. a. Nanostructures in Biodiagnostics. *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 1547–1562.
- (43) Pillai, S.; Green, M. A. Plasmonics for Photovoltaic Applications. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2010**, *94* (9), 1481–1486.
- (44) Mokkaṭpati, S.; Beck, F. J.; Polman, A.; Catchpole, K. R. Designing Periodic Arrays of Metal Nanoparticles for Light-Trapping Applications in Solar Cells. *Appl. Phys. Lett.* **2009**, *95* (5), 94–96.
- (45) Lerma-garcía, M.; Ávila, M.; Simó-alfonso, E. F.; Ríos, Á.; Zougagh, M. Synthesis of Gold Nanoparticles Using Phenolic Acids and Its Application in Catalysis. **2014**, *5* (6), 1919–1926.
- (46) Moreno, M.; Ibañez, F. J.; Jasinski, J. B.; Zamborini, F. P. Hydrogen Reactivity of Palladium Nanoparticles Coated with Mixed Monolayers of Alkyl Thiols and Alkyl Amines for Sensing and Catalysis Applications. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133* (12), 4389–4397.
- (47) Oliver-Meseguer, J.; Dominguez, I.; Gavara, R.; Leyva-Pérez, A.; Corma, A. Disassembling Metal Nanocrystallites into Sub-Nanometric Clusters and Low-Faceted Nanoparticles for Multisite Catalytic Reactions. *ChemCatChem* **2017**, *9* (8), 1429–1435.
- (48) Baptista, P.; Pereira, E.; Eaton, P.; Doria, G.; Miranda, A.; Gomes, I.; Quaresma, P.; Franco, R. Gold Nanoparticles for the Development of Clinical Diagnosis Methods. *Anal. Bioanal. Chem.* **2008**, *391* (3), 943–950.
- (49) Huang, X.; Jain, P. K.; El-Sayed, I. H.; El-Sayed, M. a. Gold Nanoparticles: Interesting Optical Properties and Recent Applications in Cancer Diagnostics and Therapy. *Nanomedicine (Lond)*. **2007**, *2* (5), 681–693.
- (50) Liu, X.; Dai, Q.; Austin, L.; Coutts, J.; Knowles, G.; Zou, J.; Chen, H.; Huo, Q. A One-Step Homogeneous Immunoassay for Cancer Biomarker Detection Using Gold Nanoparticle Probes Coupled with Dynamic Light Scattering. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130* (9), 2780–2782.
- (51) El-Sayed, I. H.; Huang, X.; El-Sayed, M. A. Surface Plasmon Resonance Scattering and Absorption of Anti-EGFR Antibody Conjugated Gold Nanoparticles in Cancer Diagnostics: Applications in Oral Cancer. *Nano Lett.* **2005**, *5* (5), 829–834.
- (52) Oliveira, M.M., 1 Roman, L. S., 1; and Zarbin, A. J. . *Nanocomposites Formed by Metal Nanoparticles and Conducting Polymers*; Curitiba, Brazil, 2006.
- (53) Palmqvist, A. E. C. Synthesis of Ordered Mesoporous Materials Using Surfactant Liquid Crystals or Micellar Solutions. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2003**, *8*, 145–155.
- (54) Henrique, P.; Camargo, C.; Satyanarayana, K. G.; Wypych, F. Nanocomposites : Synthesis , Structure , Properties and New Application Opportunities. **2009**, *12* (1), 1–39.
- (55) Toda, I.; Tsuruoka, T.; Matsui, J.; Murashima, T.; Nawafune, H.; Akamatsu, K. In Situ Synthesis of Metal/Polymer Nanocomposite Thin Films on Glass Substrates by Using Highly Cross-Linked Polymer Matrices with Tailorable Ion Exchange Capabilities. *RSC Adv.* **2014**, *4* (9), 4723.
- (56) Ramesh, G. V; Porel, S.; Radhakrishnan, T. P. Polymer Thin Films Embedded with in Situ Grown Metal Nanoparticles. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38* (9), 2646–2656.

- (57) Pron, A.; Rannou, P.; Synthe, A. Processible Conjugated Polymers : From Organic Semiconductors to Organic Metals and Superconductors. **2002**, *27*, 135–190.
- (58) Mittal, V. In - Situ Synthesis of Polymer Nanocomposites. *Polymer (Guildf)*. **2015**, 1–24.
- (59) Mittal, V. Synthesis of Polymer Nanocomposites. *Polymer (Guildf)*. **2015**, 1–26.
- (60) Guo, Q.; Ghadiri, R.; Weigel, T.; Aumann, A.; Gurevich, E. L.; Esen, C.; Medenbach, O.; Cheng, W.; Chichkov, B.; Ostendorf, A. Comparison of in Situ and Ex Situ Methods for Synthesis of Two-Photon Polymerization Polymer Nanocomposites. *Polymers (Basel)*. **2014**, *6* (7), 2037–2050.
- (61) Abargues, R.; Abderra, K.; Pedrueza, E.; Gradess, R.; Valdés, J. L.; Martínez-Pastor, J.; Marqués-Hueso, J. Optical Properties of Different Polymer Thin Films Containing in Situ Synthesized Ag and Au Nanoparticles. *New J. Chem.* **2009**, *33*, 1720–1725.
- (62) Rhim, J.-W.; Park, H.-M.; Ha, C.-S. Bio-Nanocomposites for Food Packaging Applications. *Prog. Polym. Sci.* **2013**, *38* (10–11), 1629–1652.
- (63) Azeredo, H. M. C. de. Nanocomposites for Food Packaging Applications. *Food Res. Int.* **2009**, *42* (9), 1240–1253.
- (64) Abargues, R.; Rodriguez-Canto, P. J.; Albert, S.; Suarez, I.; Martínez-Pastor, J. P. Plasmonic Optical Sensors Printed from Ag–PVA Nanoinks. *J. Mater. Chem. C* **2014**, *2* (5), 908–915.
- (65) Janmanee, R.; Chuekachang, S.; Sriwichai, S.; Baba, A.; Phanichphant, S. Functional Conducting Polymers in the Application of SPR Biosensors. *J. Nanotechnol.* **2012**, *2012*, 1–7.
- (66) Marqués-Hueso, J.; Abargues, R.; Valdés, J. L.; Martínez-Pastor, J. P. Ag and Au/DNQ-Novolac Nanocomposites Patternable by Ultraviolet Lithography: A Fast Route to Plasmonic Sensor Microfabrication†. *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 7436–7443.
- (67) Leroux, Y.; Eang, E.; Fave, C.; Trippe, G.; Lacroix, J. C. Conducting Polymer/Gold Nanoparticle Hybrid Materials: A Step toward Electroactive Plasmonic Devices. *Electrochem. commun.* **2007**, *9* (6), 1258–1262.
- (68) Gangopadhyay, R.; Gangopadhyay, R.; De, A.; De, A. Conducting Polymer Nanocomposites: A Brief Overview. *Chem. Mater.* **2000**, No. 12, 608–622.
- (69) Liu, Z.; Zhang, L.; Poyraz, S.; Zhang, X. Conducting Polymer - Metal Nanocomposites Synthesis and Their Sensory Applications. **2013**, 2256–2267.
- (70) MacDiarmid, a. G. Synthetic Metals: A Novel Role for Organic Polymers. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2581–2590.
- (71) Rodríguez-Cantó, P. J.; Martínez-Marco, M.; Sánchez-Royo, J. F.; Martínez-Pastor, J. P.; Abargues, R. In-Situ Synthesis of Thiophene-Based Multifunctional Polymeric Networks with Tunable Conductivity and High Photolithographic Performance. *Polym. (United Kingdom)* **2017**, *108*, 413–422.
- (72) Nguyen, D. N.; Yoon, H. Recent Advances in Nanostructured Conducting Polymers: From Synthesis to Practical Applications. *Polymers (Basel)*. **2016**, *8* (4), 118.
- (73) Bredas, J.; Street, G. Polarons, Bipolarons, and Solitons in Conducting Polymers. *Acc. Chem. Res.* **1985**, *18* (10), 309–315.
- (74) Jiang, L.; Wang, X.; Chi, L. Nanoscaled Surface Patterning of Conducting Polymers. *Small* **2011**, *7* (10), 1309–1321.
- (75) Abargues, R.; Nickel, U.; Rodríguez-Cantó, P. J. Charge Dissipation in E-Beam Lithography with Novolac-Based Conducting Polymer Films. *Nanotechnology* **2008**, *19* (12), 125302.
- (76) Abargues, R.; Rodríguez-Cantó, P. J.; Garcia-Calzada, R.; Martinez-Pastor, J. Patterning of Conducting Polymers Using UV Lithography: The In-Situ Polymerization Approach. *J. Phys. Chem. C* **2012**, No. 116, 17547–17553.
- (77) H: Shirakawa, E.J. Louis, A. G. MacDiarmid, CK. Chiang, A. H. Synthesis of Electrically Conducting Organic Polymers: Halogen Derivates of Polyacetylene. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1977**, No. 16.

- (78) Ljungqvist, N.; Hjertberg, T. Conducting Polymer Blends of Poly (3-Octylthiophene) and Poly (Vinyl Chloride) and the Influence of a Plasticizer on the Compatibility F-. **1995**, *71*, 2251–2252.
- (79) Nilsson, S.; Bernasik, A.; Budkowski, A.; Moons, E. Morphology and Phase Segregation of Spin-Casted Films of Polyfluorene/PCBM Blends. *Macromolecules* **2007**, *40*, 8291–8301.
- (80) Smith J, Hamilton R, McCulloch I, Stingelin-Stutzmann N, Heeney M, Bradley DDC, A. T. Solution-Processed Organic Transistors Based on Semiconducting Blends. *J. Mater. Chem.* **2010**, *20* (DOI: 10.1039/B921674J), 2562–2574.
- (81) Rodríguez-Cantó, P. J.; Martínez-Marco, M.; Abargues, R.; Latorre-Garrido, V.; Martínez-Pastor, J. P. Novel Patternable and Conducting Metal-Polymer Nanocomposites: A Step towards Advanced Multifunctional Materials. In *SPIE Advanced Lithography*; 2013; Vol. 8682.
- (82) Shivashankar, M.; Mandal, B. K. A Review on Interpenetrating Polymer Network. *Int. J. Pharm. Pharm. Sci.* **2012**, *4* (SUPPL. 5), 1–7.
- (83) Sabu Thomas, Janusz Datta, J. *Polyurethane Polymers: Blends and Interpenetrating Polymer Networks*; Elsevier, 2017.
- (84) Marqués-Hueso, J.; Abargues, R.; Canet-ferrer, J.; Agoura M, S.; Valdés, J. L.; Martínez-Pastor, J. P. Au-PVA Nanocomposite Negative Resist for One-Step Three-Dimensional e-Beam Lithography. *Langmuir* **2010**, *26* (4), 2825–2830.
- (85) Ahuja, T.; Kumar, D. Recent Progress in the Development of Nano-Structured Conducting Polymers/Nanocomposites for Sensor Applications. *Sensors Actuators B Chem.* **2009**, *136* (1), 275–286.
- (86) Mozafari, M.; Mehraien, M. Electroconductive Nanocomposite Scaffolds : A New Strategy Into Tissue Engineering and Regenerative Medicine. In *Nanocomposites. New trends and developments.*; Ebrahimi, F., Ed.; IntechOpen, 2012; p 3144.
- (87) Fakult, D. N.; Abargues, R. Conducting Polymers as Charge Dissipator Layers for Electron Beam Lithography.
- (88) Adams, T. M.; Layton, R. A. *Introductory MEMS: Fabrication and Applications (Google EBook)*; Springer, 2009.
- (89) Ko, S. H.; Park, I.; Pan, H.; Grigoropoulos, C. P.; Pisano, A. P.; Luscombe, C. K.; Fréchet, J. M. J. Direct Nanoimprinting of Metal Nanoparticles for Nanoscale Electronics Fabrication. *Nano Lett.* **2007**, *7*, 1869–1877.
- (90) Fujii, S.; Matsuzawa, S.; Hamasaki, H.; Nakamura, Y.; Bouleghimat, A.; Buurma, N. J. Polypyrrole-Palladium Nanocomposite Coating of Micrometer-Sized Polymer Particles toward a Recyclable Catalyst. *Langmuir* **2012**, *28* (5), 2436–2447.
- (91) Hariprasad, E.; Radhakrishnan, T. P. Palladium Nanoparticle-Embedded Polymer Thin Film “Dip Catalyst” for Suzuki–Miyaura Reaction. *ACS Catal.* **2012**, *2* (6), 1179–1186.
- (92) Engelbrekt, C.; Sørensen, K. H.; Lübcke, T.; Zhang, J.; Li, Q.; Pan, C.; Bjerrum, N. J.; Ulstrup, J. 1.7 Nm Platinum Nanoparticles: Synthesis With Glucose Starch, Characterization and Catalysis. *Chemphyschem* **2010**, *11* (13), 2844–2853.
- (93) Gupta, N.; Sharma, S.; Mir, I. A.; Kumar, D. Advances in Sensors Based on Conducting Polymers. **2006**, *65* (July), 549–557.
- (94) Bai, H.; Shi, G. Gas Sensors Based on Conducting Polymers. *Sensors* **2007**, *7* (3), 267–307.
- (95) Hatchett, D. W.; Josowicz, M. Composites of Intrinsically Conducting Polymers as Sensing Nanomaterials. *Chem. Rev.* **2008**, *108* (2), 746–769.
- (96) Kim, J. H.; Lau, K. T.; Fay, C.; Diamond, D. Development of Optical Sensing System for Detection of Fe Ions Using Conductive Polymer Actuator Based Microfluidic Pump. *2008 IEEE Sensors* **2008**, 1155–1158.
- (97) Lipomi, D. J.; Martinez, R. V; Cademartiri, L.; Whitesides, G. M. *7.11.-Soft Lithographic Approaches to Nanofabrication*; Elsevier B.V.: Cambridge, MA, USA, 2012; Vol. 7.

- (98) Pimpin, A.; Srituravanich, W. Review on Micro- and Nanolithography Techniques and Their Applications. *Eng. J.* **2012**, *16* (1), 37–56.
- (99) Byeon, K.-J.; Lee, H. Recent Progress in Direct Patterning Technologies Based on Nano-Imprint Lithography. *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* **2012**, *59* (1), 10001.
- (100) Leuschner, R.; Pawlowski, G. *Handbook of Semiconductor Technology: Processing of Semiconductors*; Prof. Kenneth A. Jackson, Schröter, P. D. W., Eds.; WILEY-VCH Verlag GmbH: Erlangen, Germany, 1998; Vol. 16.
- (101) Nezih Pala, M. K. Electron Beam Lithography (EBL). *Encycl. Nanotechnol.* **2010**, *044501* (2007), 718–740.
- (102) Cui, Z. *Nanofabrication: Principles, Capabilities and Limits*, Second edi.; Springer-Verlag: US, 2016.
- (103) Mendes, P. M.; Yeung, C. L.; Preece, J. A. Bio-Nanopatterning of Surfaces. *Nanoscale Res. Lett.* **2007**, *2* (8), 373–384.
- (104) Colson, P.; Henrist, C.; Cloots, R. Nanosphere Lithography: A Powerful Method for the Controlled Manufacturing of Nanomaterials. *J. Nanomater.* **2013**, *2013*.
- (105) Roth, E. A.; Xu, T.; Das, M.; Gregory, C.; Hickman, J. J.; Boland, T. Inkjet Printing for High-Throughput Cell Patterning. *Biomaterials* **2004**, *25* (17), 3707–3715.
- (106) Allanurov, a. M.; Zdrok, A. Y.; Loschilov, a. G.; Malyutin, N. D. Problem of Ink Evaporation While Using Plotter Systems to Manufacture Printed Electronic Products. *Procedia Technol.* **2014**, *18* (September), 19–24.
- (107) Deganello, D.; Cherry, J. A.; Gethin, D. T.; Claypole, T. C. Patterning of Micro-Scale Conductive Networks Using Reel-to-Reel Flexographic Printing. *Thin Solid Films* **2010**, *518* (21), 6113–6116.
- (108) Abargues, R.; Rodríguez-Cantó, P. J.; Albert, S.; Suárez, I.; Martínez-Pastor, J. P. Microplotter Printing of LSPR Sensor Based on Ag-PVA Nanocomposite for Amine Detection. In *Phantoms Foundation Carmona 2012*; 2012; pp 4–5.

Capítulo 2: Técnicas Experimentales

En este capítulo se exponen de forma general los materiales y los equipos de fabricación y caracterización utilizados en el desarrollo experimental de esta tesis doctoral. Se describen de forma sencilla los principios básicos de funcionamiento de las técnicas utilizadas. Los procesos tecnológicos más característicos de este trabajo de investigación, como los procesos litográficos, se explican con mayor detenimiento, detallando los pasos de los que consta el procedimiento y señalando las características de los materiales empleados.

2.1. Materiales y Sustratos

2.1.1. Materiales

Para las matrices poliméricas de los NCs se utilizaron PVA con un peso molecular de 130000 e hidrolizado 85% (Fluka-Sigma-Aldrich), polimetilmetacrilato (PMMA) (Aldrich), la fotoresina AL-217 (Aldrich) basada en poliisopreno, y una resina comercial basada en Novolac, polímero derivado de polifenoles, (ma-P 1205, Micro Resist Technology). Las resinas fotosensibles, AL-217 y Novolac, deben almacenarse siempre en recipientes opacos para protegerla de la luz y mantenerse bajo refrigeración (5 – 10 °C) hasta su uso. Para la obtención de las NPs metálicas y el posterior proceso de metalización se emplearon sales de los correspondientes metales: nitrato de plata (AgNO_3 , Sigma-Aldrich), ácido cloroáuricohexahidratado ($\text{HAuCl}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Sigma-Aldrich), y los reductores débiles, sulfato de hidroxilamina ($(\text{NH}_2\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$, Sigma-Aldrich) y clorhidrato de hidroxilamina ($\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$, Sigma-Aldrich). Adicionalmente, se utilizaron sales de Na_2PdCl_4 , $\text{RuCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{H}_2\text{IrCl}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich), y $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Alfa-Aesar) para obtener NPs de los correspondientes metales. Todas estas sales se almacenaron en desecador para evitar que se hidraten y en recipientes opacos para asegurar su estabilidad frente a la luz.

En la síntesis de los polímeros conductores se utilizaron los monómeros 2,2',5',2''-tertiofeno (3T), tiofeno (T), 2,2'-bitiofeno (2T), dimetil-2,2'-bitiofeno (DM2T), 3,3'-Dimetil-2,2',5',2''-tertiofeno (DM3T), 3,4-etileno-dioxitiofeno (EDOT) y 3,3'''-Dihexil-2,2':5',2'':5'',2'''-cuatertiofeno (DH4T) (Sigma-Aldrich). Además, se utilizó como oxidante el perclorato de cobre hexahidratado, $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Finalmente, se utilizaron como disolventes agua, isopropanol (IPA, Sigma-Aldrich), etanol (99.9%, ScharlanChemie) y 1-metoxi-2-propilacetato (MPA, Sigma-Aldrich).

2.1.2. Sustratos

En la mayoría de pruebas realizadas se utilizaron como sustratos vidrios planos BK7. En algunos casos específicos estos se sustituyeron por sustratos de cuarzo para estudiar la absorción en la región UV, dado que el vidrio absorbe en esa zona del espectro mientras que el cuarzo es transparente. El vidrio BK7® es un tipo de vidrio óptico de alta calidad, utilizado con frecuencia para la producción de lentes, ventanas, espejos y otros componentes ópticos. Es muy claro e incoloro y se utiliza normalmente como una alternativa rentable al dióxido de silicio fundido cuando las condiciones de funcionamiento lo permiten. Es un material razonablemente duro y posee buena resistencia a los arañazos.

Las propiedades de este vidrio lo hacen particularmente adecuado para su uso como material técnico en muchos sistemas láser y otros sistemas ópticos.

- Buenas propiedades de transmisión en las regiones visible e infrarrojo cercano.
- Bajo contenido en burbujas.
- Apariencia muy clara e incolora.
- Alta homogeneidad.

2.2. Técnicas de Procesado y Fabricación

2.2.1. Resinas

Las resinas sensibles a la radiación son el elemento fundamental en los procesos de litografía. Están compuestas generalmente por polímeros y se depositan sobre sustratos formando capas delgadas. El proceso litográfico se basa en la variación de las propiedades de la resina mediante iluminación selectiva. Cuando un haz de electrones o radiación UV incide sobre la capa de resina depositada, se producen cambios químicos que generan variaciones en la solubilidad del polímero en un revelador químico determinado. Si la solubilidad aumenta con la exposición a la radiación, por cambios en la polaridad o ruptura de cadenas, se habla de resinas positivas (PMMA, maP-120), si por el contrario la exposición induce cambios que disminuyen la solubilidad, como entrecruzamiento de cadenas, se habla de resinas negativas (PVA, SU-8, maN-1405).

Actualmente existen muchos tipos de resinas con distintos tipos de propiedades, se elegirá un tipo u otro en función de la técnica utilizada y las propiedades requeridas para la aplicación. Sin embargo, existen una serie de propiedades fundamentales comunes a todas las resinas:

- Sensibilidad. Dosis de radiación mínima con la que se puede conseguir un revelado completo.
- Contraste. Hace referencia al grado de escisión de cadenas o cambio de polaridad inducido por la radiación incidente. Determina la sensibilidad, se define como:

$$\gamma = \left[\log \frac{D_0}{D_1} \right]^{-1} \quad \text{Ec. 2.1}$$

Donde D_0 es la dosis de exposición con la que se mantiene el 100% del grosor de la capa y D_1 aquella necesaria para obtener el 0% de ésta, es decir, la dosis de exposición necesaria para eliminar la capa en su totalidad (nótese que con esta definición se obtienen contrastes de signo positivo para resinas negativas, y de signo negativo para resinas positivas). Las resinas que tienen un alto contraste suelen presentar mejores resoluciones que aquellas con bajo contraste.

- Resistencia al ataque químico o físico.
- Adherencia al sustrato. Es posible solucionar problemas de adherencia tratando los sustratos o aplicando promotores de adherencia antes de aplicar la resina.
- Resolución. Define el tamaño mínimo o la mínima distancia entre dos motivos que puede obtenerse.

Resinas para litografía por haz de electrones

Las resinas utilizadas en litografía por haz de electrones están compuestas generalmente por polímeros de cadenas de carbono largas. Las interacciones de los electrones con estos polímeros pueden dar lugar a dos tipos de reacciones químicas: entrecruzamiento o ruptura de las cadenas poliméricas.

Por interacción con el haz de electrones los átomos de carbono de cadenas adyacentes pueden enlazarse dando lugar al entrecruzamiento de cadenas. Las zonas que han sufrido esta reacción en proporción considerable se disuelven más lentamente que las zonas de la resina en las que no ha habido reacción, por lo que las partes iluminadas son las que permanecen tras el revelado. Si la reacción principal al exponer el material al haz de electrones es entrecruzamiento de

cadena, se trata de una resina negativa. La radiación de electrones incidente también puede romper las cadenas poliméricas separándolas en pequeños fragmentos. Cuando esto pasa se reduce el peso molecular de la resina volviéndose más soluble, por lo que las zonas expuestas serán las que se eliminan para dar lugar al patrón. Es el caso de las resinas positivas.

Resinas positivas

El PMMA fue uno de los primeros polímeros empleados en resinas positivas para litografía por haz de electrones y continúa siendo de los polímeros más utilizados actualmente. Las resinas basadas en PMMA presentan una excelente resolución, hasta por debajo de 10 nm. Cuando se expone al haz de electrones tienen lugar tanto ruptura como entrecruzamiento de cadenas poliméricas pero la fragmentación del polímero ocurre en mayor proporción, por lo que se emplea como resina positiva. Sin embargo, aumentando la dosis de exposición, el entrecruzamiento de cadenas es la reacción mayoritaria, actuando en este caso como resina negativa. La desventaja es que en este proceso se pierden 50 nm aproximadamente de resolución, por lo que la PMMA es generalmente empleada como resina positiva^{1,2} (Figura 2.1.). Un inconveniente de esta resina es su baja sensibilidad. De las dos formas en las que se está disponible, PMMA de alto peso molecular y de bajo peso molecular, se usa preferentemente esta última por ser más sensible respecto a la de alto peso molecular.

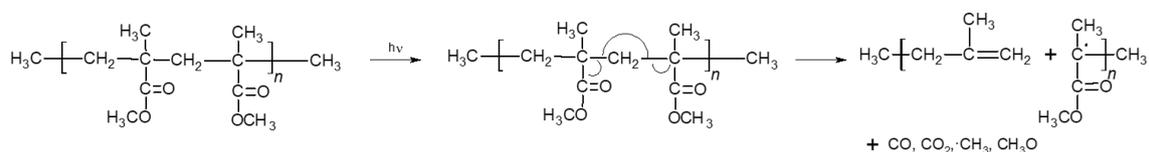


Figura 2.1. Mecanismo de reacción de la escisión de cadenas de PMMA inducido por radiación.

Otras resinas positivas importantes son las que incluyen polibuteno-1-sulfano (PBS) y EBR-9 (un copolímero de trifluoroetil α -cloroacrilato y tetrafluoropropil α -cloroacrilato), las cuales presentan altas sensibilidades². Sin embargo, las resinas que presentan buena sensibilidad suelen tener bajas resoluciones en comparación con la PMMA, por lo que es esta última la resina positiva utilizada en el desarrollo de esta tesis doctoral en los procesos litográficos mediante haz de electrones.

Resinas negativas

También hay distintas resinas negativas disponibles para procesos de litografía mediante haz de electrones. Estas resinas incluyen en sus cadenas poliméricas componentes responsables del entrecruzamiento de cadenas que se inicia con la exposición al haz de electrones. Las cadenas poliméricas más habituales en este tipo de resinas contienen clorometil estireno, grupos epoxi o grupos vinilos. Generalmente las resinas negativas suelen presentar mejores sensibilidades, pero también más tendencia a acumular impurezas o absorber disolvente durante el revelado².

Algunas resinas negativas se basan en copolímeros epoxi como (PGMA-EA) (copolímero de glicidil metacrilato y etilacrilato) o poliestirenos, como el CMS, un poliestireno parcialmente clorometilado. En el desarrollo de esta tesis doctoral se ha utilizado un polímero que contiene grupos vinil como resina negativa, polivinil alcohol (PVA). El PVA, además de ser apto como resina negativa para litografía, presenta buena estabilidad térmica, es soluble en agua y es biocompatible y biodegradable, tiene buena capacidad para formar capas finas y es transparente ópticamente. Cuando los electrones inciden sobre este tipo de material inducen el entrecruzamiento de las cadenas poliméricas produciéndose una disminución de la solubilidad en las zonas expuestas³, como se muestra en la figura 2.2.

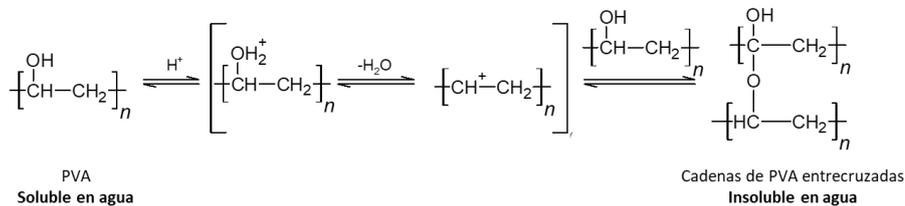


Figura 2.2. Entrecruzamiento de cadenas de PVA inducido por exposición al haz de electrones. La incidencia del haz de electrones desencadena una serie de reacciones en las que se generan H⁺, responsables del entrecruzamiento de cadenas, como se detalla en el capítulo 3.

Fotoresinas

Las resinas empleadas en procesos de litografía óptica se denominan fotoresinas, aunque pueden agruparse bajo el término genérico de resinas. Están compuestas por una base (polímero), un compuesto fotoactivo, disolvente y, en ocasiones, otros aditivos.

Los polímeros constituyen la estructura base e influyen en muchas propiedades físicas y funcionales de la resina, como viscosidad, peso molecular, adhesión al sustrato, características

ópticas y condiciones de revelado. Las cadenas poliméricas sufren una serie de cambios durante la exposición generando las diferencias de solubilidad que hacen posible la obtención de patrones. El compuesto fotoactivo es sensible a la luz utilizada y es el responsable de las reacciones químicas implicadas en los cambios de la fase polimérica durante la exposición. El disolvente y los posibles aditivos no están directamente implicados en la fotoactividad de la resina⁴⁻⁶.

Los cambios de solubilidad en la resina inducidos por la radiación tienen distinta naturaleza química, pueden ser debidos a entrecruzamiento de cadenas poliméricas (fotopolimerización), cambios de polaridad o ruptura de cadenas. Estas diferencias en la actividad fotoquímica dividen las fotoresinas en positivas y negativas.

Resinas positivas

En resinas positivas las reacciones fotoquímicas que tienen lugar durante la exposición producen cambios de polaridad o escisión de cadenas poliméricas, por tanto, estas resinas expuestas a luz UV se vuelven más solubles en las disoluciones empleadas en el proceso de revelado. Como consecuencia, las zonas no iluminadas son las que permanecen tras el revelado formándose un diseño idéntico al de la máscara. Las resinas positivas están compuestas generalmente por polímeros solubles en disolventes básicos acuosos. Las resinas basadas en Novolac son las más utilizadas en este tipo de sistemas. Ópticamente suelen ser especialmente sensibles a longitudes de onda en torno a 365 nm, correspondiente a la línea I en el espectro de mercurio⁵ (Figura 2.4).

Concretamente, la fotoresina positiva utilizada en esta tesis doctoral está disponible comercialmente (maP-1205) y está basada en Novolac y 2-diazo-1-naftoquinona (DNQ) como componente fotoactivo (Figura 2.3), que actúa como inhibidor de la solubilidad y se convierte en un potenciador de ésta tras la fotólisis. Generalmente esta fotoresina se prepara utilizando un copolímero Novolac, basado en *o*-cresol/*p*-cresol/*m*-cresol, y DNQ en proporción 5:1 en etil acetato de cellosolve o etil lactato como disolvente^{4,7}.

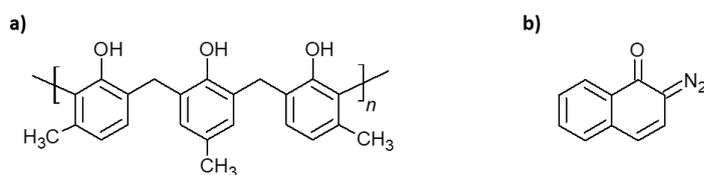


Figura 2.3. a) Cadena polimérica de Novolac. Es un derivado de mezcla de cresol, formaldehído y ácido oxálico. b) Componente fotoactivo de la resina Novolac: 2-diazo-1-naftoquinona (DNQ).

Una propiedad muy importante de esta resina es que no absorbe humedad, de lo contrario se hincharía durante el revelado en disolución acuosa disminuyendo la resolución⁴.

Resinas negativas

En fotoresinas negativas la iluminación UV induce una disminución de la solubilidad. Esta disminución de solubilidad puede ser debida a la polimerización de las principales cadenas poliméricas, y al consecuente aumento de peso molecular, o a una transformación fotoquímica en la resina para formar productos insolubles. Por tanto, las zonas que se iluminan son las que permanecen tras el revelado y se obtiene el negativo del diseño de la máscara, de ahí la denominación de resinas negativas. Las resinas negativas presentan una sensibilidad unas diez veces mayor que las resinas positivas, por lo que necesitan menores tiempos de exposición, y son más sensibles a radiación con longitud de onda en torno a 405 nm (línea H) (Figura 2.4). Generalmente las resinas negativas presentan buena adherencia al sustrato y alta resistencia a disolventes acuosos ácidos y básicos, así como a agentes oxidantes. Como consecuencia, para un grosor determinado, es más resistente químicamente una capa de resina negativa que una de resina positiva^{5,8}.

Las fotoresinas negativas de uso más extendido suelen basarse en un polímero y un agente iniciador de la fotopolimerización, además del disolvente y posibles aditivos. PVA, polivinilcinamato o poliisopreno son polímeros típicamente utilizados. Algunos ejemplos de fotoresinas negativas comerciales basadas en dos componentes, son las consistentes en polivinil alcohol y dicromato de amonio disueltos en agua, polivinilcinamato disuelto en acetato cellosolve y poliisopreno-bisazida disuelto en xileno. Otras resinas negativas disponibles comercialmente son las incluidas en la serie ma-N 1400, basadas en Novolac⁹. En todos los casos

el componente fotoactivo inicia el entrecruzamiento de las cadenas poliméricas durante la exposición a luz UV generando redes tridimensionales insolubles^{4,8}.

2.2.2. Spin coating

La preparación de capas delgadas supone una parte importante en el trabajo de investigación desarrollado en esta tesis doctoral, por lo que es imprescindible utilizar una técnica rápida y sencilla que permita controlar el grosor, determinante en las propiedades de las películas resultantes.

En las últimas décadas se han desarrollado y optimizado muchas técnicas de deposición de capas delgadas. Entre todas ellas, la técnica de recubrimiento por centrifugación, comúnmente denominada *spin-coating*, es uno de los métodos de deposición más utilizados, ya que permite fabricar capas delgadas uniformes a partir de disoluciones o geles de manera reproducible controlando el espesor final⁹. Esta técnica consiste en la aplicación de una pequeña cantidad de material en el centro de un sustrato plano situado sobre un soporte giratorio. Posteriormente, el sustrato se hace rotar a velocidad elevada de manera que el material se extiende, debido a la fuerza centrífuga, cubriendo toda la superficie del sustrato. La rotación se mantiene hasta que se obtiene una capa homogénea sobre el sustrato. Ya que el disolvente que se aplica usualmente es volátil, se produce la evaporación continuada del mismo durante la rotación. En los casos en los que esta evaporación no sea suficiente, es posible aplicar un tratamiento térmico posterior para eliminar los restos de disolvente de la capa.

El espesor final de la capa depende de la viscosidad del material, que puede modificarse variando la concentración de las disoluciones o geles utilizados, y de la velocidad de centrifugado que se aplica. Así, cuanto mayor es la velocidad de centrifugado del sistema, menor es el espesor de capa que se obtiene. Mantener la velocidad de giro constante durante la formación de la capa es esencial para conseguir reproducibilidad en la obtención de capas homogéneas.

Todas las capas estudiadas en esta tesis doctoral se han obtenido con esta técnica, utilizando un equipo modelo SMA-Spinner 6000 pro que permite programar los procesos de rotación modificando tiempos y velocidades.

2.2.3. Litografía por haz de electrones

La litografía por haz de electrones o, del inglés, *e-beam* es el proceso de transferencia de un patrón a una resina depositada sobre un sustrato mediante un preciso y controlado haz de electrones acelerados. Esta técnica permite obtener motivos de hasta unos pocos nanómetros. La elevada resolución se debe a que la longitud de onda del haz de electrones es menor que la longitud de onda de la radiación electromagnética empleada en otras técnicas litográficas (fotolitografía). Sin embargo, el proceso de escritura directa mediante haz de electrones es lento, lo que se traduce en un bajo rendimiento. Por tanto, este tipo de litografía se emplea para transferir patrones directamente a muestras de pequeño volumen, como la fabricación de máscaras para fotolitografía.

Esta técnica no requiere uso de máscaras, el haz de electrones se proyecta de forma directa sobre la superficie de la muestra, con la excepción de procesos de alta resolución en los que hay que tener en cuenta la difracción de los electrones. La dispersión de electrones al interactuar con la resina suele ser en la mayoría de casos el factor limitante de la resolución².

Procedimiento

- Deposición de la resina

El primer paso consiste en depositar la resina sobre el sustrato. La solución polimérica se deposita mediante *spin-coating* sobre sustratos de vidrio recubiertos por ITO (del inglés, *indium tin oxide*, óxido de indio y estaño) comerciales. Es posible realizar este tipo de litografía sobre sustratos de vidrio directamente, pero la acumulación de carga que se genera en ausencia de ITO altera la definición de los patrones obtenidos y disminuye la resolución³.

- Exposición

Las capas de resina depositadas se exponen al haz electrónico del equipo. El haz de electrones es programado para iluminar zonas de la muestra selectivamente generando el diseño. Las partes de la resina expuestas al haz sufren un cambio en su estructura, como consecuencia su solubilidad será mayor o menor, dependiendo del tipo de resina empleado.

- Revelado

Tras la exposición, la muestra se somete a un proceso de revelado en el que se eliminan de forma selectiva zonas de la resina. El revelado consiste en introducir la muestra en el disolvente

adecuado, el revelador, el tiempo necesario para que las zonas expuestas o no expuestas, dependiendo de la naturaleza de la resina, se eliminen por completo dando lugar al patrón diseñado.

Equipo

El sistema de litografía utilizado en esta tesis ha sido un *Raith 50* dotado de una columna Vegan de Tescan. El sistema, que permite obtener resoluciones espaciales del orden de 2 nm, se divide en varias partes:

- Cámara de vacío. La cámara de vacío incluye el portamuestras y la columna. La columna posee un cañón de electrones que en este caso se basa en un filamento de tungsteno incandescente. Una vez los electrones son eyectados, se aceleran por medio de un alto voltaje (entre 5 y 30 KV en el Raith50). Dicho haz es colimado y posteriormente focalizado utilizando lentes electromagnéticas, con las cuales se puede obtener un haz de 5 pA a 30 KV con un foco de unos 5 nm de diámetro.
- Generador de patrones: dirigido por el ordenador de control, el haz de electrones dibuja sobre la superficie los patrones a estampar. Esto se consigue controlando el haz por medio de dos elementos en el interior de la columna: deflectores, que desplazan el haz de posición, y un obturador, que desvía el haz para que los electrones no lleguen a la muestra.
- Portamuestras e interferómetro láser: el portamuestras se mueve por medio de motores piezo-eléctricos y desplaza la muestra con precisión nanométrica para cambiar la zona que queda bajo el flujo de electrones. El control de la posición se realiza por medio de un interferómetro láser capaz de medir distancias con un error de 2 nm.
- Nanoamperímetro: necesario para medir la corriente del haz y así poder ajustar la dosis que va a recibir la muestra.
- Ordenador de control.

2.2.4. Fotolitografía

La fotolitografía es una técnica que permite transferir el diseño de una máscara a la superficie de un material sólido. Esta técnica ha sido ampliamente empleada en la industria de semiconductores y circuitos integrados para generar patrones en la fabricación de circuitos integrados, microchips y sistemas microelectrónicos comerciales (MEMS)^{6,10}.

Máscaras

Las máscaras usadas en fotolitografía, también llamadas fotomáscaras, son el principal utensilio utilizado para transferir repetidamente patrones a sustratos. Básicamente actúan como plantillas durante el proceso de litografía. Las máscaras están constituidas por materiales planos transparentes con zonas opacas, por tanto, permiten el paso de luz hasta la capa de resina de forma selectiva.

En general las máscaras se fabrican en láminas de vidrio, transparente al UV cercano, o de cuarzo, transparente al UV profundo, dependiendo del rango de longitud de onda que se vaya a utilizar durante el proceso litográfico. Las zonas opacas se consiguen depositando sobre la lámina transparente de forma selectiva una gelatina específica o una fina capa de metal, generalmente cromo. El espesor de esta capa metálica oscila entre 800 y 2000 Å⁵.

Las máscaras se denominan de distinta forma en función de en qué tipo de fotolitografía se utilicen: máscaras de contacto, está en contacto directo con el sustrato durante en proceso, máscara de proximidad, se sitúan a unas decenas de micras por encima de la oblea, y máscara de proyección, se posicionan a mayor distancia del sustrato y su imagen se proyecta mediante un sistema de lentes. Especialmente en los casos de fotolitografía como los desarrollados en esta tesis doctoral, de contacto y proximidad, las características de la máscara son de vital importancia para lograr resultados con buena resolución. Para la fabricación de máscaras de alta calidad es habitual recurrir a litografía por haz de electrones, que permite obtener mayor resolución que otros tipos de litografía^{5,8}.

Procedimiento

- Deposición de resina

El primer paso del proceso litográfico consiste en depositar una capa de la fotoresina sobre la superficie de un sustrato. La deposición de la resina ha de cumplir tres condiciones básicamente. En primer lugar, el material polimérico ha de tener buena adherencia al sustrato; segundo, el grosor debe ser suficientemente uniforme en toda la capa depositada; y tercero, el grosor obtenido ha de ser reproducible.

