

UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERÍA

Facultad de Ciencias

Escuela Profesional de Ingeniería Física



**INFORME DE SUFICIENCIA
PARA OPTAR EL TÍTULO PROFESIONAL DE
INGENIERO FÍSICO**

**“Fijación de nanopartículas de plata sintetizadas a partir de
nitrato de plata y etilenglicol en soportes de vidrio”**

Presentado por:

JORGE EDUARDO MORALES UGARTE

Asesor:

WALTER FRANCISCO ESTRADA LÓPEZ

LIMA – PERÚ

2011

Dedicatoria

A Dios

A mi familia

Agradecimientos

Deseo agradecer primeramente al Dr. Walter Estrada por permitirme desarrollar este trabajo en el Laboratorio de Películas Delgadas de la Facultad de Ciencias de la UNI. A la Dra. María Quintana por su constante asesoría en el desarrollo del trabajo. Al Dr. Francisco Paraguay por las micrografías MEB. Al Dr. Hugo Alarcón por el acceso a los Laboratorios de Química General. A la Dra. Mónica Gómez por facilitarme los análisis DRX. Finalmente, agradezco el apoyo del Prof. Clemente Luyo y los alumnos Carlos Ramos y José Condori.

TABLA DE CONTENIDOS

RESUMEN.....	1
1. INTRODUCCIÓN	2
1.1 ANTECEDENTES DE LA FABRICACIÓN DE PELÍCULAS DE PLATA	4
1.2 OBJETIVOS	6
2. FUNDAMENTO TEÓRICO	7
2.1 DISPERSIONES COLOIDALES.....	7
2.1.1 ESTABILIZACIÓN ESTÉRICA.....	8
2.2 RESONANCIA DE PLASMÓN SUPERFICIAL EN NANOPARTÍCULAS METÁLICAS.....	9
2.3 MÉTODOS DE CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS	13
2.3.1 ESTUDIO ESTRUCTURAL Y CARACTERIZACIÓN QUÍMICA.....	13
2.3.1.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS X	13
2.3.1.2 ESPECTROSCOPIA DE ENERGÍA DE RAYOS X DISPERSADOS (EDS) ..	16
2.3.2 CARACTERIZACIÓN ÓPTICA	18
2.3.2.1 ESPECTROSCOPIA ULTRAVIOLETA Y VISIBLE (UV/VIS).....	18
2.3.3 ESTUDIO MORFOLÓGICO	20
2.3.3.1 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (MEB).....	20
2.3.4 CARACTERIZACIÓN DE LAS PROPIEDADES ELÉCTRICAS.....	23
2.3.4.1 MEDIDAS DE RESISTENCIA ELÉCTRICA POR EL MÉTODO DE LAS CUATRO PUNTAS.....	24
3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	27
3.1 MÉTODO DE PREPARACIÓN DE LAS PELÍCULAS DE PLATA	27
3.1.1 MATERIALES	27
3.1.2 PREPARACIÓN DE LA SOLUCIÓN PRECURSORA	28
3.1.2.1 ROCIADO PIROLÍTICO Y TRATAMIENTO TÉRMICO.....	28
3.2 MEDIDA DE LA RESISTENCIA CON EL MÉTODO DE CUATRO PUNTAS.....	32
4. RESULTADOS EXPERIMENTALES	34
4.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS X	34
4.2 ESPECTROSCOPIA DE ENERGÍA DE RAYOS X DISPERSADOS (EDS).....	35
4.3 ESPECTROSCOPIA ULTRAVIOLETA-VISIBLE (UV/VIS)	38
4.4 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (MEB).....	41
4.5 CURVAS DE VOLTAJE – CORRIENTE DE LAS PELÍCULAS SINTETIZADAS	45

5. DISCUSIÓN DE RESULTADOS	51
5.1 ANÁLISIS DE LA ESTRUCTURA CRISTALINA	53
5.2 MORFOLOGÍA DE LAS PELÍCULAS.....	53
5.3 PUREZA QUÍMICA DE LAS PELÍCULAS	54
5.4 PROPIEDADES ÓPTICAS.....	55
5.5 PROPIEDADES ELÉCTRICAS	57
6. CONCLUSIONES	60
REFERENCIAS.....	61

RESUMEN

En el presente trabajo se sintetizaron películas delgadas de plata a partir de una solución precursora (elaborada a partir de nitrato de plata, etilenglicol y polivinilpirrolidona PVP), la cual es comúnmente usada en el proceso de fabricación de nanopartículas de plata. Las películas fueron obtenidas por el método de rociado pirolítico de la solución precursora sobre sustratos de vidrio mantenidos a diferentes temperaturas (150°C y 250°C) y un tiempo de rociado de 20 minutos. Posteriormente las películas fueron sometidas a tratamiento térmico entre 200°C y 300°C con tiempos entre 30 y 90 min.

Para la caracterización morfológica, estructural, óptica y química de las películas se recurrió a técnicas tales como la microscopía electrónica de barrido (MEB), la difracción de rayos X (DRX), la espectroscopía ultravioleta – visible (UV-VIS) y la espectroscopía de energía de rayos X dispersados (EDS).

Los análisis demostraron que las películas están formadas por partículas de plata con estructura cristalina cúbica. No se detectaron picos de difracción de Ag_2O , lo que sugiere que el PVP previene la oxidación de los núcleos de plata.

Finalmente, la resistividad eléctrica de las películas fue medida con el método de las cuatro puntas. Con estos resultados, junto con medidas del espesor de las películas, se halló la resistividad de los recubrimientos obteniéndose un valor de $4,2 \mu\Omega \text{ cm}$.

Palabras claves: Nanopartículas de plata, películas delgadas, rociado pirolítico

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

En las últimas décadas se ha incrementado el interés en la nanotecnología. Una variedad de conjuntos supramoleculares [1], supermoléculas multifuncionales [2], nanotubos de carbón [3] y nanopartículas de metales y semiconductores [4] han sido sintetizados y propuestos como potenciales bloques de construcción de dispositivos ópticos y electrónicos.

Las nanopartículas metálicas son particularmente interesantes debido a la fácil forma en que pueden ser sintetizadas químicamente. Quizá la observación más intrigante es que éstas exhiben una fuerte resonancia de plasmón superficial en las bandas de absorción del espectro visible. Además, mientras que el espectro de las moléculas (y partículas semiconductoras) puede ser entendido sólo a partir de la mecánica cuántica, las bandas de resonancia del plasmón de partículas metálicas nanoscópicas son explicadas frecuentemente en términos de la teoría clásica de electrones libres y modelos electrostáticos simples de la polarizabilidad de la partícula [5].

Por su parte, las nanopartículas de plata son uno de los objetivos de investigación reciente debido a sus propiedades funcionales únicas, las cuales conducen a aplicaciones variadas en las áreas de plasmónica [6], dispersión Raman amplificada en superficie

(SERS) [7], catálisis [8], medicina y biología. El fenómeno de resonancia de plasmón superficial ha generado un gran interés para un amplio rango de aplicaciones ópticas y fotónicas. Además, las nanopartículas de plata tienen un gran potencial en las aplicaciones médicas. La plata metálica no nanoparticulada tiene una larga historia en exitosas aplicaciones médicas. Estudios recientes han mostrado que en su forma de nanopartículas son altamente efectivas como agentes antimicrobiales contra bacterias y virus [9], incluso el VIH [10].

Diferentes rutas de producción de nanopartículas de plata han sido investigadas. Entre ellas están aquellas basadas en la reducción de nitrato de plata por borohidruro de sodio [11] o citrato de sodio [12]. Otros métodos incluyen el uso de plasma microondas [13], electrolisis de sales de plata [14], microemulsión [15] y fotoreducción de iones Ag [16].

En los últimos años el proceso poliol [17] ha sido desarrollado para preparar polvos finos de metales diversos: cobalto, níquel, plomo, plata, oro, cobre, paladio y algunas aleaciones de estos metales. El método de síntesis es el siguiente: una sal que contiene átomos del metal deseado se disuelve en un alcohol (por ejemplo, etilenglicol). La mezcla es agitada y calentada a cierta temperatura hasta la completa reducción del compuesto. Se obtiene una dispersión coloidal de nanopartículas metálicas dispersas en el alcohol. Finalmente, las nanopartículas son recogidas como un polvo fino mediante procesos de lavado y centrifugación.

Para prevenir la aglomeración de las nanopartículas de plata, es esencial la estabilización de las partículas en el medio dispersante. Esto puede ser logrado por estabilización electrostática o estérica. Varios agentes estabilizadores tales como agar, ciclodextrina, poli-vinil-alcohol (PVA), polivinilpirrolidona (PVP) [18, 19] y acetato de celulosa han sido probados con éxito.

1.1 ANTECEDENTES DE LA FABRICACIÓN DE PELÍCULAS DE PLATA

Las películas de plata conductoras han sido usadas extensivamente para la fabricación de contactos eléctricos en celdas solares, circuitos híbridos y otros dispositivos debido a sus excelentes propiedades eléctricas [20].

Lee [21] y Yang [22] han investigado los efectos de la adición de polvos de plata en la conductividad eléctrica de adhesivos poliméricos conductores, logrando resistividades de 193 y 30 $\mu\Omega$ cm, respectivamente.

Koo [23] ha fabricado películas de plata conductora a partir de la impresión de una pasta basada en polvos compuestos de plata y vidrio. Para la preparación de películas conductoras con baja resistividad, los polvos de plata deben ser altamente cristalinos, tener una alta densidad, un bajo nivel de impurezas, una forma esférica y un tamaño pequeño. En este sentido, los polvos de plata producidos por la técnica de rociado pirolítico cumplen estos requisitos, siendo de aplicación en paneles de pantallas plasma y celdas solares.

En cuanto a la conductividad eléctrica de este tipo de películas, Koo ha logrado valores de resistividad de $2,4 \mu\Omega \text{ cm}$ mediante rociado pirolítico y $2,7 \mu\Omega \text{ cm}$ mediante la técnica de rociado pirolítico por flama. El valor de la resistividad de la plata masiva es de $1,51 \mu\Omega \text{ cm}$.

En todos los trabajos mencionados se parte de una solución precursora y con ella, mediante un proceso de síntesis previo, se fabrican nanopartículas de plata en forma de dispersiones coloidales o polvos, que posteriormente son fijados sobre algún material por las diversas técnicas. En el presente trabajo, sin embargo, la solución ha sido rociada directamente sobre los sustratos de vidrio calientes usando temperaturas de síntesis relativamente bajas $150 - 250^\circ \text{ C}$. Esto quiere decir, que las partículas de plata se forman directamente sobre el sustrato, lo que facilitaría un escalamiento industrial al no requerirse un proceso previo de síntesis de nanopartículas.

1.2 OBJETIVOS

OBJETIVO GENERAL

Fijar nanopartículas de plata sobre un sustrato de vidrio por el método de rociado pirolítico y estudiar las propiedades físico-químicas de las películas obtenidas.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Encontrar los parámetros óptimos (temperaturas y tiempos de síntesis y de tratamiento térmico, tiempo de rociado, etc.) para la fabricación de películas delgadas de plata por rociado pirolítico.
- Caracterizar estructural y morfológicamente las películas obtenidas a través de técnicas de difracción de rayos X (DRX), espectroscopía ultravioleta – visible (UV/VIS) y microscopía electrónica de barrido (MEB).
- Conocer la composición química y concentración de las sustancias presentes en las películas fabricadas, mediante la espectroscopía de energía de rayos X dispersados (EDS).
- Determinar el espesor promedio y la conductividad eléctrica de las películas obtenidas mediante medidas de la sección transversal de la película por MEB y el método de las cuatro puntas.

CAPÍTULO 2

FUNDAMENTO TEÓRICO

2.1 DISPERSIONES COLOIDALES

Una dispersión coloidal es un sistema heterogéneo en el cual partículas sólidas o gotas pequeñas de líquido de dimensiones del orden de $10\ \mu\text{m}$ o menos son dispersadas en un medio líquido.

Las dispersiones coloidales se caracterizan por un área de interfase extremadamente grande. Asociada con esta área está una cantidad significativa de energía interfacial y de esta manera surge la pregunta si las partículas se combinan para formar grandes agregados y así reducir esta energía interfacial.

Esto último se puede entender evaluando la estabilidad del coloide. La gravedad es una fuerza que puede desestabilizar la dispersión. En oposición a esta tendencia está el movimiento browniano de las partículas. Si las partículas se hacen mucho más pequeñas, el tamaño de las fuerzas gravitacionales decrece hasta que son superadas por el movimiento térmico aleatorio de las partículas.

Finalmente, si las partículas son suficientemente pequeñas para minimizar el efecto de la gravedad en la desestabilización, es necesario considerar qué sucede si éstas son capaces

de colisionar unas con otras en el curso de su movimiento browniano aleatorio. Cuando las partículas coloidales están en contacto se juntan irreversiblemente en un proceso conocido como agregación. Para estabilizar el coloide, debemos modificar las fuerzas que actúan entre las partículas para que se repelan. Esto puede ser hecho modificando las fuerzas electrostáticas entre las partículas (estabilización de cargas), a través de una variación del pH o una variación de concentraciones, o modificando sus interfaces mediante cadenas poliméricas (estabilización estérica).

2.1.1 ESTABILIZACIÓN ESTÉRICA

Uno de los más importantes métodos prácticos para la estabilización de coloides es cubrir las partículas con una capa de polímero [24]. El principio, ilustrado en la Fig. 1 es el siguiente: los extremos de las cadenas de polímero están conectadas a la superficie de la partícula y se extienden dentro de la solución. Si dos partículas se aproximan la una a la otra, la concentración de la solución polimérica en el espacio vacío entre ellas se incrementa. Esto conduce a un incremento en la presión osmótica, provocando una fuerza repulsiva.

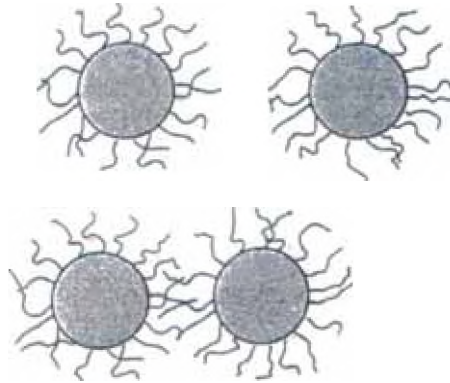


Figura 1. Estabilización de coloides mediante adsorción de polímeros.