La fotoresina puede ser depositada mediante distintos métodos, como, por ejemplo, recubrimiento por spray, pero la técnica más utilizada para conseguir una capa uniforme con un grosor predecible es *spin-coating*. La resina líquida se deposita en el centro del sustrato y

éste se hace girar. La velocidad angular suele estar comprendida entre 1500 y 8000 rpm durante un intervalo de tiempo que varía entre 10 y 60 segundos. A estas velocidades la fuerza centrífuga hace que el fluido se extienda hacia los bordes del sustrato. El grosor de la capa polimérica resultante es función de la velocidad de giro, la concentración de polímero en la resina y la viscosidad de ésta^{5,8}.

- **Pretratamiento térmico**

Tras la deposición, la resina todavía contiene un 15% de disolvente aproximadamente y, en muchos casos, estrés generado por la deposición mediante *spin-coating*. Para eliminar los restos de disolvente y el posible estrés acumulado la capa polimérica sintetizada se somete a un tratamiento térmico suave previo a la exposición, a una temperatura entre 75 y 100 °C, durante un intervalo de tiempo comprendido entre 1 y 20 minutos. Si el tratamiento se lleva a cabo en horno convencional se aplica una temperatura de entre 90-100 °C durante 20 minutos, si se emplea un plato caliente, la temperatura de calentamiento se reduce a 75-85 °C y el tiempo a 1-3 minutos. El grosor de la capa de resina, positiva o negativa, suele disminuir entre un 10-25% con este tratamiento térmico. Además de ser más rápido y más controlable, es recomendable realizar el tratamiento térmico en un plato caliente porque es más fiable que el horno para eliminar restos de disolvente⁸.

La correcta aplicación de este tratamiento es crítica, ya que restos de disolvente en la resina afectaría a la resolución final y un exceso de temperatura podría destruir el compuesto fotoactivo y disminuir la sensibilidad. Además, este paso puede mejorar la adhesión de la resina al sustrato. La optimización de este tratamiento térmico puede incrementar considerablemente la producción del proceso litográfico^{5,8}.

- **Exposición y transferencia de patrón**

El equipo cuenta con un sistema de alineación de vital importancia para transferir el diseño en la posición correcta. Para que la técnica litográfica sea válida, la técnica de alineación ha de ser capaz de superponer la máscara y el sustrato con una precisión del orden de una pequeña fracción del tamaño del menor de los motivos que se están transmitiendo. Tras una correcta alineación, la resina está lista para la exposición. En el caso más básico de litografía óptica, el sistema de exposición consiste en una lámpara UV que ilumina la resina depositada sobre el sustrato a través de una máscara. El proceso de iluminación hace incidir luz con la intensidad, la direccionalidad y las propiedades espectrales adecuadas de forma uniforme sobre superficie de la muestra, permitiendo la impresión o transferencia del diseño de la máscara a la resina.

Durante la exposición, la resina absorbe una parte de energía óptica suficiente para que el patrón de la máscara quede marcado en su superficie como imagen latente al cambiar las propiedades ópticas de los compuestos que absorben la luz. Sin embargo, este porcentaje de energía absorbido no suele superar el 40% para evitar la degradación de la resina. El objetivo es que la imagen latente generada en este paso sea lo más parecida posible al diseño de la máscara sin llegar a alterar las propiedades de la resina con la exposición⁵.

En fotolitografía las longitudes de onda utilizadas en la exposición de la resina depositada varían en un rango comprendido entre 10 y 450 nm. La luz UV se divide en cuatro regiones. En orden de longitud de onda decreciente, UV cercano (330-450 nm), UV (260-330 nm), UV profundo (200-260 nm) y UV extremo (10-14 nm). Los equipos de transferencia óptica actuales utilizan lámparas de gas de mercurio, Hg, o de Hg-Xe (xenón) a altas presiones. Estas lámparas presentan picos intensos de emisión a determinadas longitudes de onda y emiten muy poco en el resto de longitudes de onda. A estos picos se les denomina líneas espectrales, a algunos de ellos se les identifica con letras, incluyendo línea E (546 nm), línea G (436 nm), línea H (405 nm) y línea I (365 nm). En la figura 2.4, pueden observarse algunas de estas líneas asociadas a las lámparas de Hg.

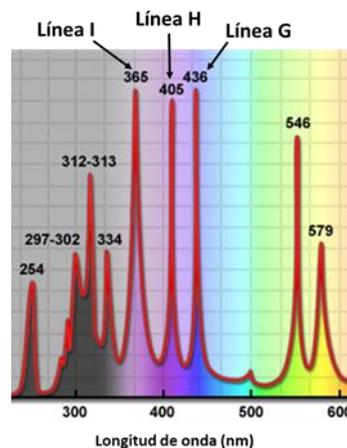


Figura 2.4. Espectro de una lámpara de Hg en el que se señalan algunas de las líneas espectrales más relevantes en fotolitografía.

En general se obtienen mayores resoluciones a menores longitudes de onda debido al límite óptico de difracción, lo que en este contexto se traduce en que a menores longitudes de onda es posible la impresión de diseños de menor tamaño. Sin embargo, hay que asegurar que la resina sea suficientemente sensible y buscar una fuente de luz capaz de suministrar la energía adecuada. Para conseguir un revelado completo es necesaria cierta dosis de energía óptica

durante la exposición de la resina, esta cantidad depende de la fotoresina. Esta información es suministrada por el fabricante.

- **Post-tratamiento térmico**

Un tratamiento térmico posterior a la exposición es recomendable para densificar la resina y reducir la degradación de las zonas insolubles que no se eliminan durante el revelado. Además, este tratamiento puede mejorar la adhesión al sustrato y reducir las posibles estrías provocadas por la exposición mediante redistribución del compuesto fotoactivo.

El post-tratamiento suele llevarse a cabo a temperaturas comprendidas entre 100-120 °C. Un control preciso en este proceso puede determinar los resultados del revelado⁴⁻⁶.

- **Revelado**

El revelado consiste en la disolución de determinadas zonas de la resina eliminándolas del sustrato. De este modo, la imagen latente creada durante la exposición se transforma en una imagen en relieve. Durante el revelado tiene lugar un proceso de disolución selectivo, las zonas disueltas dependerán del tipo de resina, como se ha indicado anteriormente.

El patrón puede obtenerse mediante un proceso húmedo o un proceso seco. El revelado húmedo consiste en utilizar un disolvente que es elegido en función del tipo de resina. Las resinas positivas se disuelven generalmente en disoluciones acuosas alcalinas, mientras que para las resinas negativas suelen emplearse reveladores basados en disoluciones orgánicas⁸. Aunque este tipo de revelado presenta el riesgo de absorción de disolvente por parte de las resinas negativas, prácticamente despreciable para las positivas, es el método más empleado. Consiste simplemente en introducir el sustrato en el revelador durante el intervalo de tiempo adecuado. En casos específicos, como obtención de motivos muy pequeños, puede utilizarse el revelado en seco, en el que se eliminan zonas de la resina de forma selectiva utilizando plasma.

Tras el revelado suele aplicarse un último tratamiento térmico a altas temperaturas, denominado curado, para aumentar la dureza de la resina una vez formado el patrón⁵.

Equipo

La alineadora utilizada en esta tesis doctoral fue una MJB4 de Süss Microtec. Es una alineadora de alta precisión, capaz de imprimir diseños de tamaños menores a una micra con una precisión de alineamiento de una micra o menos. Admite grosores combinados de máscara y sustrato de hasta 9mm y dispone de varios tipos de impresión, de contacto y manteniendo distancia entre

la máscara y el sustrato. La fuente de iluminación empleada es una lámpara de mercurio de 200 W, que produce varias líneas, siendo las dos principales: la línea I, que se sitúa a 365 nm (25.5 mW/cm²), y la línea H, situada en 405 nm (41mW/cm²). Debido a las longitudes de onda de trabajo, las resinas son sensibles a longitudes de onda comprendidas en el rango visible de la luz y por ello fue necesario trabajar en una sala con iluminación filtrada para eliminar el azul (iluminación amarilla).

Además del sistema óptico de iluminación, el equipo consta principalmente de un microscopio, una plataforma de alineamiento y un monitor de comandos. Es posible utilizar distintos tipos de adaptadores para cargar la máscara en el equipo dependiendo del tamaño de ésta. Una vez cargado el sustrato en la plataforma el equipo permite introducir los parámetros del proceso:

- Tipo de exposición. Con alineamiento previo o no, dependiendo de si se utiliza máscara.
- Modo de exposición. Modo de contacto o espaciado entre máscara y sustrato, dependiendo de la resolución que se quiera lograr o de la posibilidad de dañar el sustrato.
- Iluminación. Anterior (TSA, *Top Side Alignment*) o posterior (BSA, *Back Side Alignment*).
- Tiempo. Tiempo de exposición. Suele ser 5 segundos por defecto.

Tras configurar los parámetros deseados tiene lugar un pre alineamiento de la máscara y el sustrato. Posteriormente, el equipo comprueba que el alineamiento sea correcto y procede a la iluminación. Una vez finalizada la exposición, es posible retirar el sustrato y la máscara de la alineadora y continuar con el procesado de la muestra.

2.2.5. Micro-plotter

El micro-plotter de alta precisión es una técnica directa de impresión a partir de materiales en disolución. El equipo consiste en un dispensador que se ubica sobre la superficie mediante un sistema de posicionamiento de alta precisión. La posición del dispensador se controla desde un ordenador con un software adecuado. El proceso de deposición puede ser monitorizado a tiempo real a través de una cámara acoplada al equipo, cámara CCD (del inglés, *charge-coupled-device*). El dispensador contiene una micropipeta acoplada a una pieza de material piezoeléctrico, zirconatotitanato de plomo (PZT). Aplicando el voltaje adecuado, el piezoeléctrico provoca que la micropipeta vibre en el eje vertical, y un campo de ultrasonidos hace que la disolución fluya a través de la punta y se deposite, sin que haya contacto entre la micropipeta y la superficie. Cuanto menor sea la apertura de la micropipeta, menor será el

volumen de la gota depositada en el sustrato y menor el tamaño de las estructuras que pueden imprimirse. Para una micropipeta dada, las dimensiones de la estructura impresa por el sistema pueden ser controladas aumentando o disminuyendo la amplitud del voltaje aplicado y controlando parámetros como la viscosidad del fluido^{11,12}.

Los pasos básicos para obtener estructuras impresas con el micro-plotter son los siguientes: cargar el dispensador con el fluido, posicionar el dispensador con las coordenadas adecuadas sobre la superficie en la posición en la que va a depositarse el primer motivo, imprimir este primer diseño y repetir el proceso tantas veces como sea necesario o como permita la carga del dispensador. Una vez realizada la impresión, hay que descargar los posibles restos de fluido del dispensador y lavar la punta de éste. El equipo utilizado en este trabajo para obtener los patrones de NCs es un SonoPlot GIX Microplotter II (Figura 2.5).



Figura 2.5. Equipo GIX Microplotter II.

2.3. Técnicas de caracterización

2.3.1. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

Como otras técnicas de microscopía electrónica, el microscopio electrónico de barrido SEM, del inglés *Scanning Electron Microscope*, se basa en la obtención de información estructural a partir de la interacción de electrones con la materia. Para ello se realiza un barrido sobre la muestra con un haz focalizado de electrones, generados por distintos tipos de fuentes de electrones por efecto termoiónico, y se forma una imagen en función de las intensidades de los electrones retrodispersados y/o secundarios de baja energía (<50 eV) emitidos por las distintas partes de la muestra sobre las que incide el haz. Estos electrones generados son atraídos hacia un cristal

centellador, donde producen radiación ultravioleta. La radiación es convertida en señal eléctrica por un fotomultiplicador, obteniéndose como resultado un mapa de intensidades.

Este tipo de microscopía electrónica permite la observación directa de todo tipo de superficies con resolución nanométrica. Observaciones en el microscopio electrónico de barrido proporcionan información sobre la topografía y la estructura cristalográfica de todo tipo de materiales, por lo que en la última década se ha convertido en una técnica imprescindible para la caracterización de NPs y materiales nanoestructurados.

La preparación de la muestra incluye un proceso de metalizado, mediante el cual se deposita una fina capa de Au y Pt sobre la superficie de la muestra para facilitar la emisión de los electrones secundarios y evitar que la muestra quede cargada, dado que las resinas empleadas no suelen ser conductoras, lo que reduciría la resolución. Una vez metalizada la muestra, que podrá ser recuperada al tratarse de un método no destructivo, se introduce en el equipo.

El equipo de microscopía electrónica de barrido que se empleó en los análisis llevados a cabo para la elaboración de esta tesis doctoral, ha sido un S-4800 (HITACHI) con cañón de emisión de campo (FEG, del inglés *Field Emission Gun*) como fuente de electrones con una resolución de 1.4 nm a 1kV. Este equipo se encuentra en el Servicio Central de Soporte a la Investigación Experimental (SCSIE) de la Universidad de Valencia.

2.3.2. Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)

El uso de esta técnica es fundamental para la caracterización de partículas de tamaño nanométrico. El funcionamiento de este tipo de microscopio, TEM, del inglés *Transmission Electron Microscope*, se basa en la emisión de un haz de electrones generado por el calentamiento de una punta metálica. Una vez generada la corriente de electrones, atraviesa campos magnéticos y electromagnéticos que ejercen un alto control del haz electrónico hasta que incide sobre la muestra. Los electrones atraviesan el material a analizar, siendo difundidos o difractados, dependiendo de las características del material, por los átomos que componen la muestra. La imagen obtenida por contraste electrónico corresponde al registro de las intensidades (cantidad de electrones) transmitidos a través de la muestra, interceptados por el sistema de detección y amplificación del equipo.

Para el análisis de materiales sólidos como los obtenidos en este trabajo de investigación, las muestras para el TEM se preparan introduciendo en un baño con ultrasonidos un vial que

contiene pequeños fragmentos de sustrato, con el correspondiente compuesto sintetizado en su superficie, en agua o acetona. Se deposita una gota de la suspensión resultante sobre un portamuestras para microscopía de transmisión (rejilla de cobre recubierta con una película de carbono) y se deja evaporar el disolvente.

Los análisis para esta tesis doctoral fueron llevados a cabo en el microscopio electrónico de transmisión JEM-1010 (JEOL) a 100kV con cámara digital AMT RX80 (8Mpx) perteneciente al Servicio Central de Soporte a la Investigación Experimental (SCSIE) de la Universidad de Valencia.

2.3.3. Perfilometría

Las medidas del grosor de las capas obtenidas se llevaron a cabo con un perfilómetro mecánico Dektak 150 de Veeco. La perfilometría mecánica, también llamada perfilometría de contacto, es una técnica de análisis superficial 2D basada en el desplazamiento vertical que se produce en el estilite del equipo mientras se realiza un barrido lineal manteniendo constante la fuerza que éste realiza sobre la superficie de la muestra. La realización de barridos sucesivos y paralelos permite componer los resultados para obtener un mapa tridimensional con resolución nanométrica en el eje vertical. El Dektak 150 utiliza una tecnología aceptada como estándar para medidas de topografía, rugosidad y profundidad de zanjas presentes en la superficie de la muestra.

Es un método exacto, fiable y de bajo coste, además las medidas realizadas son reproducibles. Los datos obtenidos en este trabajo de investigación son el resultado de la media de, como mínimo, tres medidas sucesivas.

2.3.4. Espectrofotometría UV-Visible

La absorbancia óptica se mide con un espectrofotómetro de rango ultravioleta y visible (UV-Vis) modelo Lambda 20 de Perkin-Elmer. El espectrofotómetro usa dos lámparas: una de deuterio (D2) para la producción de luz UV y otra de tungsteno (W) para la luz visible. La luz procedente de las lámparas se refleja en un espejo y, tras pasar por un diafragma, incide sobre una red de difracción. Dicha red se encarga de la descomposición del haz incidente en sus longitudes de onda. Por medio de la rotación de la red se dirige la longitud de onda deseada hacia otro diafragma que sirve de filtro de frecuencia. Seguidamente, el haz monocromático se

descompone en dos por medio de un sistema de espejos. Uno de los haces incide sobre la muestra mientras que el otro incide sobre una referencia. Midiendo las intensidades del haz que atraviesa la muestra (I) y el que atraviesa el sustrato de referencia (I_0), se calcula la transmitancia (T) y la absorbancia (A) de la muestra, que se definen a partir de la Ley de Lambert-Beer como:

$$T = \frac{I}{I_0} ; I = I_0 \exp(-\alpha x) \quad , \quad \alpha \text{ coeficiente de absorción} \quad \text{Ec. 2.2}$$

$$A = -\log \frac{I}{I_0} \quad \text{Ec. 2.3}$$

En esta tesis doctoral el espectrofotómetro se ha utilizado para medir las propiedades ópticas de disoluciones y de capas finas depositadas sobre sustratos BK7.

2.3.5. Microscopía óptica

La microscopía óptica se basa en la ampliación del tamaño de la imagen de la muestra mediante el uso de lentes convergentes. La muestra a estudiar se ilumina con luz visible. Los microscopios ópticos poseen una óptica doble (objetivo y ocular), a diferencia de las lupas que solo poseen una lente. Estas técnicas permiten obtener imágenes de la superficie de cualquier tipo de material de forma rápida y sencilla¹³. Las imágenes de las estructuras obtenidas en el desarrollo de esta tesis doctoral se obtuvieron con lupas SMZ (NIKON) y SZH (OLYMPUS).

2.3.6. Análisis termogravimétrico (TGA)

La termogravimetría es una técnica de análisis térmico basada en la medición de variaciones del peso de la muestra en función de la temperatura y/o el tiempo. Los resultados del análisis se obtienen en forma de termogramas o curvas termogravimétricas y se emplean normalmente para determinar la temperatura de degradación de polímeros, contenido de humedad absorbida por la muestra, niveles de residuos de disolvente o cantidad de materia no combustible, materia inorgánica, contenida en la muestra orgánica. En el caso de los NCs sintetizados en este trabajo de investigación, este análisis resulta especialmente útil para determinar la cantidad de NPs metálicas contenidas en las capas poliméricas, así como la influencia de éstas en el proceso de degradación térmica del polímero.

Los equipos empleados para realizar estos análisis, denominados termobalanzas, registran el peso inicial de la muestra a temperatura ambiente y monitorizan las variaciones de peso al ir aumentando la temperatura de forma gradual, según la rampa de temperaturas en función del tiempo previamente fijada en el equipo. Para ello, la muestra se deposita en un microcrisol tarado de material refractario que está conectado a una microbalanza ultrasensible. El microcrisol se introduce en un horno a altas temperaturas donde tendrá lugar la degradación de la muestra. Durante el análisis, el equipo proporciona un flujo continuo de nitrógeno o argón con el fin de proporcionar una atmósfera inerte y eliminar posibles productos gaseosos de la descomposición.

2.3.7. Microscopía de Fuerza Atómica (AFM)

La microscopía de fuerza atómica, AFM (del inglés, *Atomic Force Microscopy*), es una técnica ampliamente utilizada en la caracterización de materia a micro y nanoescala. El principio de funcionamiento es relativamente sencillo. Se basa en la deflexión de una sonda constituida por una punta muy fina unida a una micropalanca (*cantilever*), mientras ésta interactúa con la superficie de la muestra. Mediante un haz láser incidente sobre la micropalanca se cuantifica la deflexión de la sonda, que es debida a las fuerzas de interacción (de tipo electrostático, principalmente) entre la punta y la superficie del material a estudiar. El barrido que se realiza sobre la muestra permite obtener información sobre la topografía tridimensional de la muestra¹⁴.

Existen dos modos básicos de operación de AFM: modo estático y modo dinámico. En el modo estático, también conocido como modo contacto, se registra la deflexión de la sonda mientras la punta está en contacto con la superficie, manteniendo constante la fuerza entre la punta y la muestra mediante un circuito retroalimentado. En el modo dinámico, o modo repiqueteo, se hace vibrar la punta con una frecuencia de resonancia determinada antes de interactuar con la muestra, midiendo a continuación los cambios que la interacción punta-superficie provoca en dicha resonancia. La punta no está en contacto con la superficie, por lo que son las fuerzas intermoleculares, como las fuerzas de Van der Waals o interacciones dipolo-dipolo, las que modifican la resonancia de la punta. El análisis morfológico de las muestras estudiadas en el desarrollo de esta tesis doctoral se llevó a cabo en modo dinámico con un instrumento digital de microscopía de fuerza atómica Veeco Nanoscope IVa.

2.3.8. Espectrometría infrarroja por Transformadas de Fourier (FTIR)

El principio de funcionamiento de esta técnica se basa en la excitación de los modos de vibración y rotación de los enlaces entre átomos al iluminar la muestra con luz infrarroja (IR). En concreto la radiación corresponde a la región del infrarrojo medio ($3500-300\text{ cm}^{-1}$).

Cada molécula presenta un espectro infrarrojo característico dependiendo de las características de sus enlaces. El espectro de una molécula poliatómica es demasiado complejo para ser analizado con detalle, pero resulta muy útil para reconocer los grupos funcionales presentes en la molécula a partir de las bandas de tensión y flexión características de los enlaces de cada grupo funcional. Por tanto, es posible utilizar espectrometría FTIR para caracterizar diferentes materiales y seguir reacciones de descomposición o polimerización mediante confirmación de la presencia los grupos funcionales correspondientes¹⁵.

El equipo utilizado para obtener espectros en el infrarrojo durante el desarrollo de este trabajo de investigación es un espectrómetro Bruker Tensor en modo transmisión.

2.3.9. Difracción de Rayos X (DRX)

Esta técnica se basa en el fenómeno físico de difracción que tiene lugar cuando un haz de rayos X interacciona con materia cristalina. Los rayos X son radiaciones con longitudes de onda comprendidas entre 10 y 10^{-6} nm, sin embargo, la mayoría de los equipos se limitan a la región de, aproximadamente, 0.01 y 2.5 nm. Interacciones de distinta naturaleza, tanto constructivas como destructivas, tienen lugar entre el vector eléctrico de la radiación y los electrones de la materia. El resultado es la difracción, que genera un patrón de intensidades características que permite identificar la sustancia y que puede interpretarse mediante la ubicación de los átomos en el cristal utilizando la Ley de Bragg¹⁵.

Generalmente, las muestras se preparan como polvo fino y homogéneo. El diagrama de difracción en polvo cristalino obtenido, en base a la posición de las líneas y sus intensidades relativas, permite la identificación de las especies presentes en la muestra, así como el análisis cuantitativo, dado que las intensidades de las líneas dependen tanto del tipo y número de centros atómicos como de concentraciones relativas¹⁵.

2.3.10. Caracterización eléctrica

Las propiedades eléctricas se determinaron acorde al ASTM D257 (del inglés, *American Standard Test Method*) para medidas de resistencia de materiales aislantes. El ASTM D257 hace referencia a procedimientos en los que se aplica directamente una corriente a una muestra para la medida de su resistencia. Con estas medidas y las dimensiones geométricas de la muestra y los electrodos, es posible calcular las resistencias de superficie y volumétrica de materiales no conductores, así como las correspondientes conductividades y conductancias¹⁶.

Para las medidas de conductividad de las capas de compuestos metalizados se emplearon dos métodos, de dos y cuatro puntas. Estos métodos consisten en administrar un voltaje a la muestra y medir la intensidad resultante entre electrodos en contacto con la superficie de la muestra. La resistencia medida dependerá de la resistividad del material, la geometría de la muestra y la configuración del equipo. Dado que constan de un número de electrodos diferentes, la configuración del equipo para el método de dos puntas será distinta de la del método de cuatro puntas, por tanto, también las formas de calcular la resistencia son diferentes. En el método de dos puntas la resistencia media puede considerarse como $R=I/V$, mientras que para el de cuatro puntas habría que introducir un factor considerando la distancia entre los dos pares de electrodos empleados. La ventaja de este último método es que elimina la influencia de los contactos en la medida de resistencia, por lo que se trata de una medida más exacta. Sin embargo, cuando se trata de resistencias elevadas, valores superiores a 100Ω , la resistencia de los contactos que se usan para la medida puede ser despreciada. Además, el método de dos puntas es más rápido y simple que el de cuatro.

La menor resistencia que puede medirse con el método de cuatro puntas es aproximadamente $10^{-12} \Omega$ mientras que el de dos puntas está limitado a medidas del orden de unos $10^{-10} \Omega$. Las medidas realizadas en el desarrollo de esta tesis doctoral se llevaron a cabo con el método de dos puntas a temperatura ambiente, ya que se observó que para las muestras medidas las diferencias obtenidas en los resultados con dos y cuatro puntas no eran significativas. El equipo utilizado es un source-meter (fuente - medida) Keithley 2400 y usando LabView como software.

2.4. Referencias

- (1) Chen, J.-K.; Ko, F.-H.; Chang, F.-C. Structural Transformation of Acrylic Resin upon Controlled Electron-Beam Exposure Yields Positive and Negative Resists. *Adv. Funct. Mater.* **2005**, *15* (7), 1147–1154.
- (2) Nezhil Pala, M. K. Electron Beam Lithography (EBL). *Encycl. Nanotechnol.* **2010**, *044501* (2007), 718–740.
- (3) Marqués-Hueso, J.; Abargues, R.; Canet-Ferrer, J.; AgouraM, S.; Valdés, J. L.; Martínez-Pastor, J. P. Au-PVA Nanocomposite Negative Resist for One-Step Three-Dimensional e-Beam Lithography. *Langmuir* **2010**, *26* (4), 2825–2830.
- (4) Frans A. Vollenbroek, E. J. S. Photoresist Systems for Microlithography. In *Electronic applications. Advanced in polymer science. Volume 84*; **1988**, 85–111.
- (5) Adams, T. M.; Layton, R. A. *Introductory MEMS: Fabrication and Applications (Google EBook)*; Springer, 2009.
- (6) Leuschner, R.; Pawlowski, G. *Handbook of Semiconductor Technology: Processing of Semiconductors*; Prof. Kenneth A. Jackson, Schröter, P. D. W., Eds.; WILEY-VCH Verlag GmbH: Erlangen, Germany, 1998; Vol. 16.
- (7) Roy, D.; Basu, P. K.; Raghunathan, P.; Eswaran, S. V. DNQ – Novolac Photoresists Revisited : 1 H and 13 C NMR Evidence for a Novel Photoreaction Mechanism. **2003**, 84–90.
- (8) Marc Madou, C. W. Encyclopedia of Nanotechnology (Photolithography). *Encyclopedia of Nanotechnology*; Springer, Dordrecht, **2012**, 2051–2058.
- (9) Tanabe, M.; Yagawa, K.; Motokawa, T.; Hagihara, K.; Suenaga, M.; Saito, M.; Kanamitsu, S.; Itoh, M. High Resolution Hole Patterning with EB Lithography for NIL Template Production. **2016**, *9984*, 99840T.
- (10) Pimpin, A.; Srituravanich, W. Review on Micro- and Nanolithography Techniques and Their Applications. *Eng. J.* **2012**, *16* (1), 37–56.
- (11) Abargues, R.; Rodriguez-Canto, P. J.; Albert, S.; Suarez, I.; Martínez-Pastor, J. P. Plasmonic Optical Sensors Printed from Ag–PVA Nanoinks. *J. Mater. Chem. C* **2014**, *2* (5), 908.
- (12) Larson, B. J.; Gillmor, S. D.; Lagally, M. G. Controlled Deposition of Picoliter Amounts of Fluid Using an Ultrasonically Driven Micropipette. *Rev. Sci. Instrum.* **2004**, *75* (4), 832–836.
- (13) Gago, J. A. M. La Microscopia Para El Estudio de Materiales y Láminas Delgadas. In *Láminas delgadas y recubrimientos: preparación, propiedades y aplicaciones.*; José M. Albella, Ed.; CSIC: Madrid, **2003**, 519–540.
- (14) López, E. A.; Solares, S. D. El Microscopio de Fuerza Atómica: Métodos y Aplicaciones. *Rev. la Univ. del Val. Guatemala* **2014**, 14–28.
- (15) Curia, M. V. Estudio Físicoquímico y Catalítico Del Sistema Mn-O-V, Universidad de la Plata, 2012.

- (16) Almuhammed, S.; Khenoussi, N.; Schacher, L.; Adolphe, D.; Balard, H. Measuring of Electrical Properties of MWNT-Reinforced PAN Nanocomposites. *J. Nanomater.* **2012**, *2012*, 1–7.

Capítulo 3: Nanocomposites metal-polímero: Síntesis y obtención de micro y nanoestructuras metálicas

3.1. Introducción

En este capítulo se explica la síntesis *in-situ* de NPs metálicas en el seno de matrices poliméricas con el objetivo de desarrollar nuevos materiales multifuncionales con interesantes propiedades ópticas. Las matrices poliméricas elegidas para desarrollar estos materiales poseen propiedades litográficas, lo que hace posible obtener patrones de tamaños micro y nanométricos mediante técnicas de litografía convencionales, como fotolitografía o litografía de haz de electrones. Además de por sus propiedades litográficas, las matrices poliméricas utilizadas para sintetizar estos NCs, PVA y Novolac, fueron seleccionadas por su buena solubilidad en diversos disolventes de interés, buena estabilidad térmica y buenas propiedades para formar capas¹.

En este trabajo también se ha desarrollado un novedoso proceso de metalización no electroquímico basado en la reacción química entre una sal metálica y un agente reductor para obtener estructuras metálicas mediante litografía convencional. Así, mediante este método se han obtenido estructuras metálicas micro y nanométricas a partir de NCs micro y nanoestructurados .

Estos materiales constituyen una nueva base para el desarrollo de dispositivos micro y nanométricos. Además, las propiedades ópticas de estos NCs los convierten en materiales de elevado interés en áreas que actualmente presentan intensa actividad científica y tecnológica, como energía, catálisis, sensores y biomedicina.

3.2. Estado del arte

Las NPs metálicas son especialmente interesantes para un amplio rango de aplicaciones como obtención de sensores², catalizadores³ o dispositivos biomédicos⁴, entre otras. Para muchas de estas aplicaciones se requiere que las NPs estén en un soporte sólido que permita su manejo y manipulación de forma segura y sencilla. Así, desarrollar procedimientos mediante los cuales se obtengan NPs contenidas en el interior de otros materiales que posibiliten su manipulación y eviten su agregación es una interesante opción. Como se comentó en el capítulo 1, la síntesis de NPs metálicas en el interior de matrices poliméricas es una técnica simple y efectiva. Además,

como también se describió en la introducción, este tipo de NCs metálicos cuenta con un elevado número de aplicaciones en la actualidad como la obtención de catalizadores³, sensores⁵ o materiales para microelectrónica⁶, entre otras.

Algunas de estas aplicaciones requieren además que las NPs se encuentren de forma completamente localizada sobre el sustrato, lo que supone un importante desafío tecnológico. Existen numerosas publicaciones científicas sobre distintos métodos para conseguir patrones formados exclusivamente por NPs, como la litografía basada en nanoesferas (*Nanosphere Lithography, NSL*)⁷, descrita brevemente en el apartado 1.4.1., o la obtención de estructuras de NPs de Ag o Au sobre superficies mediante reducción de iones contenidos en un molde formado por polímeros (conocidos como *block-copolymers*)⁸.

Estos métodos resultan útiles para obtener estructuras de tamaños grandes, pero presentan limitaciones cuando se trata de obtener estructuras micro o nanométricas. Con el objetivo de lograr patrones de NPs de menores tamaños con mayor precisión se ha recurrido a diversas técnicas de impresión. Por ejemplo, la impresión por chorro de tinta, en la que se logra el posicionamiento de NPs en un sustrato mediante deposición de nanotintas formada por disoluciones coloidales de NPs⁹. También se puede citar la nanoimpresión, en la que se utiliza un sello para estampar el material fluido y lograr el posicionamiento deseado de las NPs sobre el sustrato¹⁰. Otras técnicas de deposición empleadas para el posicionamiento de NPs sobre sustratos con elevada precisión, son la llamada litografía *dip-pen*, técnica que utiliza una sonda de microscopía AFM para depositar la tinta de NPs sobre el sustrato¹¹ y *nanoskiving*, que consiste en grabar el patrón con un microtomo¹². A pesar de que todas estas técnicas presentan ventajas para obtener diseños nanométricos, todas ellas están limitadas cuando se trata de obtener nanoestructuras metálicas en grandes superficies u obtener procesos escalables industrialmente¹⁰⁻¹². El método de obtención de micro y nanoestructuras metálicas que se desarrolló durante este trabajo de investigación, presenta una interesante alternativa de fabricación para superar estas limitaciones.

3.3. Experimental

3.3.1. Materiales

El PVA, con un peso molecular de 130000 e hidrolizado al 85%, así como las sales metálicas utilizadas, AgNO₃, HAuCl₄·6H₂O, Na₂PdCl₄, RuCl₃·H₂O y H₂IrCl₆·H₂O, fueron adquiridas en Sigma-

Aldrich. El $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ se obtuvo de Alfa Aesar. La resina comercial basada en Novolac (ma-P 1205) proviene de Micro Resist Technology. Los reductores débiles empleados en el proceso de metalización ($(\text{NH}_2\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ y $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$), también fueron adquiridos en Sigma-Aldrich. Agua, etanol (99.9%, Scharlab Chemie), isopropanol (IPA, Sigma-Aldrich) y 1-metoxi-2-propilacetato (MPA, Sigma-Aldrich) se utilizaron como disolventes.

3.3.2. Nanocomposites basados en PVA

Para la preparación de NC metálicos con PVA, se mezclaron una disolución acuosa de sal metálica (AgNO_3 , $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Na_2PdCl_4 , $\text{RuCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ o H_2IrCl_6), por lo general 0.1M, y una disolución de PVA al 4% en peso disuelto en mezcla 1:4 de etanol y agua. La solución resultante se deposita mediante *spin-coating* a una velocidad comprendida entre 1000 y 2000 rpm sobre sustratos de vidrio. El grosor típico de la capa obtenida es de aproximadamente 120-180nm, como se comprobó con perfilometría. Los vidrios utilizados se sometieron a un protocolo de limpieza previo consistente en introducirlos en un baño de ultrasonidos sumergidos en una disolución Triton X-100 durante 30 minutos. Posteriormente se sumergen otros 30 minutos en IPA, se lavan con agua desionizada y se secan con aire a presión antes de utilizarlos. En el caso de que la muestra no vaya a ser utilizada para litografía, se somete a un proceso de calentamiento en una placa caliente a una temperatura de 140°C para generar NPs metálicas y obtener así la capa de NC correspondiente.

En el caso de capas para litografía por haz de electrones, se utilizan sustratos comerciales de vidrio recubiertos por ITO (*Indium Tin Oxide*, óxido de indio y estaño). Las muestras se exponen a un haz de electrones focalizados con el equipo descrito en el capítulo 2 a 30 KV a diferentes dosis, y el revelado se hace en agua destilada durante 30 segundos. La litografía también es posible sobre vidrio solo, pero dado que la dosis usada es considerable, la acumulación de carga sobre la superficie dieléctrica altera la definición de los patrones al desviar el haz de electrones incidente, como se comentó en la descripción de la técnica en el apartado 2.2.3.

Los NCs depositados por técnicas de impresión directa presentan un gran potencial para la fabricación de dispositivos de bajo coste para diferentes tipos de aplicaciones. Con el objetivo de obtener microestructuras poliméricas con NPs metálicas embebidas, se utilizó un micro-plotter de alta precisión (SonoPlot® Microplotter II). Esta técnica de impresión está determinada por diversos factores. El tamaño de la apertura de la punta del dispensador, la viscosidad del fluido, su interacción con la superficie del sustrato y la velocidad de evaporación del disolvente son los principales parámetros. Optimizando estos factores es posible imprimir estructuras

homogéneas con buena resolución. Para la obtención de microestructuras de PVA con el micro-plotter, se disolvieron sal metálica y PVA en una mezcla de etanol y agua con las concentraciones necesarias para que las propiedades reológicas (viscosidad y tensión superficial) sean las adecuadas. El fluido precursor para imprimir la estructura debe estar formulado de forma que fluya fácilmente a través de la punta del equipo y tenga la viscosidad adecuada para retener la forma tras el proceso de impresión^{13,14}.

Posteriormente, las muestras se sometieron a un proceso de calentamiento a 140 °C en una placa caliente para generar NPs metálicas en el interior de la estructura. El hecho de que las NPs se formen una vez depositada la tinta sobre el sustrato ayuda a simplificar la formulación de la tinta, ya que, si la tinta contiene partículas sólidas, su tamaño ha de ser exhaustivamente controlado en relación al diámetro del orificio de salida para que no cause inestabilidad en la formación de gotas⁹.

3.3.3. Nanocomposites basados en Novolac

La solución resultante de mezclar una disolución 0.1 M de HAuCl_4 en MPA y Novolac disuelta en el mismo disolvente se depositó mediante *spin coating* a 1000-2000 rpm obteniendo capas con un grosor aproximado de 150 nm. Para depositar las capas de Novolac se utilizaron como sustratos vidrios BK7 sometidos al protocolo de limpieza explicado en el apartado anterior. En el caso las muestras no fotolitografiadas, se calentaron en la placa a 160 °C con el fin de sintetizar NPs de Au en el interior de la capa.

Para la obtención de estructuras mediante fotolitografía las capas se sometieron a un proceso de calentamiento suave, 45 °C aproximadamente, utilizando una placa caliente para eliminar posibles restos de disolvente. Posteriormente, se expusieron durante 5 segundos en la iluminadora a luz ultravioleta con una potencia de 200 W y se revelaron introduciendo las muestras en un baño de revelador comercial, ma-D533-S, durante 15 segundos. El revelador ma-D533-S es una disolución acuosa de carácter básico con 2.38% de hidróxido de tetrametil amonio (TMAH). Además de TMAH, la solución que compone el revelador contiene surfactantes que mejoran la uniformidad del revelado, disminuyendo el tiempo de revelado y los residuos en la superficie de la muestra. Tras el revelado, calentando la muestra obtenida a una temperatura comprendida entre 160-240 °C, se generaron NPs de Au en el interior de la matriz.

3.3.4. Proceso de crecimiento de las NPs y metalización

Para obtener micro y nanoestructuras metálicas a partir de patrones de NCs se desarrolló un método no electroquímico basado en el crecimiento de NPs metálicas mediante una disolución que contiene la sal del metal correspondiente (Ag (I), Au (III)) y un reductor débil (hidroxilamina). Esta disolución se ha denominado “disolución de crecimiento”. Posteriormente, para lograr superficies metálicas más homogéneas, se recurrió a un proceso de sinterizado, consistente en someter la muestra a calentamiento en un plato caliente.

Nanocomposites basados en PVA y Ag

La disolución de crecimiento para muestras de PVA y Ag se obtiene disolviendo AgNO_3 y $(\text{NH}_2\text{OH})_2\cdot\text{H}_2\text{SO}_4$, en un rango de distintas concentraciones comprendidas entre 10^{-4} y 10^{-2} M, utilizando agua destilada como disolvente. El proceso de crecimiento metálico tiene lugar en el interior de un baño con termostato a temperaturas y tiempos variables.

Nanocomposites basados en Novolac y Au

En el caso de NCs de Novolac y Au la disolución de crecimiento contiene HAuCl_4 y $2\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ disueltos en etanol en concentraciones variables entre 10^{-4} y 10^{-2} M. Como en el apartado anterior, el crecimiento metálico tiene lugar en un baño con termostato que permite regular la temperatura del proceso.

3.4. Resultados y discusión

3.4.1. Nanocomposites de PVA

3.4.1.1. Nanocomposites de PVA y Ag

Fabricación de capas delgadas y síntesis in-situ de las NPs.

Para el estudio y optimización del crecimiento de NPs y metalización de estructuras se trabajó en una primera instancia con capas delgadas de NPs de Ag embebidas en PVA. La elección de PVA como matriz polimérica se debe principalmente a que el PVA es soluble en agua, al igual que las sales de Ag (I), y que posee excelentes propiedades para formar capas. Además, los NCs de Ag-PVA presenta excelentes propiedades litográficas por haz de electrones. Para obtener estas películas la disolución formulada con el polímero y la sal de Ag (I) se depositó mediante *spin-coating* sobre un sustrato de vidrio. Posteriormente, la reducción de Ag(I) a Ag(0) tiene lugar en el seno del PVA durante un proceso de calentamiento a una temperatura de 100-210 °C,

obteniéndose una capa transparente de color amarillo debido a la presencia de NPs de Ag que absorben fuertemente la luz en torno a 420 nm. A continuación, se muestra un esquema del proceso de fabricación (Fig. 3.1.a) y una imagen de films NC de Ag-PVA (Fig. 3.1.b).

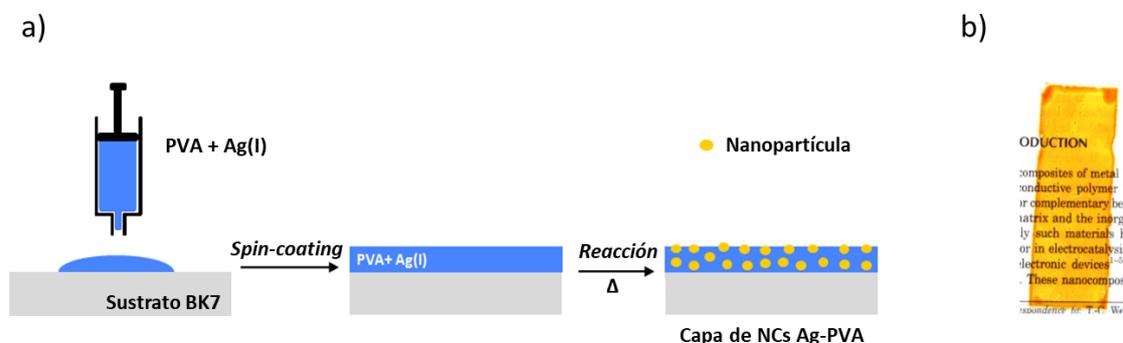


Figura 3.1. a) Esquema del proceso de síntesis *in-situ* de capas finas de NC. b) Capa de NC de Ag-PVA.

La presencia de NPs de Ag en el interior del PVA se confirma mediante espectroscopía UV-Vis y TEM. En la figura 3.2.a se observa la LSPR de las NPs de Ag en una capa preparada a partir de una disolución 0.025 M del precursor metálico y calentado a 180 °C durante 10 minutos. Esta banda está localizada en torno a 420 nm con una anchura de pico a media altura de 80 nm. En la figura 3.2.b se puede observar una imagen TEM de una de estas películas de Ag-PVA, en la que se observan NPs de Ag de 9 ± 1.23 nm de diámetro medio.

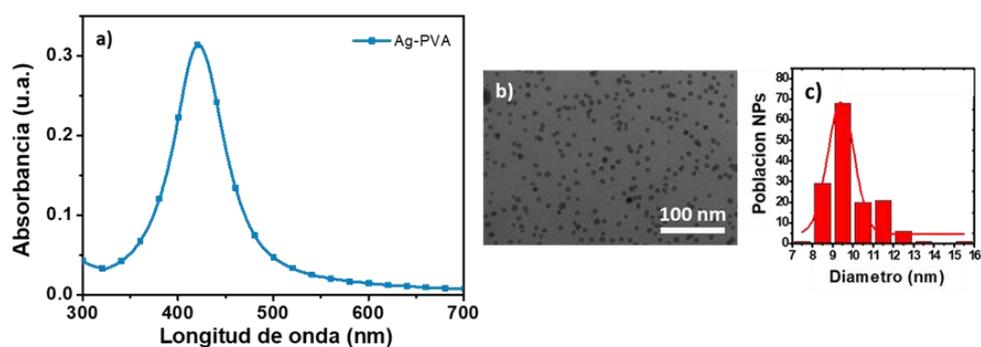


Figura 3.2. a) Espectro de absorción UV-Vis de una capa de Ag-PVA obtenida a partir de una concentración de precursor de 0.025 M donde se observa la banda LSPR de las NPs de Ag. b) Imagen TEM de una película típica de Ag-PVA sintetizada a 180 °C. c) Distribución de tamaños de las NPs contenidas en la capa, en la que se observa que el tamaño medio de las NPs obtenidas es 9 ± 1.2 nm.

Durante el calentamiento de la capa tienen lugar varias reacciones en el interior de la capa polimérica (Fig.3.3). Por un lado, algunos de los grupos alcoholes presentes en el PVA son oxidados a cetonas. Por otro lado, la Ag (I) es reducida a Ag (0). Es importante resaltar que la temperatura de calentamiento de la capa debe ser mayor que la temperatura de transición vítrea del PVA (85 °C aproximadamente, dependiendo del grado de hidrólisis y de la longitud de la cadena). Esto debe ser así ya que el polímero debe encontrarse en estado vítreo para permitir la movilidad de los iones de Ag (I) y facilitar la nucleación y crecimiento de las NPs. En general, cuanto más elevada es esta temperatura, más favorecida está la reacción de reducción de los iones metálicos¹⁵. Consecuentemente, se sintetizan NPs de Ag *in-situ* dentro de la matriz del PVA. Además, los iones H⁺ liberados tras la reducción del metal inducen la protonación del PVA generando productos intermediarios catiónicos. Estos productos pueden reaccionar con las cadenas de PVA adyacentes dando lugar al entrecruzamiento de estas cadenas de PVA. Como resultado, se obtiene una capa de NC insoluble en agua.

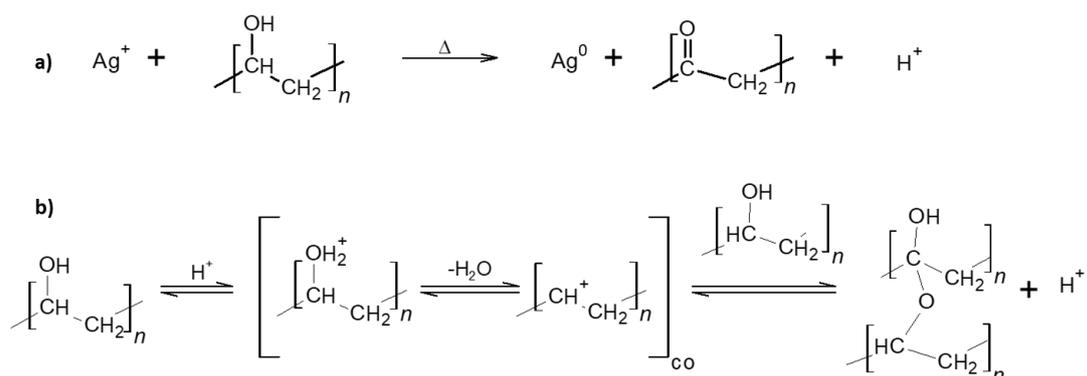


Figura 3.3. a) Reacción de reducción de iones metálicos con la consecuente oxidación de grupos OH a cetonas en las cadenas de PVA, y b) reacción de entrecruzamiento de las cadenas de PVA inducido por los cationes ácidos procedentes de la reacción de formación de NPs.

Las propiedades ópticas de estas capas delgadas de NC pueden ser modificadas fácilmente variando las condiciones de reacción, como la concentración de precursor metálico y la temperatura de calentamiento. La figura 3.4.a muestra los espectros de absorbancia de capas delgadas de Ag-PVA preparadas a partir de diferentes concentraciones de AgNO₃ calentadas a 160 °C durante 10 min. En la gráfica podemos observar como el pico de la LSPR asociado a la plata se ensancha y se desplaza a la derecha a medida que aumenta la concentración de Ag. Esta variación es debida a la aparición de nuevos modos plasmónicos, debida al acoplamiento

entre los plasmones individuales de las distintas NPs¹⁶. Además, al aumentar la cantidad de NPs y reducirse la distancia entre ellas, se forman otras nanoestructuras más grandes y con diferente forma que dan lugar a curvas LSPR más anchas a mayores longitudes de onda. De los resultados obtenidos se concluye que una concentración 0.025 M de precursor de Ag en la formulación del precursor de NC es suficiente para obtener NPs metálicas en el interior de la capa de material, dado que empleando dicha concentración se observa la curva LSPR característica de las NPs de Ag.

Las propiedades ópticas de las NPs de Ag en el interior del PVA también dependen de la temperatura de calentamiento. La figura 3.4.b muestra la influencia de la T en la LSPR característica de las NPs de Ag embebidas en PVA. Como se puede observar, para $T < 140$ °C la curva correspondiente a la LSPR de las NPs de Ag es aún baja, lo cual es indicativo de que la reducción de la Ag (I) no es todavía completa. En cambio, para $T > 140$ °C, la intensidad de la banda de absorción no aumenta visiblemente, de lo que se deduce que esta temperatura es suficiente para reducir prácticamente la totalidad de la Ag (I) contenida en la capa. Además, hay un desplazamiento del máximo de absorción de 410 a 415 nm debido al aumento de tamaño de las NPs. Este aumento de tamaño puede atribuirse al conocido mecanismo "Ostwald ripening", mediante el cual las NPs más grandes crecen a expensas de las más pequeñas. Este fenómeno está basado en el hecho de que la formación de partículas grandes es más favorable termodinámicamente que la de partículas de menor tamaño^{1,17,18}. En conclusión, en base a los resultados experimentales se puede afirmar que calentando la muestra a una temperatura de 140-180 °C durante 10 minutos toda la sal metálica es reducida de manera óptima sin que se observen otras reacciones secundarias que afecten a la calidad de la capa.

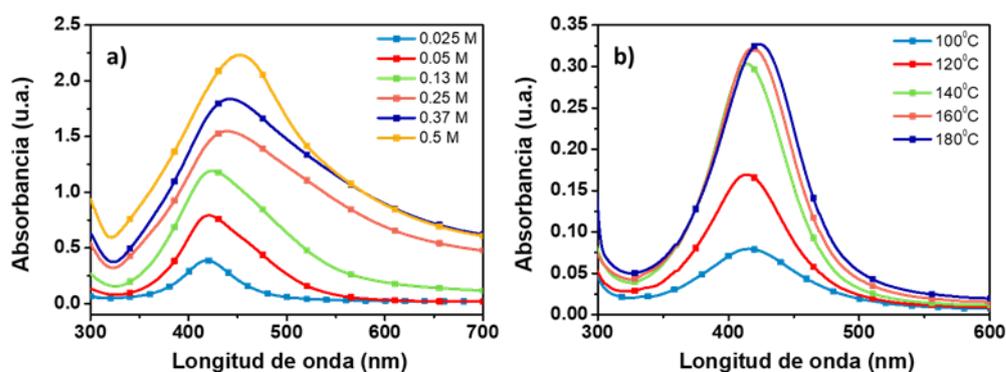


Figura 3.4. a) Espectros de absorción de capas de NC Ag-PVA preparados con distintas concentraciones de Ag (I). **b)** Espectros de absorción de varias capas de NC Ag-PVA preparadas con distintas temperaturas de calentamiento.

Fabricación de micro y nanoestructuras mediante litografía de haz de electrones

Una de las características más importantes de estos NC basados en PVA y NPs de Ag es que el PVA presenta propiedades litográficas lo que permite generar nanoestructuras mediante litografía por haz de electrones. Tal como se ha comentado anteriormente, la mezcla precursora del NC está convenientemente formulada para obtener NPs de Ag y generar a su vez propiedades litográficas. La irradiación con el haz de electrones provoca la formación de NPs y el consecuente entrecruzamiento de las cadenas de PVA. Debido al entrecruzamiento, las zonas expuestas al haz son menos solubles en el revelador (agua destilada) que las que no han recibido radiación. Por tanto, durante el proceso de revelado las zonas no expuestas al haz son eliminadas, dando como resultado un patrón tridimensional de PVA con NPs de Ag embebidas que confieren a la estructura propiedades ópticas características¹⁵. El proceso de fabricación de las estructuras con propiedades plasmónicas se muestra en la figura 3.5.

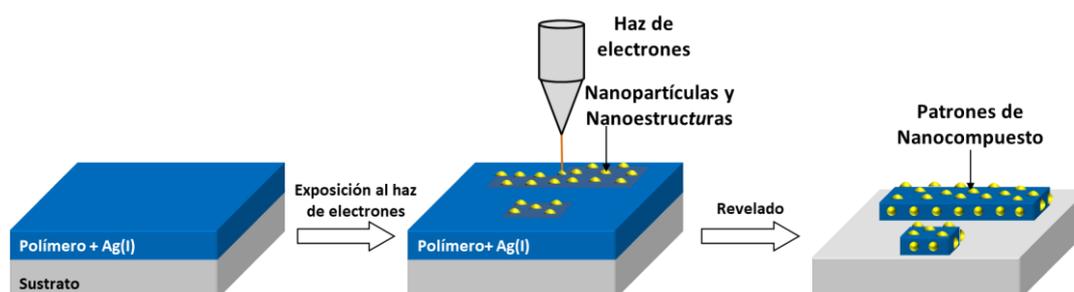


Figura 3.5. Esquema del proceso de obtención de patrones poliméricos conteniendo NPs de plata mediante litografía por haz de electrones.

En primer lugar, se forma una capa delgada mediante *spin-coating* depositando la disolución en etanol-agua 1:4 que contiene 2% de PVA y 0.5% de AgNO_3 en peso. A continuación, el proceso litográfico se lleva a cabo exponiendo determinadas zonas de la capa de PVA con Ag (I) al haz de electrones. La reacción de reducción de las sales metálicas ocurre durante este proceso de irradiación debido a la formación de intermedios radicales procedentes de la escisión de las cadenas poliméricas inducida por el haz electrónico¹⁹. Mediante esta reacción, los iones de Ag(I) se reducen a su estado metálico mientras que los grupos hidroxilo de la cadena polimérica de PVA se oxidan a cetonas, como se muestra en la reacción de la figura 3.3. Durante la formación de NPs, se generan H^+ que catalizan el entrecruzamiento de las cadenas de PVA. Por cada ión Ag (I) que se reduce a Ag (0) se genera un H^+ . Este H^+ protona el OH del PVA induciendo el

entrecruzamiento de cadenas poliméricas de PVA (figura 3.3). Como consecuencia, se produce un aumento en el peso molecular en la zona expuesta, lo que provoca una disminución de la solubilidad en agua. De esta manera se obtienen una resina litográfica negativa a partir de PVA, un polímero que no tiene propiedades litográficas. Durante el revelado, un proceso que consiste en sumergir la muestra en agua destilada durante 20 segundos, se disuelven las zonas no irradiadas, obteniéndose así un patrón o estructura de PVA con NPs de Ag embebidas en su interior. La ventaja de este procedimiento es que el proceso litográfico y la formación de NPs *in situ* tienen lugar de forma simultánea durante la irradiación con el haz de electrones.

La sensibilidad de este compuesto como resina litográfica vendrá definida por la dosis de energía necesaria para inducir el entrecruzamiento de cadenas suficiente para obtener motivos litografiados útiles. Se debe tener en cuenta que el grado de entrecruzamiento de las cadenas de PVA no está estequiométricamente relacionado con la cantidad de Ag (I) que se reduce dado que aparece el fenómeno de amplificación química. Este fenómeno se basa en una serie de cambios químicos que hacen que la reacción de entrecruzamiento se siga dando en cadena, propiciada por especies catalíticas generadas (H^+) por irradiación²⁰. En las resinas típicas en las que tiene lugar este tipo de amplificación química generalmente es necesario un calentamiento posterior para facilitar la difusión del ácido y favorecer el entrecruzamiento. Sin embargo, en este caso no es posible llevar a cabo este paso porque se generarían NPs de plata y, como consecuencia, el entrecruzamiento de PVA en toda la muestra, por lo que no sería posible la obtención de patrones¹⁵.

Cabe destacar que no es necesario que se reduzca toda la plata iónica presente en la muestra para conseguir el grado de entrecruzamiento necesario para que el revelado sea efectivo. Sería suficiente un tratamiento adicional entre 140-180 °C una vez obtenida la estructura para completar la reducción de Ag (I), pero este paso no suele ser necesario ya que la irradiación con el haz de electrones suele ser suficiente para convertir la plata presente en NPs. La efectividad de la reacción de reducción en las zonas expuestas está relacionada con un efecto colateral de la irradiación con electrones. Las zonas iluminadas con el haz sufren un calentamiento local, favoreciendo la difusión de iones metálicos y, por tanto, la cinética de las reacciones¹⁵. Como consecuencia, en este caso es suficiente con un proceso de revelado utilizando agua destilada durante unos 20 segundos para obtener patrones de PVA con NPs de Ag embebidas. En la figura 3.6. se muestran imágenes tomadas con SEM de patrones submicrométricos de Ag-PVA obtenidos mediante este procedimiento.

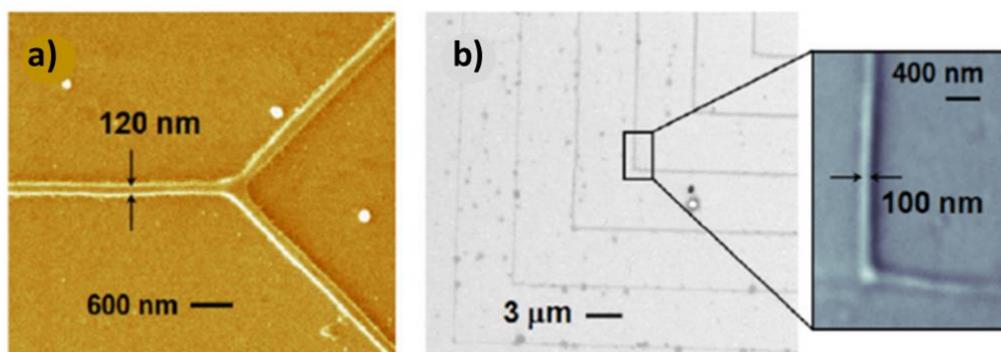


Figura 3.6. Imágenes SEM de diseños de PVA con NPs de plata embebidas obtenidos mediante litografía por haz de electrones con el equipo Raith50.

3.4.1.2. Nanocomposites de PVA con otros metales: Pt, Pd, Ru e Ir

Fabricación de capas delgadas: Síntesis in-situ

El mismo procedimiento empleado para la obtención *in-situ* de NCs poliméricos con NPs de Ag embebidas ilustrado en la figura. 3.1. se utilizó con PVA y otros metales nobles como platino (Pt), paladio (Pd), iridio (Ir) y rutenio (Ru).

NPs de Pd, Pt, Ir y Ru se sintetizaron *in-situ* en un solo paso en el interior de una matriz de PVA para la obtención de capas delgadas de los correspondientes NCs. Tanto los precursores metálicos, es decir, las sales Na_2PdCl_4 , H_2PtCl_6 , $\text{RuCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ y H_2IrCl_6 , como el PVA, son perfectamente solubles en la mezcla de etanol y agua (1:4) que se utilizó como disolvente. Una disolución de polímero al 4% se mezcló en una proporción volumétrica 1:1 con una disolución 0.1 M de cada sal precursora para obtener disoluciones con porcentajes en peso de sales metálicas finales de 0.01 % Pd, 0.02 % Pt, 0.10 % Ru y 0.20 % Ir.

En un primer paso estas disoluciones se depositaron mediante *spin-coating* a temperatura ambiente sobre sustratos de vidrio (1000 rpm, 30 segundos). De esta manera, se obtuvieron capas de un grosor comprendido entre 200-300 nm. Posteriormente, se sometieron a un proceso de calentamiento a 160 °C durante 10 minutos para generar las NPs metálicas en el interior de la matriz polimérica. Se obtuvieron capas de NC con los siguientes porcentajes en peso de especie metálica: 0.53 % Pd, 0.97 % Pt, 0.51 % Ru y 0.96 % Ir.

Durante el calentamiento tienen lugar algunas reacciones químicas en el interior de las capas depositadas (Figura 3.7.). Del mismo modo que ocurre con la Ag, mientras que los hidroxilos que

contienen las cadenas de PVA se oxidan a cetonas, los iones metálicos Pd (II), Pt(IV), Ru (III) y Ir(IV) se reducen a Pd(0), Pt(0), Ru(0) y Ir(0), respectivamente. Dado que también en este caso la temperatura a la que se someten las muestras es superior a la temperatura de transición vítrea del polímero ($T_g = 85\text{ }^\circ\text{C}$), el PVA se encuentra en un estado más fluido que a temperatura ambiente permitiendo la difusión de los iones en su interior y facilitando la nucleación de las NPs metálicas. Aunque el crecimiento de éstas está limitado hasta cierto punto al encontrarse en el interior de la matriz. Además, como ocurre en la formación de NCs de Ag-PVA, al reducirse los iones metálicos se liberan protones en la reacción que provocan el entrecruzamiento de las cadenas de PVA, dando lugar a materiales insolubles en agua.

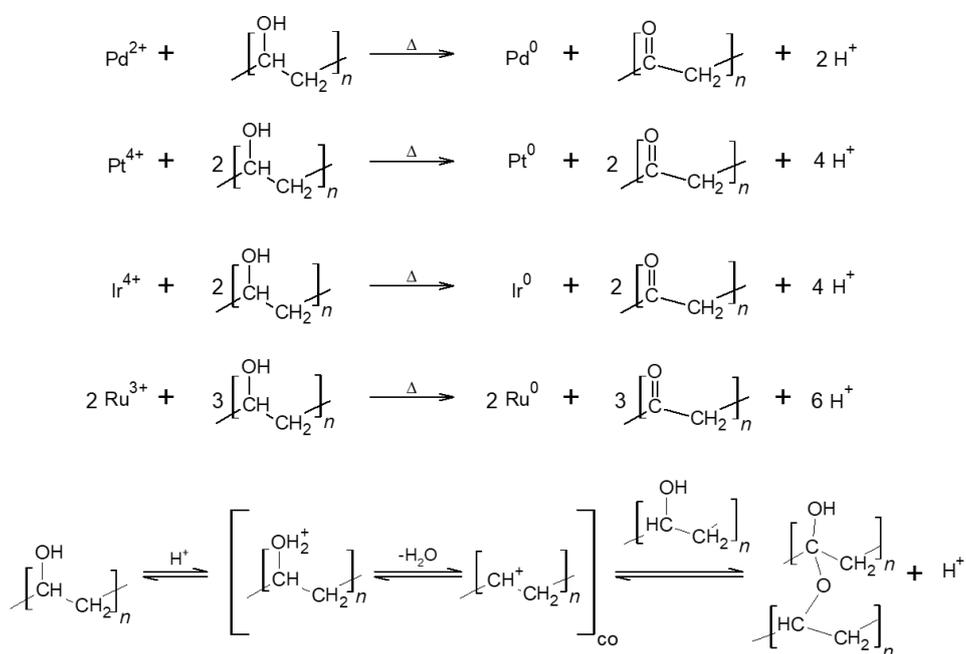


Figura 3.7. Reacciones propuestas para la síntesis de NCs de PVA y distintos metales.

La tabla 3.1 muestra las condiciones de síntesis de los NCs y el diámetro medio de las NPs generadas en el interior de la matriz de PVA. Se observa que los tamaños de las NPs obtenidas difieren de un metal a otro. Las NPs de Pd presentan un tamaño medio de 3.5 ± 0.5 nm, considerablemente menor que las NPs de Pt e Ir, 11.5 ± 2.1 y 12.0 ± 2.2 , y mucho menor que las NPs de Ru, 42.0 ± 5.2 .

Como es sabido, la formación de las NPs y su distribución están condicionadas por parámetros termodinámicos y cinéticos. En todos los casos la formación de NPs está favorecida termodinámicamente por potenciales estándar de reducción de M^{x+} a M^0 positivos. El análisis

cinético de estos procesos se basa en el análisis de concentraciones, difusión, constantes de reacciones químicas y la correlación entre ellos²¹, aunque en este trabajo no se profundiza en este tipo de análisis.

Tabla-. 3.1. NCs de distintos metales en PVA. Los potenciales estándar de reducción de M^{x+} a M^0 están dados respecto al electrodo de hidrógeno a 25°C en H_2O . Diámetro medio de las NPs obtenidas con cada metal mediante calentamiento a 160 °C.

Nanocomposite	Precursor	E^0 vs SHE (V)	Diámetro (nm)
Pd-PVA	Na_2PdCl_4	0.62	3.5 ± 0.5
Pt-PVA	H_2PtCl_6	0.75	11.5 ± 2.1
Ir-PVA	H_2IrCl_6	0.84	12.0 ± 2.2
Ru-PVA	$RuCl_3$	0.68	42.0 ± 5.2

Caracterización óptica

La formación de NPs metálicas en el interior de la matriz de PVA se confirmó mediante espectrofotometría UV-Vis. Las bandas características de las NPs de Pd, Pt, Ru e Ir aparecen en la región UV-Vis²²⁻²⁷. Para registrar los espectros UV-Vis las muestras se depositaron sobre sustratos de cuarzo evitando así la absorción característica del vidrio en la región ultravioleta que podría enmascarar las absorciones de estos metales.

En la figura 3.8 se muestran los espectros de los NCs de los diferentes metales antes y después del proceso de calentamiento a 160 °C durante el cual se generan las NPs. En el caso del NC de Pt inicialmente se observa un pico a 260-267 nm (figura 3.8.b). Esta banda UV se debe a las transiciones electrónicas correspondientes al $Pt(IV)$ ^{28,29-31}. Tras calentar, el pico de absorción desaparece completamente indicando que el Pt ha sido completamente reducido a Pt^0 . En el espectro del NC de Ru (figura 3.8.d) aparece una absorción a 390-440 nm correspondiente al $Ru(III)$, que desaparece una vez formadas las NPs al reducirse a su forma metálica, Ru^0 ^{28,27}. El Pd en su forma iónica, Pd (II), absorbe en torno a 285 nm (figura 3.8.a). Este pico inicial desaparece cuando el Pd (II) se reduce a Pd^0 durante el calentamiento. De forma análoga, el pico del ión Ir (IV) deja de observarse tras calentar, cuando se reduce a Ir^0 (figura 3.8.c).

El efecto plasmónico de alguna de estas NPs no ha sido estudiado en profundidad a día de hoy. Sin embargo, es posible encontrar cierta documentación bibliográfica sobre las propiedades ópticas de NPs de estos metales de transición. Como en el caso de Ag y Au, el tamaño y la forma de las NPs tienen una fuerte influencia sobre las características ópticas de estas NPs. Por tanto, aunque la LSPR de estos metales se manifiesta en la región ultravioleta del espectro, es posible desplazarlo hacia el visible modificando la morfología de las NPs^{22,25-27,32}. Según datos publicados, el pico LSPR de las NPs de Pd de diámetros inferiores a 10 nm está localizado entre 300 y 450 nm. También la LSPR del Pt aparece a longitudes de onda inferiores a 450 nm. Para diámetros aproximados a 20 nm, las NPs de Pt absorben en torno a 250 nm, en la región del UV lejano²²⁻²⁵. Acorde a estos datos, se puede afirmar que las absorciones que aparecen entre 250 y 350 nm en los espectros de las figuras 3.8.a y 3.8.b, podrían atribuirse a las LSPR de las NPs de Pd y Pt respectivamente. Del mismo modo, la ancha banda de absorción que aparece en el espectro del NC de Ru (figura 3.8.d) entre 300 y 600 nm revela la formación de NPs de Ru²⁷. Signos de la presencia de LSPR aparecen también en el caso del Ir (figura 3.8.c) entre 300 y 400 nm. Aunque, como se puede ver en los espectros de la figura 3.8., las curvas LSPR que se observan en el caso de las NPs de estos metales son mucho más anchas y menos intensas que las correspondientes a las NPs de Ag y Au, estudiar las NPs de Pt, Pd, Ru e Ir permiten ampliar la investigación de plasmones a la región UV del espectro^{23,25}. Además, se ha demostrado que, en algunos casos concretos, se consiguen sensores más sensibles utilizando las propiedades ópticas de Pt y Pd²⁵. Otra ventaja de estos metales es que presentan propiedades catalíticas que pueden resultar de gran interés³²⁻³⁵.

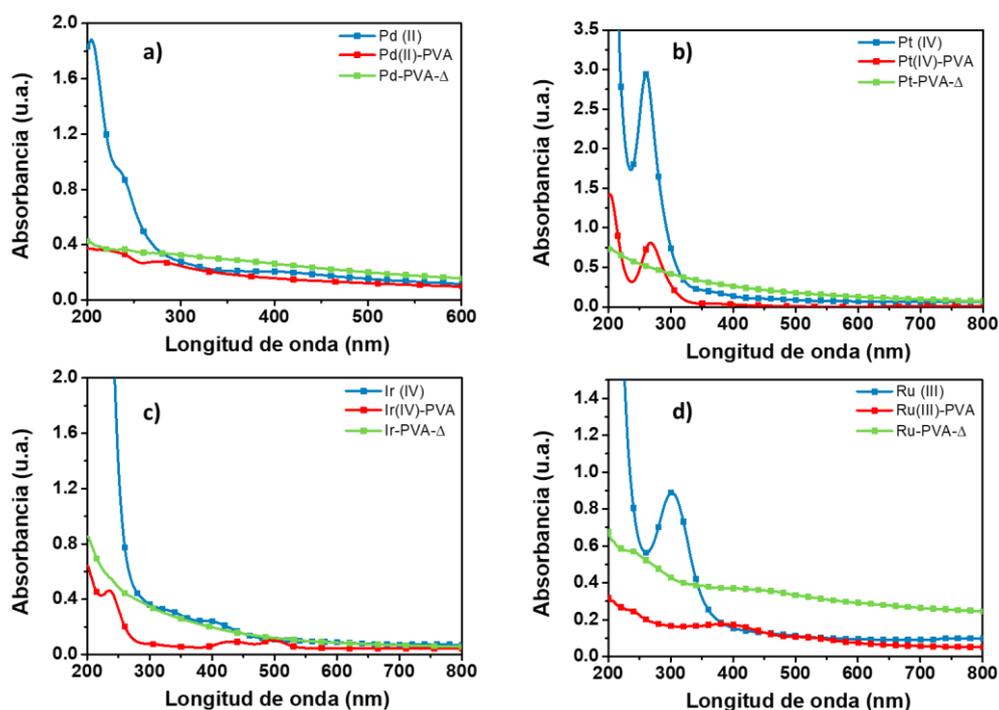


Figura 3.8. Espectros UV-Vis de los NCs de Pd(a), Pt (b), Ir(c) e Ru(d) y sus correspondientes iones metálicos en disolución.

Caracterización estructural

Para estudiar las propiedades morfológicas de los NCs y corroborar la formación de NPs en su interior se utilizó microscopía TEM. La figura 3.9 muestra las imágenes TEM de los NCs de los distintos metales, los cuales confirman la presencia de NPs esféricas embebidas en el polímero. Como se puede ver en las imágenes, las NPs están uniformemente distribuidas en la matriz y no se aprecia la formación de aglomeraciones. Se observa también que el tamaño de las NPs depende del metal. Para muestras de NCs preparados con las mismas condiciones de concentración y temperatura (mezcla de PVA al 4% y disolución de sal metálica 0.1 M en proporción 1:1 depositada mediante *spin-coating* a 1000 rpm, 30 segundos) sobre un sustrato BK7 y sometidas al mismo proceso de calentamiento (160 °C durante 10 minutos) se obtienen distintos tamaños dependiendo del metal, como muestra la tabla 3.1.

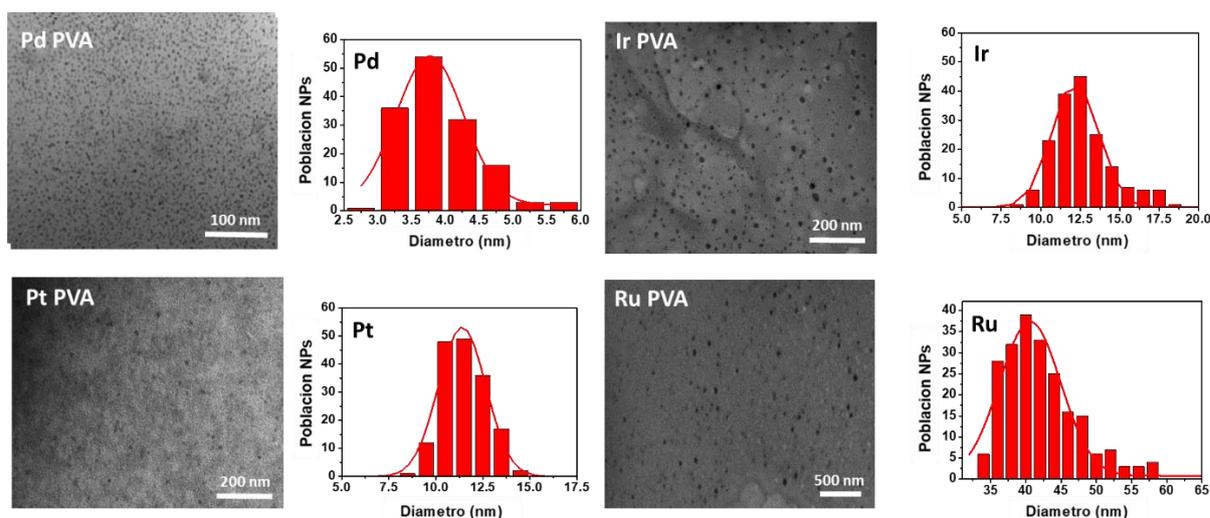


Figura 3.9. Imágenes TEM de los NCs de a) Pd-PVA, b) Pt-PVA, c) Ir-PVA y d) Ru-PVA y las respectivas distribuciones de tamaño correspondientes a cada tipo de NPs. Dada la diferencia de tamaño entre las NPs de los distintos metales, fue necesario utilizar distintas escalas dependiendo del metal para tomar las imágenes TEM.

Caracterización térmogravimétrica

La influencia de las NPs metálicas en el proceso de degradación térmica del PVA se estudió mediante análisis termogravimétrico (TGA) mediante un equipo Perkin-Elmer TGA-7. En la figura 3.10 aparecen las curvas TGA para PVA y los NCs de los distintos metales registradas con una rampa de calentamiento de 10 °C/min en atmósfera de nitrógeno. Para el polímero se identifican principalmente tres etapas durante su degradación. La primera pérdida de masa significativa se observa en el rango de temperatura comprendido entre 50 y 100 °C y es debida a la pérdida de humedad y de disolvente. La siguiente etapa que se observa corresponde a la principal pérdida de masa y ocurre entre 200 y 400 °C, la cual se relaciona con la degradación del PVA. La degradación del polímero incluye reacciones de eliminación de los grupos hidroxilo laterales de las cadenas poliméricas, reacciones de deshidratación y la escisión de las cadenas principales. La última pérdida de peso importante, entre 400 y 550 °C, se atribuye a reacciones secundarias, escisiones de cadenas y reacciones de ciclación^{28,36,37}.

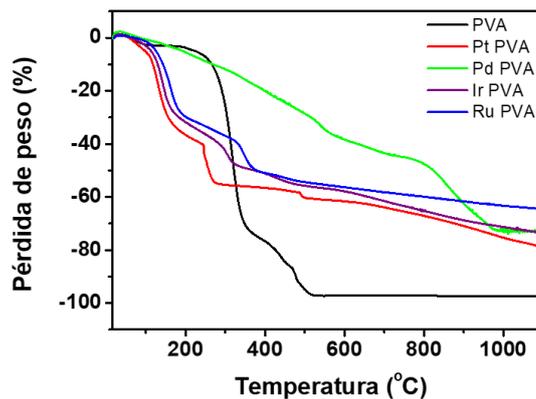


Figura 3.10. Curvas TGA del polímero, PVA, y de los NCs Pt- PVA, Pd-PVA, Ru-PVA e Ir-PVA.

En los casos de los NCs de PVA y Pt, Ru e Ir resulta evidente que la principal descomposición térmica del PVA ocurre a temperaturas más bajas que para PVA puro. En base a estos resultados se puede afirmar que la incorporación de NPs de Pt, Ru o Ir cataliza la degradación térmica del polímero. Este fenómeno podría ser debido a que la presencia de NPs provoca una disminución de la energía de activación del proceso, como sugieren estudios cinéticos y termodinámicos previos sobre la degradación térmica del PVA. Por el contrario, la incorporación de NPs de Pd a la matriz de PVA incrementa la estabilidad térmica del polímero, dado que conteniendo NPs de Pd embebidas su degradación tiene lugar a temperaturas más altas^{38,39}. Como es sabido, la degradación de los polímeros comienza con la liberación de radicales libres. Estos radicales se transfieren de unas cadenas poliméricas a otras vecinas a través de reacciones de cadena intramoleculares o intermoleculares, lo que implica colisiones entre dichas cadenas. El incremento de estabilidad frente a la temperatura observado en el caso de los NCs de Pd-PVA puede atribuirse a la presencia de NPs en el interior de la matriz, las cuales impiden en cierto grado las colisiones entre cadenas, evitando la transferencia de radicales y retardando el proceso de degradación³⁹.

Como se puede comprobar en la tabla 3.2, mientras que el análisis de PVA muestra que a temperatura superior a 600 °C solo permanece un 3 % de masa, en los análisis de los NCs se obtiene entre un 16 y un 35 % de residuo a esos valores de temperatura. Este porcentaje de residuo sólido tras la degradación del polímero puede atribuirse principalmente a la presencia de las NPs metálicas en las capas de NCs, ya que el metal no se descompone. Sin embargo, la cantidad de residuo remanente tras la descomposición térmica es mayor que el contenido de metal en peso en los NCs. Esto se debe a que la presencia de NPs afecta a la transferencia de

calor y de masa, alterando el mecanismo de degradación del polímero. Esto se puede traducir en una cantidad de residuo más elevada que la esperada tras el proceso de degradación, dado que las NPs pueden retener los productos de descomposición del polímero durante periodos más largos de tiempo y a más altas temperaturas, pudiendo permitir también otro tipo de reacciones secundarias que aumenten el contenido de residuo sólido^{40,41}.

Tabla 3.2. Porcentajes en peso remanentes para cada intervalo de temperatura en los análisis TGA del polímero y de los NCs.

a: Porcentaje de material sin descomponer al finalizar el análisis TGA.

Material	Porcentaje en peso ^a			
	% p/p			
	100-200°C	200-400°C	400-550°C	>550°C
PVA	96.2	22.7	3.4	3.0
Pd-PVA	96.5	82.4	76.1	35.7
Pt-PVA	94.5	79.9	65.6	27.4
Ru-PVA	71.0	49.6	44.9	35.8
Ir-PVA	68.5	48.8	43.3	26.5

Fabricación de microestructuras mediante micro-plotter

En este trabajo se formularon tintas de Pt-PVA para la obtención de microestructuras de PVA con NPs de Pt embebidas en su interior mediante el uso de un micro-plotter. Para ello, la disolución precursora del NC se formuló variando de forma conveniente las cantidades de PVA y sal metálica en una mezcla de etanol y agua. Así, se determinó que la composición óptima de la disolución precursora del NC para la impresión de estructuras era un 2% en peso de PVA y una concentración 0.1 M de H₂PtCl₆ en una mezcla de EtOH-H₂O 1:1. Finalizado el proceso de impresión, la muestra se calentó en un plato caliente a 160 °C durante 15 minutos para generar las NPs de Pt en el interior de la microestructura polimérica.

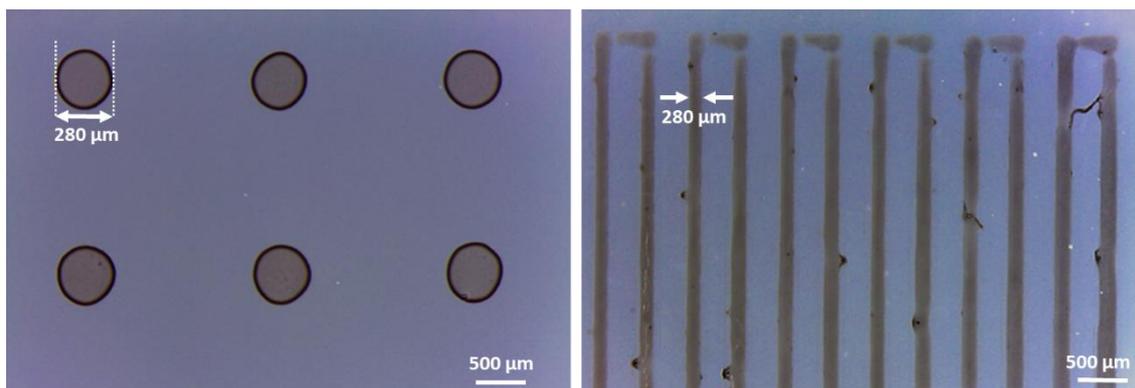


Figura 3.11. Imágenes de microestructuras Pt-PVA fabricadas con micro-plotter tomadas con microscopio óptico.