2.2 RESONANCIA DE PLASMÓN SUPERFICIAL EN NANOPARTÍCULAS METÁLICAS

En esta sección se pretende explicar en forma breve el origen de la resonancia de plasmón superficial en las bandas de absorción de nanopartículas metálicas [25].

La polarizabilidad de un objeto esférico en el vacío en un campo eléctrico estático o dependiente del tiempo cuya longitud de onda es mucho más grande que las dimensiones de la esfera, viene dada por la expresión de Lorentz:

$$\alpha = 4\pi a^3 \left(\frac{\epsilon_p - 1}{\epsilon_p + 2} \right) \quad (1)$$

donde a y ϵ_p son el radio y la función dieléctrica de la esfera, respectivamente.

La sección eficaz de extinción óptica C_{ext} para partículas que son mucho más pequeñas que la longitud de onda incidente, está relacionada con la polarizabilidad por medio de:

$$C_{ext} = k \operatorname{Im}|\alpha| + \frac{k^2}{6\pi} |\alpha|^2 \quad (2)$$

donde k es el vector de onda ($k = 2\pi/\lambda$), Im denota la parte imaginaria de α . El primer término del lado derecho de la Ec. 2 es asociado con las pérdidas por absorción, mientras que el segundo término describe las pérdidas por dispersión.

La función dieléctrica de un material que experimenta transiciones electrónicas de fotones inducidos puede ser descrita por la ecuación de dispersión de Lorentz:

$$\epsilon = 1 + \frac{N_e e^2}{m_e \epsilon_0} \sum_j^n \frac{f_j}{\omega_{0,j}^2 - \omega^2 - i\delta_j \omega} \quad (3)$$

donde N_e y m_e son la densidad de electrones y la masa del electrón, e y ϵ_0 son la carga del electrón y la permitividad del vacío y f_j es la fuerza del oscilador (cantidad relacionada al número efectivo de electrones que toman parte en una determinada transición) para una transición electrónica dada. La frecuencia espectral y el ancho de banda de la j -ésima transición electrónica están dadas por $\omega_{0,j}$ y δ_j . La frecuencia de la luz incidente es ω .

En la interpretación mecánico clásica de la ecuación anterior, la frecuencia de resonancia $\omega_{0,j}$ es igual a la raíz cuadrada de K/m_e , donde K es la fuerza restauradora constante del oscilador por unidad de distancia. Para materiales que contienen electrones libres ($K=0$) una de las n frecuencias resonantes ω_0 es igual a cero. Esto permite reformular la ecuación anterior como:

$$\varepsilon = \left(1 + \frac{N_e e^2}{m_e \varepsilon_0} \sum_j^{n-1} \frac{f_j}{\omega_{0,j}^2 - \omega^2 - i\delta_j \omega} \right) - \frac{(N_e e^2 / m_e \varepsilon_0) f_F}{\omega(\omega + i\delta_F)} \quad (4)$$

Esto puede escribirse como:

$$\varepsilon = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2 \quad (5)$$

La Ec. 4 describe la dependencia de la función dieléctrica compleja ε de los metales con la frecuencia ω . La conclusión más importante es que según esto, la parte real (ε_1) de la función dieléctrica ε en los metales toma valores negativos para ciertas longitudes de onda y la parte imaginaria (ε_2) es muy pequeña en el rango visible.

Considerando ahora la función de polarizabilidad (Ec. 1), es claro que α puede llegar a ser muy grande cuando el denominador es cercano a cero (es decir, si $\varepsilon_p = \varepsilon_1 = -2$). La minimización del denominador es citado frecuentemente como la condición de resonancia del plasmón superficial.

Las Fig. 2 y 3 muestran la función dieléctrica y la sección eficaz de extinción para nanopartículas de plata.

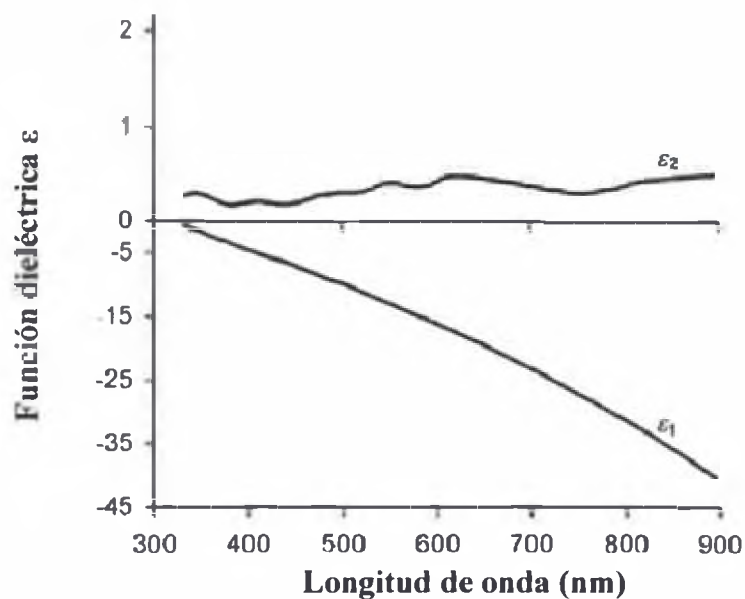


Figura 2. Función dieléctrica compleja de la plata en función de la longitud de onda [26].

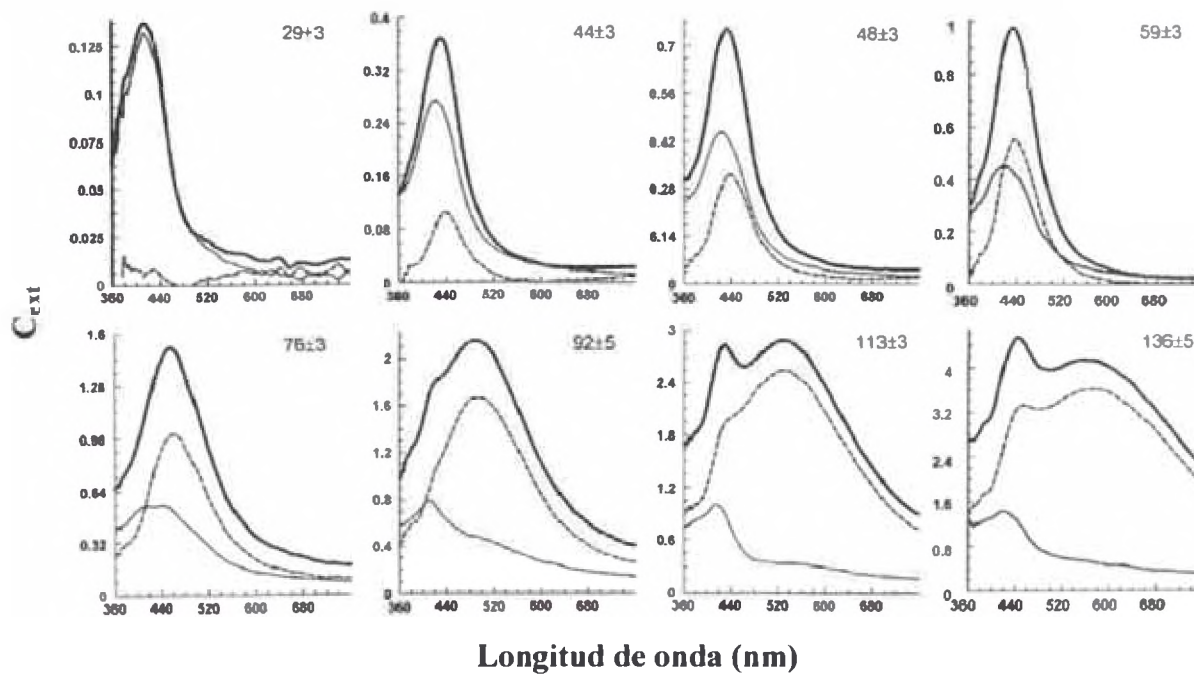


Figura 3. Espectros de extinción (—), dispersión (---) y absorción (···), de nanopartículas de plata esféricas dispersadas en un medio arbitrario. Se indica su tamaño en nanómetros [26].

La Ec. 1 puede ser generalizada para partículas con otras formas que se encuentran en un medio diferente del vacío:

$$\alpha = \frac{4\pi ab^2}{3q} \left(\frac{\epsilon - \epsilon_m}{\epsilon + k\epsilon_m} \right) \quad (6)$$

donde a y b son los semiejes del elipsoide de revolución, q y k son los factores de forma y ϵ_m es la función dieléctrica del medio.

2.3 MÉTODOS DE CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS

2.3.1 ESTUDIO ESTRUCTURAL Y CARACTERIZACIÓN QUÍMICA

2.3.1.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS X

La difracción de rayos X es un método de análisis fisicoquímico muy útil para analizar materiales cristalinos. Los rayos X, como todas las ondas electromagnéticas, provocan un desplazamiento de la nube electrónica con respecto al núcleo de los átomos. Estas oscilaciones inducidas provocan una reemisión de ondas electromagnéticas de la misma frecuencia. De esta manera, al pasar los rayos X por la estructura ordenada de un cristal, este se comporta como una rejilla de difracción, lo cual se esquematiza en la Fig. 4.

Siendo la longitud de onda de los rayos X del mismo orden de magnitud que las distancias interatómicas (10^{-10} m = 1 Å), las interferencias entre los rayos reemitidos pueden ser constructivas o destructivas. Las direcciones en las cuales las interferencias

son constructivas, llamados “picos de difracción”, pueden ser determinadas fácilmente por la ley de Bragg:

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (7)$$

donde λ es la longitud de onda del rayo incidente, d es la distancia interplanar de los planos de difracción, θ es el ángulo entre el haz incidente y el plano del cristal y n es el orden de difracción.

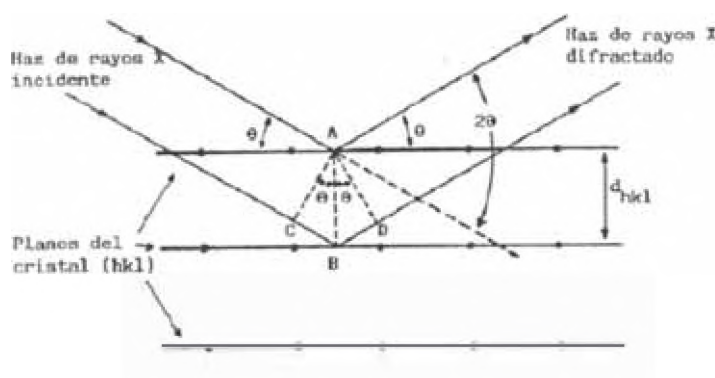


Figura 4. Difracción de los rayos X por los planos de un cristal.

En un equipo de DRX un haz monocromático incidente de rayos X es dispersado por la muestra de acuerdo a la ley de Bragg. Los rayos dispersados son detectados por un detector de fotones para diferentes ángulos de incidencia, dando lugar a un difractograma de rayos X de la muestra cristalina analizada.

A partir del difractograma es posible determinar los parámetros de la red cristalina. Esto se puede mediante la comparación con las tablas del JCPDS-ICDD (Joint Committee for Powder Diffraction Studies – International Center for Diffraction Data).

También es posible calcular el tamaño promedio de los granos de una estructura, a partir de la ecuación de Debye y Scherrer:

$$D = \frac{0,9\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (8)$$

donde D es el tamaño promedio del grano, λ es la longitud de onda del haz de rayos X, θ es el ángulo de difracción tomado para la máxima intensidad y β es el ancho del pico de difracción usualmente medido en radianes en la mitad de su intensidad máxima, como se muestra en la Fig. 5.

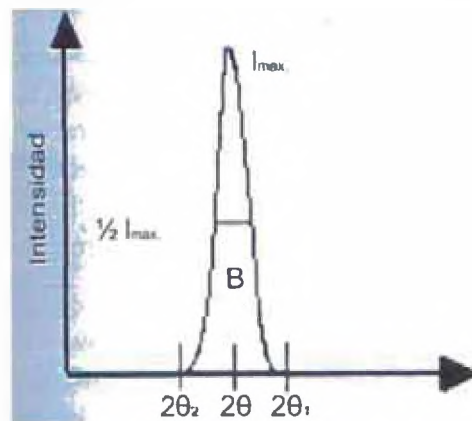


Figura 5. Un pico de difracción de rayos X y los parámetros utilizados en la ecuación de Scherrer.

2.3.1.2 ESPECTROSCOPIA DE ENERGÍA DE RAYOS X DISPERSADOS (EDS)

Consideremos la estructura electrónica de un átomo no excitado. En la Fig. 6 (a), K, L, M, etc. es la notación de las capas para los estados electrónicos 1s, 2s, 2p, 3s, etc. Un hueco o vacancia de electrón es creado en la capa K (Fig. 6 (b)) a través de la excitación por un electrón o un fotón incidente.

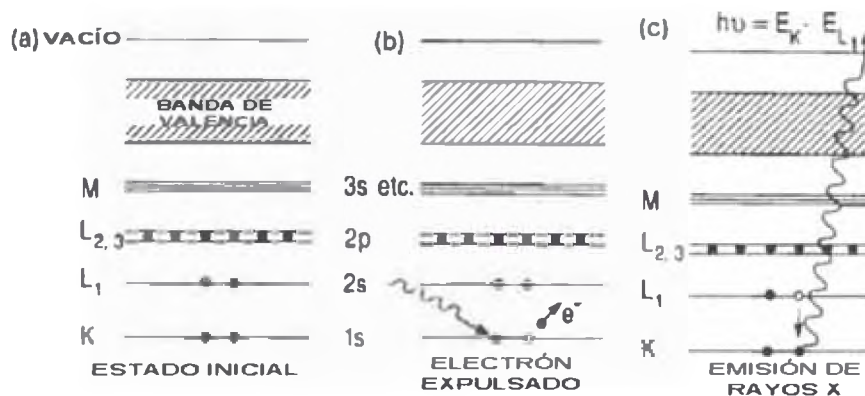


Figura 6. Esquema de transiciones de energía de un electrón: (a) Estado inicial, (b) Un fotón incidente (o electrón) expulsa un electrón de la capa K, (c) Emisión de rayos X cuando un electrón 2s llena la vacancia.