La figura 3.11 muestra imágenes realizadas con microscopio óptico de diferentes estructuras de Pt-PVA impresas mediante micro-plotter sobre sustratos de vidrio. Como se observa en las imágenes, se han fabricado estructuras de distintas formas las cuales poseen dimensiones de 280 μm a partir de la formulación anterior. Estos ensayos prueban la viabilidad del método desarrollado para la preparación de microestructuras de NCs de Pt-PVA. Esto es completamente extrapolable para los otros tipos de NCs con NPs de Pd, Ru e Ir descritos anteriormente.

3.4.2. Nanocomposites de Novolac

Fabricación de nanocomposites en capas delgadas: Síntesis in-situ

De forma análoga al caso de los NCs de Ag y PVA también se investigó la síntesis de NPs de Au en el interior de capas de Novolac, polímero de la familia de los polifenoles, para estudiar las condiciones adecuadas de síntesis y optimizar el proceso de crecimiento metálico de las NPs de Au y la metalización de estructuras. Como matriz polimérica se eligió DNQ-Novolac debido a sus propiedades como resina fotolitográfica y la capacidad de los polifenoles para reducir iones metálicos en su seno formando NPs^{1,17}. El proceso de formación de estas capas coincide con el ilustrado en el apartado anterior (figura 3.1). El NC en forma de capa se prepara mediante *spin-coating* a partir de una disolución en MPA de 5% de Novolac y 1% de HAuCl_4 en peso. A continuación, se aplica un tratamiento térmico (160 $^{\circ}\text{C}$, 10 min) para inducir la formación de NPs en el seno de la matriz. La presencia de NPs se manifestó de forma inmediata al adquirir la capa el color rojizo característico de las NPs de Au.

La formación de las NPs de Au embebidas en la capa de Novolac se confirmó mediante espectroscopía UV-Vis al observarse una banda de absorción característica sobre 540 nm asociada a la LSPR de las NPs de oro^{1,17,42} (Figura 3.12.a). Como se observa en el espectro, esta resina muestra dos picos de absorción característicos: alrededor de 335 nm debido a la presencia del compuesto fotoactivo, DNQ, y sobre 560 nm, debido al colorante azoico rojo procedente de azoacoplamiento entre la DNQ y la Novolac¹⁷. Cuando se añade cierta cantidad de sal metálica a la capa el coeficiente de extinción asociado a las NPs de Au formadas domina el espectro en la región visible sobre las bandas debidas a la resina.

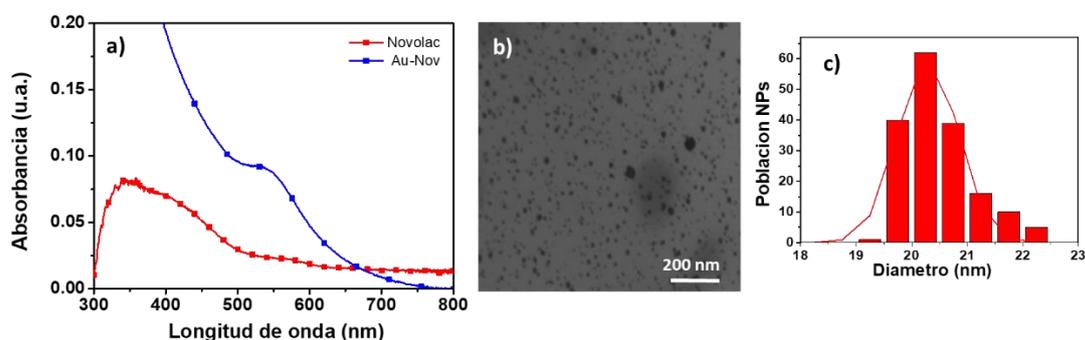


Figura 3.12. a) Espectro de absorción UV-Vis de una capa de NC Au-Novolac tras un tratamiento térmico durante 10 minutos a 160 °C. b) Imagen TEM de una capa típica de Au-Novolac de aproximadamente 120 nm de grosor en la que se puede comprobar la presencia de NPs de Au. c) Diámetro medio de las NPs de Au formadas.

Adicionalmente, mediante microscopía TEM se confirmó la presencia de las NPs de Au en el interior de la matriz (Figura 3.12.b). Se pudo comprobar que las NPs formadas son esféricas y que están uniformemente distribuidas en la capa de resina. Como se observa en la distribución de tamaños las NPs obtenidas presentan un diámetro medio de aproximadamente 20 nm (Figura 3.12.c).

Durante el proceso de calentamiento tienen lugar una serie de reacciones en el interior de la capa. La reducción de los iones Au (III) a Au (0) se indujo térmicamente en el interior de la matriz polimérica. Los polifenoles son conocidos por sus propiedades antioxidantes. Se oxidan fácilmente en presencia de oxidantes como iones metálicos Au(III)^{1,17}. Por tanto, los fenoles de las cadenas de Novolac pueden oxidarse a quinonas reduciendo así a los iones Au(III) a Au metálico^{3,43}. Cada anillo fenólico que se oxida a su correspondiente quinona es capaz de reducir 1 átomo de Au(III) a Au(0). De este modo, durante el proceso de síntesis, las NPs de Au nucleon y crecen en el interior de la Novolac favorecidas por la alta movilidad de los iones en el interior

de la capa a altas temperaturas (cerca de la temperatura de transición vítrea del polímero, ($T_{g\text{Novolac}}=110-151\text{ }^{\circ}\text{C}^{44}$). El resultado es una población de NPs homogéneamente distribuidas en el interior de la capa Novolac como se comprobó en las imágenes TEM.

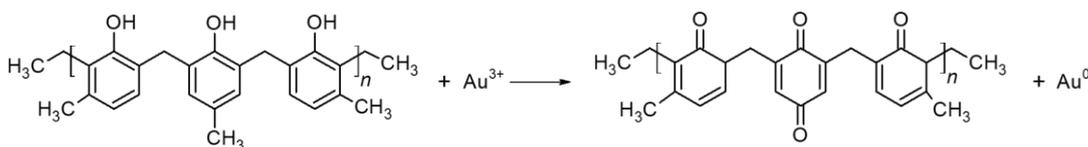


Figura 3.13. Reacción propuesta para la oxidación de polifenoles a polibenzoquinonas en las cadenas de Novolac y la consecuente reducción de Au(III) a Au(0).

También en este caso las propiedades ópticas que presenta la capa de Au-Novolac pueden modificarse variando las condiciones de la síntesis. La cantidad de sal metálica va a determinar la cantidad de NPs de Au generadas y, por tanto, las propiedades ópticas de la capa de NC. En la figura 3.14 se presentan espectros de absorción para capas de Au-Novolac con distintas formulaciones obtenidas variando la cantidad de sal de Au(III). Estos NCs se prepararon siguiendo un proceso de fabricación estándar aplicando 10 minutos de calentamiento a $160\text{ }^{\circ}\text{C}$. Como era de esperar a mayor concentración de precursor de Au mayor es la cantidad de NPs de Au formadas, aumentando la intensidad de la absorción debida a éstas.

Como se observó en el caso de la Ag, la temperatura también es un parámetro determinante de las propiedades plasmónicas del NC de Au y Novolac, tal y como se puede observar en la figura 3.14.b. El incremento de la temperatura supone un aumento de la intensidad de la LSPR debido a la formación de mayor número de NPs, ya que el avance de la reacción de reducción de iones Au (III) es mayor a mayores temperaturas. Por debajo de $160\text{ }^{\circ}\text{C}$ el pico correspondiente a la LSPR del Au apenas es perceptible. A partir de $160\text{ }^{\circ}\text{C}$ la absorción plasmónica de las NPs de Au aumenta drásticamente y se observa claramente en torno a 540 nm . Si se aumenta la temperatura hasta $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ la intensidad no varía significativamente, por lo que se puede afirmar que $160\text{ }^{\circ}\text{C}$ es suficiente para lograr la formación de NPs en el interior de la capa de Novolac. Se observó que para temperaturas superiores la frecuencia de LSPR se desplaza a mayores longitudes de onda debido al incremento de tamaño o posible aglomeración de las NPs, como se comentó en el caso de capas de Ag-PVA. Al sobrepasar los $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ se apreció un ligero aumento de intensidad. Este efecto es debido en gran medida a la absorción provocada al entrecruzamiento de las cadenas de Novolac. La absorción que se observa en la figura 3.14.b

por debajo de 400 nm para temperaturas superiores a 180 °C pone de manifiesto el entrecruzamiento de las cadenas. Este proceso se completa sobre 230 °C, y también es posible observarlo en capas de resina sin sal metálica¹⁷. De estos resultados se dedujo que utilizando una concentración de precursor metálico de 0.025 M y aplicando un calentamiento a 160 °C durante 10 minutos, se obtienen NCs que presentan propiedades ópticas características de las NPs y preservan la capacidad litográfica de la matriz polimérica, como se comprueba a continuación.

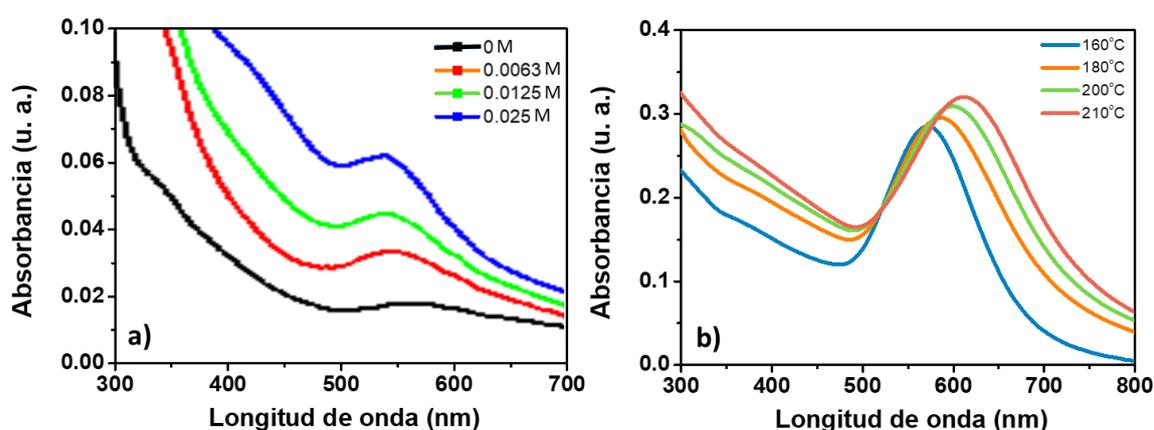


Figura 3.14. a) Espectros de absorción de capas de NCs basados en Au-Novolac preparados con distintas concentraciones de Au (III) y 10 minutos de calentamiento a 160 °C. b) Espectros de absorbancia de Au-Novolac preparadas con 0.025 M de Au(III) a distintas temperaturas de calentamiento.

Fabricación de microestructuras mediante fotolitografía

El procedimiento para obtener patrones micrométricos de Novolac con NPs de Au embebidas se ilustra en la figura 3.15. Como se puede ver en este caso la formación del patrón y la síntesis de NPs tienen lugar en distintas etapas¹⁷.

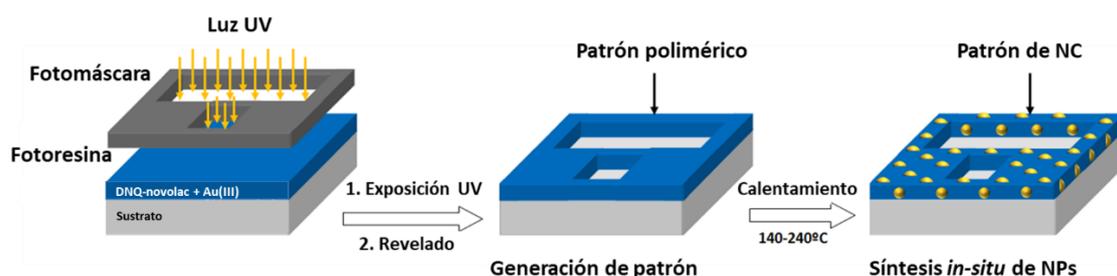


Figura 3.15. Esquema del procedimiento para la obtención de estructuras de NC basado en Novolac y NPs de oro. Se muestran los dos pasos diferenciados, la formación del patrón y la síntesis de NPs metálicas en el interior de la estructura.

El proceso comienza con la formación de una capa de Novolac y Au(III) mediante *spin-coating* (2000 rpm, 20 s) a partir de una disolución en MPA de Novolac (5% en peso) y HAuCl_4 (1% en peso). La película resultante se calentó (45 °C, 10 min) en un primer proceso de curado a baja temperatura para eliminar exceso de disolvente. A continuación, se expuso la capa de Au(III)-Novolac a radiación UV (200 W, 5 s) a través de una máscara y se reveló, obteniéndose así las correspondientes microestructuras. Una vez acabado el proceso litográfico la muestra se calentó a una temperatura comprendida entre 140-240 °C para generar NPs de Au.

El primer tratamiento térmico se llevó a cabo a bajas temperaturas para evitar el entrecruzamiento de cadenas debido a la reacción con Au(III) y mantener intactas las propiedades litográficas de la resina. Durante la exposición la zona expuesta sufre una serie de cambios químicos debido a la fotólisis del componente fotosensible de la resina, un derivado de la 1,2-diazonaftoquinona (DNQ) (ácido 1,2-diazonaftoquinona esterificado con 2,3,4-trihidroxibenzofenona), tal y como se ilustra en la figura 3.16.a.

La DNQ es insoluble en disolventes acuosos a pH básicos (p.e. disolución de TMAH como la que se utiliza como revelador), por lo que actúa como inhibidor de la solubilidad de la fotoresina. Cuando se ilumina con radiación UV esta molécula sufre una reacción fotoquímica conocida como reordenamiento de Wolff y, como consecuencia de ello, se produce un cambio en la solubilidad de la zona expuesta en el revelador (Figura 3.16.a). Esta es la reacción química clave en este tipo de resinas positivas. Cuando la luz incide sobre la resina, la DNQ se transforma en una cetena intermedia que se hidroliza para dar un derivado de ácido carboxílico. Este derivado de ácido actúa facilitando la disolución de la resina en el revelador por dos motivos: primero porque es soluble en la disolución alcalina que se emplea como revelador, y segundo porque su formación supone la desaparición del agente que inhibe la disolución, como se muestra en la figura 3.16.b. Por tanto, las zonas iluminadas se vuelven más solubles que el resto. Además

durante el proceso de fotólisis se genera nitrógeno que penetra en la capa haciéndola más porosa, facilitando así la entrada del disolvente y la consecuente disolución de la película⁴⁵⁻⁴⁹.

Este cambio de polaridad responsable de las propiedades litográficas de la resina no se atribuye solamente a la fotólisis de la DNQ. Durante el revelado, cuando las zonas no iluminadas entran en contacto con el disolvente básico, se produce un acoplamiento azoico entre la DNQ y el polímero Novolac. En la figura 3.16.b se especifica la reacción química que tiene lugar. Este acoplamiento produce un aumento de peso molecular de la resina, disminuyendo así la solubilidad en las zonas que no han interactuado con radiación UV y acentuando la diferencia de polaridad con las zonas que sí han sido iluminadas^{50,51}.

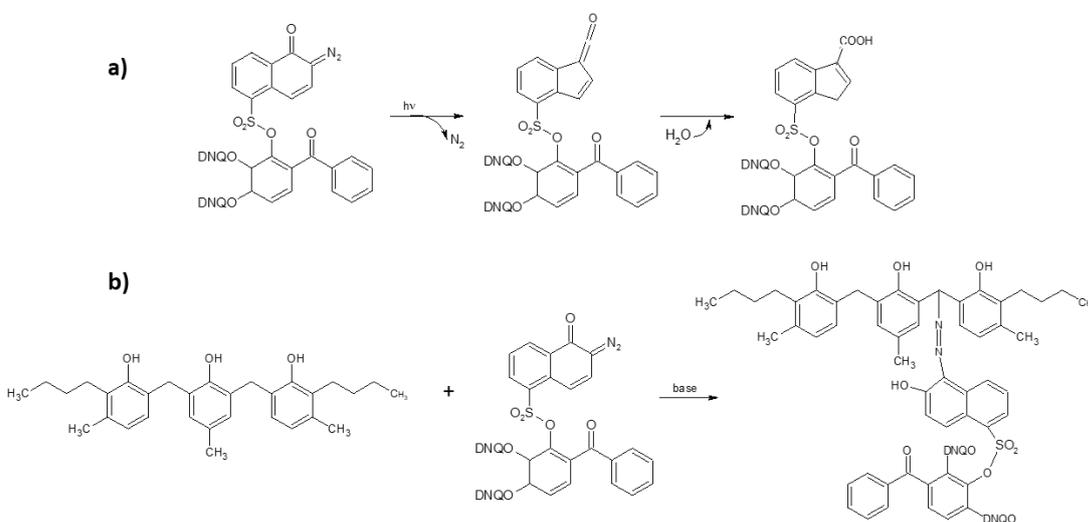


Figura 3.16. a) Reordenamiento de Wolf. Mecanismo que explica el cambio de solubilidad de la fotoresina. La fotólisis del azo-compuesto genera una cetena inestable que finalmente se hidroliza para dar un derivado del ácido carboxílico indeno. **b)** Mecanismo mediante el cual el polímero que compone la resina Novolac reacciona con el derivado de DNQ (ácido 2,1-diazonaftoquinona-5-sulfónicoesterificado con 2,3,4-trihidroxiacetofenona) en las zonas de la fotoresina no expuestas a la luz. Se produce un azo-acoplamiento a través de los puentes metileno.

De este modo, tras el revelado permanecen sobre el sustrato las zonas que no han sido iluminadas formando el patrón. El proceso de revelado consistió en sumergir la muestra en el revelador comercial de carácter básico, ma-D533-S, durante 15 segundos. A continuación, la muestra litografiada se sometió a un calentamiento a 140-240 °C y los iones Au (III) se redujeron a las correspondientes NPs. La presencia de NPs se confirmó inmediatamente por el cambio de color en las áreas litografiadas. La microestructura adquiere un color rojizo debido a la presencia de NPs de oro¹⁷.

La figura 3.17 muestra una imagen tomada con microscopio óptico de un patrón de Novolac-NPs de Au obtenido mediante este proceso litográfico tras un calentamiento a 180 °C.

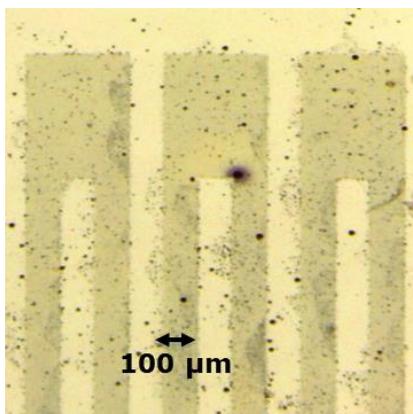


Figura 3.17. Diseño de Novolac con NPs de oro embebidas obtenido mediante el proceso de litografía UV descrito.

Las propiedades ópticas de las estructuras de NC pueden modificarse fácilmente variando las condiciones de reacción, como la temperatura de calentamiento posterior al proceso de iluminación o la concentración de los reactivos^{1,17,42}, como ha quedado demostrado con las capas en el apartado anterior.

La precisión de los patrones obtenidos permite afirmar que la presencia de NPs de Au en la DNQ-Novolac no afecta a las propiedades litográficas de la resina. Obviamente la cantidad de metal es un factor importante a tener en cuenta para conservar las propiedades litográficas. Los iones Au(III) son un fuerte oxidante que pueden reaccionar con los intermedios generados durante la fotólisis de la DNQ alterando el proceso litográfico. Estudios anteriores demuestran que, para concentraciones de sal hasta el orden de 0.025 M, la presencia de NPs de Au no interfiere en la obtención de estructuras mediante fotolitografía¹⁷.

3.4.3. Crecimiento de nanopartículas para la metalización de estructuras

En el marco de esta tesis doctoral se ha desarrollado un procedimiento para el crecimiento controlado de las NPs metálicas en el interior de la matriz y la consecuente metalización de la estructura. Se realizó introduciendo las estructuras fabricadas mediante litografía en una disolución de crecimiento compuesta por un reductor débil, hidroxilamina, y la sal del

correspondiente metal, AgNO_3 en el caso de la plata y HAuCl_4 en el caso del oro. La reacción se llevó a cabo en un baño termostático a una temperatura entre 35-45 °C durante intervalos de tiempo variables.

La clave de este proceso es elegir un reductor suficientemente débil como la hidroxilamina para que la reducción de los iones metálicos Ag (I) y Au (III) tenga lugar de forma selectiva. La superficie metálica de las NPs actúa como catalizador de la reacción, de modo que los iones solo se reducen sobre su superficie. De esta forma las NPs contenidas en la estructura aumentan su tamaño a expensas de los iones metálicos en disolución y no se generan otros nuevos núcleos de crecimiento. Si las NPs crecen lo suficiente, se unen unas a otras hasta formar una superficie metálica continua⁵²⁻⁵⁴.

A continuación, se exponen de modo general los distintos pasos de los que consta el proceso completo de fabricación de estructuras metálicas micro y nanométricas de diversas geometrías. Éstas se obtienen a partir de NCs formados por NPs metálicas (Au y Ag) y polímero (PVA, Novolac) mediante un proceso de crecimiento metálico no electroquímico.

- I. Disolución de una sal metálica (AgNO_3 , HAuCl_4) y PVA o Novolac en un disolvente común (agua o MPA).
- II. Formación de una capa húmeda a partir del medio líquido del paso (I) mediante deposición por *spin-coating* sobre un sustrato plano (vidrio, vidrio-ITO o silicio).
- III. Primer curado por calentamiento para la eliminación de los restos de disolvente, a una temperatura entre 40 y 60 °C.
- IV. Transferencia del motivo litográfico mediante litografía (de haz de electrones, óptica UV, de rayos X, nanoimprint, etc.) al NC previamente formado.
- V. Revelado del motivo litográfico.
- VI. Segundo curado por calentamiento de la capa litografiada (en el caso de que la resina lo requiera) a una temperatura superior a la temperatura de transición vítrea del polímero, determinando este paso el tamaño de las NPs en el interior del NC que conforma el motivo litográfico.
- VII. Crecimiento de las NPs metálicas generadas en el interior de las estructuras y consiguiente metalizado de los motivos litografiados mediante una disolución de crecimiento, como se esquematiza en la figura 3.18. El reductor se elige de manera que

la reducción de iones metálicos tenga lugar solamente en la superficie de las NPs, actuando éstas como semillas o centros de nucleación. Esto es debido a que la reacción de reducción mediante el reductor débil está catalizada únicamente por la superficie metálica. Así, a medida que se van reduciendo los iones metálicos sobre la superficie metálica, se produce el crecimiento de las NPs existentes en el NC y no la nucleación de otras nuevas en disolución.

VIII. Tercer proceso térmico. En este caso el calentamiento tiene como objetivo el sinterizado de las partículas metálicas y mejorar la homogeneidad de la superficie metalizada.

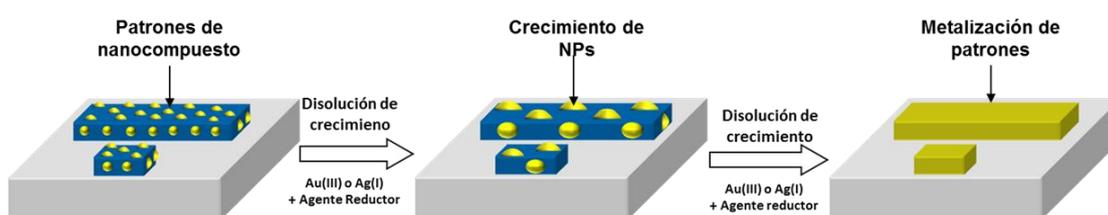


Figura 3.18. Esquema del protocolo del crecimiento de NPs y metalización de nano y microestructuras

Estudio y optimización del proceso de metalización

El estudio y optimización del proceso de crecimiento de las NPs metálicas y consiguiente metalización de estructuras se llevó a cabo de manera empírica mediante el uso de capas delgadas de los NCs formados por NPs metálicas, Ag y Au, embebidas en PVA y Novolac respectivamente. Estos NCs se forman depositando mediante *spin-coating* una disolución de polímero (PVA o Novolac) y la sal de plata ($AgNO_3$) u oro ($HAuCl_4$) y generando NPs en el interior de la lámina depositada. Las NPs se forman durante un proceso de curado de la película (entre 100-240 °C) por la reducción de iones metálicos de Ag (I) y Au (III) por parte de los grupos funcionales del polímero en el interior de las capas depositadas, como se explicó con detalle en apartados anteriores.

El protocolo seguido para estudiar el crecimiento de las NPs se llevó a cabo sumergiendo una capa de NC de Ag o Au en una disolución de la sal correspondiente ($AgNO_3$ o $HAuCl_4$) e hidroxilamina en un baño termostático. Se realizaron una serie de procesos basados en este protocolo variando las condiciones experimentales con el fin de optimizar el resultado. En contacto con dicha disolución, los cationes $Ag(I)$ y $Au(III)$ se adsorben sobre la superficie de las NPs existentes, tanto en las NPs que están en la superficie como en el interior de los NCs, ya que

ambos polímeros permiten la difusión de moléculas y sales en su interior. Seguidamente, debido al reductor débil empleado, los iones Ag(I) y Au(III) adsorbidos se reducen a Ag^0 y Au^0 respectivamente, dando lugar al crecimiento controlado de las NPs.

Dado que las LSPR de las NPs de Ag y Au dependen de su forma y tamaño, su crecimiento se puede seguir mediante espectroscopia UV-visible. Además, es posible comprobar el aumento de tamaño de las NPs con imágenes TEM y SEM tomadas a distintos tiempos de inmersión de la muestra en la disolución acuosa de crecimiento.

3.4.3.1 Crecimiento de nanopartículas de Ag en PVA

Inicialmente se prepararon capas delgadas de NC de Ag-PVA sobre sustratos de vidrio tal y como viene descrito en el apartado 3.4.1.1. Una vez se obtuvieron las películas de Ag-PVA, se llevó a cabo el proceso crecimiento de las NPs y la posterior metalización de la superficie.

El protocolo seguido consistió en sumergir la capa de NC de Ag-PVA en 50 ml de disolución de crecimiento de AgNO_3 y $(\text{NH}_2\text{OH})_2\cdot\text{H}_2\text{SO}_4$, en agua. Se realizaron una serie de experimentos en los que se variaron las concentraciones de AgNO_3 e hidroxilamina entre 10^{-4} y 10^{-2} M. La reacción de crecimiento se llevó a cabo en un baño termostático a temperaturas entre 25 y 70 °C y distintos valores de pH (4-7) durante intervalos de tiempo de hasta días de duración.

Tras una serie de pruebas se determinó que las condiciones óptimas para el proceso de crecimiento consisten en introducir una capa de NC de Ag en 50 ml de disolución de crecimiento con una concentración $5\cdot 10^{-4}$ M AgNO_3 y 10^{-3} M $(\text{NH}_2\text{OH})_2\cdot\text{H}_2\text{SO}_4$ a pH 7. La reacción se llevó a cabo en un baño termostático a 35 °C durante un intervalo de tiempo variable dependiendo del grado de crecimiento de las NPs deseado.

Caracterización óptica

El crecimiento de las NPs de Ag embebidas en la capa de NC se siguió mediante espectroscopia UV-Vis. En la figura 3.19 se muestra el espectro de absorción de una capa de Ag-PVA para distintos tiempos de crecimiento.

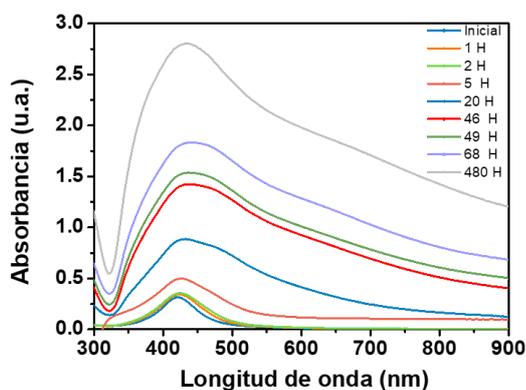


Figura 3.19. Espectros de absorción para diferentes tiempos de inmersión de NC de Ag-PVA en la disolución de crecimiento.

Dado que el PVA es un hidrogel permite la difusión de agua y de las sales disueltas en su interior. Los cationes en disolución de Ag^+ se adsorben sobre la superficie de las NPs de Ag existentes y se reducen a Ag^0 , tanto las que están en superficie como las embebidas en el PVA. A medida que aumenta el tiempo de inmersión en la disolución de crecimiento, el pico de absorción asociado a las NPs se hace más intenso y se desplaza hacia longitudes de onda mayores, debido al crecimiento de las NPs de Ag. Como se puede observar, para tiempos de exposición largos en la disolución de crecimiento, la LSPR se ensancha significativamente y aparece una banda hacia el infrarrojo cercano. Esto es debido a que al aumentar de tamaño las NPs se acercan unas a otras e interaccionan entre ellas dando lugar al denominado acoplamiento plasmónico^{15,55,56}. Cabe destacar que, para largos tiempos de inmersión, las superficies de las capas adquieren aspecto metalizado, sin embargo, siguen conservando carácter nanocristalino, ya que la LSPR, aunque ensanchada y a mayores longitudes de onda, se puede seguir observando. La reacción de crecimiento se puede acelerar aumentando la concentración de AgNO_3 e hidroxilamina, así como aumentando la temperatura del baño termostático.

Caracterización estructural

En la figura 3.20 se muestran imágenes TEM de capas de Ag-PVA para distintos tiempos de crecimiento. Se observó que conforme aumenta el tiempo de reacción, el tamaño de las NPs aumenta, así como el factor de llenado de la capa (la relación de volumen entre polímero y NPs). Esto es consistente con los espectros de absorción que se muestran en la figura.3.19. A medida que crecen las NP, estas se acercan unas a otras significativamente hasta entrar en contacto entre ellas.

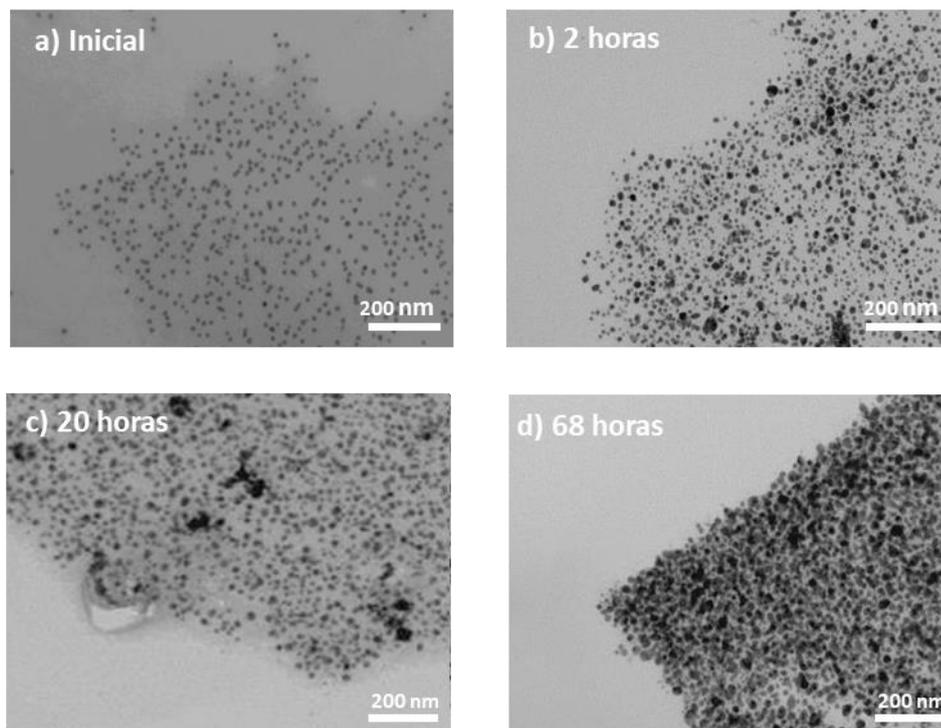


Figura 3.20. Imágenes TEM para diferentes tiempos de inmersión de NC de Ag-PVA en la disolución de crecimiento.

El crecimiento de NPs y la consecuente metalización de superficies también se comprobaron mediante imágenes SEM, como las que aparecen en la figura 3.21. Estas imágenes muestran claramente como a medida que transcurre el tiempo de reacción, aumenta considerablemente

el tamaño de las NPs. Como consecuencia, la cantidad de Ag en la superficie de la muestra aumenta progresivamente.

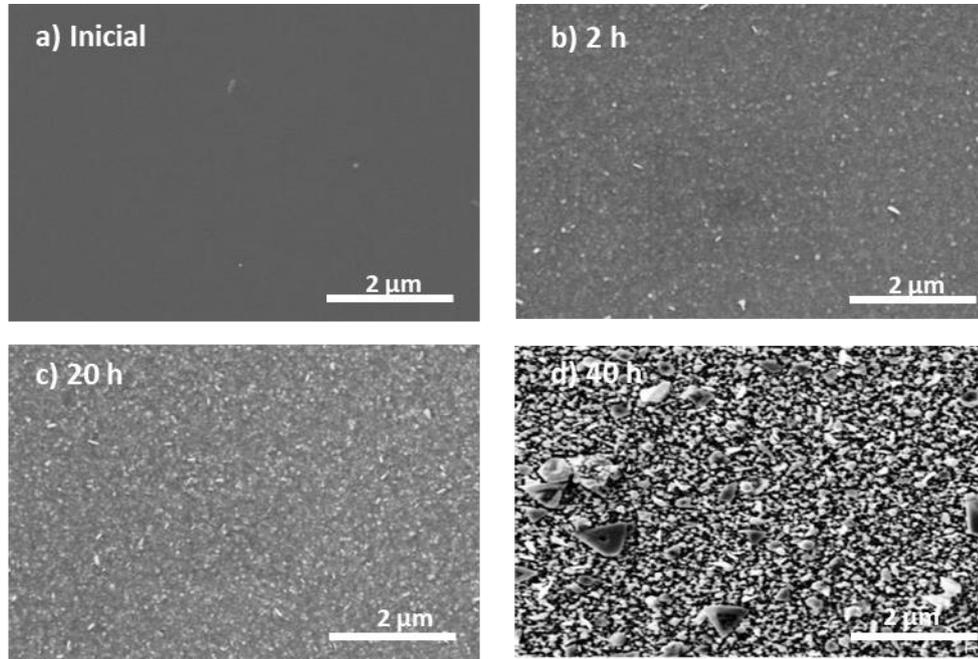


Figura 3.21. Imágenes SEM para diferentes tiempos de inmersión de NC de Ag-PVA en la disolución de crecimiento.

Además, en la figura.3.22 se muestra una imagen SEM transversal de una muestra tras 24 horas de inmersión en disolución, en la que también se aprecia claramente el aumento de metal en la superficie después de horas de reacción.

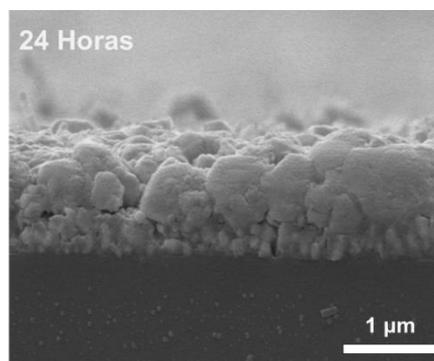


Figura 3.22. Imagen SEM transversal de una capa Ag-PVA tras 24 horas de inmersión en la disolución de crecimiento.

Caracterización eléctrica

Se realizaron medidas de resistencia de las capas para distintos tiempos de inmersión en la disolución de crecimiento. Los valores de resistencia obtenidos de las curvas I-V (Figura 3.23.a) se indican en la tabla 3.3. Tal y como se esperaba, a mayor tiempo de reacción, menor resistencia eléctrica mostraron las capas (Figura 3.23.b). Sin embargo, estos valores de resistencia son mucho más altos de lo esperado, del orden de entre 10^8 y $10^9 \Omega$. Esto es debido a que, si bien las NPs de Ag han crecido considerablemente, no se ha producido completamente la unión entre ellas para que se comporte como una capa metálica.

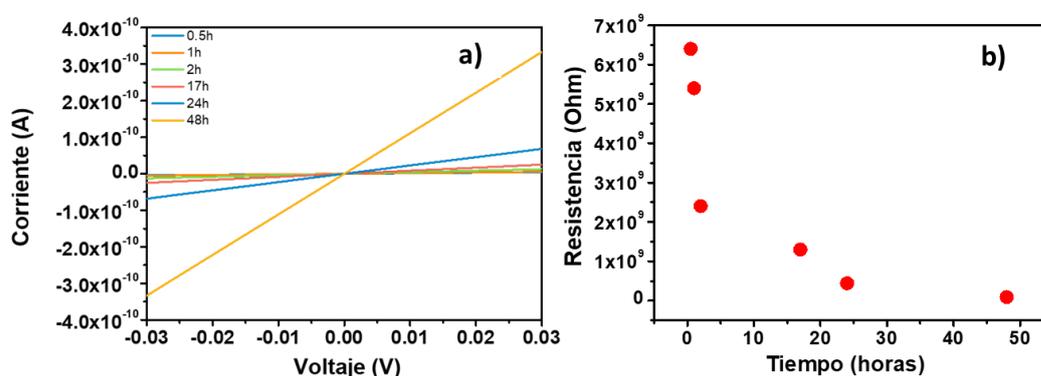


Figura 3.23. a) Curvas I-V de NCs de PVA y Ag para distintos tiempos de inmersión en disolución de crecimiento. b) Variación de la resistencia de una capa de NC de PVA y Ag con el tiempo de inmersión en disolución de crecimiento.

Tabla 3.3. Resistencia eléctrica de NCs de Ag-PVA para distintos tiempos de crecimiento.

Tiempo Crecimiento (Horas)	Resistencia (Ω)
0.5	6.4×10^9
1	5.4×10^9
2	2.4×10^9
17	1.2×10^9
24	4.4×10^8
48	9×10^7

Proceso de sinterizado

El objetivo de este procedimiento es conseguir estructuras con superficie metálica a partir del crecimiento de NPs de metal en estructuras poliméricas. Tras el proceso de metalización, como se observa en la tabla 3.3, la resistencia disminuye, pero sigue teniendo valores demasiado altos,

dado que la unión de NPs no se ha completado y la superficie sigue teniendo carácter nanocristalino.

Sin embargo, es posible superar esta limitación aplicando un tratamiento térmico, sinterizado, tras el crecimiento de las NPs. Como es sabido, mediante el sinterizado es posible disminuir la resistencia ya que cuando el aumento de temperatura tiene lugar aumenta el área de contacto entre NPs de Ag formando una capa de mayor densidad, como muestra el esquema de la figura 3.24. Durante este proceso la conductividad va aumentando gradualmente a medida que va aumentando el contacto entre NPs^{9,57-60}. La fuerza impulsora del sinterizado es la elevada energía superficial de las NPs debido a la estrecha curvatura de su superficie, propiciando el crecimiento de partículas más grandes y más estables a expensas de las más pequeñas⁹, favorecido por la elevada movilidad de los iones de Ag en la superficie^{57,59}. Se ha demostrado que el aumento de conductividad durante el sinterizado de NPs de Ag comienza a ser notable a partir de 100 °C, generalmente la conductividad aumenta gradualmente con la temperatura hasta alcanzar un máximo^{9,58}. Probablemente si la temperatura continúa aumentando la muestra vuelva a adquirir carácter aislante, debido a que los átomos de Ag se reorganizan en la superficie en partículas más grandes con mayor separación entre ellas, lo que provoca la interrupción de los caminos de conducción de electrones en la superficie⁵⁸. Por tanto, se estimó 140 °C como temperatura apta para llevar a cabo el sinterizado.

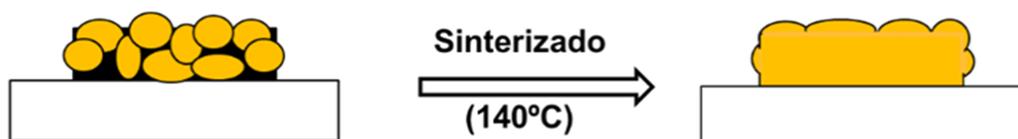


Figura 3.24. Esquema del proceso de sinterizado descrito.

Como se puede observar en la tabla 3.4., tras el calentamiento a 140 °C durante unos minutos, la resistencia de muestras con distinto tiempo de crecimiento disminuye unos 7 órdenes de magnitud.

Tabla 3.4. Resistencia eléctrica de NCs de Ag-PVA tras un calentamiento a 140 °C.

Calentamiento (minutos)	Resistencia (Ω)		
	4H ^{a)}	24H ^{a)}	48H ^{a)}
0	2x10 ⁹	4x10 ⁸	9x10 ⁷
1	315	140	5.4
2	124	85	4.8
5		81	4.7

a) Tiempo de inmersión en la disolución de crecimiento.

Metalización de nanoestructuras

De igual modo se procedió al crecimiento de NPs y metalización de microestructuras de Ag y PVA generadas por litografía por haz de electrones. Las estructuras se obtienen según el procedimiento explicado en el apartado 3.4.1.1.

El mismo protocolo de metalización aplicado anteriormente a las capas de NC de Ag se empleó para las estructuras obtenidas mediante litografía por haz de electrones. La figura 3.25 muestra imágenes de microscópico óptico e imágenes SEM de una estructura en forma de círculo de unos 5 micrómetros antes (Fig.3.25. Inicial) y después de 24 horas de inmersión en la disolución de crecimiento (Fig. 3.25. 24 horas). Como se puede observar, esta última presenta una absorción mucho más intensa que la estructura inicial debido a la presencia de NPs metálicas en su superficie en contacto unas con otras, como muestra la imagen SEM correspondiente. Se puede observar como la metalización solo ha ocurrido en la estructura, donde están presentes las NPs de Ag.

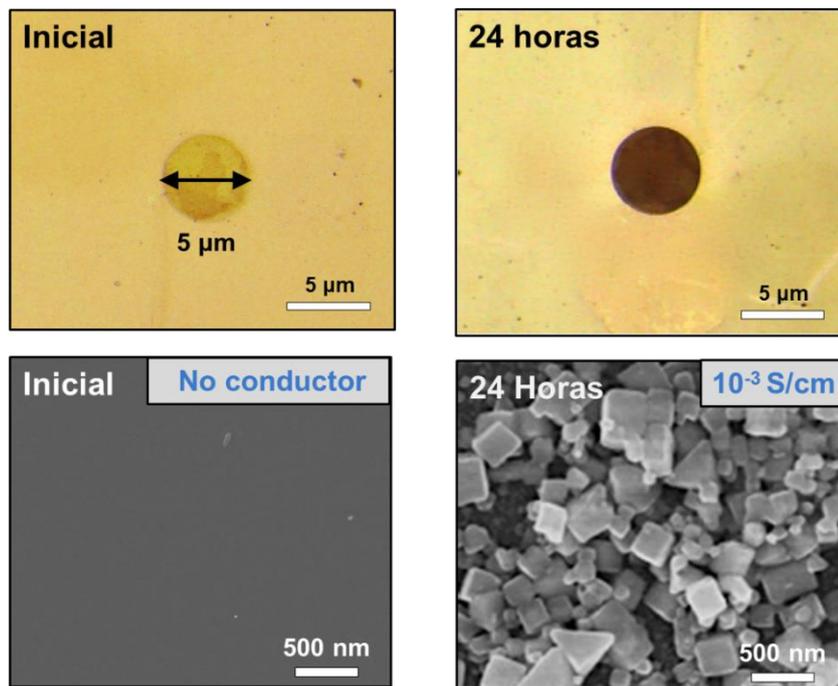


Figura 3.25. Imágenes de microscopía óptica y SEM de una de una microestructura de Ag-PVA generada por litografía por haz de electrones antes (Inicial) y después (24 horas) de su inmersión en la disolución de crecimiento.

Como se demuestra con las capas finas de NC, es posible conseguir un metalizado más homogéneo con un curado a 140 °C tras el proceso de metalización. Este mismo paso se aplica a la microestructura metalizada. En la figura 3.26 aparecen imágenes SEM de una microestructura metalizada durante 4 horas antes y después de ser sinterizada. Tras el proceso de sinterizado se puede observar la uniformidad del metalizado en la superficie y el consecuente aumento de conductividad, de 10^{-4} a 80 S/cm.

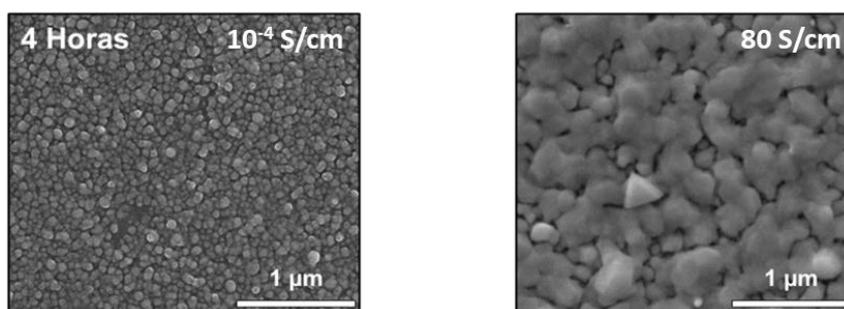


Figura 3.26. Imágenes SEM de una microestructura de Ag-PVA metalizada antes y después de un proceso de calentamiento a 140 °C.

Crecimiento de nanopartículas de Au en Novolac

Inicialmente se realizaron pruebas de crecimiento a partir de capas finas de Novolac con NPs de Au, sintetizadas según el procedimiento propuesto en el apartado 3.4.2. Las capas de NC se introdujeron en 50 ml de disolución de crecimiento compuesta por un reductor débil, $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$, y HAuCl_4 , cuyas concentraciones se variaron en un rango comprendido entre 10^{-2} - 10^{-4} M, como en el caso anterior, hasta lograr las cantidades óptimas para el proceso de crecimiento de las NPs. La reacción se lleva a cabo en un baño termostático, cuya temperatura se varió entre 25-70 °C, durante intervalos de tiempo variables. La razón por la que el derivado de la hidroxilamina utilizado para el crecimiento de Au es distinto que el de Ag ($(\text{NH}_2\text{OH})_2 \text{H}_2\text{SO}_4$) es debido a que en presencia de cloruros la Ag(I) forma AgCl y precipita.

Tras una serie de pruebas experimentales, se determinó que para un adecuado crecimiento de las NPs de Au se requiere una disolución de crecimiento (50 ml), que contenga una concentración de HAuCl_4 de $8\cdot 10^{-4}$ M y 10^{-3} M de $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ en etanol a pH 7. La reacción tiene lugar en un baño termostático a 45 °C durante distintos intervalos de tiempo.

Caracterización óptica

De forma análoga al caso de la Ag, a medida que aumenta el tiempo de inmersión en la disolución de crecimiento el pico de absorción asociado a las NPs de Au se hace más intenso y se desplaza hacia longitudes de onda mayores, debido al progresivo aumento de tamaño, como muestran los espectros de la figura 3.27. Se puede observar que, para tiempos de inmersión largos en la disolución de crecimiento, el pico de absorción de las NPs de Au, además de desplazarse hacia mayores longitudes de onda, se ensancha significativamente. Tal y como sucede con las NPs de Ag, esto es debido al acoplamiento plasmónico entre NPs que da lugar a nuevos modos plasmónicos^{55,56,61-64}.

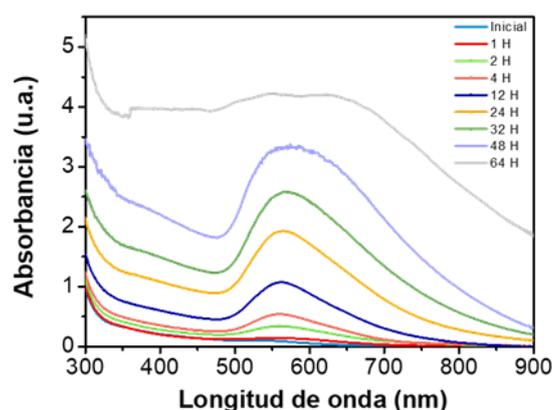


Figura 3.27. Espectros de absorción para diferentes tiempos de inmersión de NC de Novolac y Au en la disolución de crecimiento.

La extensión del desplazamiento hacia mayores longitudes de onda de la LSPR generado por acoplamiento depende de la cantidad de NPs que interactúan. Todas las NPs están sujetas al efecto del campo electromagnético de NPs vecinas. Así, a mayor número de partículas y a mayor tamaño, el efecto del acoplamiento es mayor y por tanto el desplazamiento de la frecuencia de resonancia es también mayor. Además, este acoplamiento es directamente proporcional a la distancia entre NPs, debido al decaimiento exponencial del campo electromagnético de las NPs con la distancia. Cuanto más cerca están las NPs, mayor es el desplazamiento que sufre la frecuencia de LSPR. El número de modos colectivos del plasmón también aumenta con el número de NPs acopladas^{16,63}, lo que produce el ensanchamiento de la banda LSPR que se observa en el espectro. Cuanto mayor es la heterogeneidad de las distancias entre partículas, mayor es el ensanchamiento, dado que distintas distancias dan lugar a diferentes acoplamientos⁶⁵.

Caracterización estructural

En la figura 3.28 se muestran imágenes TEM de capas de NC de Novolac y Au para distintos tiempos de inmersión en la disolución de crecimiento. Al aumentar el tiempo de inmersión, el tamaño de las NPs, así como el factor de llenado de la capa, aumentan. Esto concuerda con las conclusiones extraídas de los espectros de absorción de la figura 3.27, a medida que las NPs aumentan su tamaño, estas se acercan unas a otras significativamente.

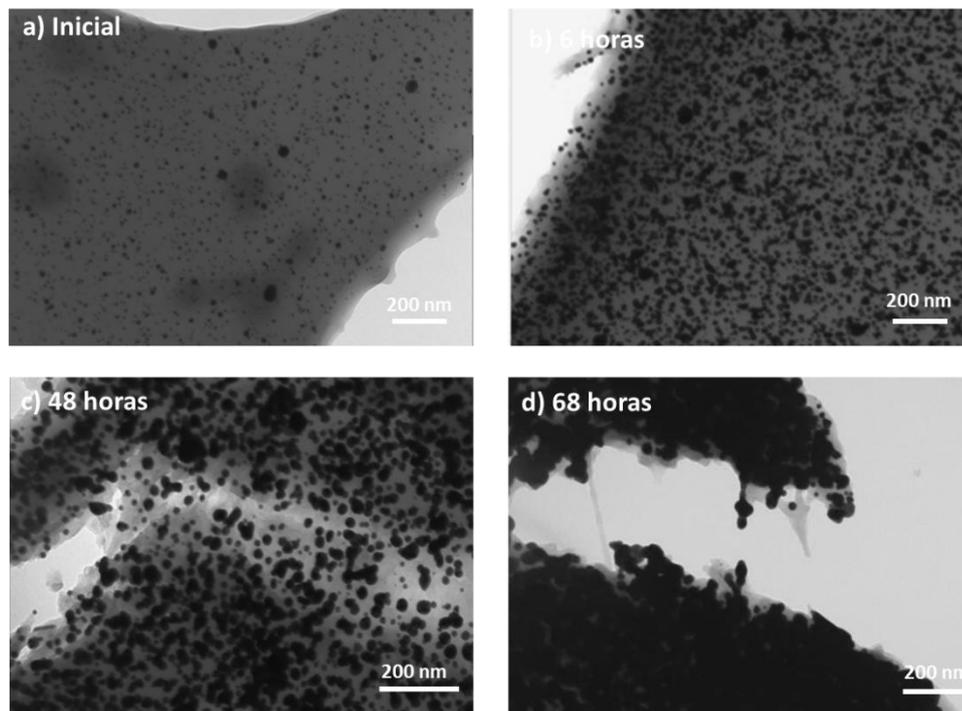


Figura 3.28. Imágenes TEM para diferentes tiempos de inmersión de NC de Au-Novolac en la disolución de crecimiento.

En la figura 3.29. se muestran imágenes SEM para distintos tiempos de reacción de crecimiento. Se puede apreciar perfectamente como a medida que la reacción de crecimiento avanza, la cantidad de oro aumenta significativamente, incrementando el tamaño de las partículas de Au desde algunos nanómetros hasta partículas de centenas de nanómetros interconectadas.

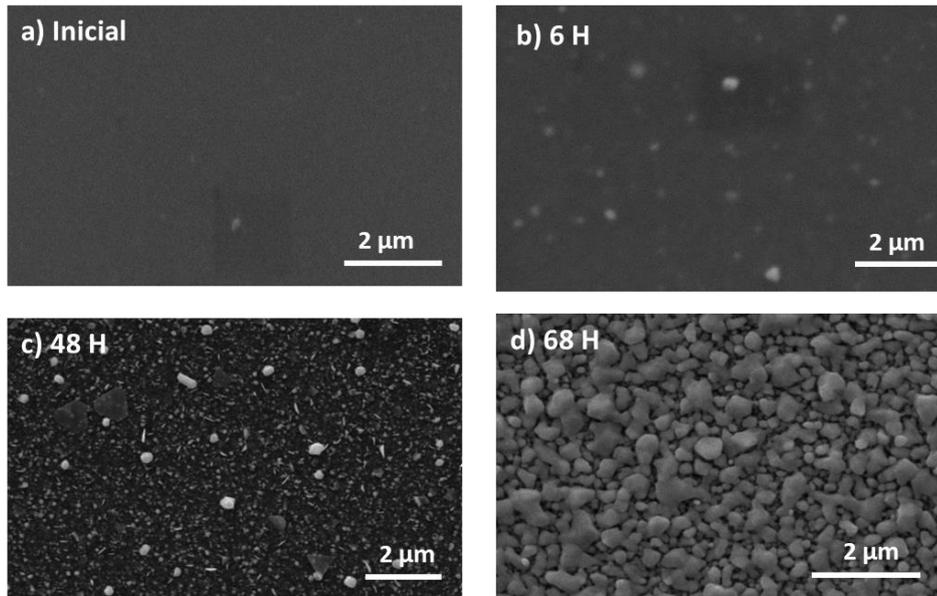


Figura 3.29. Imágenes SEM para diferentes tiempos de inmersión de NC de Novolac y Au en la disolución de crecimiento.

Caracterización eléctrica

Se realizaron también medidas de resistencia de las capas parcialmente metalizadas con distintos tiempos de inmersión en la disolución de crecimiento. Como se puede observar en la figura 3.30, a partir de las 48 horas de inmersión la muestra ya presenta una resistencia baja como resultado de la metalización de la capa de NC. En la figura 3.30.b se aprecia claramente el descenso de resistencia con el tiempo de inmersión, como demuestran las representaciones I-V de la figura 3.30.a.

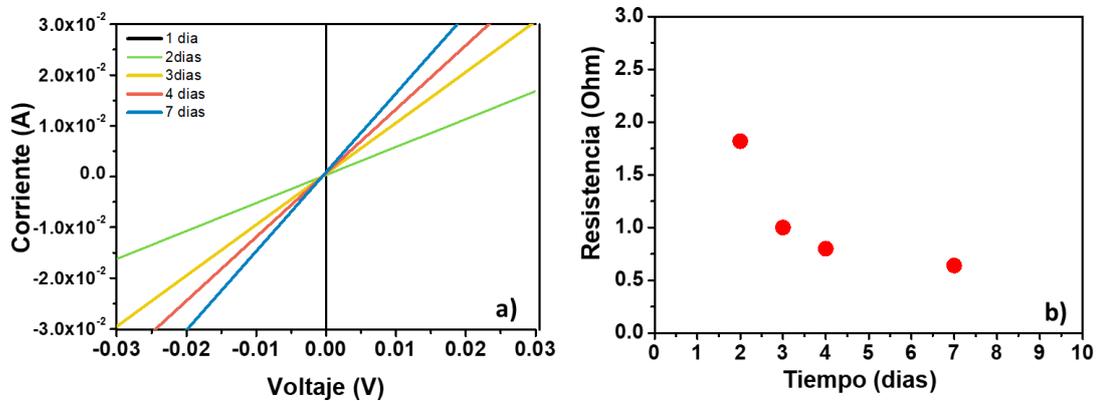


Figura 3.30. a) Curvas I-V de NCs de Novolac y Au para distintos tiempos de inmersión en disolución de crecimiento. b) Variación de la resistencia de una capa de NC de Novolac y Au con el tiempo de inmersión en disolución de crecimiento.

Los valores de resistencia se indican en la tabla 3.4. Tal y como se esperaba, a mayor tiempo de inmersión en la reacción de crecimiento, menor resistencia eléctrica presenta la muestra. Las resistencias que se alcanzan son del orden de las de Au en estado macroscópico⁶⁶.

Tabla 3.4. Resistencia eléctrica de NCs de Novolac y Au para distintos tiempos de inmersión en la disolución de crecimiento.

Tiempo Crecimiento (Días)	Resistencia (Ω)
0.5	∞
1	∞
2	1.82
3	1.00
4	0.80
7	0.64

Proceso de sinterizado

Como se puede ver en la tabla 3.4, los valores de resistencia alcanzados tras inmersión en disolución de crecimiento en el caso del Au son menores que en el caso de la Ag, debido probablemente a que tras el proceso de metalización las NPs de Au alcanzan mayores tamaños. También es posible recurrir a procesos de sinterizado para mejorar la conductividad de superficies de Au formadas a partir de NPs⁶⁶⁻⁶⁹. Como se puede observar en la tabla 3.5, tras el sinterizado a 140 °C de muestras previamente metalizadas 4 y 24 horas durante unos minutos, la resistencia disminuye. Sin embargo, la disminución de resistencia inducida por sinterizado no es tan efectiva como se observó en el caso de la Ag, en que el que se llega a reducir siete órdenes de magnitud la resistencia tras el sinterizado. Esto puede atribuirse al hecho de que las NPs de Au tienen mayor tamaño y ya antes del sinterizado se han producido suficientes caminos eléctricos para mostrar resistencias bajas. Así, después del sinterizado no se aumenta significativamente el número de caminos eléctricos. En el caso de las NPs de Ag, debido a que tras el proceso de metalización las NPs son más pequeñas que las NPs de Au, apenas existen caminos eléctricos antes del sinterizado. Un factor determinante para que el sinterizado sea efectivo es que el tamaño de las NPs sea pequeño, ya que, como se ha comentado previamente, pequeños valores de radio actúan como fuerza impulsora de la reacción y la movilidad de las NPs es mucho mayor. Por tanto, el proceso térmico es más efectivo para partículas de Ag^{9,60}.

Tabla 3.5. Resistencia eléctrica de capas de NC de Novolac y Au para distintos tiempos de calentamiento a 140 °C.

Calentamiento (min)	Resistencia (Ω)	
	4 H ^{a)}	24 H ^{a)}
0	$> 10^9$	$> 10^9$
1	8	1.5
2	6	0.8
5	3	0.7

a) Tiempo de inmersión en la disolución de crecimiento.

Metalización de microestructuras

El protocolo desarrollado para metalizar capas de NC basado en Novolac y NPs de Au, se aplicó para metalizar microestructuras del mismo material fabricadas por fotolitografía según el proceso expuesto en el apartado 3.4.2.

Mediante microscopía óptica se pudo comprobar que el crecimiento metálico solo tuvo lugar en la estructura, donde están presentes las NPs metálicas. La figura 3.31 muestra dos imágenes de una estructura de unos 100 micrómetros, antes (Fig. 3.31.a) y después de la inmersión en la disolución de crecimiento (Fig. 3.31.b). Como se puede observar, esta última presenta una absorción mucho más intensa que la estructura inicial. Aunque las microestructuras podrían someterse a un proceso térmico tras la metalización en disolución, en este caso no se lleva a cabo porque, como se comprobó con las capas, en el caso del Au no es necesario recurrir al paso adicional de calentamiento para lograr metalización homogénea en la superficie.

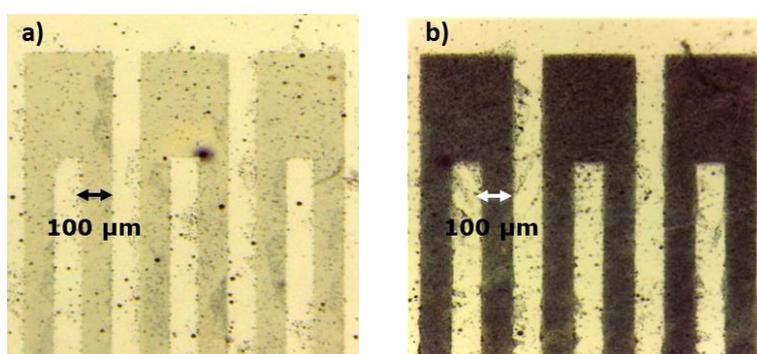


Figura 3.31. Imágenes de microscopio óptico de una microestructura de Novolac y Au generada por fotolitografía antes (a) y después (b) de su inmersión durante 48 horas en la disolución de crecimiento.

3.5. Conclusiones

Se llevó a cabo con éxito de forma experimental un método de síntesis *in-situ* de NCs basados en matrices poliméricas en un único paso. La síntesis consiste en un proceso de calentamiento mediante el cual se induce la reducción de iones (Ag(I), Au(III), Pd(II), Pt(IV), Ru(III), Ir(IV)) contenidos en el seno de la matriz por parte de grupos funcionales de las cadenas poliméricas (PVA, Novolac), dando lugar a NPs metálicas completamente embebidas en la matriz. Dado que las propiedades del NC resultante es una combinación de las propiedades de los componentes individuales, controlando las proporciones de los componentes y las condiciones de síntesis, es posible modificar las propiedades de los NCs.

Además, dado que los polímeros empleados como matriz presentan propiedades litográficas, los NCs resultantes, además de las propiedades características de los polímeros, como buenas propiedades para ser procesados en finas capas, y de las NPs, como excepcionales propiedades ópticas, pueden ser litografiados mediante técnicas convencionales (fotolitografía, litografía por haz de electrones), ya que los NCs han sido formulados para preservar las propiedades litográficas de la matriz. Esto hace a estos materiales híbridos especialmente atractivos para ser miniaturizados y fabricar dispositivos electrónicos, optoelectrónicos o fotónicos de nueva generación.

El método de metalización de micro y nanoestructuras desarrollado a partir de estos NCs pretende tener gran impacto en procesos de fabricación que impliquen la obtención de estructuras metálicas de tamaño micro y nanométrico. Se han desarrollado numerosos métodos de sinterizado para obtener superficies metálicas conductoras, a partir de deposición de NPs de Ag o Au, integrables en dispositivos de pequeño tamaño^{58,59,68,69}. Sin embargo, la mayoría de estos procedimientos presentan limitaciones, entre las que destacan la posible formación de grietas en la superficie durante el sinterizado, mala adhesión del metal al sustrato o falta de cohesión de los nanocomponentes en la capa⁶⁰. El hecho de que en el proceso propuesto las NPs estén inicialmente contenidas en una matriz polimérica, ayuda a superar estas limitaciones, ya que aumenta la cohesión de la capa, proporciona buena adhesión al sustrato y evita la formación de grietas, sin impedir, como se ha comprobado, que el sinterizado sea efectivo.

La simplicidad del proceso propuesto permite la integración de componentes plasmónicos en distintos tipos de dispositivos sin necesidad de complejos pasos adicionales de fabricación. Además, supone una simplificación respecto a métodos convencionales de fabricación de este tipo de estructuras (*sputtering*, evaporación, etc.) y no requiere equipos especializados, reduciendo significativamente el tiempo y el coste de procesado.

3.6. Referencias

- (1) Abargues, R.; Abderra, K.; Pedrueza, E.; Gradess, R.; Valdés, J. L.; Martínez-Pastor, J.; Marqués-Hueso, J. Optical Properties of Different Polymer Thin Films Containing in Situ Synthesized Ag and Au Nanoparticles. *New J. Chem.* **2009**, *33*, 1720–1725.
- (2) Willets, K. A.; Van Duyne, R. P. Localized Surface Plasmon Resonance Spectroscopy and Sensing. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2006**, *58* (October), 267–297.
- (3) Lerma-garcía, M.; Ávila, M.; Simó-alfonso, E. F.; Ríos, Á.; Zougagh, M. Synthesis of Gold Nanoparticles Using Phenolic Acids and Its Application in Catalysis. **2014**, *5* (6), 1919–1926.
- (4) Jain, P. K.; Huang, X.; El-Sayed, I. H.; El-Sayed, M. A. Review of Some Interesting Surface Plasmon Resonance-Enhanced Properties of Noble Metal Nanoparticles and Their Applications to Biosystems. *Plasmonics* **2007**, *2* (3), 107–118.
- (5) Hatchett, D. W.; Josowicz, M. Composites of Intrinsically Conducting Polymers as Sensing Nanomaterials. *Chem. Rev.* **2008**, *108* (2), 746–769.
- (6) Henrique, P.; Camargo, C.; Satyanarayana, K. G.; Wypych, F. Nanocomposites : Synthesis , Structure , Properties and New Application Opportunities. **2009**, *12* (1), 1–39.
- (7) Colson, P.; Henrist, C.; Cloots, R. Nanosphere Lithography: A Powerful Method for the Controlled Manufacturing of Nanomaterials. *J. Nanomater.* **2013**, *2013*.
- (8) Mistark, P. A.; Park, S.; Yalcin, S. E.; Lee, D. H.; Yavuzcetin, O.; Tuominen, M. T.; Russell, T. P.; Achermann, M. Block-Copolymer-Based Plasmonic Nanostructures. *ACS Nano* **2009**, *3* (12), 3987–3992.
- (9) Perelaer, B. J.; de Laat, A. W. M.; Hendriks, C. E.; Schubert, U. S. Inkjet-Printed Silver Tracks: Low Temperature Curing and Thermal Stability Investigation. *J. Mater. Chem.* **2008**, *18* (27), 3209.
- (10) Ko, S. H.; Park, I.; Pan, H.; Grigoropoulos, C. P.; Pisano, A. P.; Luscombe, C. K.; Fréchet, J. M. J. Direct Nanoimprinting of Metal Nanoparticles for Nanoscale Electronics Fabrication. *Nano Lett.* **2007**, *7*, 1869–1877.
- (11) Su, M.; Aslam, M.; Fu, L.; Wu, N.; Dravid, V. P. Dip-Pen Nanopatterning of Photosensitive Conducting Polymer Using a Monomer Ink. *Appl. Phys. Lett.* **2004**, *84* (21), 4200.
- (12) Xu, Q. Fabrication of High Aspect Ratio Metallic Nanostructures Using Nanoskivikg. *Nano Lett.* **2006**, *29* (9), 997–1003.
- (13) Abargues, R.; Rodriguez-Canto, P. J.; Albert, S.; Suarez, I.; Martínez-Pastor, J. P. Plasmonic Optical Sensors Printed from Ag–PVA Nanoinks. *J. Mater. Chem. C* **2014**, *2* (5), 908.
- (14) Larson, B. J.; Gillmor, S. D.; Lagally, M. G. Controlled Deposition of Picoliter Amounts of Fluid Using an Ultrasonically Driven Micropipette. *Rev. Sci. Instrum.* **2004**, *75* (4), 832–836.
- (15) Abargues, R.; Marqués-Hueso, J.; Canet-Ferrer, J.; Pedrueza, E.; Valdés, J. L.; Jiménez, E.; Martínez-Pastor,

- J. P. High-Resolution Electron-Beam Patternable Nanocomposite Containing Metal Nanoparticles for Plasmonics. *Nanotechnology* **2008**, *19* (35), 355308.
- (16) Jain, P. K.; El-Sayed, M. a. Plasmonic Coupling in Noble Metal Nanostructures. *Chem. Phys. Lett.* **2010**, *487*, 153–164.
- (17) Marqués-Hueso, J.; Abargues, R.; Valdés, J. L.; Martínez-Pastor, J. P. Ag and Au/DNQ-Novolac Nanocomposites Patternable by Ultraviolet Lithography: A Fast Route to Plasmonic Sensor Microfabrication†. *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 7436–7443.
- (18) Murray, C. B.; Kagan, C. R.; Bawendi, M. G. Synthesis and Characterization of Monodisperse Nanocrystals and Close-Packed Nanocrystal Assemblies. *Annu. Rev. Mater. Res.* **2000**, No. 30, 545–610.
- (19) Mahapatra, S. K.; Bogle, K. a; Dhole, S. D.; Bhoraskar, V. N. Synthesis of Gold and Silver Nanoparticles by Electron Irradiation at 5-15 KeV Energy. *Nanotechnology* **2007**, *18*, 135602.
- (20) Rodríguez-cant, P. J.; Nickel, U.; Abargues, R. Understanding Acid Reaction and Diffusion in Chemically Amplified Photoresists : An Approach at the Molecular Level. **2011**, 20367–20374.
- (21) Pomogailo, A. D.; Kestelman, V. N. *Metallopolymer Nanocomposites*; Springer, 2005.
- (22) Shen, X.; Wang, G.; Hong, X.; Zhu, W. Shape-Controlled Synthesis of Palladium Nanoparticles and Their SPR/SERS Properties. *Chinese J. Chem. Phys.* **2009**, *22* (4), 440–446.
- (23) You, J. B.; Zhang, X. W.; Dong, J. J.; Song, X. M.; Yin, Z. G.; Chen, N. F.; Yan, H. Localized-Surface-Plasmon Enhanced the 357 Nm Forward Emission from ZnMgO Films Capped by Pt Nanoparticles. *Nanoscale Res. Lett.* **2009**, *4* (10), 1121–1125.
- (24) Bigall, N. C.; Härtling, T.; Klose, M.; Simon, P.; Eng, L. M.; Eychmüller, A. Monodisperse Platinum Nanospheres with Adjustable Diameters from 10 to 100 Nm: Synthesis and Distinct Optical Properties. *Nano Lett.* **2008**, *8* (12), 4588–4592.
- (25) Langhammer, C.; Yuan, Z.; Zoric, I.; Kasemo, B. Plasmonic Properties of Supported Pt and Pd Nanostructures. *Nano Lett.* **2006**, *6* (4), 833–838.
- (26) Lu, X.; Rycenga, M.; Skrabalak, S. E.; Wiley, B.; Xia, Y. Chemical Synthesis of Novel Plasmonic Nanoparticles. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2009**, *60*, 167–192.
- (27) Zhang, Y.; Yu, J.; Niu, H.; Liu, H. Synthesis of PVP-Stabilized Ruthenium Colloids with Low Boiling Point Alcohols. *J. Colloid Interface Sci.* **2007**, *313* (2), 503–510.
- (28) Siriwatcharapiboon, W.; Tinnarat, N.; Supaphol, P. Preparation and Characterization of Electrospun Poly(Vinyl Alcohol) Nanofibers Containing Platinum or Platinum-Ruthenium Nanoparticles. *J. Polym. Res.* **2012**, *20* (1), 40.
- (29) Lin, C. S.; Khan, M. R.; Lin, S. D. The Preparation of Pt Nanoparticles by Methanol and Citrate. *J. Colloid Interface Sci.* **2006**, *299*, 678–685.

- (30) Mackay, F. S.; NJ, F.; L, S.; HC, T.; RJ, D.; SA, M.; PA, W.; S, P.; PJ, S. Synthesis, Characterisation and Photochemistry of Pt(IV) Pyridyl Azido Acetato Complexes. *Int. J. inorganic, Organomet. Bioinorg. Chem.* **2009**, Apr 7 (13), 2315–2325.
- (31) McCaffery, A. J.; Schatz, P. N.; Stephens, P. J. Magnetic Circular Dichroism of D8 Square-Planar Complexes. *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, 90 (21), 5730–5735.
- (32) Tittl, A.; Mai, P.; Taubert, R.; Dregely, D.; Liu, N.; Giessen, H. Palladium-Based Plasmonic Perfect Absorber in the Visible Wavelength Range and Its Application to Hydrogen Sensing. *Nano Lett.* **2011**, 11 (10), 4366–4369.
- (33) Fujii, S.; Matsuzawa, S.; Hamasaki, H.; Nakamura, Y.; Bouleghimat, A.; Buurma, N. J. Polypyrrole-Palladium Nanocomposite Coating of Micrometer-Sized Polymer Particles toward a Recyclable Catalyst. *Langmuir* **2012**, 28 (5), 2436–2447.
- (34) Moreno, M.; Ibañez, F. J.; Jasinski, J. B.; Zamborini, F. P. Hydrogen Reactivity of Palladium Nanoparticles Coated with Mixed Monolayers of Alkyl Thiols and Alkyl Amines for Sensing and Catalysis Applications. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133 (12), 4389–4397.
- (35) Hariprasad, E.; Radhakrishnan, T. P. Palladium Nanoparticle-Embedded Polymer Thin Film “Dip Catalyst” for Suzuki–Miyaura Reaction. *ACS Catal.* **2012**, 2 (6), 1179–1186.
- (36) Barrera, J. E.; Rodríguez, J. A.; Perilla, J. E.; Algecira, N. A. A Study of Poly(Vinyl Alcohol) Thermal Degradation by Thermogravimetry and Differential Thermogravimetry. *Ing. e Investig.* **2007**, 27 (2), 100–105.
- (37) Mallakpour, S.; Dinari, M. Enhancement in Thermal Properties of Poly(Vinyl Alcohol) Nanocomposites Reinforced with Al₂O₃ Nanoparticles. *J. Reinf. Plast. Compos.* **2012**, 32, 217–224.
- (38) Aymonier, C.; Bortzmeyer, D.; Thomann, R.; Mu, R. Poly (Methyl Methacrylate)/ Palladium Nanocomposites : Synthesis and Characterization of the Morphological , Thermomechanical , and Thermal Properties. **2003**, No. 17, 4874–4878.
- (39) Lee, J.-Y.; Liao, Y.; Nagahata, R.; Horiuchi, S. Effect of Metal Nanoparticles on Thermal Stabilization of Polymer/Metal Nanocomposites Prepared by a One-Step Dry Process. *Polymer (Guildf).* **2006**, 47 (23), 7970–7979.
- (40) Peng, Z.; Kong, L. X. A Thermal Degradation Mechanism of Polyvinyl Alcohol/Silica Nanocomposites. *Polym. Degrad. Stab.* **2007**, 92 (November), 1061–1071.
- (41) Taghizadeh, M. T.; Sabouri, N. Thermal Degradation Behavior of Polyvinyl Alcohol / Starch / Carboxymethyl Cellulose / Clay Nanocomposites. *Univers. J. Chem.* **2013**, 1 (2), 21–29.
- (42) Ramesh, G. V; Porel, S.; Radhakrishnan, T. P. Polymer Thin Films Embedded with in Situ Grown Metal Nanoparticles. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, 38 (9), 2646–2656.
- (43) Ogoshi, T.; Umeda, K.; Yamagishi, T.; Nakamoto, Y. Synthesis of Phenolic Polymer-Coated Gold Nanoparticles. *Polym. J.* **2008**, 40 (10), 942–943.

- (44) Hardrict, S. N.; Riffle, J. S.; Mcgrath, J. E. Novel Novolac-Phthalonitrile and Siloxane-Phthalonitrile Resins Cured with Low Melting Novolac Oligomers for Flame Retardant Structural Thermosets, Virginia Polytechnic Institute and State University, 2003.
- (45) Roy, D.; Basu, P. K.; Raghunathan, P.; Eswaran, S. V. DNQ-Novolac Photoresists Revisited: ^1H And ^{13}C NMR Evidence for a Novel Photoreaction Mechanism. *Magn. Reson. Chem.* **2003**, *41* (2), 84–90.
- (46) Yoosaf, K.; Ipe, B. I.; Suresh, C. H.; Thomas, K. G. In Situ Synthesis of Metal Nanoparticles and Selective Naked-Eye Detection of Lead Ions from Aqueous Media. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111* (34), 12839–12847.
- (47) Tu, C.; Li, G.; Shi, Y.; Yu, X.; Jiang, Y.; Zhu, Q.; Liang, J.; Gao, Y.; Yan, D.; Sun, J.; Zhu, X. Facile Controlled Preparation of Gold Nanoparticles with Amphiphilic Thiocalix [4] Arene as Reductant and Stabilizer. *Chem. Commun. (Camb)*. **2009**, No. 22, 3211–3213.
- (48) Hamamoto, K.; Kawakita, H.; Ohto, K.; Inoue, K. Polymerization of Phenol Derivatives by the Reduction of Gold Ions to Gold Metal. *React. Funct. Polym.* **2009**, *69* (9), 694–697.
- (49) Frans A. Vollenbroek, E. J. S. Photoresist Systems for Microlithography. In *Advanced in polymer science*; Springer: Berlin/Heidelberg, 2005; pp 85–111.
- (50) Leuschner, R.; Pawlowski, G. *Handbook of Semiconductor Technology: Processing of Semiconductors*; Prof. Kenneth A. Jackson, Schröter, P. D. W., Eds.; WILEY-VCH Verlag GmbH: Erlangen, Germany, 1998; Vol. 16.
- (51) Frans A. Vollenbroek, E. J. S. Photoresist Systems for Microlithography. In *Electronic applications. Advanced in polymer science. Volume 84*; 1988; pp 85–111.
- (52) Brown, K. R.; Natan, M. J. Hydroxylamine Seeding of Colloidal Au Nanoparticles in Solution and on Surfaces. *Langmuir* **1998**, *14* (4), 726–728.
- (53) Kimling, J.; Maier, M.; Okenve, B.; Kotaidis, V.; Ballot, H.; Plech, a. Turkevich Method for Gold Nanoparticle Synthesis Revisited. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110* (32), 15700–15707.
- (54) Dement, O. V.; Skryleva, E. A.; Zaitseva, A. V.; Rudoy, V. M. Nucleation and Growth of Gold Nanoparticles on Adsorption Layers and in Ultrathin Films of Poly(2-Vinylpyridine). *Text* **2009**, *71* (6), 754–763.
- (55) Liu, H.; Ng, J.; Wang, S. B.; Hang, Z. H.; Chan, C. T.; Zhu, S. N. Strong Plasmon Coupling between Two Gold Nanospheres on a Gold Slab. *New J. Phys.* **2011**, *13* (2011), 1–12.
- (56) Su, K. H.; Wei, Q. H.; Zhang, X.; Mock, J. J.; Smith, D. R.; Schultz, S. Interparticle Coupling Effects on Plasmon Resonances of Nanogold Particles. *Nano Lett.* **2003**, *3*, 1087–1090.
- (57) Wang, T.; Chen, X.; Lu, G. Q.; Lei, G. Y. Low-Temperature Sintering with Nano-Silver Paste in Die-Attached Interconnection. *J. Electron. Mater.* **2007**, *36* (10), 1333–1340.
- (58) Chou, K. Sen; Huang, K. C.; Lee, H. H. Fabrication and Sintering Effect on the Morphologies and Conductivity of Nano-Ag Particle Films by the Spin Coating Method. *Nanotechnology* **2005**, *16* (6), 779–784.
- (59) Lee, H. H.; Chou, K. Sen; Shih, Z. W. Effect of Nano-Sized Silver Particles on the Resistivity of Polymeric

- Conductive Adhesives. *Int. J. Adhes. Adhes.* **2005**, *25* (5), 437–441.
- (60) Sivaramakrishnan, S.; Chia, P. J.; Yeo, Y. C.; Chua, L. L.; Ho, P. K. H. Controlled Insulator-to-Metal Transformation in Printable Polymer Composites with Nanometal Clusters. *Nat. Mater.* **2007**, *6* (2), 149–155.
- (61) Tong, L.; Wei, H.; Zhang, S.; Li, Z.; Xu, H. Optical Properties of Single Coupled Plasmonic Nanoparticles. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15*, 4100–4109.
- (62) Lange, H.; Juárez, B. H.; Carl, A.; Richter, M.; Bastús, N. G.; Weller, H.; Thomsen, C.; Von Klitzing, R.; Knorr, A. Tunable Plasmon Coupling in Distance-Controlled Gold Nanoparticles. *Langmuir* **2012**, *28*, 8862–8866.
- (63) Mock, J. J.; Hill, R. T.; Degiron, A.; Zauscher, S.; Chilkoti, A.; Smith, D. R. Distance-Dependent Plasmon Resonant Coupling between a Gold Nanoparticle and Gold Film. *Nano Lett.* **2008**, *8*, 2245–2252.
- (64) Lin, S.; Li, M.; Dujardin, E.; Girard, C.; Mann, S. One-Dimensional Plasmon Coupling by Facile Self-Assembly of Gold Nanoparticles into Branched Chain Networks. *Adv. Mater.* **2005**, *17* (507879), 2553–2559.
- (65) Jung, H.; Cha, H.; Lee, D.; Yoon, S. Bridging the Nanogap with Light: Continuous Tuning of Plasmon Coupling between Gold Nanoparticles. *ACS Nano* **2015**, No. 12, 151014231344007.
- (66) Critchley, K.; Khanal, B. P.; Górzny, M. L.; Vigderman, L.; Evans, S. D.; Zubarev, E. R.; Kotov, N. A. Near-Bulk Conductivity of Gold Nanowires as Nanoscale Interconnects and the Role of Atomically Smooth Interface. *Adv. Mater.* **2010**, *22* (21), 2338–2342.
- (67) Wu, Y.; Li, Y.; Liu, P.; Gardner, S.; Ong, B. S. Studies of Gold Nanoparticles as Precursors to Printed Conductive Features for Thin-Film Transistors. *Chem. Mater.* **2006**, *18* (19), 4627–4632.
- (68) Coutts, M. J.; Cortie, M. B.; Ford, M. J.; Mcdonagh, A. M. Rapid and Controllable Sintering of Gold Nanoparticle Inks at Room Temperature Using a Chemical Agent. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113* (4), 1325–1328.
- (69) Anto, B. T.; Sivaramakrishnan, S.; Chua, L. L.; Ho, P. K. H. Hydrophilic Sparse Ionic Monolayer-Protected Metal Nanoparticles: Highly Concentrated Nano-Au and Nano-Ag “Inks” That Can Be Sintered to near-Bulk Conductivity at 150°C. *Adv. Funct. Mater.* **2010**, *20* (2), 296–303.