En la técnica EDS un electrón de una capa externa libera su energía llenando el hueco y se emite un fotón de rayos X en el proceso (Fig. 6 (c)). Si la transición electrónica ocurre entre las capas L y K, se producen rayos X K_{α} , rayos X K_{β} para la transición M->K y rayos X L_{α} para la transición M->L.

Hay dos hechos a tomar en cuenta acerca de estos rayos X producidos:

1. La diferencia en energía entre los niveles involucrados en la transición electrónica es la que determina la energía de los rayos X emitidos.

Por ejemplo:

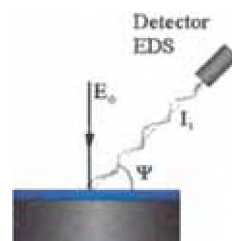
$$E_{K_{\alpha}} = \frac{hc}{\lambda_{K_{\alpha}}} = E_K - E_L \quad (9)$$

Donde h , c y λ son la constante de Planck, la velocidad de la luz y la longitud de onda de los rayos X emitidos, respectivamente.

2. Los rayos X emitidos son característicos del átomo del cual se emiten. Es decir, cada elemento de la Tabla Periódica posee un conjunto único de líneas espectrales de rayos X K, L, M, etc. que sirven para identificarlo sin ninguna ambigüedad.

Si podemos identificar la energía de cada una de estas radiaciones características, podemos conocer los elementos que componen la muestra, y si podemos medir sus intensidades, podremos conocer sus respectivas concentraciones.

La mayoría de sistemas EDS están acoplados a un microscopio electrónico de barrido (MEB), en el cual se obtiene emisión de rayos X a partir de un espécimen bombardeado por medio de un haz de electrones enfocados de una manera muy precisa (Fig. 7).



Película sobre sustrato.

Figura 7. Esquema del proceso EDS para una estructura con película delgada. E_0 es el haz de electrones incidente. I_1 son los rayos X característicos de la muestra.

2.3.2 CARACTERIZACIÓN ÓPTICA

2.3.2.1 ESPECTROSCOPIA ULTRAVIOLETA Y VISIBLE (UV/VIS)

El principio de la técnica de espectroscopía ultravioleta y visible (UV/VIS) se basa en la absorción de la energía de un compuesto en el rango de longitud de onda entre 190 nm a 1100 nm. Luz monocromática de diferentes longitudes de onda se hace incidir sobre la muestra, parte de la intensidad se refleja, parte se transmite y parte se absorbe en la muestra (Fig. 8).

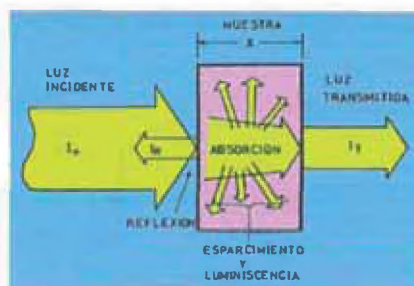


Figura 8. Fenómenos de interacción de la luz con una muestra de material.

Mediante esta técnica es posible obtener un espectro de absorbancia y/o transmitancia de la película. Para el caso de un espectro de absorbancia, la formación de un pico alrededor de los 400-450 nm nos informa de la presencia de nanopartículas esféricas de plata. La ubicación del pico es variable, dependiendo sobre todo del tamaño de las partículas y el medio en que se encuentran.

Si se analizan compuestos líquidos, estos cumplen generalmente la ley de Beer, que establece que la luz absorbida es proporcional al número de moléculas absorbentes, es decir a la concentración de las moléculas absorbentes. Una segunda ley, la ley de

Lambert, dice que la fracción de radiación absorbida es independiente de la intensidad de la radiación. Combinando estas dos leyes se tiene la ley de Lambert – Beer:

$$A = -\log_{10} \frac{I_0}{I} = \epsilon l c \quad (10)$$

Donde:

A = Absorbancia

I_0 = Intensidad de la radiación incidente

I = Intensidad de la radiación transmitida

ϵ = Coeficiente de absorción molar

l = Longitud de la celda que contiene la solución (cm)

c = Concentración de las especies absorbentes (mol dm^{-3})

La relación I/I_0 se llama transmitancia, y se expresa habitualmente como un porcentaje (%T). Ésta está relacionada con la absorbancia (A) por medio de:

$$A = -\log(\%T) \quad (11)$$

Las partes básicas de un espectrofotómetro son una fuente de luz (a menudo una bombilla incandescente para las longitudes de onda visibles, o una lámpara de arco de deuterio en el ultravioleta), un soporte para la muestra, una rejilla de difracción o monocromador para separar las diferentes longitudes de onda de la luz, y un detector. El detector suele ser un fotodiodo. Los fotodiodos se usan con monocromadores, que filtran la luz de modo que una sola longitud de onda alcanza el detector.

Un espectrofotómetro puede ser único o de doble haz (Fig. 9). En un instrumento de un solo haz toda la luz pasa a través de la muestra. En un instrumento de doble haz, la luz se divide en dos haces, uno llega a la muestra y el otro a la referencia.

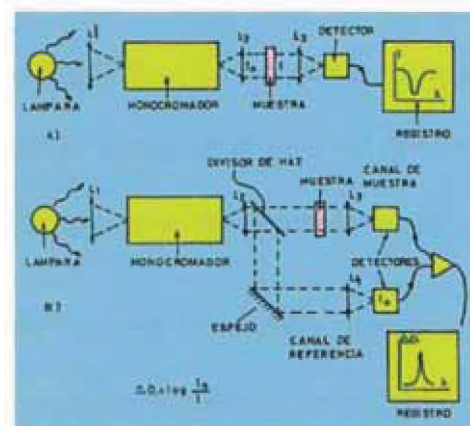


Figura 9. A) Esquema de un espectrofotómetro de un solo haz. B) Esquema de un espectrofotómetro de doble haz, en el cual se corrigen las variaciones espectrales de los diferentes elementos ópticos que lo componen.

2.3.3 ESTUDIO MORFOLÓGICO

2.3.3.1 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (MEB)

La microscopía electrónica de barrido (MEB) es una técnica de microscopía basada en el principio de interacción de los electrones con la materia. Este instrumento es usado comúnmente para obtener imágenes morfológicas de la superficie de una muestra.

En la Fig. 10 se muestra un diagrama básico del MEB. En el cátodo se genera un haz de electrones que es atraído hacia el ánodo y concentrado por las lentes condensadoras y luego enfocado como un punto muy fino sobre la muestra por la lente objetiva. Un conjunto de pequeñas bobinas, llamadas bobinas de barrido o deflexión, son estimuladas por un voltaje variable producido por el generador de barrido y crean un campo magnético que desvía el haz de electrones.

El voltaje variable del generador de barrido también es aplicado a un conjunto de bobinas de deflexión alrededor de un tubo de rayos catódicos (TRC). El campo magnético de estas bobinas produce el desvío de un punto de luz hacia delante y hacia atrás en la pantalla del TRC. El patrón de desvío del haz de electrones en la muestra es exactamente el mismo patrón de desvío del punto de luz en el TRC.

Cuando el haz de electrones golpea la muestra, una compleja serie de interacciones ocurre, resultando en la producción de electrones secundarios de la muestra, los cuales son recogidos por el detector, convertidos a una diferencia de potencial y amplificados. El voltaje amplificado es aplicado luego a la rejilla del TRC y su valor es proporcional a la intensidad del punto de luz en la pantalla. De esta manera, la imagen producida por un MEB consiste en miles de puntos de intensidad variable sobre la pantalla de un TRC que corresponden a la topografía de la muestra.

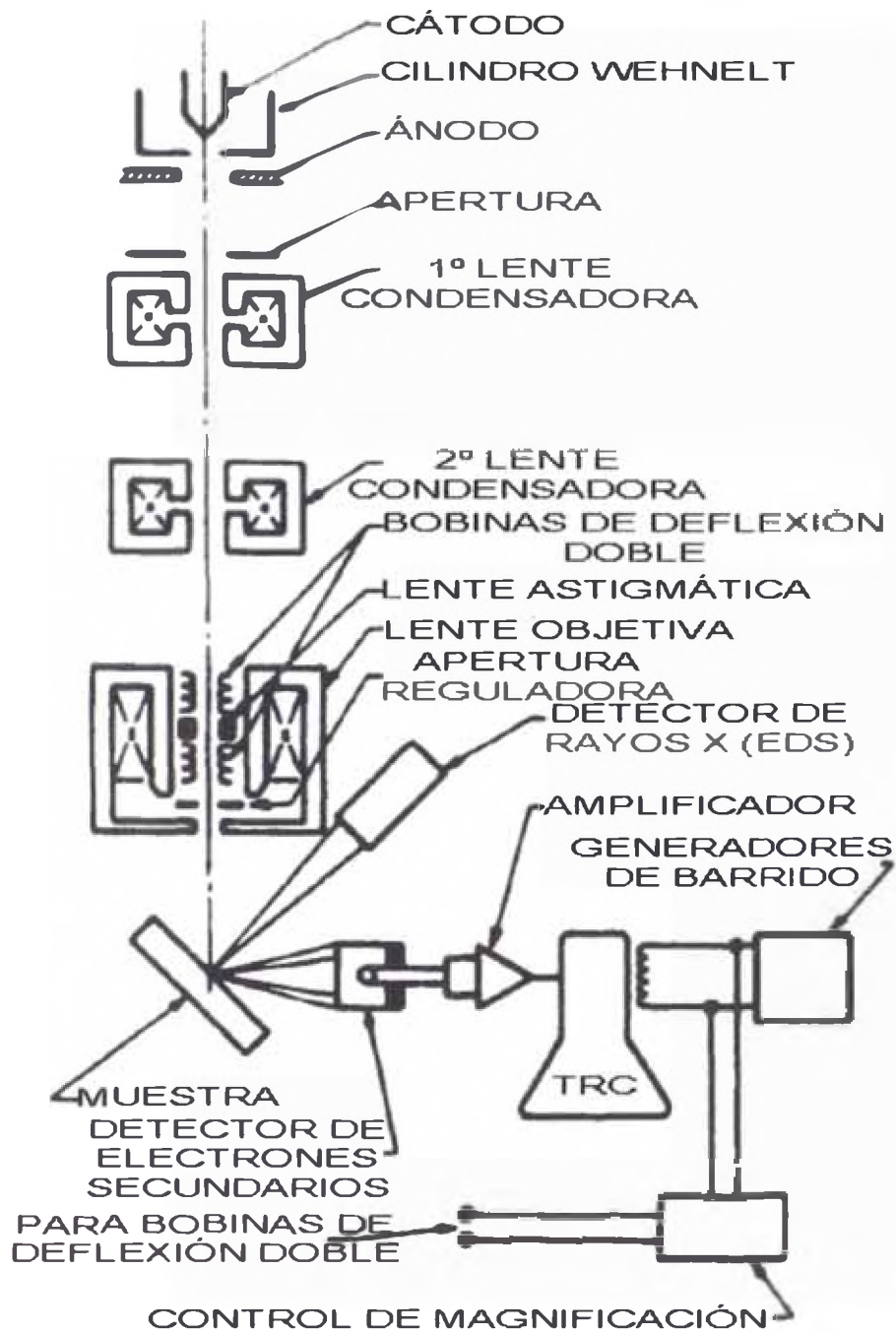


Figura 10. Esquema de un microscopio electrónico de barrido.

2.3.4 CARACTERIZACIÓN DE LAS PROPIEDADES ELÉCTRICAS

La conducción eléctrica en los materiales es un fenómeno de transporte de cargas (electrones de conducción) que ocurre en la presencia de un campo eléctrico \mathbf{E} . La densidad de corriente \mathbf{j} es descrita por la ley de Ohm:

$$\mathbf{j} = \sigma \mathbf{E} \quad (12)$$

en la cual el factor de proporcionalidad σ representa la conductividad del material, expresada en $(\Omega \text{ cm})^{-1}$ o (S cm^{-1}) . La conductividad y su valor recíproco, la resistividad ρ (en $\Omega \text{ cm}$), son propiedades del material y pueden ser descritas en concordancia con la teoría de Drude de un gas de electrones clásico como:

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = e \mu n \quad (13)$$

donde e es la carga eléctrica del electrón, μ es la movilidad de los portadores de carga (en cm^2/Vs) y n es la densidad de los portadores de carga (en cm^{-3}). La movilidad μ de los portadores de carga está relacionada con la masa efectiva de los portadores de carga m^* y su tiempo de relajación τ de acuerdo a:

$$\mu = \frac{e \tau}{m^*} \quad (14)$$

Muchos mecanismos de dispersión, con diferentes dependencias con la temperatura, influyen en la movilidad de los portadores de carga en los materiales reales y de esta manera limitan su conductividad eléctrica. Entre los más importantes mencionamos la dispersión térmica (fonones), la dispersión por defectos, la dispersión por impurezas,

dispersión por superficie y la dispersión por frontera de grano, la cual es usualmente predominante en materiales sol-gel.

Con el decrecimiento del espesor de las muestras (películas delgadas), la influencia de la dispersión por superficie se incrementa, especialmente cuando el espesor es del orden del camino libre medio de los portadores de carga. De acuerdo a la regla de Matthiesen, los diferentes mecanismos de dispersión son independientes y sus resistividades asociadas se suman para dar la resistividad medida [27, 28].

Una de las cantidades eléctricas básicas más comúnmente medidas de las muestras es la resistencia R , la cual depende tanto del material, representado por su resistividad ρ , y de la geometría de la muestra medida. Para una muestra en forma de paralelepípedo de espesor d , ancho w y longitud l , la resistencia eléctrica R (en Ω) está definida como:

$$R = \rho \frac{l}{d w} \quad (15)$$

2.3.4.1 MEDIDAS DE RESISTENCIA ELÉCTRICA POR EL MÉTODO DE LAS CUATRO PUNTAS

La resistencia eléctrica R de un objeto está definida como la relación entre el voltaje V que produce la corriente I que fluye a través del objeto, y la corriente misma I .

$$R = \frac{V}{I} \quad (16)$$

Para el caso de películas delgadas, de diversas geometrías, la resistividad no se obtiene a partir de las Ec. 15 y 16 si no que se usa un factor de corrección G :

$$\rho = G \frac{V}{I} \quad (17)$$

Donde:

I es la corriente que pasa a través de la muestra,

V es el voltaje medido,

G es un factor de corrección que depende de la forma y dimensiones de la muestra, y el arreglo de los contactos eléctricos. Incluye el espesor t de la película.