Capítulo 4: Nanocomposites metal-polímero conductor: *hacia nuevos materiales multifuncionales*

4.1. Introducción

El descubrimiento de los polímeros conductores (CPs)¹ supone un avance hacia aplicaciones emergentes de elevado impacto tecnológico gracias a que presentan una excelente combinación de características. Los CPs muestran propiedades eléctricas, electrónicas, magnéticas y ópticas propias de semiconductores y metales, además de las propiedades mecánicas y químicas típicamente asociada a polímeros, como su capacidad para ser procesados industrialmente, biocompatibilidad y bajo coste². Estos materiales ofrecen atractivas alternativas en aplicaciones como microelectrónica³, sensores⁴⁻⁶, células fotovoltaicas², recubrimientos anticorrosivos⁷, transistores⁸, o dispositivos electrocrómicos⁹.

Combinando CPs con otros polímeros formando IPNs o con otros componentes obteniendo materiales híbridos, se obtienen interesantes materiales que combinan distintas propiedades. Se han publicado numerosas investigaciones para lograr incluir NPs en materiales poliméricos en las últimas décadas^{2,4,9-11}. En particular, NCs conteniendo CPs y NPs metálicas han cobrado especial atención en los últimos años^{2,4,11,12}. Mediante la combinación de IPNs con NPs metálicas se obtienen materiales multifuncionales que conjugan las propiedades conductoras del polímero sintetizado, las propiedades para formar películas delgadas y generar estructuras de la matriz y las propiedades ópticas de las NPs. La combinación de propiedades plasmónicas, eléctricas y litográficas en un mismo material permite el diseño de materiales con nuevas funcionalidades y proporciona la base tecnológica para fabricar dispositivos de nueva generación.

4.2. Estado del arte

Los materiales multifuncionales poseen propiedades únicas como resultado de la combinación de las características de los componentes individuales. El objetivo es lograr materiales con propiedades superiores a las que presentan los integrantes del material por separado. La necesidad de lograr materiales procesables induce al uso de polímeros como uno de los componentes. Incluir CPs en la síntesis de estos materiales híbridos permite controlar la conductividad del material resultante. Además, numerosos estudios han demostrado que la

combinación de estos polímeros con NPs metálicas da lugar a materiales con interesantes propiedades para un gran rango de aplicaciones. Algunas de estas aplicaciones potenciales son recubrimientos anticorrosivos¹³, sensores químicos o biológicos^{4,5,14-16}, materiales para biomedicina¹⁷⁻¹⁹, dispositivos electrónicos u ópticos^{6,9}, células fotovoltaicas, catálisis¹¹ o micro- y nanofabricación^{12,13}.

Existe un gran interés en la síntesis de materiales compuestos por CPs y NPs metálicas, ya que este tipo de material es realmente innovador en cuanto a la posibilidad de combinación de propiedades. Sin embargo, su síntesis es ciertamente compleja de conseguir. Son numerosos los esfuerzos realizados para desarrollar métodos que permitan obtener NCs homogéneos y reproducibles^{4,9,11,12,20-22}. En los últimos años han cobrado importancia los métodos que parten de un monómero como precursor del polímero y una sal metálica como precursor de las NPs, dado que permiten obtener mayor homogeneidad y control sobre la morfología^{10,13,22}. Especialmente en las tres últimas décadas ha aparecido una tendencia hacia la síntesis de materiales conductores nanoestructurados debido a las ventajas de utilizar nanoestructuras como bloques de construcción del material^{2,8,23,24}. Por ejemplo, IPNs nanoestructuradas presentan mayores conductividad que el mismo material en escalas mayores²³. Además, disponer del material a escala micro o nanométricas facilita la fabricación de dispositivos más precisos de menor tamaño^{24,25} y controlar estratégicamente sus propiedades^{4,13,14}.

Dado que en la mayoría de los casos el futuro de las aplicaciones de estos materiales radica en una exitosa miniaturización de dispositivos, es de vital importancia desarrollar procesos escalables de diseño y estructuración a escala micro o nanométrica^{26,27}. Actualmente, la obtención de micro o nanoestructuras de materiales híbridos basados en CPs puede conseguirse con éxito mediante técnicas como impresión directa tipo ink-jet²⁵, técnicas litográficas², polimerización *in-situ* con o sin plantilla⁸ o *nanoscratching*²⁴. Sin embargo, estos procesos requieren de una optimización para poder ser aplicables a gran escala. En términos generales, la litografía por haz de electrones y la fotolitografía continúan siendo las técnicas dominantes en tecnología para fabricación masiva de dispositivos. Por tanto, la síntesis de materiales funcionales poliméricos que combinen propiedades eléctricas y ópticas con propiedades litográficas supone un interesante desafío en la industria de materiales.

4.3. Experimental

4.3.1. Materiales y técnicas experimentales

En el siguiente apartado se enumeran los compuestos químicos utilizados en la síntesis de los NCs. Las técnicas experimentales empleadas para la fabricación de los patrones poliméricos, *spin-coating*, fotolitografía y litografía por haz de electrones, se describieron en el capítulo 2.

Materiales

Los principales precursores de estos compuestos, tiofeno (T), 2,2'-bitiofeno (2T), 2,2',5',2''-tertiofeno (3T), 3,3'-dimetil-2,2'-bitiofeno (DM2T), 3,3'-dimetil-2,2', 5', 2''-tertiofeno (DM3T), 3,4-etilendioxitiofeno (EDOT), 3,3'''-dihexil-2,2':5',2'':5'',2''-cuatertiofeno (DH4T), polimetilmetacrilato (PMMA), perclorato de cobre hexahidratado, $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, y ácido cloroáurico trihidratado, $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, se obtuvieron de Aldrich. Las fotoresinas negativas comerciales tienen distintas procedencias, la Novolac (ma-N 1405) procede de Micro Resist Technology, y la fotoresina AL-217 y el correspondiente revelador, (65,178-8 *Negative Resist Photodeveloper I*) de Aldrich. Como disolvente se utilizaron 1-metoxi-2-propilacetato (MPA) e isopropanol (IPA) de Aldrich.

4.3.2. Preparación de capas de IPN

IPNs con Novolac como matriz

Para la formación de capas de IPN diferentes proporciones de monómero y oxidante se probaron hasta conseguir capas con las características adecuadas. El correspondiente monómero se disolvió en MPA. La sal oxidante, $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, también se disolvió en MPA y se mezcló con la disolución de monómero y con Novolac. Las capas de compuesto se obtuvieron depositando la cantidad adecuada de disolución final sobre un sustrato de vidrio BK7 mediante *spin-coating* y calentando a 140 °C durante 60 segundos. Las capas resultantes presentaron un grosor aproximado de unos 200 nm.

NCs conductores con PMMA como matriz

En primer lugar, se disolvió la cantidad necesaria de 3T en una disolución de PMMA al 4% en MPA. Se preparó una segunda disolución en la que la sal oxidante, HAuCl_4 , se disolvió en MPA y se mezcló con la disolución 3T/PMMA en una proporción volumétrica de 0.25:1 respectivamente. La disolución resultante se depositó mediante *spin-coating* sobre un sustrato de vidrio BK7 y se sometió a un proceso de calentamiento a 140 °C durante 60 segundos. Este procedimiento térmico fue optimizado previamente para determinar la temperatura y el tiempo

adecuados. Las capas obtenidas mediante este procedimiento presentaron un grosor de unos 200 nm.

NCs conductores con resina Al-217 como matriz

Adicionalmente se sintetizaron IPNs utilizando como matriz polimérica una fotoresina negativa comercial, AL-217, basada en poliisopreno. De forma análoga a la síntesis anterior, se preparó una disolución de monómero, 3T, y resina comercial. La sal oxidante, HAuCl_4 , se disolvió en xileno y se mezcló con el monómero y la resina. Las capas de compuesto se obtuvieron también en este caso depositando la cantidad de solución necesaria sobre un sustrato de vidrio BK7 mediante *spin-coating*, 30 segundos a 1000 rpm, y calentando a 120 °C durante 60 segundos. Estas condiciones de síntesis se obtuvieron como resultado de una serie de experimentos para optimizar la formación de capas. Las capas resultantes presentaron un grosor aproximado de unos 200 nm.

4.3.3. Fabricación de patrones y síntesis in-situ de IPNs Y NCs

Obtención de patrones basados en DH4T-Novolac

Las cantidades adecuadas de Novolac y DH4T se disolvieron en MPA y la solución obtenida se depositó sobre un sustrato de vidrio mediante *spin-coating* a 2000 rpm durante 30 segundos. Los sustratos se lavaron previamente según el protocolo de limpieza descrito en el capítulo anterior. La muestra se calentó 2 minutos a 100 °C para eliminar posibles restos de disolvente y mejorar la adhesión al sustrato. Las capas obtenidas, de unos 200 nm de grosor, se expusieron a luz UV a 200 mWcm^{-2} durante 7 segundos en un alineador de máscaras Suss Microtech MUB4, utilizando una fotomáscara con motivos de distintos tamaños. Tras la exposición y un proceso de calentamiento a 100 °C durante 90 segundos, la muestra se reveló por inmersión durante 15 segundos en el revelador comercial ma-D 533/S. Posteriormente, la muestra se lavó con agua DI y se introdujo en una disolución saturada de $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ durante 15 segundos. Tras la absorción del oxidante, el patrón obtenido se secó con aire comprimido seco y se sometió a un calentamiento a 140 °C durante 10 minutos para llevar a cabo la polimerización del DH4T a PDH4T. Finalmente, la muestra se lavó de nuevo con agua DI para eliminar el exceso de sal oxidante.

Obtención de patrones basados en 3T-PMMA. Síntesis in-situ de NPs

La disolución precursora, que se obtuvo mezclando una disolución de HAuCl_4 en MPA con una disolución de 3T y PMMA 4% en MPA con las concentraciones adecuadas en proporción volumétrica 0.25:1 respectivamente, se depositó en sustratos de vidrio mediante *spin-coating* a 1500 rpm durante 30 segundos. También en este caso los sustratos se lavaron previamente según el protocolo. Tras depositar la película, se secó durante 2 minutos a 45 °C en una placa térmica para eliminar los posibles restos de disolvente. Para obtener las estructuras, la capa resultante de unos 200 nm de espesor se expuso con un microscopio electrónico Jeol (JMS 840A) a un haz de electrones incorporado (Nanobeam de Sietec) con un voltaje de 40Kv y una dosis de 300 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$. Posteriormente la imagen grabada se reveló con una mezcla de metiletilcetona: IPA (1:1) durante periodos de entre 15 y 60 segundos. Finalmente, se llevó a cabo un último calentamiento a 140 °C durante 60 segundos durante el cual polimeriza el 3T y se generan las NPs de Au simultáneamente.

Obtención de patrones basados en 3T-resina AL-217. Síntesis in-situ de NPs

Sobre sustratos de vidrio sometidos al mismo protocolo de limpieza que en los casos anteriores, se depositó una capa de disolución con concentración adecuada de 3T/resina mediante *spin-coating* (1000 rpm, 30 segundos). La capa se sometió a un proceso de calentamiento (82 °C, 20 minutos) con el fin de eliminar posibles restos de disolvente y mejorar la adhesión. Las muestras se expusieron a luz UV 200 mWcm^{-2} durante 5 segundos en un alineador de máscaras Suss Microtech MUB4, utilizando una fotomáscara. Una vez llevada a cabo la exposición, la muestra se reveló aplicando el revelador, basado en xileno, con espray sobre la superficie durante 10-20 segundos y lavando posteriormente la muestra varias veces con IPA, que en este caso contiene sal metálica, HAuCl_4 , disuelta. Durante este proceso, la sal oxidante es absorbida por el patrón polimérico. La difusión de la sal en el interior de la matriz se facilita por el hecho de que la resina se hincha durante el revelado con agentes orgánicos, como xileno. Posteriormente, la muestra se secó con aire comprimido seco y se sometió a un calentamiento a 120 °C durante 10 minutos para eliminar posibles restos de disolvente y mejorar la estabilidad química de la resina. Al mismo tiempo, durante el proceso de calentamiento, se llevó a cabo de forma simultánea la polimerización del 3T a P3T y la formación de NPs de Au en el interior de la matriz. Finalmente, la muestra se lavó de nuevo con agua DI para eliminar el exceso de sal oxidante.

4.3.4. Técnicas de caracterización

La polimerización de 3T y DH4T, así como la formación de NPs de Au, fue seguida mediante espectroscopía UV-VIS, utilizando un espectrofotómetro *Perkin-Elmer Lambda 20*. Además, la polimerización de DH4T se estudió con espectrometría FTIR con un equipo *Bruker Tensor* en modo de transmisión con accesorio ATR. La presencia de NPs de Au en el interior de los NCs basados en PMMA y Al-217 fue confirmada mediante imágenes TEM, tomadas con un microscopio electrónico *JEOL 1010*. Un perfilómetro *Detak 150* de *Veeco* se utilizó para obtener el grosor de las capas de IPN y NCs formadas. Las conductividades de las capas de IPN fueron medidas utilizando un equipo con una unidad fuente-medida *Keithley 236* usando el método estándar de cuatro puntas a temperatura ambiente.

Un equipo *Setaram Setsys* se utilizó para llevar a cabo simultáneamente análisis TGA y DTA de pequeñas cantidades (aproximadamente 5 mg) de Novolac pura, Novolac y DH4T y Novolac, DH4T y sal. Las muestras fueron calentadas de 25 hasta 800 °C bajo un flujo de N₂ a razón de 10 °C/min. Fueron realizadas medidas XPS de muestras de los mismos componentes en un sistema de ultravacio *ESCALAB 210* (presión base 1.0·10⁻¹⁰ mbar) de *Thermo VG Scientific*. Los fotoelectrones fueron excitados por la línea de Mg Ka (1253.6 eV). Como referencia para la energía de enlace se tomó el pico C 1s (285 eV) procedente del carbón adventicio presente en las muestras. La morfología de las capas de IPN basadas en DH4T fue analizada con un equipo digital *Veeco Nanoscope IVa AFM* en modo de repiqueteo, utilizando puntas de silicio con una frecuencia de resonancia de 300 kHz y con una constante de fuerza equivalente de 40 N/m.

4.4. Resultados y discusión

4.4.1. Síntesis y caracterización de capas delgadas de IPNs conductoras

4.4.1.1. IPNs conductoras basadas en Novolac

DNQ-Novolac fue seleccionada como matriz polimérica anfitriona debido a que sus propiedades para formar capas homogéneas, elevada estabilidad térmica y buena solubilidad en elevado número de disolventes orgánicos, hacen de esta resina una buena opción como matriz. Además, como se ha comentado en capítulos anteriores, esta resina es ampliamente utilizada en litografía UV por sus propiedades litográficas²⁸. Normalmente estas fotoresinas están compuestas por un polímero fenólico (entre 10 y 30 % p/p), un compuesto fotoactivo basado en derivados de 2-diazo-2H-naftalen-1-ona (DNQ), un agente de entrecruzamiento (melamina N-

metoximetilada) (entre 3 y 6 % p/p), y MPA como disolvente. Para la obtención de IPNs se disolvieron el correspondiente monómero del CP, el agente oxidante, $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$, y DNQ-Novolac en MPA. Tras agitar la mezcla, la solución resultante se depositó mediante *spin-coating* sobre un sustrato y se sometió a un proceso de calentamiento para generar la polimerización *in-situ* del monómero.

Como ha sido previamente documentado, durante la polimerización oxidativa del 3T se produce la oxidación (doping tipo p) del P3T producido^{20,29-33}. La polimerización y el dopaje simultáneos de este tipo de polímeros han sido ampliamente estudiados. Durante este procedimiento el polímero inicialmente aislante se convierte en un complejo iónico formado por cationes poliméricos y el contraión correspondiente a la forma reducida del oxidante^{30,31,34} como muestra la figura 4.1.

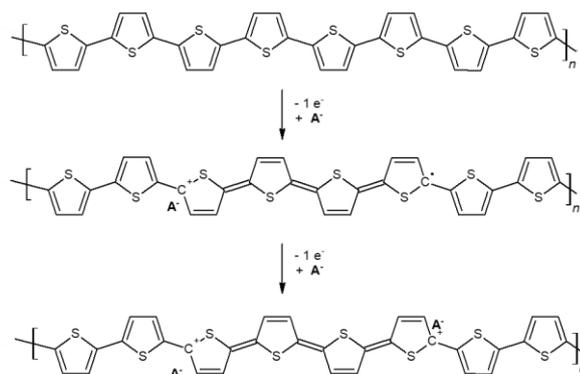


Figura 4.1- Esquema del doping tipo p del politiofeno.

En general la conducción en sólidos se rige por la teoría de bandas. Esta teoría se basa en el solapamiento de orbitales atómicos dando lugar a una serie de orbitales moleculares muy próximos en energía que forman virtualmente las llamadas bandas. Estas bandas, que representan la estructura electrónica del sólido, están separadas por espacios energéticos en los que no hay ningún orbital molecular. La banda energéticamente inferior al espacio energético vacío se denomina banda de valencia, y la superior banda de conducción. La separación energética entre estas bandas y la población electrónica de ambas van a determinar las propiedades eléctricas de materiales convencionales. El proceso de poblar dicho vacío energético con estados electrónicos localizados permite la circulación de electrones de una banda a otra, adquiriendo así el material carácter conductor. El modelo de bandas asume que

los electrones están deslocalizados y pueden distribuirse por toda la estructura. Este proceso es el caso clásico de los semiconductores y se denomina dopaje.

La reacción que tiene lugar durante la polimerización de cadenas orgánicas se denomina dopaje por su analogía con el dopaje de semiconductores. Sin embargo, la conducción en polímeros no puede explicarse completamente por la teoría de bandas ya que no son materiales cristalinos sino amorfos. En un material polimérico los átomos de una misma cadena están unidos de forma covalente y los átomos de distintas cadenas por interacciones intermoleculares. La conductividad macroscópica implica que los electrones circulen tanto por una cadena como de una cadena a otra, por tanto, el modelo de bandas no es válido, pues no existe el mismo tipo de interacción entre todos los orbitales atómicos. Los fenómenos electrónicos en polímeros se explican con el concepto de polarones y bipolarones.

Cuando un polímero es conductor en su estado oxidado, como ocurre en el caso del P3T, la conducción se debe al transporte de cargas positivas (huecos) y se denomina dopado positivo (dopado tipo p). Debido a la oxidación sufrida, se genera un hueco, vacante de un electrón, en la banda de valencia del polímero. Esta carga positiva generada se deslocalizaría por toda la cadena polimérica dando lugar a un comportamiento metálico, siendo esta la conjetura inicial para explicar la conducción en polímeros dopados. Sin embargo, en el caso de cadenas poliméricas la localización de la carga generada es más favorable. La carga solo se deslocaliza parcialmente dando lugar a una deformación estructural. Los estados electrónicos de estos cationes radicales asociados a defectos en la estructura están localizados entre las bandas de conducción y de valencia favoreciendo la conducción electrónica. En términos químicos, un polarón está compuesto por un ión radical asociado a una distorsión en la red o fonón. Esto da lugar a estados electrónicos localizados en el hueco entre las bandas consideradas de valencia y de conducción del polímero³⁰. Debido a la inestabilidad química que presentan generalmente los radicales, se produce la pérdida de un segundo electrón para la formación de un bipolaron, un dicación asociado a una fuerte distorsión estructural, y, como se ha demostrado, es termodinámicamente más estable. La presencia de bipolarones proporciona la opción de dos transiciones ópticas debidas a estados electrónicos localizados en el espacio entre bandas. Estos bipolarones formados durante la oxidación del P3T se consideran de hecho los responsables del transporte de corriente³⁰.

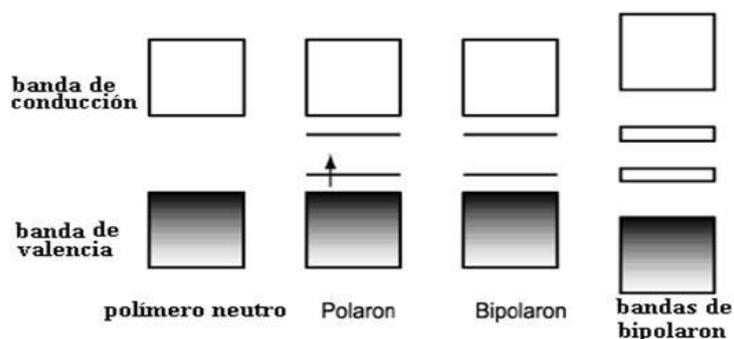


Figura 4.2. Evolución de la estructura de bandas durante el proceso de dopado del polímero.

En resumen, en el caso del P3T se ha probado la formación de polarones durante el proceso de dopado y la posterior recombinación de éstos para dar bipolarones. El proceso de dopado implica la transferencia de electrones del sistema π del polímero conjugado, no se producen cambios en el sistema σ , por lo que la estructura de las cadenas permanece inalterada. Sin embargo, se aprecian cambios en otras propiedades del polímero, el más destacable es el aumento de conductividad que puede llegar a ser de varios órdenes de magnitud tras el proceso de dopado. Los politiofenos en general muestran conductividades en el rango comprendido entre 10^{-12} y 10^3 S/cm, dependiendo del grado de dopaje y de cómo se ensamblen las cadenas³⁵. Los cambios espectroscópicos que acompañan este proceso pueden seguirse convenientemente mediante métodos espectroscópicos adecuados. Las transiciones electrónicas asociadas a los bipolarones se manifiestan con bandas de absorción cercanas al infrarrojo^{30,31}.

Optimización del proceso

Diversos monómeros se probaron para la síntesis de IPNs basadas en Novolac. Los principales se muestran en la figura 4.3. Aunque se comprobó que la polimerización oxidativa también tiene lugar con otros heterociclos, como pirroles o furanos, la atención recae sobre los derivados de tiofeno, dado que los politiofenos suelen presentar mejor estabilidad y mayor conductividad que polipirroles y polifuranos. Además, los derivados de tiofeno están presentes en un amplio rango de productos disponibles comercialmente³⁵.

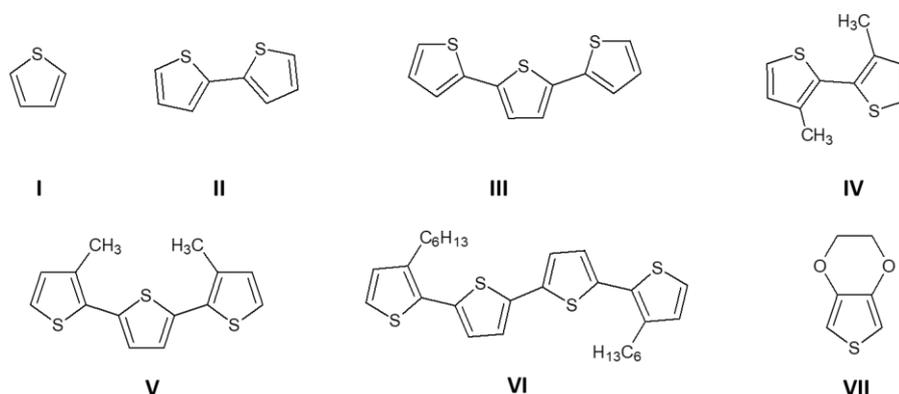


Figura 4.3. Monómeros propuestos para la síntesis de IPNs basadas en Novolac: I. Tiofeno (T) II. 2,2'-Bitiofeno (2T) III. 2,2',5',2''-Tertiofeno (3T) IV. 3,3'-Dimetil-2,2'-bitiofeno (DM2T) V. 3,3''-Dimetil-2,2',5',2''-tertiofeno (DM3T) VI. 3,3'''-Dihexil-2,2':5',2'':5'',2'''-cuatertiofeno (DH4T) VII. 3,4-Etilendioxitiofeno (EDOT).

Tabla 4.1. Conductividad de algunas capas de IPN basadas en Novolac con distintos monómeros tomando un 20% con respecto al 25% del contenido sólido de la solución de resina. Proporción molar oxidante:monómero=1.8, temperatura de calentamiento=140 °C, tiempo de calentamiento=2 minutos, grosor de las capas= 200 nm.

Monómero	Monómero (% p/p)	Monómero (mol %)	Anillos de Tiofeno (mol %)	Potencial Redox ¹ (V vs Ag/AgCl)	Conductividad (S/cm)
T	20	25.1	25.1	2.17	<10 ⁻⁷
2T	20	14.4	28.8	1.24	0.8
3T	20	10.1	30.3	1.05	20
4T	<5	-	-	1.05	-
EDOT	20	16.4	16.4	1.10	<10 ⁻⁷
DM2T	20	12.8	25.6	1.51	3x10 ⁻⁴
DM3T	20	9.2	27.6	1.09	10 ⁻⁴
DH4T	20	5.3	21.2	0.95	0.5

¹ Potenciales redox referidos a la semireacción de oxidación del monómero para dar lugar al correspondiente dímero. Datos extraídos de *Handbook of Oligo- and Polythiophenes*.

La tabla 4.1 muestra las conductividades de IPNs basadas en DNQ-Novolac formuladas con diferentes monómeros con el mismo porcentaje en peso. La mayoría de los monómeros polimerizan en el interior de la matriz de Novolac, dando como resultado capas de IPN con una conductividad comprendida entre 20 y 10⁻⁷ S/cm. La polimerización del monómero tiene lugar durante el proceso de calentamiento. El mecanismo propuesto para la polimerización oxidativa del tiofeno puede considerarse válido para el resto de monómeros utilizados en este apartado.

En este caso la sal oxidante utilizada es $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$, por tanto, el anión que estabiliza las cargas manteniendo la neutralidad del polímero resultante, es el anión ClO_4^- .

A partir de los resultados expuestos en la tabla 4.1, se puede concluir que factores como el potencial redox, la longitud de conjugación y la presencia de sustituyentes, influyen en la polimerización de los derivados de tiofeno. Se observa que las capas de IPN obtenidas a partir de oligómeros presentan conductividades más altas. Cuanto mayor es la extensión del sistema conjugado en el monómero, mayor es la conjugación en el polímero resultante para el mismo número de acoplamientos. Esto es de especial importancia dado que la síntesis se lleva a cabo en estado sólido y la difusión de reactivos está más impedida que en estado líquido. Cabe mencionar que la extensión de conjugación y el potencial redox están directamente relacionados. Dado que el dímero presenta menor potencial redox que el monómero, se oxida más fácilmente convirtiéndose en un objetivo más favorable para la radicalización, dando lugar a cadenas más largas. Este también es el motivo del dopado simultáneo durante la polimerización.

Los sustituyentes en el monómero afectan claramente al proceso de polimerización, así como a la solubilidad. Si los sustituyentes son de carácter electrón-atrayente, como los grupos nitro, el catión radical formado durante el proceso de polimerización se desestabiliza, aumentando consecuentemente el potencial redox. Si, por el contrario, los sustituyentes presentes en el monómero son de carácter electrón-donor, como los alquilos, estabilizarán los cationes formados, favoreciendo así la polimerización y traduciendo en un aumento de la conductividad del polímero obtenido. Sin embargo, la sustitución también puede desfavorecer el proceso por impedimento estérico. Por este motivo, aunque DM2T y DM3T tienen el mismo número de anillos de tiofeno, las conductividades obtenidas con éstos son menores que con sus análogos sin sustituyentes, 2T y 3T. Se debe a que en este caso los sustituyentes actúan como impedimento a la hora de que los monómeros puedan difundir libremente en la matriz polimérica. Por otro lado, en ocasiones la sustitución es necesaria para mejorar la solubilidad de moléculas grandes, como es el caso del DH4T, que es más soluble en disolventes orgánicos que el 4T³⁵. Por estos motivos, el DH4T fue seleccionado entre los diferentes monómeros. Dado que presenta el sistema conjugado más extenso y buena solubilidad en disolventes orgánicos, supone una buena opción para obtener polímeros con interesantes propiedades eléctricas.

El efecto de la temperatura fue también optimizado dado que afecta directamente a la conductividad eléctrica de las IPNs resultantes, como se puede observar en la figura 4.4. Para investigar el efecto de la temperatura, varias capas de IPNs fueron calentadas a distintas temperaturas comprendidas entre 30 °C-225 °C, registrando en cada caso la humedad relativa del aire y la conductividad resultante. Como muestra el gráfico (Figura 4.4), la conductividad de la capa de IPN basada en DH4T aumenta hasta 10^{-1} S/cm a 100 °C y se mantiene estable hasta 160-170 °C. Para temperaturas mayores la conductividad empieza a decrecer. Sobre 220 °C la IPN deja de ser conductora debido probablemente a la descomposición del PDH4T, dado que descompone a temperaturas sobre 140-220 °C³⁶.

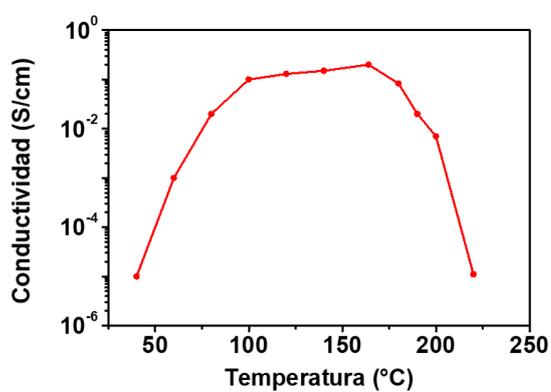


Figura 4.4. Influencia de la temperatura de calentamiento en la conductividad de las capas de IPNs basadas en Novolac y DH4T, preparadas con 20 % p/p DH4T y radio molar oxidante: monómero=1.8.

Caracterización óptica

Espectroscopía UV-Vis

La polimerización *in-situ* del DH4T se siguió mediante espectrofotometría UV-VIS. Con este fin se registraron espectros de absorción de una capa de DH4T-Cu(ClO₄)₂-Novolac a distintos tiempos durante el proceso de calentamiento. Dado que la polimerización de monómeros derivados del tiofeno se inicia incluso a temperatura ambiente, el calentamiento se lleva a cabo a 100 °C con el fin de ralentizar la reacción y observar su extensión con el tiempo. A medida que la polimerización tiene lugar aparecen nuevas bandas de absorción a 535 y 715 nm, debidas a la formación de oligómeros con un sistema π más extenso. Como muestra la figura 4.5.b, estas bandas van ganando intensidad con el tiempo de calentamiento como consecuencia de la

formación de transportadores de carga, polarones y bipolarones, durante de la oxidación del politiofeno formado¹³.

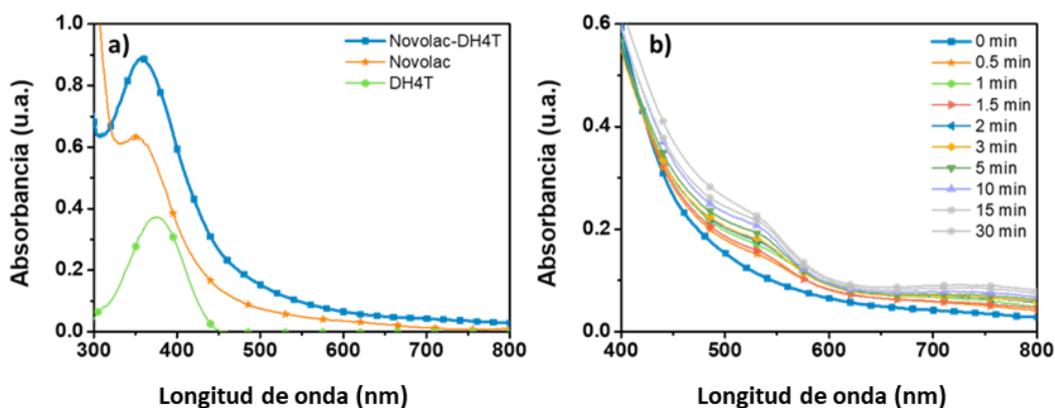


Figura 4.5. a) Espectros de absorción de DH4T disuelto en MPA y de las capas de DH4T-Novolac y Novolac pura. **b)** Evolución del espectro de absorción de una capa de DH4T-Cu(ClO₄)₂-Novolac con el tiempo durante un proceso de calentamiento a 100 °C.

Caracterización estructural

Microscopía de Fuerza Atómica (AFM)

La morfología de las capas de IPN basadas en DH4T se caracterizó en detalle con microscopía de fuerza atómica. Las capas de Novolac pura y de DH4T-Novolac (figuras 4.6.a y 4.6.b) muestran una morfología lisa y suave, con una rugosidad de superficie media (Ra) de 0.20 y 0.24 nm respectivamente. Las capas de IPNs basadas en Novolac (figuras 4.6.c y 4.6.d) también muestran una superficie regular, con valores de rugosidad media comprendidos entre 0.35 y 1.46 nm. No se observan ni separación de fases entre el PDH4T y la Novolac, ni alineamiento de las cadenas del polímero en el interior de la matriz. Sin embargo, se detectaron pequeños granos de 40 nm de ancho y 5 nm de alto en la superficie como se puede observar en la figura 4.6.c, probablemente debidos a agregaciones de Cu(ClO₄)₂. Para capas formuladas con mayor cantidad de sal oxidante el tamaño de los granos aumenta hasta 60 nm de ancho y 10 nm de alto, como muestra la figura 4.6.d. Esto puede ser debido a la elevada absorción de humedad del ambiente por parte del Cu(ClO₄)₂, generando defectos de superficie.

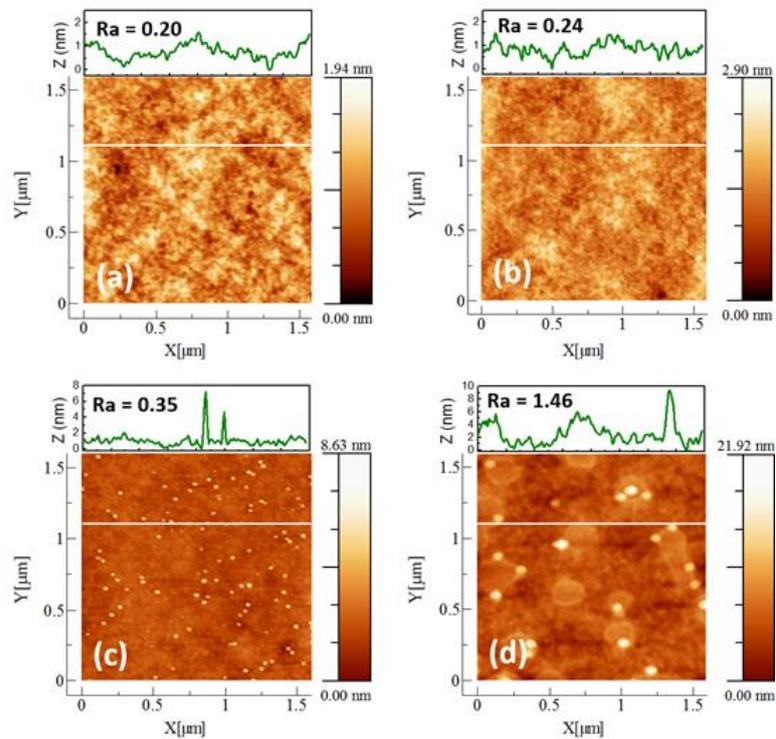


Figura 4.6. Imágenes AFM y perfiles de rugosidad de **a)** Novolac, **b)** DH4T-Novolac, **c)** IPN basada en Novolac y DH4T con 20 % p/p de monómero y 1.8 proporción molar, y **d)** IPN basada en Novolac y DH4T con 30 % p/p de monómero y 1.8 proporción molar. La rugosidad media (R_a) está indicada en nm.

Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La caracterización de la morfología de la superficie de las capas de IPN basadas en Novolac y DH4T se completó con microscopía electrónica SEM. En esta ocasión se utilizó una imagen SEM de una muestra de IPN de Novolac y 3T para comparar los resultados obtenidos con diferentes monómeros. Como se observa en la figura 4.7, las capas de IPN de DH4T-Novolac muestran una superficie más lisa y uniforme que las de 3T-Novolac.

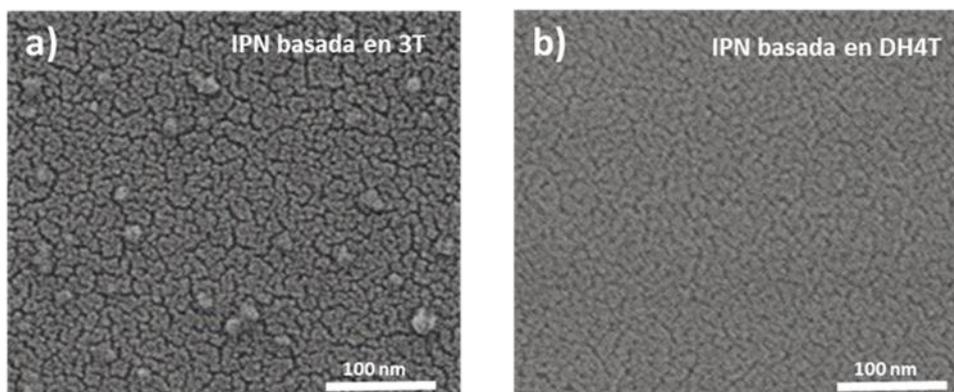


Figura 4.7. Imágenes SEM de la morfología de la superficie de **a)** capa de IPN basada en 3T, **b)** capa de IPN basada en DH4T.

La diferencia de homogeneidad en las superficies de las capas puede atribuirse a la influencia de los monómeros empleados. Aunque en ambos casos se obtengan capas uniformes, los sustituyentes hexilo presentes en DH4T favorecen la interacción del monómero con Novolac dando lugar a una distribución más homogénea del polímero conductor en el interior de la matriz.

Análisis Termogravimétrico (TGA) y Análisis Térmico Diferencial (DTA)

Las propiedades térmicas de las IPNs son críticas para determinar tanto las condiciones de procesado, especialmente en las que se refiere a la temperatura de calentamiento tras su deposición, como las condiciones en las que se puede aplicar este tipo de material. Por este motivo se llevaron a cabo los análisis termogravimétricos de muestras de Novolac, DH4T, Novolac y DH4T y Novolac, DH4T y $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ (figura 4.8.a), así como el análisis térmico diferencial de una muestra de Novolac, DH4T y $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ (figura 4.8.b).

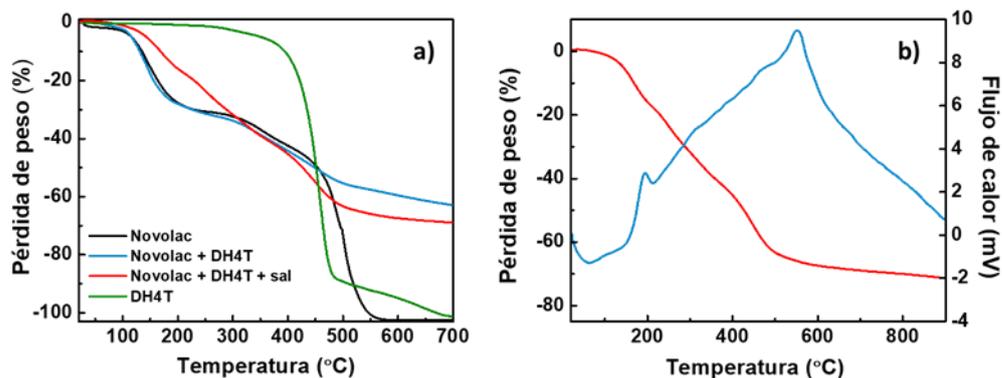


Figura 4.8. a) Curvas TGA de Novolac, DH4T, Novolac-DH4T, Novolac-DH4T-Cu(ClO₄)₂, b) DTA de Novolac-DH4T-Cu(ClO₄).

La curva TGA de Novolac muestra distintas etapas de pérdida de peso. La primera, que tiene lugar entre 120 y 160 °C, es debida a la evaporación del disolvente, MPA. El entrecruzamiento de cadenas inducido por la temperatura tiene lugar alrededor de 220 °C. La segunda pérdida de peso significativa, entre 300 y 500 °C, es atribuida principalmente al aumento del grado de entrecruzamiento por la formación de interacciones moleculares adicionales, como puentes alifáticos. Sobre 400 °C el aumento de vibración molecular por la temperatura provoca que las cadenas entrecruzadas empiecen a degradarse, y cuando se alcanzan 550 °C, se produce la descomposición de Novolac. La muestra de Novolac-DH4T presenta un comportamiento similar hasta 490 °C. Por encima de esta temperatura, la muestra no sufre ninguna pérdida de peso significativa porque probablemente la polimerización del DH4T tiene lugar propiciada por algún subproducto procedente de la descomposición de la Novolac. Para el caso de Novolac-DH4T-Cu(ClO₄)₂, entre 120 y 300 °C, la degradación térmica es significativamente inferior, debido a que tiene lugar en cierto grado la polimerización del DH4T, que empieza mínimamente a bajas temperaturas. Por encima de 300 °C, las pérdidas de peso son similares a las observadas en el caso de Novolac-DH4T. A partir de estos resultados, se puede concluir que tanto Novolac-DH4T como Novolac-DH4T-Cu(ClO₄)₂ forman una IPN, que es más estable que la Novolac pura a altas temperaturas. Además, el análisis térmico diferencial muestra dos picos exotérmicos a 190 y 550 °C indicando el inicio de entrecruzamiento de cadenas de Novolac inducido por la temperatura y la descomposición de la matriz polimérica, respectivamente. Del análisis DTA se puede extraer que la temperatura de transición (T_g) de la IPN basada en Novolac está comprendida entre 160-170 °C.

Espectroscopía Fotoelectrónica de rayos X (XPS)

El estado de oxidación de diferentes especies resultantes del proceso de la polimerización de DH4T por $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ en el interior de la matriz de Novolac, ilustrado en la figura 4.9., se caracterizó con XPS. Dado que es una técnica específica de superficie resulta de gran utilidad para evaluar la oxidación de la superficie y la química de la reacción de polimerización oxidativa que da lugar a polímeros conductores.

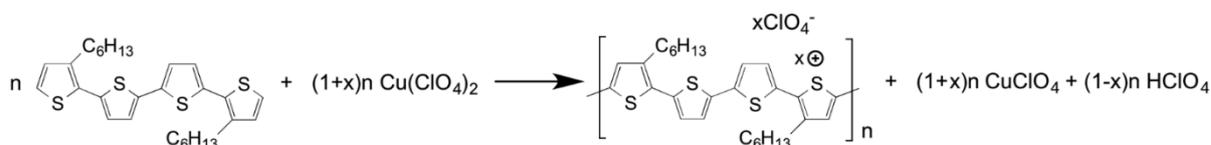


Figura 4.9. Polimerización oxidativa de DH4T a PDH4T por la reducción de Cu (II) a Cu (I).

La figura 4.10 muestra los espectros XPS de los niveles S 2p, Cl 2p y Cu 2p para muestras de Novolac (S0), Novolac y DH4T (S1) y Novolac-DH4T- $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ (S2). En el espectro S 2p (Figura 4.10.a), para la muestra S1 aparece un doblete a 164.5 eV, característico del azufre en DH4T, mientras que en la muestra S2 el doblete aparece a 165 eV. Este aumento de energía se atribuye a la polimerización del DH4T y al dopaje simultáneo del polímero conjugado resultante por la formación del azufre oxidado cargado positivamente³⁵. Esta carga positiva es consistente con la formación de portadores de carga, que también se observa en el espectro UV-Vis. Además, las muestras S0, S1 y S2 muestran un pico a 168 eV debido a los grupos sulfonatos de la DNQ presente en la Novolac.

Los espectros de Cu 2p y Cl 2p aportan información clave sobre el papel de la sal oxidante en la polimerización del PDH4T. El espectro del Cu 2p (Figura 4.10.c) denota la presencia de Cu (I) y Cu (II) en la muestra S2. Los principales picos característicos del Cu(I) aparecen a 933.8 eV y 953.5 eV y los correspondientes al Cu(II) a 935.8 y 955.8 eV³⁵. El análisis cuantitativo revela una proporción atómica Cu (I)/Cu (II) de 1.3:1, lo que indica que aproximadamente un 60% del Cu (II) inicial ha sido reducido a Cu(I) durante la polimerización del DH4T. De acuerdo con la reacción del esquema 4.1, el acoplamiento entre dos moléculas de DH4T requiere la reducción de dos átomos de Cu (II) a Cu (I). Sin embargo, dado que el dopado tiene lugar de forma simultánea, una cantidad extra de Cu (II) es necesaria para generar transportadores de carga. Esta cantidad extra corresponde con el nivel de dopado del polímero y se puede estimar con la proporción

atómica Cu (I)/S. Se calculó una proporción de 1:1.25, esto es un 44% Cu (I) y 56% S, que corresponde a un nivel de dopado de 24%.

El espectro de Cl 2p muestra dos prominentes picos, localizados a 199 y 208.3 eV, que se asocian a la formación de las especies CuCl y CuCl₂ el primero, y a ClO₄⁻ actuando como contraión de Cu (I), Cu(II) y PDH4T dopado el segundo. El análisis cuantitativo revela una proporción atómica ClO₄⁻/Cl⁻ de 1.4:1. La presencia de Cl⁻ es consecuencia de la reducción de ClO₄⁻ con DNQ o grupos fenólicos de la Novolac. En principio, los iones ClO₄⁻ no participan en la polimerización del DH4T³⁵.

En cuanto a la proporción Cl/Cu se obtuvo una proporción atómica de Cl/Cu=1.2, frente a la proporción Cl/Cu=2 que se esperaría para una distribución homogénea de reactivos. Esto indica que aproximadamente el 40% de los átomos de Cl se pierden tras la polimerización, probablemente debido a la formación de HClO₄ y HCl.

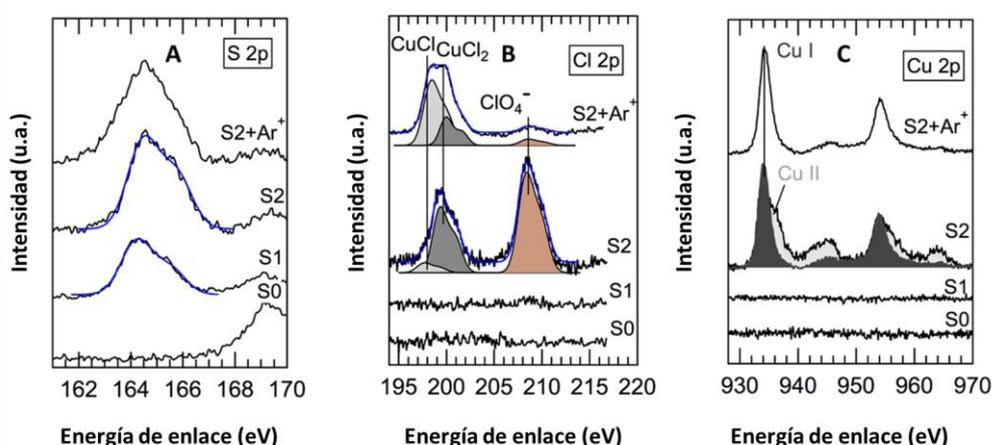


Figura 4.10. Medidas XPS de capas de Novolac (S0), DH4T-Novolac (S1) y PDH4T-Novolac IPN (S2) en regiones de energía correspondientes a **A)** S 2p, **B)** Cl 2p y **C)** Cu 2p.

Espectroscopía FTIR

La polimerización *in-situ* del DH4T también se siguió mediante espectroscopía FTIR. Como muestran los espectros que aparecen en la figura 4.11, el monómero presenta un pico característico a 3079 cm⁻¹ que se atribuye a la banda de estiramientos de los enlaces C-H del tiofeno. El pico no aparece en el espectro de la IPN debido a la polimerización del DH4T. Además, la intensidad de los picos asignados a las señales de estiramiento de los enlaces C=C de los anillos

(1455 y 1501 cm^{-1}) decrecen, sugiriendo un aumento de la extensión de la conjugación en el polímero³⁵. El pico más prominente observado en el espectro de la IPN aparece a 1070 cm^{-1} , el cual puede atribuirse al polímero conductor formado. Estudios de espectroscopía FTIR muestran que los politiofenos dopados exhiben intensas bandas vibracionales a 1030, 1120, 1200 y 1230 cm^{-1} aproximadamente³⁷. Estos picos se asocian a la presencia de anillos quinoidales relacionados con la formación de polarones y bipolarones. La presencia de ClO_4^- también se espera que contribuya a este pico, ya que presenta bandas vibracionales a 1090 y 625 cm^{-1} .

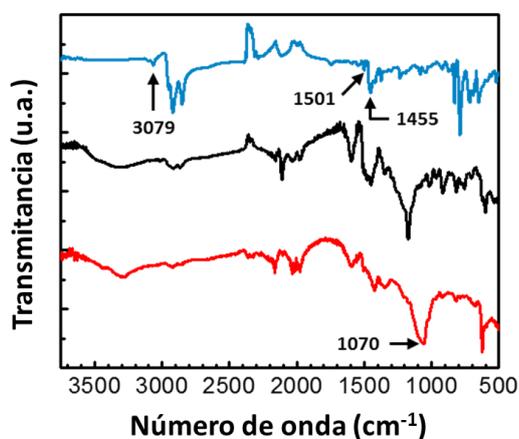


Figura 4.11. Espectros FTIR de DH4T (azul), Novolac pura (negro) e IPN basada en Novolac y DH4T (rojo).

Caracterización eléctrica

Curvas de percolación

La conductividad eléctrica de una IPN se caracteriza por el contenido de CP en el interior de la matriz polimérica aislante. A medida que el contenido de CP va aumentando, sus cadenas empiezan a estar en contacto unas con otras creando una red continua a través del volumen de la muestra mediante la cual pueden moverse los electrones¹³. La formación de esta red se rige por los principios de la teoría de percolación³³, dada por la expresión:

$$\sigma = \sigma_0 (f - f_c)^t \quad \text{Ec. 4.1}$$

Donde σ es la conductividad de la IPN, f el volumen de CP en la capa de IPN, f_c es el umbral de percolación, σ_0 es un factor de escala y t el exponente crítico. Para una percolación individual t es un parámetro que depende de la dimensión de la red conductora. Los parámetros

relacionados con el contenido de CP en la capa IPN deben seguir esta ley³². La teoría de percolación se aplica frecuentemente para describir la transición de aislante a conductor en materiales compuestos de una matriz aislante y un componente de relleno conductor. La carga de monómero y la proporción molar relativa de oxidante y monómero juegan un papel fundamental en la síntesis de CP en el interior de la matriz. Por tanto, se estudió la conductividad de distintas capas de IPN variando estos dos parámetros.

Las capas de IPNs basadas en Novolac y DH4T fueron caracterizadas eléctricamente y comparadas con IPNs en Novolac basadas en 3T. La figura 4.12 muestra las conductividades de distintas capas de IPNs preparadas con diferentes cantidades de DH4T y 3T. Para bajas cargas de DH4T la resistencia es demasiado alta para ser medida. Cuando la carga de DH4T es superior a 6.1 % p/p la conductividad aumenta considerablemente. Por encima de este valor, la conductividad aumenta en función de la carga de monómero. Este valor corresponde al umbral de percolación de la IPN. El valor del umbral de percolación es característico de cada IPN y depende de la forma, el tamaño y la distribución de los dominios de CP en el interior de la matriz polimérica. Para contenidos de monómero inferiores al correspondiente con el umbral de percolación la resistencia de la IPN es tan elevada que no puede medirse. El umbral de percolación se alcanza cuando las cadenas de CP empiezan a estar en contacto unas con otras y se crea un camino para transportar electrones en el interior de la matriz polimérica¹³. Un incremento de la carga de DH4T en la matriz de Novolac de 7 a 12.5 % p/p genera un aumento de conductividad de casi 3 órdenes de magnitud, de 5×10^{-4} a 0.1 S/cm. Para capas con un contenido de 21.5 % p/p DH4T la conductividad llega a 1.2 S/cm. Para cargas de éste orden se puede considerar que la red conductora se ha formado prácticamente por completo y la conductividad de la capa IPN alcanza la del CP puro.

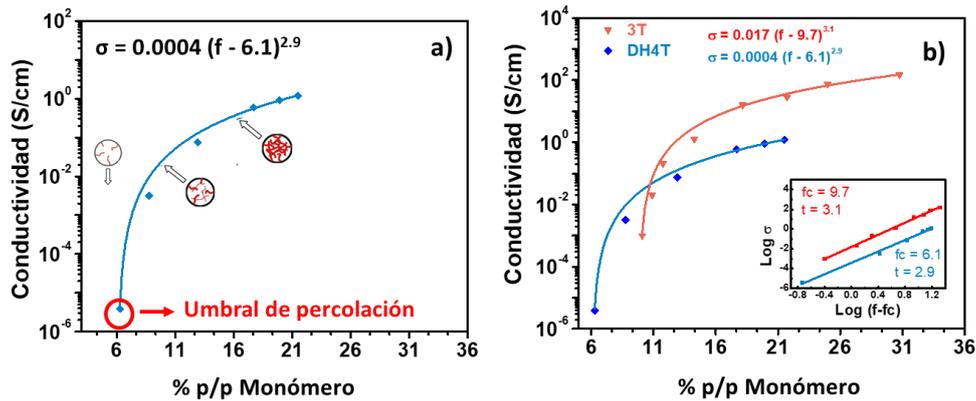


Figura 4.12. a) Dependencia de la conductividad eléctrica de las capas de IPN con % p/p de DH4T. b) Comparación con capas de IPN basadas en 3T.

El análisis expuesto en la figura 4.12 revela un umbral de percolación de 6.1 % p/p para las IPNs basadas en DH4T, significativamente más bajo que el obtenido para IPNs basadas en 3T (9.7 % p/p). El bajo valor del umbral de percolación indica una dispersión y distribución homogénea del polímero conductor en la matriz. La diferencia con el 3T es atribuida a la mayor longitud de conjugación del DH4T. Un menor número de acoplamientos son necesarios con DH4T para formar el camino conductor en el interior de la matriz, como consecuencia se alcanza antes el umbral de percolación. Además, los grupos hexilo pueden promover la interacción y dispersión en el interior de la matriz. Esta es una de las ventajas del DH4T respecto al 3T, dado que un bajo umbral de percolación supone que una menor cantidad de monómero en la matriz es suficiente para obtener conductividad, lo que permite en mayor medida preservar las características originales de la matriz inalterada. Sin embargo, la conductividad alcanzada para altas cargas de monómero es mayor con 3T (20 S/cm) que con DH4T (1.2 S/cm). Aunque la presencia de los grupos hexilo es necesaria para conferir buena solubilidad al DH4T en Novolac, los sustituyentes pueden actuar como impedimento para la movilidad del DH4T en el interior de la capa sólida, lo que limita parcialmente la formación de caminos conductores.

El exponente crítico calculado para IPNs basadas en DH4T ($t=2.88$), similar al hallado para IPNs basadas en 3T ($t=3.1$), es mayor que el valor teórico universal $t=2$ predicho por la teoría de percolación clásica para tres dimensiones³⁸. Estos altos valores del exponente crítico se asocian a la existencia de múltiples caminos de percolación. Además de las conexiones estructurales cuando los dominios de CP entran en contacto en el interior de la matriz, los caminos debidos a conducción electrónica por efecto túnel entre los distintos dominios de CP contribuyen a aumentar el valor del exponente^{38,39}.

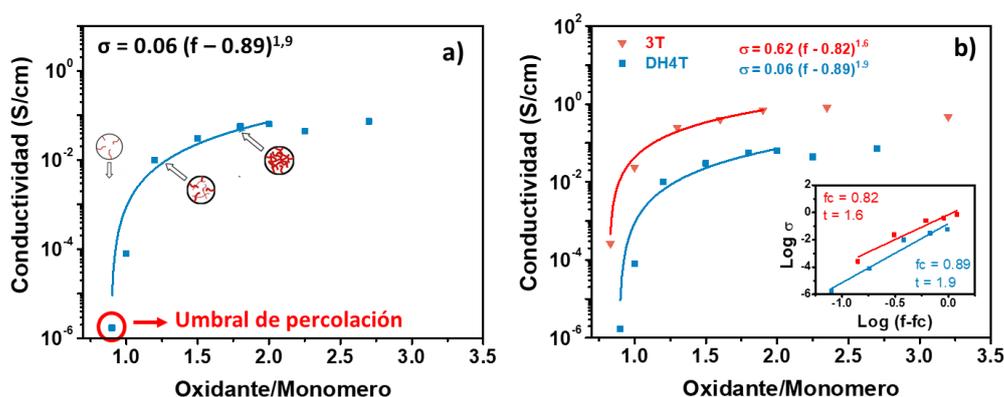


Figura 4.13. a) Dependencia de la conductividad eléctrica con la proporción molar oxidante/monómero para IPNs basadas en Novolac y DH4T (12.5 % P/P). b) Comparación con capas de IPN basadas en 3T (12.5 % P/P).

También se analizó la conductividad de IPNs basadas en DH4T para diferentes proporciones molares oxidante/monómero y se comparó con IPNs basadas en 3T. Para ello se utilizaron capas de IPN con un contenido de 12.5 % p/p de monómero. Como muestra la figura 4.13., también en este caso la conductividad sigue la tendencia dada por la teoría de percolación. En este caso el umbral de percolación y el exponente crítico estimados a partir de datos experimentales son similares para las IPNs basadas en DH4T (0.89 y 1.9 respectivamente) y en 3T (0.82 y 1.6). Estos valores de t corresponden al valor esperado para un sistema de tres dimensiones, dado que la carga de monómero, 12.5 % p/p, es relativamente baja y la conducción por efecto túnel entre dominios de CP es fuertemente reducida.

La conductividad alcanza su máximo valor, 0.07 S/cm, para la proporción molar oxidante/monómero 2:1, dado que la polimerización y el dopado tiene lugar simultáneamente. Para mayores proporciones molares la conductividad comienza a decrecer debido a que se

produce una por sobreoxidación irreversible de la cadena polimérica⁴⁰ que rompe la conjugación del polímero conductor.

4.4.2. Síntesis y caracterización de NCs conductores

4.4.2.1. NCs conductores basados en metal-PMMA

Basado en el mismo método de polimerización *in-situ* descrito en el apartado anterior, también se obtuvieron NCs conductores con propiedades litográficas con NPs metálicas contenidas en su interior, esta vez utilizando como oxidante una sal del precursor de la NP metálica. En esta ocasión la polimerización *in-situ* del 3T se llevó a cabo utilizando H₂AuCl₄ como oxidante en lugar de sal de cobre. De esta manera, al mismo tiempo que se produce la polimerización oxidativa del 3T, los iones Au(III) se reducen a Au (0) generando las NPs en el interior de la IPN.

Como matriz polimérica se utilizó PMMA por sus propiedades para formar capas homogéneas y su transparencia óptica. Es fácilmente manejable y aislante, presenta una conductividad de 10⁻¹⁷ S/cm y, además, presenta propiedades litográficas como se ha comentado en capítulos anteriores. 3T y H₂AuCl₄ se emplearon como monómero precursor del polímero conductor y agente oxidante, respectivamente. Para la obtención de NCs, PMMA, 3T y H₂AuCl₄ se disolvieron en un disolvente orgánico común, MPA, en distintas proporciones. Las disoluciones resultantes se depositaron sobre un sustrato de vidrio mediante *spin-coating* y se calentaron a 140 °C durante 60 segundos.

Las capas obtenidas por este método presentan un grosor de unos 200 nm y un aspecto homogéneo. La polimerización *in-situ* tiene lugar de forma análoga a la explicada en el apartado anterior, como se observa en el siguiente esquema, con la diferencia de que además en este caso también se generaron NPs en el interior de la red.

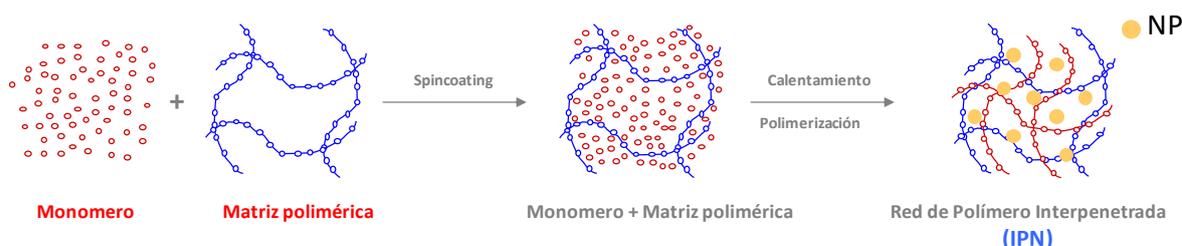


Figura 4.14. Esquema de síntesis de redes de polímeros interpenetradas (IPNs) con Au NPs embebidas.

Durante el calentamiento tienen lugar diversas reacciones en el interior de la matriz de PMMA que dan lugar de forma simultánea al polímero conductor, politertiofeno (P3T), y a NPs de Au. El 3T sufre polimerización oxidativa por parte del HAuCl_4 , y como consecuencia de ello el Au(III) se reduce a Au(0) formándose NPs metálicas contenidas en la IPN generada^{13,32,41}.

Optimización del proceso

Las IPNs tienen propiedades intermedias entre las propiedades de los componentes individuales que la forman, por tanto, variando sus cantidades relativas se puede modificar de forma controlada las características de la IPN resultante. Así, formulando convenientemente la IPN se pueden variar las propiedades resultantes en función de la aplicación. Con el objetivo de sintetizar CP preservando las propiedades litográficas de la matriz, la carga de monómero y la proporción oxidante/monómero se eligieron como parámetros a optimizar. Series de capas de IPN con distintas cargas de 3T y distintas proporciones molares de $\text{HAuCl}_4/3\text{T}$ se sintetizaron y caracterizaron para optimizar estos parámetros. También se estudió la influencia de la temperatura de calentamiento en la formación de las IPNs.

Caracterización óptica

Espectroscopía UV-Vis

Las síntesis *in-situ* de las NPs de Au y del P3T se puede seguir mediante espectrofotometría UV-Vis (Figuras 4.15. y 4.16). Inicialmente el Au (III) y el 3T presentan picos de absorción a 330 y 380 nm respectivamente, como se puede comprobar en la gráfica de las figuras 4.15 y 4.16. Dado que la PMMA es transparente en el rango visible no absorbe en el intervalo en el que se registran los espectros, entre 300 y 900 nm. En el espectro asociado a la capa 3T- HAuCl_4 -PMMA, además de los picos correspondientes al monómero y el oxidante, se observa una banda ancha sobre 600 nm correspondiente a la polimerización oxidativa del 3T. Esta banda que aparece a mayores longitudes de onda se asocia a transiciones de bipolarones³¹. Esto es debido a que la polimerización del monómero inicia incluso a temperatura ambiente, sin embargo, antes del calentamiento la muestra no es conductora porque en este punto el grado de polimerización no es suficiente.

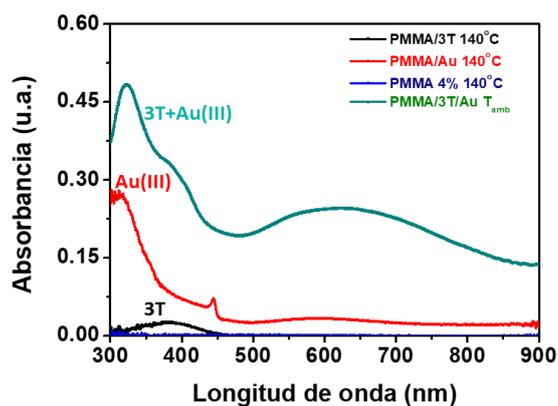


Figura 4.15. Espectros UV-VIS de capas de PMMA, PMMA-Au (III), PMMA-3T y PMMA-Au-3T. En el espectro asociado a la capa 3T-HAuCl₄-PMMA antes del calentamiento es posible identificar los picos de absorción del 3T y el Au (III), caracterizados previamente de forma individual en capas de PMMA., así como una banda asociada a la polimerización del 3T.

Durante el proceso de calentamiento se registraron espectros a distintos tiempos con el fin de seguir la polimerización del 3T y la formación de las NPs (Figura 4.16). A medida que tiene lugar la reacción de polimerización se observa cómo disminuye gradualmente el pico asociado al 3T y aparece una nueva banda a 480 nm correspondiente al sistema π de los oligómeros formados a partir de la polimerización de 3T^{13,32}. A su vez, desaparece el pico de absorción del Au (III) para dar lugar a la banda característica de las NPs de Au en torno a 525 nm, que solapa parcialmente la banda del CP. A mayores tiempos de calentamiento, la absorción correspondiente al CP va ganando importancia y las bandas aparecidas hacia a 535 y 715 nm se van ensanchando y desplazando hacia el infrarrojo. Esto es debido a la formación de transportadores de carga (polarones y bipolarones) generados durante el dopado oxidativo del P3T^{30,42}. Como se puede deducir a partir de los espectros, la polimerización del 3T en el interior de la PMMA es considerablemente rápida, comienza incluso a temperatura ambiente, y 60 segundos de calentamiento a 140 °C son suficiente para alcanzar el grado de polimerización deseado y la formación de NPs de Au.

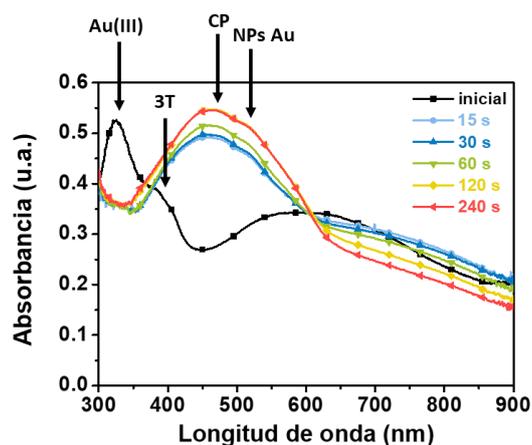


Figura 4.16. Evolución del espectro de absorción con el tiempo de una capa de 3T-HAuCl₄-PMMA durante el proceso de calentamiento a 140 °C.

Caracterización estructural

Microscopía por transmisión electrónica (TEM)

La presencia de NPs de Au sintetizadas en el interior de la matriz polimérica también se pudo confirmar mediante microscopía por transmisión electrónica. En la figura 4.17 se muestran imágenes TEM de capas de NC con distinto contenido de 3T y HAuCl₄. Se observa que en todos los casos se forman NPs, en su mayoría esféricas, uniformemente distribuidas en el interior de la matriz. Las NPs de Au formadas tienen un diámetro medio entre 10 y 20 nm.

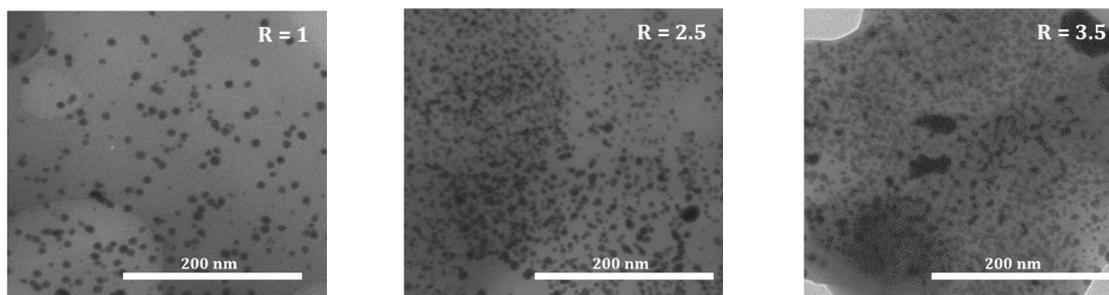


Figura 4.17. Imágenes TEM de capas de NC preparadas con distintas proporciones de HAuCl₄: 3T (1, 2.5 y 3.5), manteniendo [3T]= 0.08 M y tras un proceso de calentamiento a 140 °C durante 60 segundos.

Se puede deducir a partir de las imágenes TEM que el factor de llenado metálico del NC está directamente relacionado con la cantidad de oxidante. Para mayores proporciones de H₂AuCl₄:3T se obtienen mayores cantidades de NPs embebidas en el interior de la matriz. Dado que la polimerización oxidativa del 3T es proporcional a la reducción de Au(III) que da lugar a la formación de NPs, cabe afirmar que la formación de P3T también se da en mayor extensión al aumentar la carga de oxidante.

Caracterización eléctrica

Curvas de percolación

Como se ha explicado previamente la conductividad de una capa de IPN depende de su contenido en CP. La figura 4.18 muestra la respuesta eléctrica de IPNs con diferentes contenidos de 3T manteniendo constante la proporción de H₂AuCl₄:3T con un valor de 2.5. En la gráfica se observa claramente como a partir de un contenido de 3T de 8.4 % p/p la conductividad aumenta considerablemente. Este valor corresponde al umbral de percolación de la IPN. En consonancia con la teoría de percolación, vemos como un aumento en el contenido de 3T en la capa de PMMA de 9 a 13 % p/p supone una mejora en la conductividad de 2×10^{-5} a 0.01 S/cm, respectivamente. Después de este drástico incremento la conductividad alcanza valores propios del CP puro. Esto ocurre cuando la formación de red conductora en el interior de la matriz polimérica es completa y los transportadores de carga siguen los caminos creados por las cadenas de CP interconectadas. Las capas con una carga de 3T con valores de 37 % p/p alcanzan conductividades de hasta 4 S/cm aproximadamente.

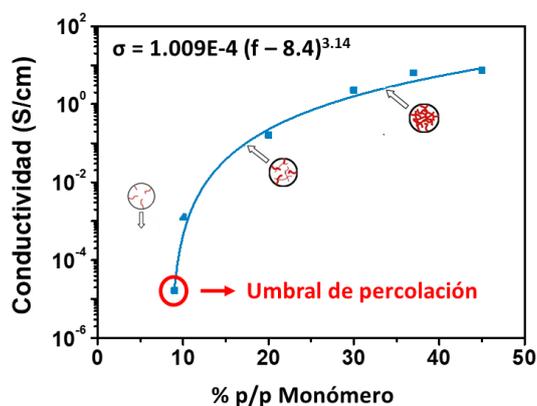


Figura 4.18. Variación de la conductividad de la IPN con el contenido de 3T en porcentaje en peso, manteniendo la proporción molar de H₂AuCl₄/3T= 2.5 y la temperatura de calentamiento a 140 °C.

De forma análoga, la dependencia de la conductividad de la IPN con la proporción oxidante/monómero en la capa de PMMA también sigue un comportamiento basado en la teoría de percolación (Figura 4.19). Este estudio se llevó a cabo con muestras con un contenido de 33 % p/p de 3T. En la polimerización oxidativa el acoplamiento de cada par de monómeros implica un par de electrones. Teóricamente cada acoplamiento 3T-3T necesitaría 2/3 de la reducción de Au (III) a Au(0). Sin embargo, hay que tener en cuenta que la polimerización y la oxidación tienen lugar simultáneamente, por tanto, se requiere una cantidad de Au (III) adicional para oxidar la cadena de polímero sintetizada. Como resultado la proporción Au/3T experimental para conseguir altos valores de conductividad oscilará entre 0.5 y 2. Como se esperaba, al superar el umbral de percolación se produce un pronunciado incremento en la conductividad. Se observó que con el aumento en la proporción molar de Au/3T de 0.25 a 0.75 la conductividad pasa de 4×10^{-4} a 0.75 S/cm, respectivamente. Por debajo de 0.25 la conductividad es despreciable. Los valores máximos de conductividad se alcanzaron para proporciones molares entre 1.8 y 2.5. Por encima de estos valores la conductividad empieza a decrecer, probablemente por la sobreoxidación del politertiofeno. Los polímeros oxidados con una elevada cantidad de oxidante son más susceptibles a la introducción de defectos en su estructura, lo que se traduce en posibles interrupciones del sistema conjugado. Hay que tener en cuenta que el polímero se encuentra en su estado semioxidado tras el dopado oxidativo. Si la oxidación se produce más allá de este estado puede ser irreversible, volviendo aislante al polímero por sobreoxidación^{31,32}.

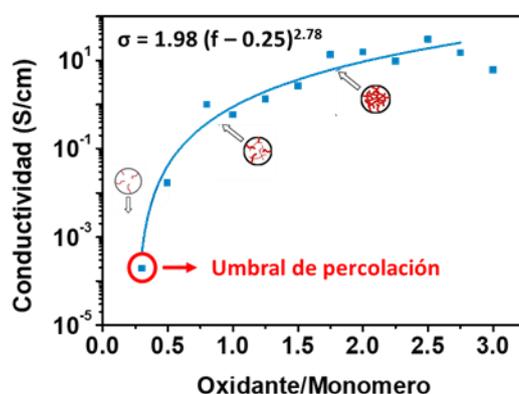


Figura 4.19. Variación de la conductividad de la IPN con la proporción de $\text{HAuCl}_4/3\text{T}$, manteniendo el contenido de 3T en 33 % p/p respecto a la PMMA y la temperatura de calentamiento a 140 °C.

Experimentalmente se hallaron los valores de 0.25 y 2.78 para el umbral de percolación y el exponente crítico, respectivamente. En vista a los resultados se puede afirmar que la polimerización y el dopado tienen lugar de forma simultánea, dado que se obtienen capas conductoras para proporciones molares $\text{HAuCl}_4/3\text{T}$ del orden de 0.7 y este valor está por debajo de la estequiometría de la reacción. Tras el acoplamiento de dos 3T, el oligómero resultante tiene un potencial redox menor que el monómero. Por tanto, el dopado tiene lugar antes que un nuevo acoplamiento.

4.4.2.2. NCs conductores basados en metal-resina AL-217

Adicionalmente, se sintetizaron capas de NCs utilizando como matriz una fotoresina negativa comercial basada en poliisopreno, AL-217, 3T como monómero y HAuCl_4 como agente oxidante y precursor metálico simultáneamente. Para la obtención de capas de NCs, 3T y HAuCl_4 se disolvieron en un disolvente orgánico común, xileno, en distintas proporciones y se mezclan con la resina. Las disoluciones resultantes se depositaron sobre un sustrato de vidrio BK7 mediante *spin-coating*, 1000 rpm durante 30 segundos, y se sometieron durante 60 segundos a 120 °C. Las capas resultantes presentaron un grosor de unos 200 nm y aspecto homogéneo.

En esta ocasión la resina AL-217 basada en bisazida y poliisopreno se eligió como matriz porque está disponible comercialmente formulada como fotoresina negativa para litografía UV. Generalmente, estas fotoresinas están formuladas con 9.7% de poliisopreno y 0.3% de componente fotoactivo, bisazida, en o-xileno⁴³. Comparadas con sus respectivas versiones positivas, normalmente las resinas negativas presentan mejor adhesión al sustrato y mayor sensibilidad. Cabe destacar que este tipo de fotoresinas se hinchan debido al uso de disolventes orgánicos que contienen los reveladores, como xileno. Aunque el hinchazón lateral pueda tener como consecuencia distorsiones en la imagen por un tipo de efecto de proximidad, el aumento de volumen vertical no afecta al proceso litográfico y el hecho de que la matriz se hinche tiene un efecto positivo en el proceso de síntesis de las capas de estos NCs, ya que permite la difusión de la sal en su interior. Tras el proceso de calentamiento el material polimérico formulado en xileno presenta alta temperatura de transición, buenas propiedades estructurales y alta densidad⁴³.

Optimización del proceso

Con el fin de obtener capas conductoras conteniendo NPs metálicas y preservando las propiedades litográficas de la matriz, también en este caso el contenido de monómero, la proporción de sal oxidante/monómero y la temperatura del proceso de calentamiento fueron optimizados. Con este objetivo, se sintetizaron diversas capas de material variando estas propiedades.

Como se comprobó en los casos anteriores, la temperatura tiene una clara influencia en la conductividad de la muestra. Para encontrar la temperatura óptima de síntesis una serie de capas se obtuvieron con las mismas condiciones y se sometieron a 1 minuto de calentamiento a distintas temperaturas. Las resistencias de las capas sintetizadas a distintas temperaturas se presentan en la tabla 4.2, se observa que la resistencia de la muestra disminuye cuando la capa se sintetiza a 120 °C. La gráfica que aparece en la figura 4.20 muestra claramente como dicha temperatura corresponde al máximo de conductividad al variar la temperatura de calentamiento. Si se continúa aumentando la temperatura la resistencia vuelve a aumentar, por lo que se elige 120 °C como temperatura de síntesis.

Tabla 4.2. Variación de la resistencia de capas de NC basado en resina AL-217/3T/Au con la temperatura de calentamiento.

T calentamiento (°C)	Resistencia (Ω)
60	2.80 E+5
80	3.54 E+5
100	1.61 E+5
120	9.92 E+4
140	4.87 E+9
160	---
180	---
200	---

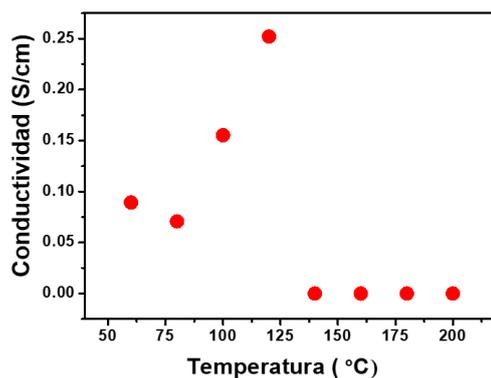


Figura 4.20. Variación de la conductividad de capas Au-3T-Al-217 con la temperatura.

Caracterización óptica

Espectroscopía UV-Vis

De forma análoga al caso anterior, también en esta ocasión se siguieron las reacciones que tuvieron lugar durante la síntesis de capas de NC mediante espectroscopía UV-Vis. Como se explicó con detalle en el punto anterior, durante el proceso de calentamiento una serie de reacciones tienen lugar en el interior de la matriz, la síntesis y dopado de P3T y la formación de NPs de Au, cuyos picos de absorción característicos pueden observarse en el espectro que aparece en la figura 4.21. La presencia de P3T se pone de manifiesto con el pico que aparece en torno a 435 nm, dado que la absorbancia sobre 400 nm, o a mayores longitudes de onda para mayores longitudes del sistema conjugado, se asocia a transiciones $\pi-\pi^*$ en poliofenos^{44,45}. La banda que se observa sobre 715 nm corresponde a la formación de transportadores de carga, es decir, al dopado del polímero conductor, como se ha comentado en apartados anteriores. La presencia de NPs de Au se confirma con el pico a 525 nm, correspondiente a la frecuencia de resonancia plasmónica característica de las NPs. Además, la desaparición del pico de absorción a 355 nm de la fotoresina, correspondiente a la bisazida, es un indicativo de que el componente fotoactivo descompone iniciando el entrecruzamiento de cadenas poliméricas de la matriz⁴³.