Es así que la resistencia puede ser obtenida, en principio, a partir de una simple medida de la caída de voltaje, usando la técnica convencional de dos puntas con un multímetro digital, sin embargo la interpretación de los resultados es frecuentemente difícil [28].

Puesto que la resistencia de los contactos llega a ser comparable a la resistencia de la muestra, es necesario separar los contactos que conducen la corriente de los contactos entre los cuales se mide el voltaje.

De esta manera, el método más comúnmente usado para medidas de resistencia es la técnica de las cuatro puntas. Esta técnica usa cuatro electrodos separados que permiten una caída de voltaje con poca corriente. Una corriente se hace pasar por dos de los electrodos, mientras que el voltaje es medido en los otros dos.

En un arreglo típico (Fig. 11), los cuatro electrodos están situados sobre una misma línea y son equidistantes. La resistividad está dada por:

$$\rho = G \frac{V_{2-3}}{I_{1-4}} \quad (18)$$

Donde

V_{2-3} es el voltaje entre los contactos 2 y 3

I_{1-4} es la corriente a través de los contactos 1 y 4

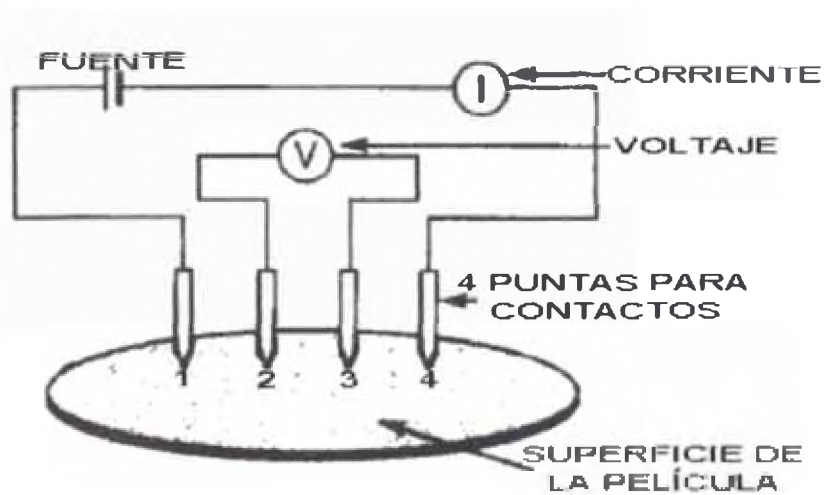


Figura 11. Método de las cuatro puntas (equidistantes y en una misma línea) para medidas de resistencia de una película delgada.

CÁPITULO 3

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

3.1 MÉTODO DE PREPARACIÓN DE LAS PELÍCULAS DE PLATA

3.1.1 MATERIALES

Equipos:

- Agitador magnético
- Balanza digital
- 2 Fiolas 50 mL, vasos precipitados de 100 mL, probeta de 25 mL
- Nebulizador y tobera de vidrio
- Equipo de rociado pirolítico

Reactivos utilizados:

Tabla 1. Reactivos utilizados en la preparación de la solución precursora.

Nombre del reactivo	Fórmula molecular	Masa molecular (g.mol ⁻¹)	Marca
Nitrato de Plata	AgNO ₃	169,87	J.A.Elmer
Etilenglicol	C ₂ H ₆ O ₂	62,07	Merck
Polivinil* Pirrolidona (PVP)	(C ₆ H ₉ NO) _n	111,14 (monómero)	Fluka

* Peso molecular promedio: 40 000

3.1.2 PREPARACIÓN DE LA SOLUCIÓN PRECURSORA

Para la preparación de la solución precursora se usaron los mismos reactivos del método poliol para la síntesis de nanopartículas metálicas [8]. La solución se prepara a partir de 15 mL de etilenglicol y a continuación se añaden 9 mL de una solución 0,25 M de etilenglicol conteniendo AgNO_3 y 9 mL de una solución 0,375 M de etilenglicol conteniendo PVP. La solución obtenida se mezcla de forma apropiada para su posterior uso en la técnica de rociado pirolítico.

3.1.3 ROCIADO PIROLÍTICO Y TRATAMIENTO TÉRMICO

Esta técnica permite la pulverización de una solución precursora del material que se quiere producir sobre un sustrato que se encuentra a una temperatura relativamente elevada con respecto al ambiente (entre 150°C a 350°C). Esta solución se transforma en partículas finísimas mediante un nebulizador, la solución nebulizada se transporta hacia el sustrato caliente con ayuda de un gas portador, en este caso aire. La reducción de la sal precursora, nitrato de plata, mediante la acción del etilenglicol, se produce por la diferencia de temperaturas dando lugar a un recubrimiento delgado. Una vez obtenida la película, ésta es sometida a un tratamiento térmico a temperaturas entre 200°C a 300°C y tiempos de 30 a 90 minutos. Esto último permite eliminar por evaporación el etilenglicol residual así como el PVP que rodea a las partículas de plata.

En la Fig. 12 se muestra un esquema de un sistema de rociado pirolítico. Este consiste en una cámara de vidrio dentro de la cual se coloca, con ayuda de soportes y un anillo de sujeción, un recipiente nebulizador (usado en medicina, para nebulizaciones de oxígeno) que contiene la solución precursora. Debajo del recipiente se conecta un tubo de plástico por donde se ingresa aire comprimido. La presión y el flujo de aire son controlados por un manómetro y un flujómetro, respectivamente. En la parte de arriba del recipiente se conecta una tobera de vidrio, por donde ascenderán las gotas más pequeñas de la solución hasta llegar al sustrato de vidrio. El sustrato está sujetado a una plancha de metal que es calentada por medio de resistencias. La temperatura de la plancha es controlada mediante un controlador digital de temperatura. La plancha de metal está acoplada a un sistema móvil con movimiento oscilatorio. Los gases resultantes de la reacción química producida se evacúan por medio de una campana extractora.

Para este trabajo se usaron sustratos de vidrio con dimensiones de 25,4 mm x 76,2 mm y debidamente lavados con abundante agua destilada y alcohol. Las películas formadas tienen un tamaño aproximado de 25 mm x 25 mm (Ver Fig. 13 y Tabla 2 para más detalles). Se usaron aproximadamente 5 mL de la solución precursora para cada película. El aire comprimido, necesario para transportar la solución del nebulizador al sustrato de vidrio, se mantuvo con un flujo de 10 L/min y una presión de 20 psi. Las temperaturas usadas para el calentamiento del sustrato fueron de 150° C y 250° C y el tiempo de fabricación de las películas fue de 20 min. Una vez fabricadas las películas, fueron sometidas a tratamiento térmico en un horno con control de temperatura. Se usaron temperaturas de 200° C y 300° C y tiempos de 30 y 90 min.



Figura 12. Sistema de rociado pirolítico para la fabricación de películas delgadas.

Tabla 2. Características de las películas delgadas obtenidas después de rociar la solución precursora por 20 minutos. Un 1er grupo sintetizado a 150° C (temperatura del sustrato) y un 2do, a 250° C.

Número de la película	Grupo	Temperatura del sustrato (°C)	Temperatura de tratamiento térmico (°C)	Tiempo de tratamiento térmico (minutos)
1	1	150	200	90
2		150	300	30
3		150	300	90
4	2	250	200	90
5		250	300	30
6		250	300	90

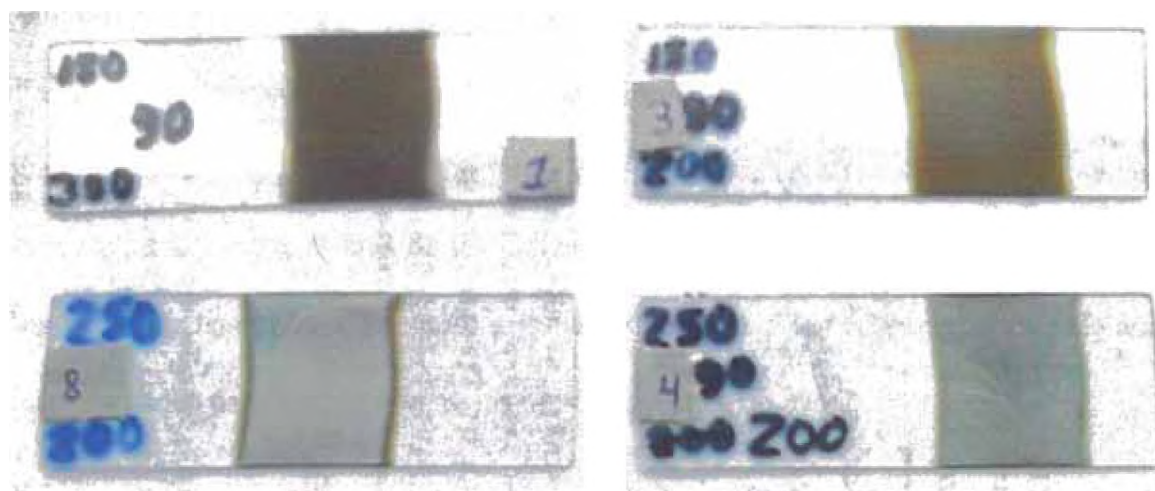


Figura 13. Películas de plata sintetizadas por rociado pirolítico. Obsérvese la diferencia de color de las películas en la parte superior (sintetizadas a 150° C) con las de la parte inferior (sintetizadas a 250°C). Las dimensiones de las películas son de aproximadamente 25 mm x 25 mm.

3.2 MEDIDA DE LA RESISTENCIA CON EL MÉTODO DE CUATRO PUNTAS

Con el objetivo de usar el método de las cuatro puntas en las películas fabricadas, se diseñó un sistema usando como material melamina. Además para realizar medidas eléctricas sobre la película se debe contar con un material conductor que haga contacto con ella. Para tal fin se utilizan agujas de acero a cuyas puntas han sido debidamente limadas para ejercer una presión suave sobre la película.

En la Fig. 14 se muestra un esquema del sistema construido. Este consta de dos planchas de melamina de un área de 52 mm x 42 mm. En el centro de la placa superior se han realizado agujeros equidistantes 2 mm para la inserción de las agujas. Las agujas penetran la plancha superior hasta resaltar por debajo de la plancha unos 3 mm y son fijadas con adhesivo instantáneo. La plancha inferior está diseñada de tal manera que se pueda insertar el sustrato de vidrio y que este se mueva en una sola dirección. Como se indicó anteriormente, el área de las películas es de aproximadamente 25 mm x 25 mm. Las dos planchas están conectadas por cuatro tornillos a los cuales se les puede añadir cuatro resortes para ejercer una mejor presión sobre la muestra.

Las conexiones entre las agujas y los equipos de medición (fuente de voltaje, caja de resistencias y multímetros) se muestran en la Fig. 15. La fuente de voltaje se fijó a 5 V constantes, mientras que las resistencias tienen un valor entre los 100 Ω a 5k Ω .

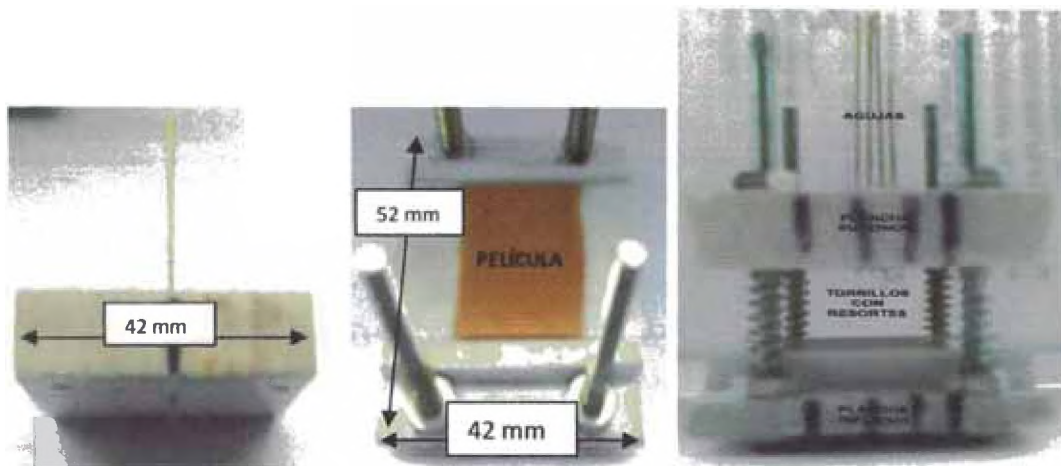


Figura 14. Vistas de las planchas de melamina superior, inferior y sistema completo, del aparato implementado para medidas de resistencia de la película delgada.

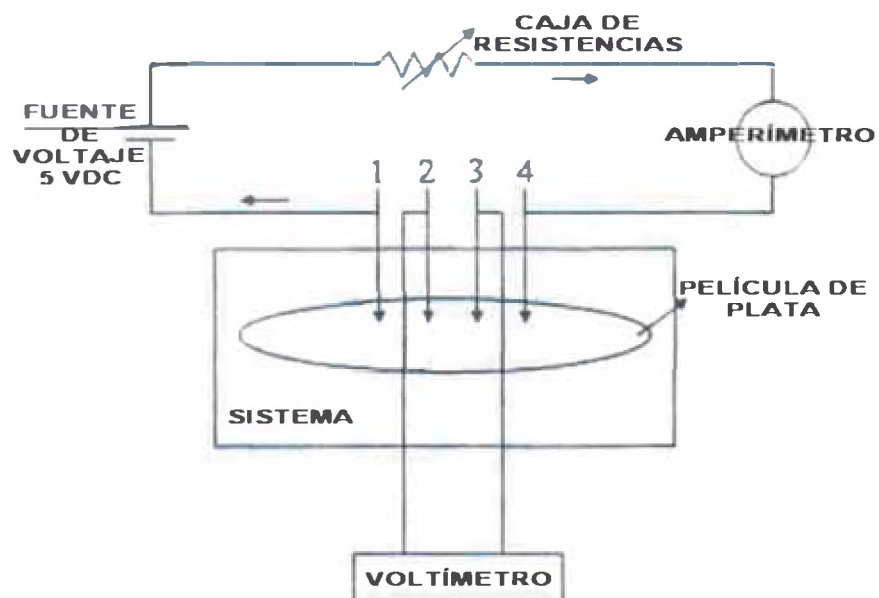


Figura 15. Esquema de las conexiones del sistema de cuatro puntas con los equipos de medición (fuente, caja de resistencias y 2 multímetros).

CAPÍTULO 4

RESULTADOS EXPERIMENTALES

4.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS X

En las Fig. 16 y 17, se muestran los difractogramas de dos películas (una sin tratamiento térmico y la otra calentada a 300° C por 90 minutos) del grupo sintetizado a 150° C. Para este análisis se utiliza una radiación Cu K α ($\lambda = 1,540562 \text{ \AA}$). Las líneas rojas representan los picos de difracción de la plata a partir de un patrón estándar (JCPDS N° 01-089-3722).

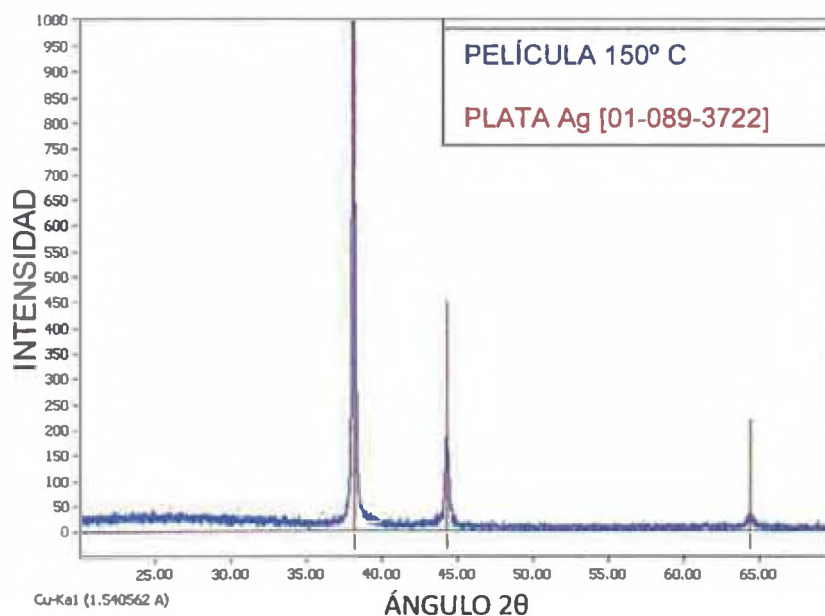


Figura 16. Difractograma de una película con las mismas condiciones que la película 3 pero sin tratamiento térmico ($T_{\text{síntesis}} = 150^\circ \text{ C}$).

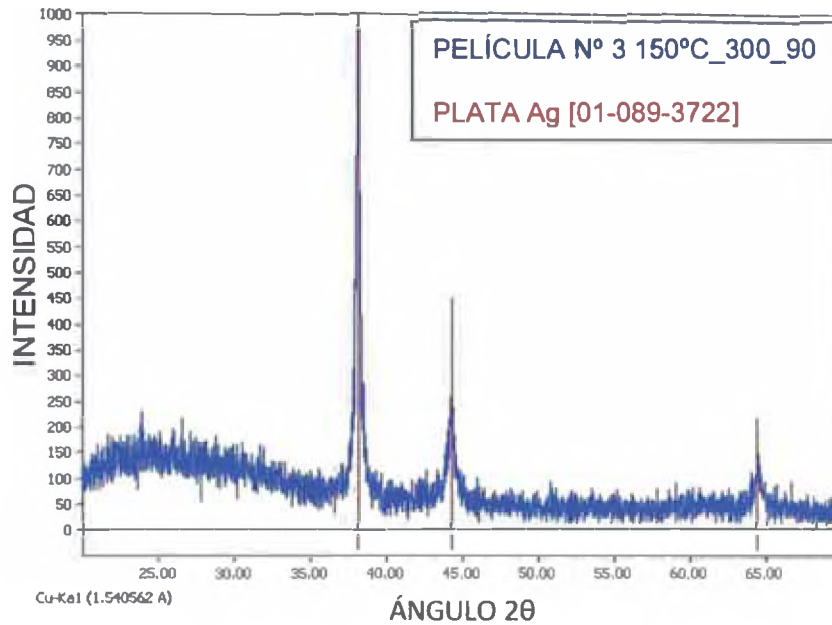


Figura 17. Difractograma de la película 3 ($T_{\text{síntesis}} = 150^\circ \text{ C}$, $T_{\text{tratamiento}} = 300^\circ \text{ C}$, tiempo de tratamiento = 90 minutos).

4.2 ESPECTROSCOPIA DE ENERGÍA DE RAYOS X DISPERSADOS (EDS)

Para esta caracterización se seleccionaron ciertas áreas específicas en cada una de las películas. La Fig. 18 muestra el espectro de energías de los rayos X característicos para la película N° 6 (ver Tabla 2). Las tablas mostradas a continuación muestran el porcentaje de la masa total de los elementos químicos detectados en cada una de estas áreas. Cabe resaltar que por medio de esta técnica no sólo se detectan los elementos presentes en la muestra depositada, sino también los presentes en el mismo sustrato de vidrio como por ejemplo el silicio asociado con el SiO_2 .

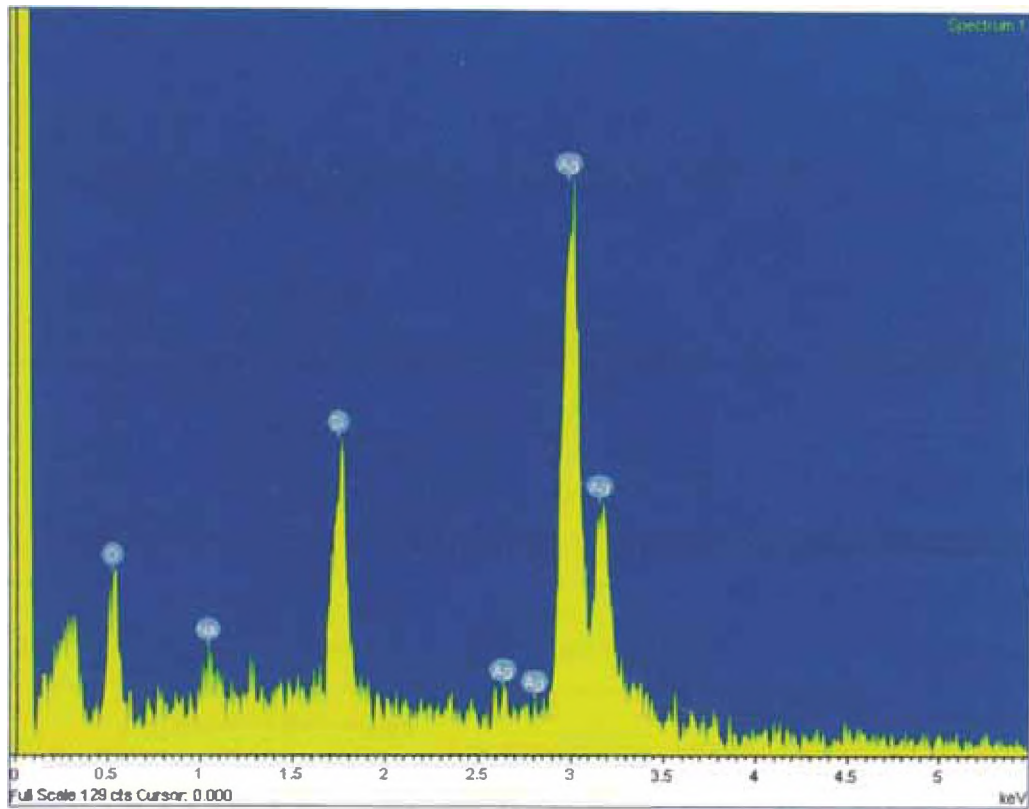


Figura 18. Espectro EDS de la película N°6. Se muestran las energías en keV.

Tabla 3. Porcentajes de masa de elementos detectados en la película N° 1 para 3 zonas diferentes.

Elemento detectado	Área 1 (% masa)	Área 2 (% masa)	Área 3 (% masa)
Ag	23,09	52,56	47,35
O	19,04	15,02	9,75
C	51,41	9,44	38,25
Si	4,89	18,84	4,65
Na	1,56	2,93	
Mg		1,21	

Tabla 4. Porcentajes de masa de elementos detectados en la película N° 2 para 4 zonas diferentes.

Elemento detectado	Área 1 (% masa)	Área 2 (% masa)	Área 3 (% masa)	Área 4 (% masa)
Ag	32,57	38,53	34,86	13,88
O	20,23	27,92	14,98	24,30
C	40,39	4,13	31,55	59,90
Si	5,19	23,52		
Na	1,63	4,53	1,19	1,92
Mg		1,38		
N			17,42	

Tabla 5. Porcentajes de masa de elementos detectados en la película N° 3 para 3 zonas diferentes.

Elemento detectado	Área 1 (% masa)	Área 2 (% masa)	Área 3 (% masa)
Ag	57,03	40,86	62,03
O	20,91	20,28	12,32
C	14,19	35,69	23,74
Si	5,69		
Na	2,18	3,17	1,91

Tabla 6. Porcentajes de masa de elementos detectados en la película N° 4 para 3 zonas diferentes.

Elemento detectado	Área 1 (% masa)	Área 2 (% masa)	Área 3 (% masa)
Ag	64,22	95,44	27,85
O	19,73		29,93
Si	13,30	4,56	31,25
Na	2,76		3,86
Mg			1,82
Ca			5,30

Tabla 7. Porcentajes de masa de elementos detectados en la película N° 5 para 2 zonas diferentes.

Elemento detectado	Área 1 (% masa)	Área 2 (% masa)
Ag	45,90	75,84
O	30,13	12,80
Si	15,66	9,15
Na	3,11	1,49
Mg	0,90	0,71
Al	0,30	

Tabla 8. Porcentajes de masa de elementos detectados en la película N° 6 para una zona aleatoria.

Elemento detectado	Área 1 (% masa)
Ag	84,96
O	7,97
Si	6,17
Na	0,90

4.3 ESPECTROSCOPIA ULTRAVIOLETA-VISIBLE (UV/VIS)

A continuación se muestran los espectros de absorción y transmisión en el rango espectral desde 300 nm hasta 800 nm, de los dos grupos de películas, el primero sintetizado a 150° C y el segundo, a 250° C. En la leyenda se detalla la temperatura y el tiempo de tratamiento térmico. Se utilizó para los análisis un espectrofotómetro UV/VIS Perkin Elmer Lambda 25 de doble haz.

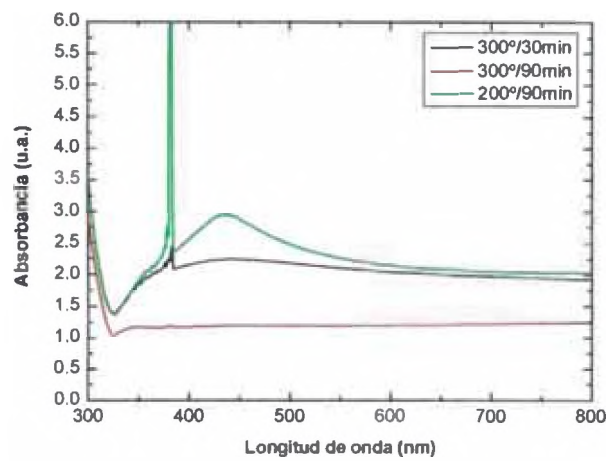


Figura 19. Espectro de absorción UV/VIS del grupo de películas sintetizadas a 150° C.

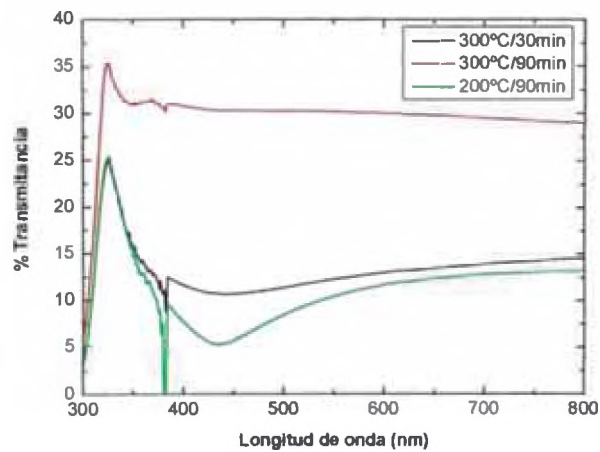


Figura 20. Espectro de transmisión UV/VIS del grupo de películas sintetizadas a 150° C.

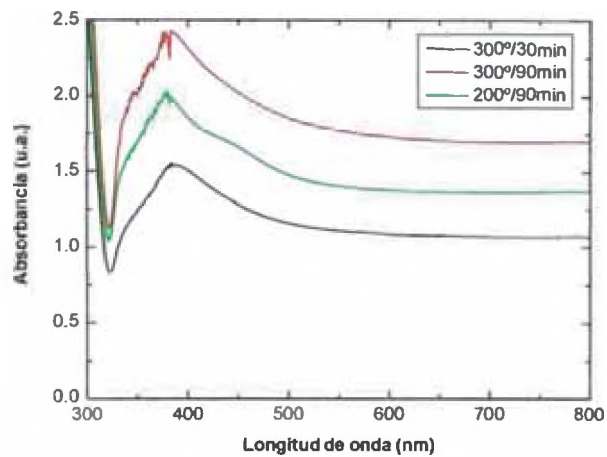


Figura 21. Espectro de absorción UV/VIS del grupo de películas sintetizadas a 250° C.

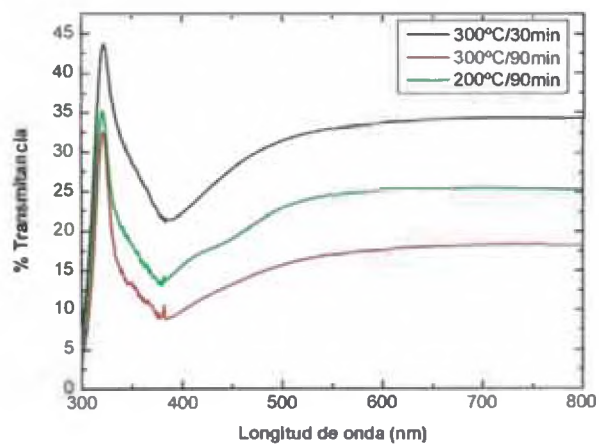


Figura 22. Espectro de transmisión UV/VIS del grupo de películas sintetizadas a 250° C.