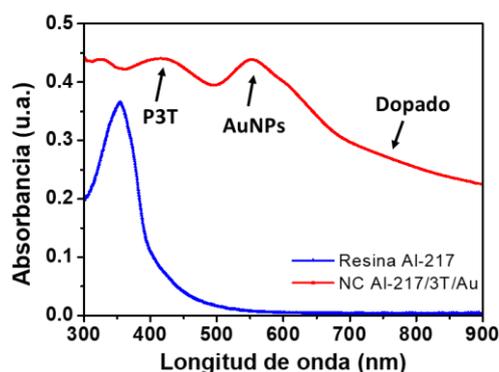


Figura 4.21. Espectros UV-Vis de la fotoresina y de una capa de NC (fotoresina AL-217/3T/Au). La desaparición del pico correspondiente a la bisazida (350 nm) es consecuencia del entrecruzamiento de cadenas poliméricas de la resina. Los picos correspondientes al P3T y las NPs de Au confirman las reacciones de polimerización oxidativa del 3T y la reducción de la sal de Au.

Se realizó un seguimiento de estas reacciones a distintas temperaturas mediante espectroscopía óptica. Como se observa en los espectros de absorción que aparecen en la figura 4.22.a, el pico correspondiente al componente fotoactivo de la fotoresina (350 nm) que aparece con mayor intensidad en el espectro de la fotoresina a temperatura ambiente (Al-217), no desapareció hasta los 120 °C. Cuando se alcanzaron los 120 °C empezaron a aparecer los picos correspondientes a P3T (535-715 nm) y NPs de Au (525 nm) aumentando consecuentemente la conductividad de la muestra (Figura 4.20), lo que indica que a hasta que no se alcanzó esta temperatura la reacción no se ha completado. Esto coincide con los datos que muestra la tabla

4.2. Si se continúa aumentando la temperatura la resistencia vuelve a aumentar, por lo que se elige 120 °C como temperatura de síntesis.

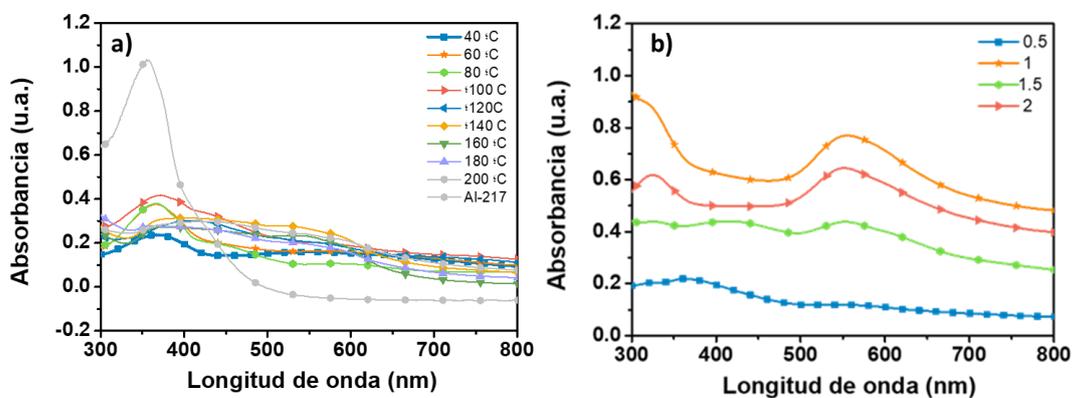


Figura 4.22. a) Influencia de la temperatura en las capas multicomponente fotoresina AL-217/3T/Au, sintetizadas mediante *spin-coating* a 1000 rpm durante 30 segundos, con una proporción $[HAuCl_4:3T]=1$ y espectro de una capa de fotoresina Al-217 a temperatura ambiente (Al-217) **b)** Variación de la absorbancia de capas multicomponente AL-217/3T/Au sintetizadas con las mismas condiciones al aumentar la proporción $[HAuCl_4:3T]$.

También se estudió con espectroscopía la absorbancia de capas multicomponente con distintas proporciones de $[HAuCl_4:3T]$. Como se puede comprobar en la figura 4.22.b, por debajo de $[HAuCl_4:3T]=1$ las curvas correspondientes a la formación de polímero conductor y NPs de Au, 535-715 nm y 525 nm respectivamente, no son apreciables, por lo que las capas fotoresina AL-217/3T/Au contendrán una proporción mínima de $[HAuCl_4:3T]=1$ para que las reacciones sean completas.

Caracterización estructural

Microscopía por transmisión electrónica (TEM)

Para confirmar la presencia de NPs de Au en el interior de la matriz tras el proceso de polimerización, se tomaron imágenes de capas de NC mediante microscopía TEM. La figura 4.23 muestra una de estas imágenes en la que se observa claramente la presencia de NPs de Au con tamaños comprendidos entre 20 y 40 nm distribuidas uniformemente en el interior del material. Se confirma así que, también con esta resina basada en poliisopreno, es posible obtener capas completamente homogéneas combinando materiales poliméricos y NPs metálicas.

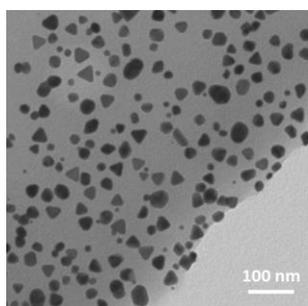


Figura 4.23. Imagen TEM de una capa de NC compuesta por resina AL-217/3T/HAuCl₄, preparada con [HAuCl₄:3T]=1 y un proceso de calentamiento a 120 °C durante 1 minuto.

Caracterización eléctrica

Curvas de percolación

Como se explicó en los casos anteriores, la conductividad de la IPN formada se caracteriza por el contenido en CP. A medida que el contenido de CP va aumentando sus cadenas van contactando unas con otras formando una red en el interior de la matriz y aumentando la conductividad de la muestra. La formación de esta red sigue los principios de la teoría de percolación previamente explicada. Las conductividades resultantes al aumentar progresivamente el contenido de monómero en la capa de NC se muestran en la figura 4.24.

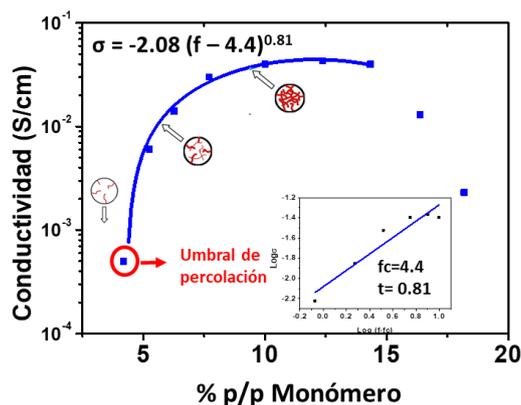


Figura 4.24. Variación de la conductividad de capas de NC variando el contenido en peso de 3T y manteniendo constante la proporción [HAuCl₄: 3T]=1 y la temperatura de calentamiento 120 °C.

Como se puede comprobar en la figura 4.24, también la conductividad de estos NCs sigue un comportamiento regido por la teoría de percolación. Conductividades de hasta 0.04 S/cm se alcanzan para contenidos de 3T de 10 % p/p, presentando además bajo valor el umbral de percolación ($f_c=4.4$), lo que significa que con pequeñas cantidades de monómero pueden obtenerse muestras conductoras. Sin embargo, el exponente crítico muestra un valor inferior al universal para este tipo de sistemas ($t=2$), debido probablemente a que la proporción [HAuCl₄: 3T] no se eleva lo suficiente como para que se siga dando polimerización oxidativa creando más caminos conductores en el interior de la muestra con la finalidad de preservar la homogeneidad de las capas de NC.

La proporción de sal oxidante y monómero es otro factor que afecta a la conductividad de la muestra. Para encontrar la proporción óptima se sintetizó una serie de capas con las mismas condiciones de síntesis, depositando el material mediante *spin-coating* a 1000 rpm durante 30 segundos y sometiendo la muestra a un proceso de calentamiento de 120 °C durante 1 minuto. Como se observa en la tabla 4.3, si el contenido de sal oxidante es demasiado bajo, [HAuCl₄:3T]=0.5, la polimerización no tiene lugar y la muestra presenta una resistencia demasiado alta para ser medida. Cuando se aumenta la cantidad de sal, la conductividad aumenta a medida que tiene lugar la reacción de polimerización oxidativa, alcanzándose la mayor conductividad para una ratio HAuCl₄:3T de 2:1. Esto es consistente con los espectros de absorción que muestran la figura 4.22.b, para proporciones [HAuCl₄:3T]<1 la reacción no tiene lugar significativamente, ya que no se observan los picos asociados a la formación de transportadores de carga en el P3T (535 y 715 nm) y de las NPs de Au (525 nm).

Tabla 4.3. Variación de la resistencia de capas multicomponente fotoresina AL-217/3T/Au con la proporción molar [HAuCl₄:3T].

Proporción (Au/3T)	Resistencia (Ω)
0.5	---
0.75	1.69 E+6
1	7.04 E+5
1.5	1.14 E+5
2	8.04 E+4

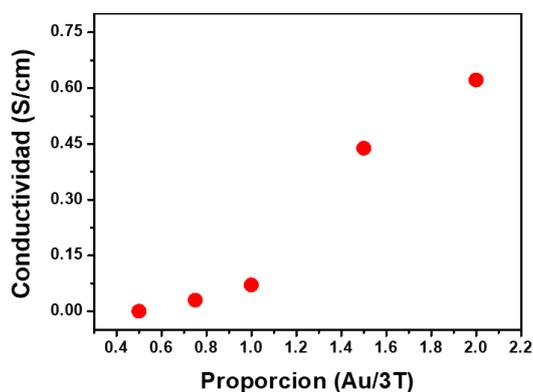


Figura 4.25. Variación de la conductividad de capas multicomponente fotoresina AL-217/3T/Au al aumentar la proporción Au/3T.

Por tanto, como se puede observar en la gráfica que aparece en la figura 4.25, se comprobó que la conductividad del NC aumenta con la proporción HAuCl₄:3T, sin embargo, también se observó que al aumentar la proporción por encima de 1 la capa resultante deja de tener aspecto homogéneo, como se puede apreciar en las imágenes de la figura 4.26, por lo que se eligió una proporción HAuCl₄:3T de 1 para la síntesis de las capas y no se estudió con más detalle el comportamiento de la conductividad eléctrica de la muestra en función de éste parámetro dado que no es factible fabricar capas multicomponente con mayor cantidad de HAuCl₄:3T.

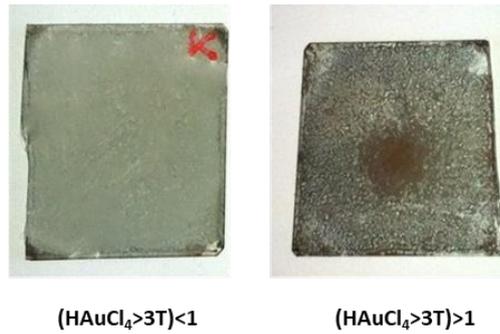


Figura 4.26. Imágenes de capas de fotoresina Al-217/3T/Au sintetizadas con distintas proporciones de $\text{HAuCl}_4/3\text{T}$. Como se observa en las imágenes, cuando la proporción precursor metálico/monómero aumenta por encima de 1 la capa obtenida no es homogénea, por lo que es necesario mantener la proporción $[\text{HAuCl}_4:3\text{T}]=1$.

Fabricación de micro y nanoestructuras

El uso factible de este tipo de materiales en aplicaciones que requieran miniaturización de dispositivos está estrechamente ligado a su capacidad de ser estructurados mediante procesos escalables. En este sentido crear patrones de polímeros conductores y de NCs conductores de electricidad utilizando métodos de litografía convencionales, como haz de electrones o fotolitografía, es un desafío tecnológico considerable. A continuación, se describe como se obtuvieron con éxito micro y nanoestructuras a partir de los materiales conductores sintetizados mediante estas técnicas litográficas.

4.4.2.3. Litografía por haz de electrones

4.4.2.3.1. NCs con PMMA como matriz

Dadas las propiedades litográficas que presentan las resinas basadas en PMMA, los NCs basados en esta matriz podrían potencialmente ser estructurados mediante litografía por haz de electrones. Sin embargo, debido al alto grado de entrecruzamiento de cadenas resultante de la polimerización del 3T, no se observan propiedades litográficas cuando se someten capas de NCs basados en PMMA conteniendo P3T y NPs de Au a dicha litografía. Esto ocurre independientemente del nivel de percolación. Por tanto, siguiendo la estrategia propuesta en trabajos anteriores¹³, la polimerización del 3T y la síntesis de NPs se llevan a cabo en un paso posterior al revelado de la estructura litografiada. De este modo, las propiedades litográficas de

la PMMA pueden conservarse en buen grado dado que el nivel de entrecruzamiento de las cadenas poliméricas es lo suficientemente bajo cuando se litografía la muestra.

Para obtener patrones conductores en un primer paso se depositaron mediante *spin-coating* sobre un sustrato de vidrio unos 100 μl de disolución con las cantidades adecuadas de 3T, HAuCl_4 y PMMA en MPA para obtener una capa con un 12 % p/p de 3T y proporción molar $\text{HAuCl}_4/3\text{T}=1.8$. Para minimizar en medida de lo posible la polimerización del 3T antes del proceso de grabado, la capa resultante se sometió a un proceso de calentamiento muy suave para eliminar el disolvente, 2 minutos a 40 °C. Se obtuvieron capas de unos 200 nm de grosor. Posteriormente, las muestras se expusieron al haz de electrones aplicando un voltaje de 40 keV y una dosis de 300 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ y se revelaron en una mezcla de metiletilcetona (MEK): IPA 1:1. Una vez obtenida la estructura, la muestra se sometió a un proceso de calentamiento a 140 °C durante 120 segundos durante el cual se produce la polimerización del 3T y la formación de las NPs de Au. Se obtuvieron como resultado estructuras con conductividades en torno a 6.8 S/cm.

En la figura 4.27 se muestran algunas fotografías tomadas mediante microscopía SEM de distintos patrones conductores con diferentes resoluciones obtenidas con litografía por haz de electrones.

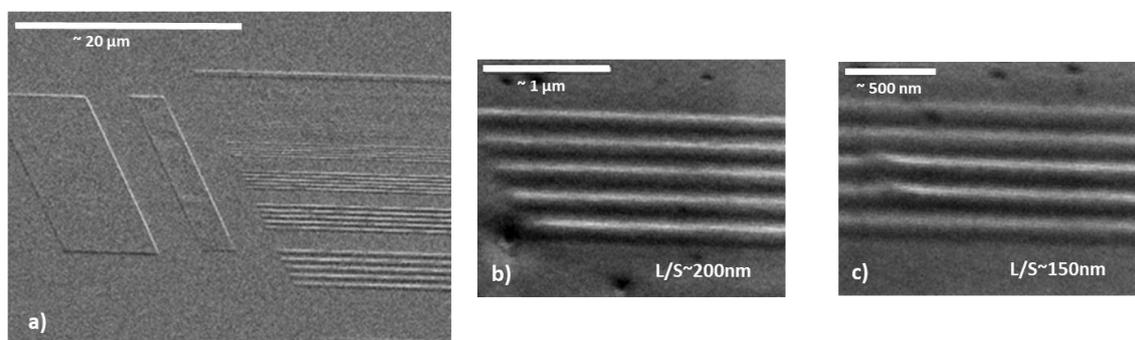


Figura 4.27. Imágenes SEM de diferentes estructuras: **(a)** serie de varios patrones de prueba, **(b)** líneas interespaciadas por 200 nm, **(c)** líneas interespaciadas por 150 nm.

Cabe destacar que la dosis necesaria para litografiar estas capas basadas en PMMA es considerablemente alta. Generalmente, la dosis requerida para litografiar PMMA es del orden de 120 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ y 40 keV. Para obtener estructuras a partir de capas de 3T- HAuCl_4 -PMMA, se necesitan dosis dos o tres veces más altas que para PMMA. Esto puede atribuirse a que el 3T polimeriza parcialmente dentro de la matriz de PMMA incluso antes del proceso de polimerización inducido mediante calentamiento como ha sido previamente comprobado^{13,32}. Por tanto, se puede decir que el entrecruzamiento de las cadenas de P3T en el interior de la

matriz afecta negativamente a la sensibilidad de la resina. Además, debido a este entrecruzamiento, como se puede ver en las imágenes (b y c) de la figura 4.27, la resolución de la resina también se ve afectada y los patrones más pequeños no pueden ser completamente revelados. Por otro lado, la alta resolución atribuida a la PMMA como resina litográfica se debe a su contraste, es decir, a la diferencia de solubilidad entre zonas expuestas y no expuestas.

4.4.2.4. Mediante fotolitografía

4.4.2.4.1. IPNs basadas en Novolac como matriz

En trabajos previos se comprobó el funcionamiento del método de síntesis *in-situ* de 3T, descrito en el apartado anterior, en el interior de distintas matrices poliméricas para formar IPNs con interesantes propiedades conductoras. Por ejemplo, capas de IPNs resultantes de la polimerización oxidativa de 3T en el interior de resina Novolac fueron formuladas con éxito, combinando conductividad con las propiedades fotolitográficas negativas de la Novolac^{13,41}. Estos resultados son extrapolables a las capas de IPN de Novolac y DH4T.

Llevando a cabo la polimerización *in-situ* del DH4T en el interior de Novolac tras el proceso fotolitográfico (exposición y revelado), es posible obtener micropatrones conductores. Sin embargo, para este proceso la formulación de monómero y Novolac ha de ser optimizada para preservar las propiedades litográficas de la matriz, por lo que el contenido de DH4T no puede ser muy elevado, limitando la conductividad de los patrones obtenidos. Además, los procesos de calentamiento tienen que llevarse a cabo con temperaturas más suaves de lo habitual para evitar que el monómero polimerice, ya que se ha comprobado que los monómeros polimerizan incluso a temperatura ambiente. Esto, como también se observó en el caso de litografía por haz de electrones con PMMA, afecta negativamente a la sensibilidad de la resina.

Con el objetivo de solventar estos problemas e incrementar tanto la resolución como la conductividad de los patrones, se desarrolló un método de fabricación basado en formular la fotoresina negativa Novolac solo con DH4T, sin sal oxidante. De este modo, la polimerización del monómero no tiene lugar durante los calentamientos requeridos antes y después de la exposición, y se preservan adecuadamente las propiedades litográficas de la matriz. Una vez obtenidos los micropatrones, la polimerización del DH4T se lleva a cabo eficientemente mediante la absorción del oxidante por inmersión de los patrones en disolución saturada de $\text{Cu}(\text{ClO}_4)$ y el posterior proceso de calentamiento a 140 °C durante 10 minutos (figura 4.28.A). Tras el procesado, las fotoresinas basadas en Novolac normalmente se hinchan por la inmersión en el revelador. Tras el proceso litográfico los patrones de Novolac son insoluble en agua,

aunque pueden absorber disolventes. Por tanto, la sal oxidante se incorpora a los patrones Novolac-DH4T y la polimerización del monómero se lleva a cabo sin problemas durante el calentamiento. Una vez la reacción tiene lugar, la muestra se lava con agua para eliminar el exceso de oxidante.

Con este método la carga del monómero en la IPN puede aumentarse significativamente sin perturbar las propiedades litográficas de Novolac. La figura 4.28. (B y C) muestra imágenes de microscopio óptico de microestructuras de Novolac con alta carga de monómero (22 % p/p DH4T) antes y después de la polimerización mediante absorción de oxidante. Se obtuvieron microestructuras con resoluciones de diámetro de 40 a 280 μm . Nótese que la máxima resolución de la fotomáscara es 40 μm . Se comprobó que con diferentes cargas de monómero la Novolac muestra la misma capacidad litográfica que pura.

Además, llevando a cabo la polimerización oxidativa mediante absorción del oxidante se obtienen conductividades similares a las obtenidas mezclando directamente monómero y oxidante en Novolac (Figura 4.28.D) Esto se atribuye a la efectiva absorción del oxidante por patrones DH4T-Novolac. Como consecuencia, la conductividad de los patrones de IPN puede ser fácilmente modificada manipulando la carga de monómero.

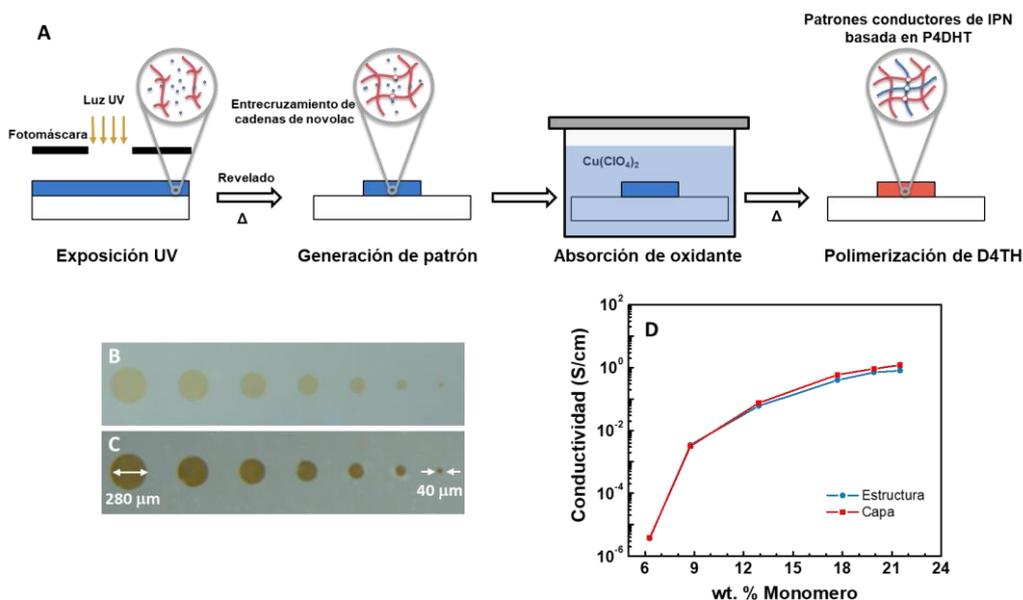


Figura 4.28. **A)** Esquema de la polimerización oxidativa de DH4T mediante absorción de oxidante desarrollada para la obtención de microestructuras conductoras. **B)** Imagen tomada con microscopio óptico de microestructuras de Novolac con alto contenido en monómero (22 % p/p DH4T) antes de la polimerización. **C)** Mismas microestructuras después de llevar a cabo la polimerización oxidativa mediante absorción. **D)** Comparación de la conductividad de la IPN en capa y microestructurada.

4.4.2.4.2. NCs con resina AL-217 basada en poliisopreno como matriz

Un método similar se desarrolló con éxito para obtener microestructuras de NCs basados en resina AL-217, 3T y HAuCl_4 . Las propiedades litográficas de esta fotoresina negativa compuesta por bisazida-poliisopreno se basan en el entrecruzamiento de las cadenas de poliisopreno causado por el componente fotoactivo, bisazida. Cuando la muestra se ilumina con radiación electromagnética de longitud de onda adecuada, 300-400 nm, la bisazida descompone en nitrógeno e intermedios altamente reactivos, nitrenos. Los nitrenos reaccionan rápidamente con las cadenas de poliisopreno cercanas formando principalmente anillos de aziridina⁴³. Como consecuencia de este entrecruzamiento de cadenas, el polímero es insoluble en el revelador en las zonas iluminadas, dando lugar a estructuras tridimensionales tras el proceso de revelado.

En un primer paso se intentó obtener patrones conductores con la aproximación inicial, en la cual la polimerización oxidativa del 3T y la formación de NPs de Au tenían lugar de forma simultánea durante un proceso de calentamiento posterior al grabado de patrones mediante iluminación con luz UV. Sin embargo, dado que el 3T polimeriza incluso a temperatura ambiente en el interior del poliisopreno, el revelado de las zonas no iluminadas no se realizaba por completo debido al entrecruzamiento de las cadenas de 3T. Para evitar este problema se diseñó un proceso en el cual la adición de sal oxidante, HAuCl_4 , se lleva a cabo en un paso posterior al grabado de la muestra, evitando así que se produzca entrecruzamiento de cadenas de 3T antes de iluminar y se alteren las propiedades litográficas de la resina.

La figura 4.29.A muestra un esquema del proceso. En un primer paso se deposita mediante *spin-coating* la capa de resina AL-217 conteniendo 3T que se ilumina a través de la fotomáscara durante el proceso de litografía. Tras el revelado, extendiendo el revelador comercial basado en xileno con espray sobre la superficie durante 10-20 segundos, el patrón polimérico generado se lava con IPA, en el que se ha disuelto la sal oxidante, HAuCl_4 . Como se comentó anteriormente, estas fotoresinas se hinchan como consecuencia del uso de reveladores orgánicos, lo que permite que la sal disuelta en IPA se disperse de modo uniforme en el interior del patrón. Por último, durante el proceso de calentamiento final para estabilizar la resina, se producen simultáneamente la polimerización oxidativa del 3T, propiciada por la sal absorbida, y la consecuente reducción de iones Au(III) a Au(0) formándose de las NPs de Au. Se comprobó mediante microscopía óptica (Figura 4.29.B) que el revelado se lleva a cabo completamente siguiendo este procedimiento, permitiendo la obtención de estructuras conductoras conteniendo NPs metálicas.

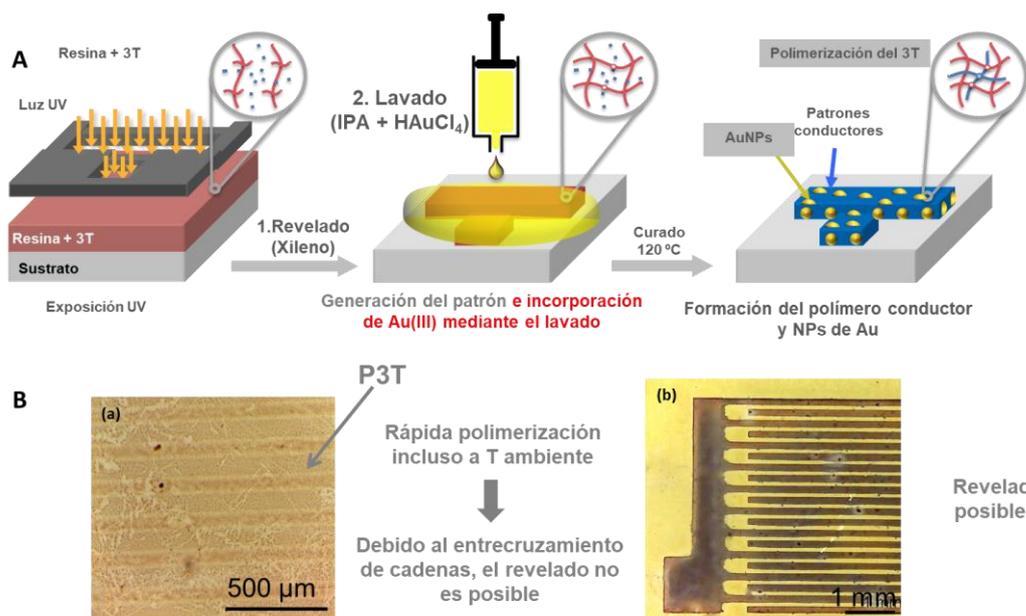


Figura 4.29. A) Esquema de obtención de patrones conductores con NPs embebidas. **B)** Comparación de estructuras obtenidas utilizando la aproximación inicial (a), mediante la cual no se obtiene un revelado completo, y la segunda aproximación incorporando la sal oxidante en un paso posterior al revelado (b), preservando completamente las propiedades litográficas de la matriz. La imagen (b) tomada con microscopio óptico demuestra que el método propuesto es totalmente efectivo para obtener patrones conductores conteniendo NPs metálicas.

4.5. Conclusiones

Se desarrolló un procedimiento de polimerización oxidativa *in-situ* de distintos monómeros en el interior de diversas matrices poliméricas para formar IPNs conductoras. Particularmente, este trabajo se centra en el estudio de 3T y DH4T como monómeros, $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ y HAuCl_4 como oxidantes, y Novolac, PMMA y una resina comercial, AL-217, basada en poliisopreno como matrices. Las capas resultantes de IPN presentan conductividades comprendidas entre 10^{-7} y 20 S/cm. Las propiedades conductoras de estos materiales pueden ser fácilmente modificadas variando el contenido de CP en la matriz polimérica. Además, si la polimerización *in-situ* se lleva a cabo con HAuCl_4 como agente oxidante, durante la polimerización el Au (III) se reduce a Au (0) generando NPs en el interior de la matriz.

Estos nuevos materiales multifuncionales combinan las excelentes propiedades de las NPs metálicas (fenómeno LSPR), los polímeros conductores (propiedades ópticas, propiedades conductoras /aislantes, bajo coste) y las matrices poliméricas (fácil procesamiento en capas, propiedades litográficas). Además, se describen nuevas rutas de fabricación de nano y microestructuras conductoras. Es posible obtener estructuras mediante litografía por haz de

electrones, consiguiendo resoluciones en el rango de 200-300 nm, y fotolitografía, logrando patrones con la mínima resolución permitida por la fotomáscara, con interesantes propiedades eléctricas.

En resumen, la ruta sintética propuesta en este trabajo abre la posibilidad de diseñar sistemas IPNs basados en derivados de 3T con un amplio rango de conductividades. Además, se propone un proceso de fabricación para obtener IPNs conteniendo Au NPs, confiriendo al material interesantes propiedades ópticas. El sencillo y novedoso método de fabricación de micro y nanoestructuras conductoras basadas en los materiales multifuncionales desarrollados es especialmente prometedor para el desarrollo de métodos de fabricación de dispositivos miniaturizados.

4.6. Referencias

- (1) MacDiarmid, a. G. Synthetic Metals: A Novel Role for Organic Polymers. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2581–2590.
- (2) Nguyen, D. N.; Yoon, H. Recent Advances in Nanostructured Conducting Polymers: From Synthesis to Practical Applications. *Polymers (Basel)*. **2016**, *8* (4), 118.
- (3) Angelopoulos, M. Conducting Polymers in Microelectronics Conjugated Polymers in the Nondoped and. *IBM J. Res. Dev.* **2001**, *45* (1), 57–75.
- (4) Hatchett, D. W.; Josowicz, M. Composites of Intrinsically Conducting Polymers as Sensing Nanomaterials. *Chem. Rev.* **2008**, *108* (2), 746–769.
- (5) Bai, H.; Shi, G. Gas Sensors Based on Conducting Polymers. *Sensors* **2007**, *7* (3), 267–307.
- (6) Shim, Y. *Conductive Polymers : Applications for Electronic Devices and Sensors*; **2012**.
- (7) He, J.; Gelling, V. J.; Tallman, D. E.; Bierwagen, G. P.; Wallace, G. G. Conducting Polymers and Corrosion III. A Scanning Vibrating Electrode Study of Poly(3-Octyl Pyrrole) on Steel and Aluminum. *J. Electrochem. Soc.* **2000**, *147* (10), 3667.
- (8) Tran, H. D.; Li, D.; Kaner, R. B. One-Dimensional Conducting Polymer Nanostructures: Bulk Synthesis and Applications. *Adv. Mater.* **2009**, *21* (14–15), 1487–1499.
- (9) Leroux, Y.; Eang, E.; Fave, C.; Trippe, G.; Lacroix, J. C. Conducting Polymer/gold Nanoparticle Hybrid Materials: A Step toward Electroactive Plasmonic Devices. *Electrochem. commun.* **2007**, *9* (6), 1258–1262.
- (10) Oliveira, M.M., 1 Roman, L. S., 1; and Zarbin, A. J. . *Nanocomposites Formed by Metal Nanoparticles and Conducting Polymers*; Curitiba. Brazil, **2006**.

- (11) Gangopadhyay, R.; Gangopadhyay, R.; De, A.; De, A. Conducting Polymer Nanocomposites: A Brief Overview. *Chem. Mater.* **2000**, No. 12, 608–622.
- (12) Huh, S.; Kim, S. Bin. Fabrication of Conducting Polymer Films Containing Gold Nanoparticles with Photo-Induced Patterning. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114* (7), 2880–2885.
- (13) Abargues, R.; Rodríguez-Cantó, P. J.; Garcia-Calzada, R.; Martinez-Pastor, J. Patterning of Conducting Polymers Using UV Lithography: The In-Situ Polymerization Approach. *J. Phys. Chem. C* **2012**, No. 116, 17547–17553.
- (14) Ahuja, T.; Kumar, D. Recent Progress in the Development of Nano-Structured Conducting Polymers/nanocomposites for Sensor Applications. *Sensors Actuators B Chem.* **2009**, *136* (1), 275–286.
- (15) Gupta, N.; Sharma, S.; Mir, I. A.; Kumar, D. Advances in Sensors Based on Conducting Polymers. **2006**, *65* (July), 549–557.
- (16) Kim, J. H.; Lau, K. T.; Fay, C.; Diamond, D. Development of Optical Sensing System for Detection of Fe Ions Using Conductive Polymer Actuator Based Microfluidic Pump. *2008 IEEE Sensors* **2008**, 1155–1158.
- (17) Mozafari, M.; Mehraien, M. Electroconductive Nanocomposite Scaffolds : A New Strategy Into Tissue Engineering and Regenerative Medicine. In *Nanocomposites. New trends and developments.*; Ebrahimi, F., Ed.; IntechOpen, **2012**; p 3144.
- (18) Ravichandran, R.; Sundarrajan, S.; Venugopal, J. R.; Mukherjee, S. Applications of Conducting Polymers and Their Issues in Biomedical Engineering. *J. R. Society Interface* **2010**, *7* (Suppl.5), 559–579.
- (19) Balint, R.; Cassidy, N. J.; Cartmell, S. H. Acta Biomaterialia Conductive Polymers : Towards a Smart Biomaterial for Tissue Engineering. *Acta Biomater.* **2014**, *10* (6), 2341–2353.
- (20) Inoue, M.B., Vazquez, E. F. and I. M. One-Step Chemical Synthesis of Doped Polythiophene by Use of Copper (II) Perchlorate as an Oxidant. *Synth. Met.* **1988**, *24*, 223–229.
- (21) Kong, H.; Jang, J. One-Step Fabrication of Silver Nanoparticle Embedded Polymer Nanofibers by Radical-Mediated Dispersion Polymerization. *Chem. Commun. (Camb).* **2006**, No. 28, 3010–3012.
- (22) Pringle, J. M.; Winther-Jensen; Orawan Lynam, C.; Wallace, G. G.; Forsyth, M.; MacFarlane, D. R. One-Step Synthesis of Conducting Polymer–Noble Metal Nanoparticle Composites Using an Ionic Liquid. *Adv. Funct. Mater.* **2008**, *18* (14), 2031–2040.
- (23) Wallace, G. G.; Moulton, S. E.; Misoska, V. J.; Kane-Maguire, L. a P.; Innis, P. C. Nanostructure Based on Inherently Conducting Polymers. *Mater. Forum* **2002**, *26*, 29–38.
- (24) Jiang, L.; Wang, X.; Chi, L. Nanoscaled Surface Patterning of Conducting Polymers. *Small* **2011**, *7* (10), 1309–1321.
- (25) Gonzalez-Macia, L.; Morrin, A.; Smyth, M. R.; Killard, A. J. Advanced Printing and Deposition Methodologies for the Fabrication of Biosensors and Biodevices. *Analyst* **2010**, *135* (5), 845.

- (26) Rodríguez-Cantó, P. J.; Abargues, R.; Gordillo, H.; Suárez, I.; Chirvony, V.; Albert, S.; Martínez-Pastor, J. UV-Patternable Nanocomposite Containing CdSe and PbS Quantum Dots as Miniaturized Luminescent Chemosensors. *RSC Adv.* **2015**, *5* (26), 19874–19883.
- (27) Abargues, R.; Rodríguez-Canto, P. J.; Albert, S.; Suarez, I.; Martínez-Pastor, J. P. Plasmonic Optical Sensors Printed from Ag–PVA Nanoinks. *J. Mater. Chem. C* **2014**, *2* (5), 908–915.
- (28) Leuschner, R.; Pawlowski, G. *Handbook of Semiconductor Technology: Processing of Semiconductors*; Prof. Kenneth A. Jackson, Schröter, P. D. W., Eds.; WILEY-VCH Verlag GmbH: Erlangen, Germany, **1998**, Vol. 16.
- (29) N. Toshima, S. H. Direct Synthesis of Conducting Polymers from Simple Monomers. *Polym. Sci.* **1995**, *20*, 155.
- (30) Bredas, J.; Street, G. Polarons, Bipolarons, and Solitons in Conducting Polymers. *Acc. Chem. Res.* **1985**, *18* (10), 309–315.
- (31) Pron, A.; Rannou, P.; Synthe, Â. Processible Conjugated Polymers : From Organic Semiconductors to Organic Metals and Superconductors. **2002**, *27*, 135–190.
- (32) Rodríguez-Cantó, P. J.; Martínez-Marco, M.; Abargues, R.; Latorre-Garrido, V.; Martínez-Pastor, J. P. Novel Patternable and Conducting Metal-Polymer Nanocomposites: A Step towards Advanced Multifunctional Materials. In *SPIE Advanced Lithography*; **2013**, Vol. 8682.
- (33) Stauffer, D. and A. A. *Introduction to Percolation Theory*; Taylor & Francis: London, **1994**.
- (34) Roncali, J. Molecular Engineering of the Band Gap of π -Conjugated Systems: Facing Technological Applications. *Macromol. Rapid Commun.* **2007**, *28*, 1761–1775.
- (35) Rodríguez-Cantó, P. J.; Martínez-Marco, M.; Sánchez-Royo, J. F.; Martínez-Pastor, J. P.; Abargues, R. In-Situ Synthesis of Thiophene-Based Multifunctional Polymeric Networks with Tunable Conductivity and High Photolithographic Performance. *Polym. (United Kingdom)* **2017**, *108*, 413–422.
- (36) Skotheim, T. A. *Handbook of Conducting Polymers*, Second.; Skotheim, T. A., Elsenbaumer, R. L., Reynolds, J. R., Eds.; Marcel Dekker, Inc.: New York, **1986**.
- (37) Solids, O.; Barbara, S. Infrared Photoexcitation. **1987**, *36* (14), 7486–7490.
- (38) N. Johner, C. Grimaldi, I. B. and P. R. Transport Exponent in a Three-Dimensional Continuum Tunneling-Percolation Model. *Phys. Rev. B* **2008**, *77*, 174204.
- (39) Nan, C.-W.; Shen, Y.; Ma, J. Physical Properties of Composites Near Percolation. *Annu. Rev. Mater. Res.* **2010**, *40* (1), 131–151.
- (40) Abargues, R.; Nickel, U.; Rodríguez-Cantó, P. J. Charge Dissipation in E-Beam Lithography with Novolak-Based Conducting Polymer Films. *Nanotechnology* **2008**, *19* (12), 125302.
- (41) K. Faid, M. Leclerc, M. Nguyen, A. D. Localization Effects in Asymmetrically Substituted Polythiophenes: Controlled Generation of Polarons, Dimerized Polarons, and Bipolarons. *Macromolecules* **1995**, *28* (1), 284.

- (42) Rodríguez-Cantó, P. J.; Abargues, R.; Gordillo, H.; Suárez, I.; Chirvony, V.; Albert, S.; Martínez-Pastor, J. UV-Patternable Nanocomposite Containing CdSe and PbS Quantum Dots as Miniaturized Luminiscent Chemosensors. *RSC Adv.* **2015**, No. 5, 19874–19883.
- (43) Fuks-Janczarek, I.; Kityk, I. V.; Miedziński, R.; Gondek, E.; Danel, A.; Zagorska, M. Specific Features of UV-Vis Absorption Spectra of Cis- and Trans-Polythiophenes. *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* **2006**, *64* (1), 264–271.
- (44) Silva, E. A. da; Oliveira, V. J. R. de; Braunger, M. L.; Constantino, C. J. L.; Olivati, C. de A. Poly(3-Octylthiophene)/stearic Acid Langmuir and Langmuir-Blodgett Films: Preparation and Characterization. *Mater. Res.* **2014**, *17* (6), 1442–1448.