4.4 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (MEB)

Se muestran a continuación las micrografías MEB de las 6 películas sintetizadas, analizadas con un microscopio Jeol Cold Field Emission JSM-7401F. Cada figura consta de 4 micrografías de la misma película con diferentes magnificaciones. Mediante la técnica MEB también es posible ver la sección transversal de una película pudiendo estimar de esta forma su espesor. La Fig. 29 muestra un ejemplo de la vista de la sección transversal y en la tabla 9 se muestran los cálculos de los espesores promedios medidos para algunas películas.

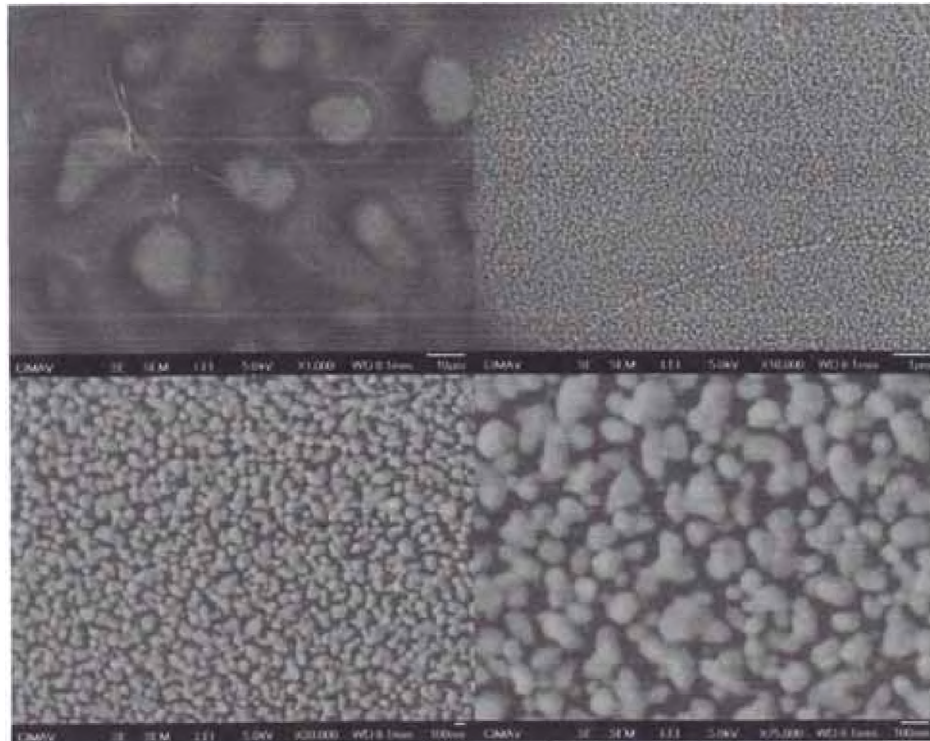


Figura 23. Micrografías MEB de la película N° 1 (Síntesis a 150° C, Tratamiento térmico a 200° C por 30 minutos).

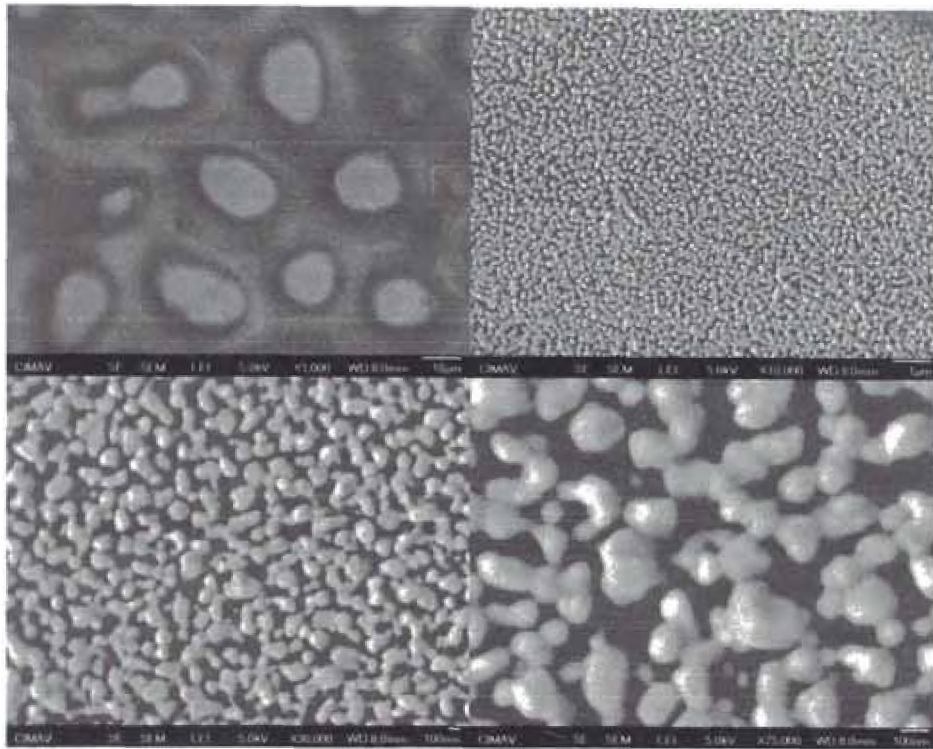


Figura 24. Micrografías MEB de la película N° 2 (Síntesis a 150° C, Tratamiento térmico a 300° C por 30 minutos).

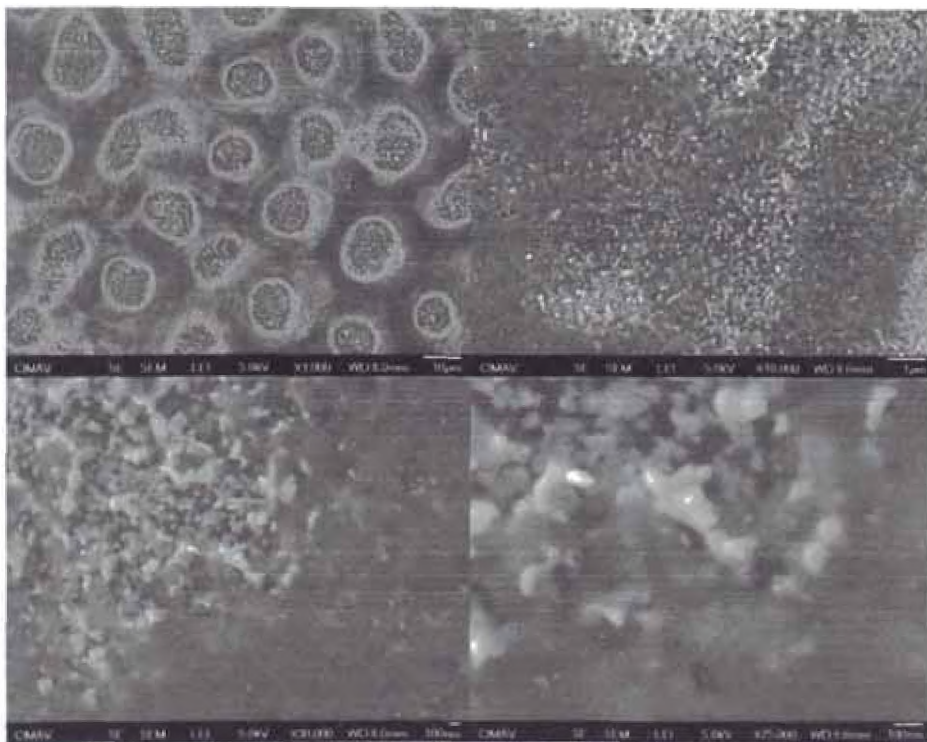


Figura 25. Micrografías MEB de la película N° 3 (Síntesis a 150° C, Tratamiento térmico a 300° C por 90 minutos).

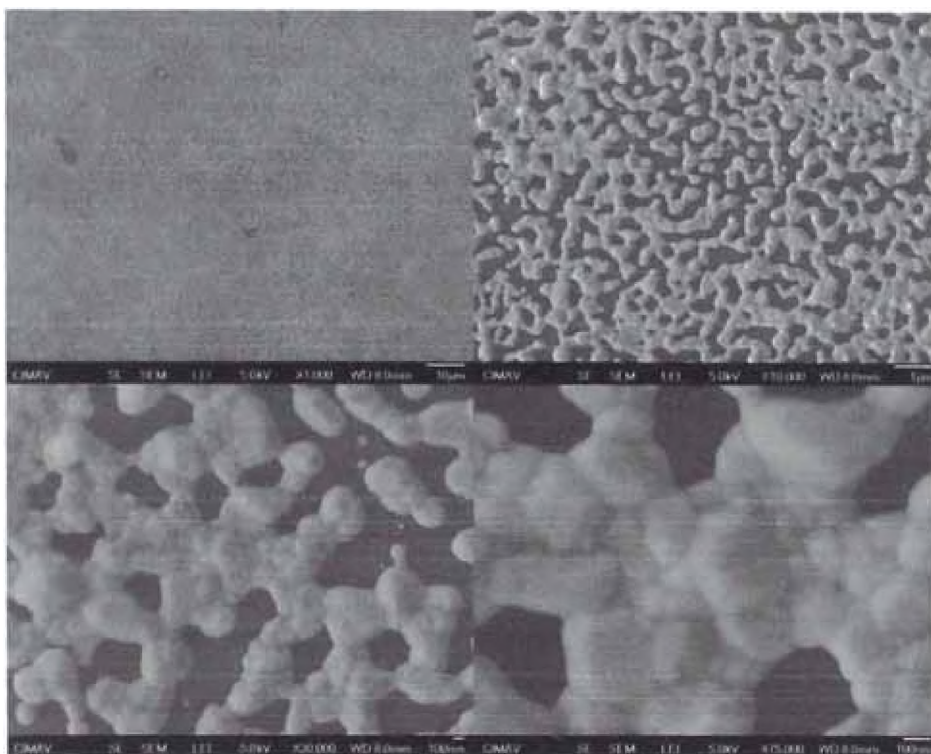


Figura 26. Micrografías MEB de la película N° 4 (Síntesis a 250° C, Tratamiento térmico a 200° C por 30 minutos).

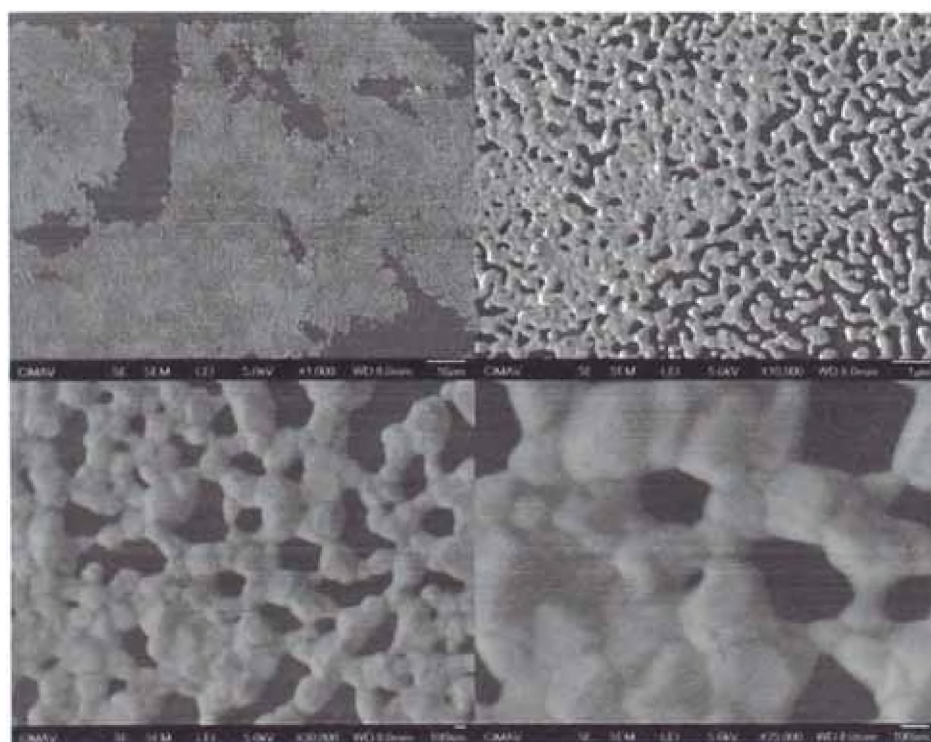


Figura 27. Micrografías MEB de la película N° 5 (Síntesis a 250° C, Tratamiento térmico a 300° C por 30 minutos).

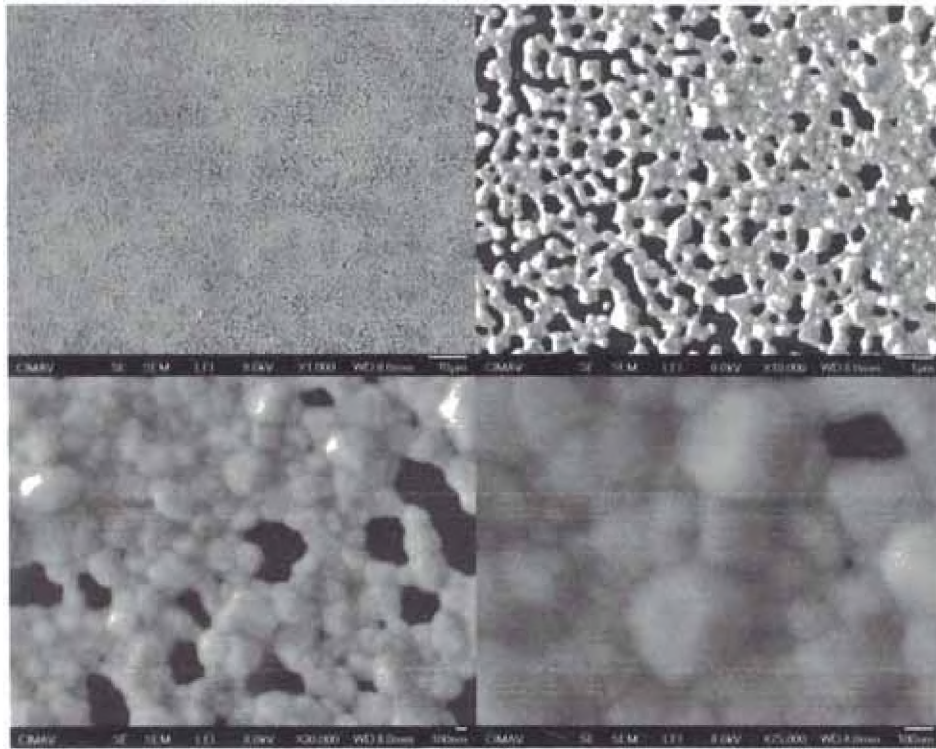


Figura 28. Micrografías MEB de la película N° 6 (Síntesis a 250° C, Tratamiento térmico a 300° C por 90 minutos).



Figura 29. Vista de la sección transversal de la película N° 4.

Tabla 9. Espesores medidos por MEB de algunas películas sintetizadas.

Número de la película	Espesor promedio (nm)
3	584 ± 197
4	212 ± 117
6	218 ± 128

4.5 CURVAS DE VOLTAJE – CORRIENTE DE LAS PELÍCULAS SINTETIZADAS

A continuación se muestran los resultados de las mediciones por el método de las cuatro puntas de voltaje y corriente de las películas sintetizadas. Los datos contenidos en la tabla son presentados en gráficas y se realiza un ajuste lineal para la determinación de la resistencia ($R = V/I$), ya que hemos supuesto un comportamiento óhmico. No se muestran resultados para la película N° 1, a pesar de exhibir en algunas partes conductividad eléctrica.

Tabla 10. Medidas de voltaje y corriente para la película N° 2.

Voltaje (mV)	Corriente (mA)	Voltaje (mV)	Corriente (mA)	Voltaje (mV)	Corriente (mA)
0,4	1,3	1,7	5,1	3,0	9,1
0,5	1,5	1,8	5,6	3,1	9,3
0,6	1,9	1,9	5,8	3,2	9,5
0,7	2,3	2,0	6,1	3,3	10,0
0,8	2,5	2,1	6,3	3,4	10,3
0,9	2,8	2,2	6,6	3,5	10,6
1,0	3,0	2,3	6,9	3,6	10,8
1,1	3,3	2,4	7,2	3,7	11,1
1,2	3,6	2,5	7,6	3,8	11,4
1,3	4,0	2,6	7,9	3,9	11,7
1,4	4,4	2,7	8,2	4,0	12,0
1,5	4,7	2,8	8,5		
1,6	4,9	2,9	8,7		

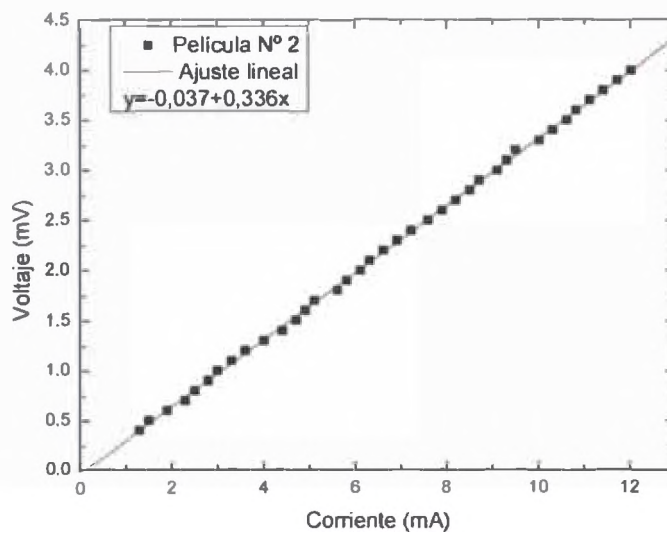


Figura 30. Curva de voltaje vs. corriente para la película N°2.

Tabla 11. Medidas de voltaje y corriente para la película N° 3.

Voltaje (mV)	Corriente (mA)	Voltaje (mV)	Corriente (mA)	Voltaje (mV)	Corriente (mA)
0,2	1,3	1,5	7,9	2,8	14,3
0,3	1,6	1,6	8,4	2,9	14,8
0,4	2,1	1,7	9,0	3,0	15,3
0,5	2,8	1,8	9,4	3,1	15,9
0,6	3,1	1,9	9,8	3,2	16,5
0,7	3,6	2,0	10,6	3,3	16,8
0,8	4,0	2,1	10,9	3,4	17,5
0,9	4,8	2,2	11,5	3,5	18,0
1,0	5,4	2,3	11,8	3,6	18,5
1,1	5,7	2,4	12,2	3,7	19,2
1,2	6,2	2,5	12,9	3,8	19,4
1,3	6,6	2,6	13,3	3,9	20,0
1,4	7,4	2,7	13,8	4,0	20,5

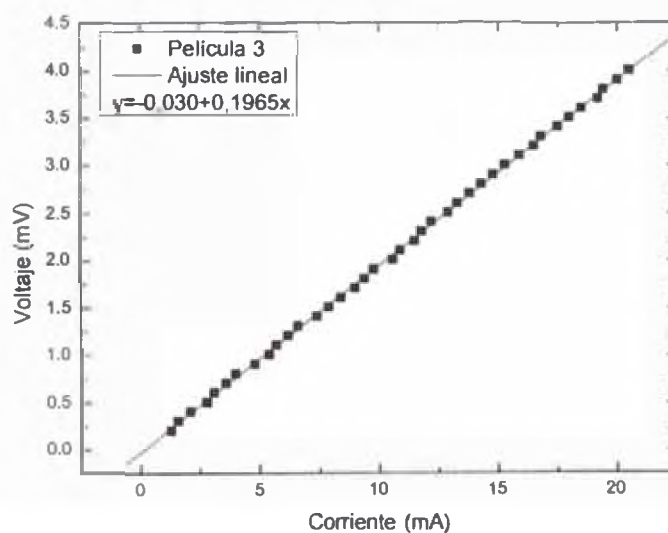


Figura 31. Curva de voltaje vs. corriente para la película N°3.

Tabla 12. Medidas de voltaje y corriente para la película N° 4.

Voltaje (mV)	Corriente (mA)	Voltaje (mV)	Corriente (mA)	Voltaje (mV)	Corriente (mA)
0,2	3,6	1,5	20,0	2,8	37,8
0,3	4,0	1,6	22,2	2,9	39,2
0,4	5,7	1,7	23,5	3,0	39,6
0,5	7,3	1,8	24,9	3,1	41,7
0,6	7,9	1,9	25,3	3,2	43,5
0,7	9,9	2,0	26,6	3,3	44,0
0,8	11,5	2,1	28,3	3,4	44,9
0,9	13,0	2,2	29,6	3,5	46,9
1,0	14,4	2,3	30,5	3,6	48,7
1,1	14,9	2,4	32,0	3,7	49,2
1,2	16,0	2,5	33,0	3,8	50,4
1,3	17,4	2,6	34,7	3,9	52,2
1,4	19,0	2,7	35,8	4,0	53,5

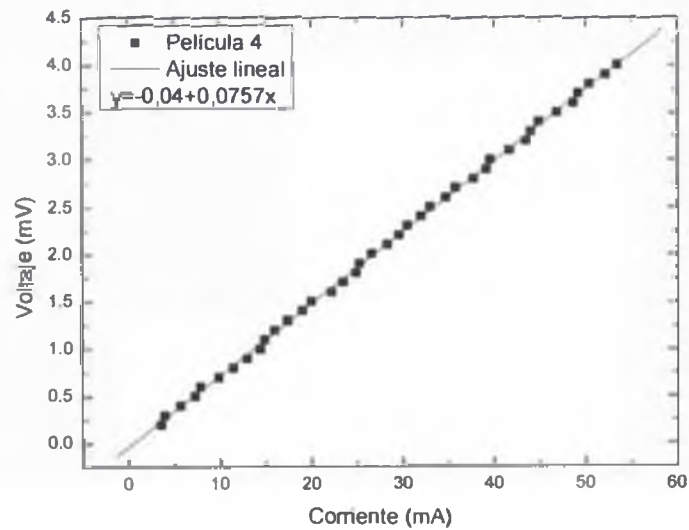


Figura 32. Curva de voltaje vs. corriente para la película N°4.

Tabla 13. Medidas de voltaje y corriente para la película N° 5.

Voltaje (mV)	Corriente (mA)	Voltaje (mV)	Corriente (mA)	Voltaje (mV)	Corriente (mA)
0,2	2,0	1,5	10,7	2,8	20,0
0,3	2,3	1,6	11,6	2,9	20,6
0,4	2,8	1,7	12,3	3,0	21,0
0,5	4,0	1,8	13,0	3,1	21,7
0,6	4,4	1,9	13,4	3,2	22,1
0,7	5,0	2,0	14,4	3,3	22,9
0,8	5,7	2,1	14,9	3,4	23,7
0,9	6,6	2,2	15,5	3,5	24,2
1,0	7,0	2,3	16,0	3,6	25,1
1,1	7,9	2,4	16,7	3,7	26,1
1,2	8,5	2,5	17,4	3,8	26,6
1,3	9,4	2,6	18,2	3,9	27,1
1,4	9,9	2,7	19,0	4,0	27,8

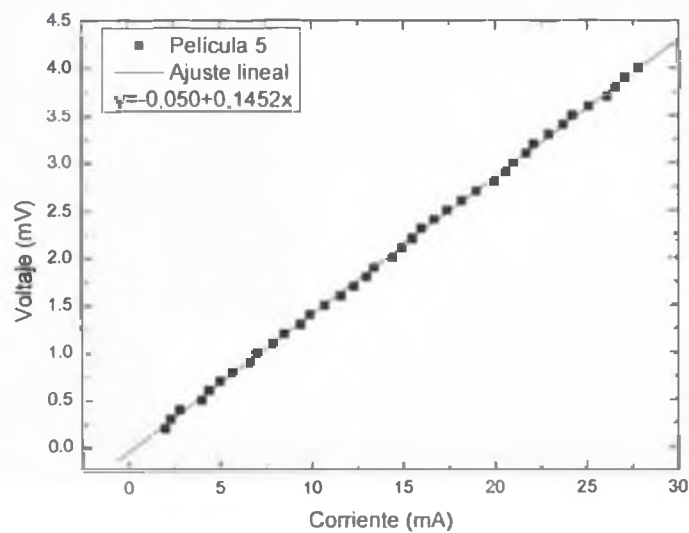


Figura 33. Curva de voltaje vs. corriente para la película N°5.

Tabla 14. Medidas de voltaje y corriente para la película N° 6.

Voltaje (mV)	Corriente (mA)	Voltaje (mV)	Corriente (mA)	Voltaje (mV)	Corriente (mA)
0,2	5,6	0,9	20,8	1,6	36,7
0,3	6,5	1,0	22,0	1,7	39,2
0,4	9,7	1,1	24,7	1,8	41,4
0,5	12,7	1,2	26,6	1,9	43,1
0,6	13,5	1,3	28,8	2,0	44,5
0,7	15,6	1,4	31,0	2,1	46,4
0,8	18,3	1,5	33,5	2,2	49,8

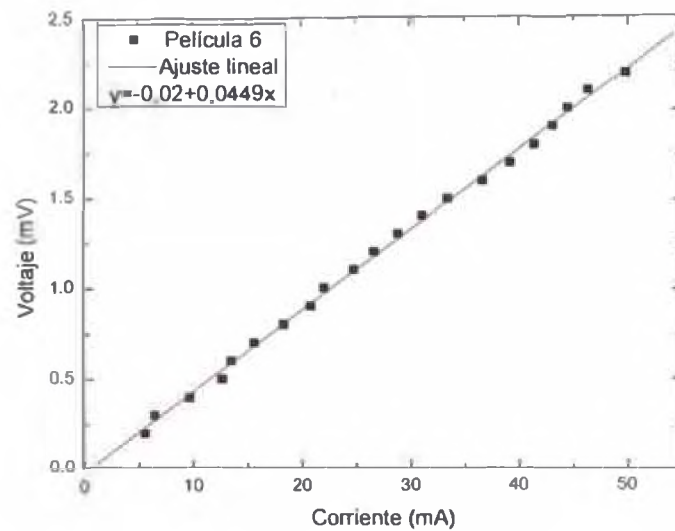


Figura 34. Curva de voltaje vs. corriente para la película N°6.

CAPÍTULO 5

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Los resultados muestran que es posible la fijación de nanopartículas de plata en sustratos de vidrio mediante el rociado pirolítico de una solución que contiene AgNO_3 , etilenglicol y PVP, sin necesidad de una síntesis previa de polvos de plata. Las películas exhiben además conductividad eléctrica luego de un adecuado tratamiento térmico.

La solución usada para la fabricación de las películas es la misma utilizada en el proceso poliol para la síntesis de nanopartículas de plata [8]. La producción de polvos metálicos mediante el proceso poliol se remonta a hace dos décadas [17]. En los años siguientes se ha convertido en un método conveniente y versátil para la preparación de nanopartículas de Ag, Pd, Te, BiIn, FePt y óxidos metálicos [29].

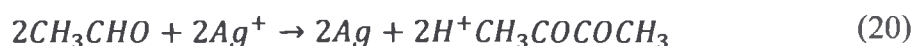
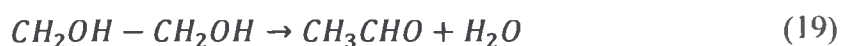
En la actualidad, varios métodos han sido empleados para preparar nanopartículas de plata con diferentes tamaños y formas (Zhao et al., 2010), entre ellos tenemos la irradiación UV, la irradiación de electrones, método fotoquímico, método sonoelectroquímico, irradiación microondas, reducción química y sputtering por haz de átomos. Sin embargo, la mayoría de estos métodos involucran muchas etapas y la producción de reactivos no deseables [29].

El método poliol tiene la ventaja que tanto el etilenglicol como el PVP actúan como reductores para la formación de partículas de plata. El PVP es usado además como

agente protector (estabilización estérica) evitando la aglomeración de las partículas durante la síntesis de coloides de plata.

Cuando la solución precursora es llevada a temperaturas entre 90 a 160° C y se agita vigorosamente, se empiezan a formar núcleos de plata. Pasado algunos minutos, los núcleos crecen y se obtiene una dispersión coloidal de nanopartículas de plata. Las nanopartículas ahora están rodeadas por PVP y dispersas en un solvente orgánico. Para remover el solvente y parte del PVP, se inicia un proceso repetido de lavado con acetona y centrifugación. Finalmente, las nanopartículas son recogidas como un polvo fino. Como se ha mencionado anteriormente, en la mayoría de los métodos de fabricación es a partir de estos polvos con que se sintetizan las películas delgadas.

El mecanismo general de reducción del etilenglicol puede ser representado por las reacciones siguientes [30]:



En nuestro proceso de fabricación de películas de plata hemos obviado los pasos de calentamiento de la solución, obtención del coloide, lavado con acetona y centrifugación y recolección del polvo metálico. Si bien, al hacer esto, se espera que el PVP y el solvente remanente en las películas sean removidos en el tratamiento térmico, Chou [19] indica que si las moléculas de PVP no son removidas antes del sinterizado, éstas inhiben el movimiento de los átomos de plata necesitándose una temperatura mucho más alta para completar el proceso.

5.1 ANÁLISIS DE LA ESTRUCTURA CRISTALINA

Los espectros de DRX (Fig. 16 y 17) muestran que las películas fabricadas contienen una estructura cristalina correspondiente a la plata (según la ficha JCPDS N° 01-089-3722). Se observaron picos de difracción para los ángulos $2\theta = 38,2^\circ$, $44,5^\circ$ y $64,7^\circ$, los cuales corresponden a los planos cristalográficos (1 1 1), (2 0 0) y (2 2 0) de cristales de plata con estructura cúbica centrada en las caras (fcc). No se detectaron picos de Ag_2O lo que sugiere que el PVP recubre efectivamente las partículas de plata previniéndolas de la oxidación. Esto sucede incluso después del tratamiento térmico a 150°C y 250°C .

Los tamaños de grano pueden ser calculados con la fórmula de Debye – Scherrer (Ec. 8). Por ejemplo, para la película N° 3 (Fig. 16 y 17) tenemos un tamaño de grano de 35 nm sin tratamiento térmico y 105 nm con tratamiento térmico a 300°C por 90 minutos.

5.2 MORFOLOGÍA DE LAS PELÍCULAS

Las Fig. 23 a 28 muestran los resultados de microscopía electrónica de barrido para cada una de las 6 muestras. Se puede distinguir claramente 2 tipos de morfología. La primera comprende el grupo de películas 1, 2 y 3 sintetizadas a 150°C (Fig. 23 a 25). Al observar las micrografías con una magnificación de 1000 aumentos (micrografías de la parte superior izquierda de cada figura) se nota claramente que hay partes del sustrato que no han sido cubiertas por las partículas. Al observar con una mayor magnificación las partes cubiertas del sustrato se observa que las partículas son todavía pequeñas (alrededor de 100 nm) y forman pequeños aglomerados.

El segundo tipo de morfología se observa en las películas 4, 5 y 6 sintetizadas a 250° C. En las Fig. 26 a 28 se observa que las partículas son mucho más grandes (mayores a 100 nm) y cubren una mayor área del sustrato. Los aglomerados son mucho más compactos e incluso se unen entre ellos como cadenas.

En las películas obtenidas por rociado pirolítico la diferencia de morfologías está asociada principalmente a la temperatura a la cual se mantiene el sustrato. Una temperatura muy baja ocasiona que, al llegar la gota al sustrato, el solvente aún no se haya evaporado dando recubrimientos de una pureza química no deseada. Si la temperatura es demasiado alta, el solvente se evapora mucho antes de llegar la gota al sustrato y se obtiene una deposición en forma de polvo fino fácilmente desprendible. En ambos casos la adherencia y/o propiedades ópticas de las películas pueden ser muy pobres, lo cual puede mejorarse probablemente con un tratamiento térmico. Una temperatura intermedia apropiada garantiza un resultado óptimo incluso sin tratamiento térmico en algunos casos.

5.3 PUREZA QUÍMICA DE LAS PELÍCULAS

En las tablas N° 3 hasta N° 8 se muestran los porcentajes en masa de la plata contenida en determinadas áreas de cada película. Los resultados muestran que este porcentaje depende de las temperaturas de fabricación de las películas. Esto se puede entender mejor si mostramos en una tabla los porcentajes de masa de plata hallados en áreas aleatorias de las películas y tomamos un promedio (Tabla 15).

Tabla 15. Porcentajes de masa de plata contenida en ciertas áreas elegidas en cada película.

Número de la película	1er. área	2da. área	3er. área	4ta área	Promedio
1	23,09	52,56	47,35		41
2	32,57	38,53	34,86	13,88	35
3	57,03	40,86	62,03		53
4	64,22	95,44	27,85		63
5	45,90	75,84			61
6	84,96				85

De la tabla 15 es claro que el primer grupo de películas (1, 2 y 3) sintetizadas a 150° C contienen un porcentaje menor que 60% en contenido de plata, a diferencia del segundo grupo de películas (4, 5 y 6) sintetizadas a 250°C. Esto puede deberse a la presencia de algún otro elemento en el primer grupo. Los resultados de DRX sugieren que no puede tratarse de alguna estructura cristalina. Existe entonces la posibilidad de que sean restos de PVP o sus derivados que aún están presentes en las películas. Esto último también se depende del análisis EDS que muestra un gran porcentaje de carbono (mayor al 50 % en algunos casos) en el primer grupo de películas (Tablas 3, 4 y 5). Además no hay indicios de la presencia de carbono en el segundo grupo de películas (Tablas 6, 7 y 8).

5.4 PROPIEDADES ÓPTICAS

Cuando se sintetizan coloides de nanopartículas de plata, el análisis UV-VIS constituye una primera aproximación cuando se quiere tener una idea del tamaño y forma de las partículas. El origen del pico de resonancia de plasmón superficial se explicó en el capítulo 2. En la Fig. 3 se mostró la variación de las bandas de absorción para nanopartículas esféricas de plata. El pico de resonancia se encuentra alrededor de 400

nm para nanopartículas esféricas de plata dispersas en agua o algún solvente orgánico como etilenglicol, etanol o acetona. Se han publicado resultados de cálculos numéricos de estos picos (a partir de la teoría de Mie de dispersión y absorción de luz por partículas pequeñas) para nanopartículas de plata esféricas con tamaños entre 3 a 80 nm dispersadas en agua y etilenglicol [31].

En nuestros resultados hemos obtenido estos picos de resonancia pero a otras longitudes de onda (Fig. 19 y 21 y Tabla 16). En el segundo grupo de películas (Nº 4, 5 y 6) sintetizadas a 250° C se observa un solo pico alrededor de los 380 nm, mientras que en el primer grupo (Nº 1 y 2) sintetizado a 150° C se observa un segundo pico alrededor de los 430-440 nm, el cual bien puede asociarse a nanopartículas de plata esféricas aisladas de tamaños cercanos a los 100 nm que aún contienen PVP. Una excepción es la película Nº 3 donde no se observa la formación de algún pico (Fig. 19).

Choi [32] ha caracterizado algunas propiedades ópticas de películas de plata nanoparticulada. Estas propiedades dependen principalmente de la resonancia de plasmón superficial. Ha obtenido películas con tres picos de resonancia localizados alrededor de los 360, 390 y 580 nm. Afirma que los picos alrededor de 390 nm se deben a las nanopartículas de plata aisladas y su corrimiento al azul, con respecto a las partículas coloidales de picos situados alrededor de 410 nm, se debe a que el solvente que las rodeaba ha sido removido. Asume que los otros picos (360 y 580 nm) se originan en los acoplamientos dipolo-dipolo entre nanopartículas.

Tabla 16. Ubicación de los picos de resonancia del plasmón superficial (Fig. 19 y 21).

Número de la película	Longitud de onda nm (1er. pico)	Longitud de onda nm (2do. pico)
1	382	431
2	383	444
4	380	
5	383	
6	383	

Otro aspecto importante a evaluar es la transmitancia de las películas fabricadas. Conociendo los espectros de absorción, los espectros de transmisión son obtenidos fácilmente mediante la Ec. 11. Las películas fabricadas no logran superar el 35 % de transmitancia óptica en el rango visible (Fig. 20 y 22). Esto depende principalmente del espesor de la película, el cual puede reducirse disminuyendo el tiempo de síntesis. Como contraparte se tendría un menor número de nanopartículas de plata fijadas al sustrato de vidrio y sobretodo una disminución considerable o anulación de la conductividad eléctrica.

5.5 PROPIEDADES ELÉCTRICAS

El método de las cuatro puntas permite obtener medidas de la resistencia de las películas según la Ec. 16. En nuestros resultados de mediciones de voltaje y corriente hemos realizado un ajuste lineal (es claro el comportamiento óhmico de estas películas) para la determinación de la resistencia R. Los resultados se presentan en la tabla 17.

Tabla 17. Resistencias de las películas fabricadas medidas por el método de las cuatro puntas.

Número de la película	Temperatura del sustrato (°C)	Temperatura de tratamiento térmico (°C)	Tiempo de tratamiento térmico (minutos)	Resistencia (Ω)
2	150	300	30	$0,336 \pm 0,001$
3	150	300	90	$0,1965 \pm 0,0006$
4	250	200	90	$0,0757 \pm 0,0003$
5	250	300	30	$0,1452 \pm 0,0005$
6	250	300	90	$0,0449 \pm 0,0004$

La resistencia R depende del espesor de la muestra y es referida en las publicaciones como 'sheet resistance' (Ω/sq), teniendo incluso una mayor importancia que la resistividad inherente ρ , ya que tiene en cuenta las inhomogeneidades del espesor de la muestra y de las propiedades eléctricas [28].

Para hallar la resistividad debemos aplicar la Ec. 17 y conocer el espesor t y el factor de corrección G. Estos factores pueden hallarse en el libro de Haldor Topsoe, "Geometric Factors in Four Point Resistivity Measurement" [33].

Para películas de forma cuadrada como las que hemos fabricado (Fig. 13) el libro de Haldor Topsoe sugiere un factor de corrección G de la forma:

$$G = \frac{\pi}{\ln 2} \cdot t \cdot R_1 = 4,5324 \cdot t \cdot R_1 \quad (21)$$

Los valores de R_1 están tabulados en el libro y dependen de las dimensiones de la película. Para nuestras películas se encontró un valor de $R_1 = 0,95$. Reemplazando los

espesores obtenidos a través de medidas de sección transversal (Tabla 9) se obtienen los resultados de la Tabla 18.

Tabla 18. Medidas de resistividad de las películas de plata mediante Ec. 17 y 21 con $R_1 = 0,95$.

Número de la película	Temperatura de síntesis (°C)	Temperatura de tratamiento térmico (°C)	Tiempo de tratamiento térmico (minutos)	Resistividad ($\mu\Omega$ cm)
3	150	300	90	$49,4 \pm 0,1$
4	250	200	90	$6,9 \pm 0,2$
6	250	300	90	$4,2 \pm 0,3$

Resulta claro que estas resistividades difieren del valor encontrado en la plata masiva ($\rho = 1,5 \mu\Omega$ cm), puesto que se trata de películas delgadas. Las películas son lo suficientemente espesas para que esta disminución en la conductividad se deba a dispersiones por la superficie. Por ello, el tamaño de los granos y la pureza química de las muestras es más relevante. En la tabla 18 se observa que se obtienen películas con mayor conductividad eléctrica cuando la temperatura de síntesis es 250° C. Esto está en concordancia con los de la técnica EDS donde se mostró que las películas sintetizadas a 250° C tienen un mayor contenido porcentual de plata. Un tratamiento térmico a mayor temperatura también mejora la conductividad.

CAPÍTULO 6

CONCLUSIONES

Se fijaron partículas de plata sobre sustratos de vidrio mediante la técnica de rociado pirolítico. Se obtuvieron películas con conductividad eléctrica con temperaturas de síntesis de 150° C (para espesores alrededor de 584 nm) y 250°C (para espesores alrededor de 215 nm), sometidas posteriormente a un tratamiento térmico entre los 200 a 300°C por 90 minutos.

Los resultados de difracción de rayos X indican la presencia de plata con estructura cristalina cúbica centrada en las caras (fcc). No obstante, los resultados de las técnicas EDS y microscopía electrónica de barrido sugieren la presencia de PVP residual o derivados en las películas sintetizadas a 150° C.

Se encontraron picos de resonancia de plasmón superficial alrededor de los 380 y 440 nm, lo que sugiere la presencia de partículas de plata de tamaño nanoscópico. Además, la transmitancia de las películas fabricadas es baja alcanzando a lo más un 35%.

Se obtuvo una resistividad eléctrica de hasta $4,2 \pm 0,3 \mu\Omega \text{ cm}$ con una película sintetizada a 250° C, sometida a un tratamiento térmico de 300° C por 90 minutos y con un espesor de $218 \pm 128 \text{ nm}$. Este valor es del mismo orden que los resultados de algunas publicaciones donde se emplean métodos diferentes de fabricación (Lee [21], Yang [22] y Koo [23]).

REFERENCIAS

1. J. M. Lehn, *Supramolecular Chemistry: Concepts and Perspectives*, VCH, New York, (1995), cap. 1.
2. C. Gorman, B. Parkhurst, W. Su, K. Chen, *Encapsulated electroactive molecules based upon an inorganic cluster surrounded by dendron ligands*, *J. Am. Chem. Soc.* 199 (1997) 1141–1142.
3. T. Ebbesen, H. Lezec, H. Hiura, J. Bennett, H. Ghaemi, T. Thio, *Electrical conductivity of individual carbon nanotubes*, *Nature* 382 (1996) 54-56.
4. B. Alpers, S. Cohen, I. Rubinstein, G. Hodes, *Room-temperature conductance spectroscopy of CdSe quantum dots using a modified scanning force microscope*, *Phys. Rev. B* 52 (1995) R17017-R17020.
5. M. Lahmani, C. Brechignac, P. Huudy, *Les nanosciences Tome 2: Nanomatériaux et nanochimie*, Ed. Belin, Francia (2006), cap. 7.
6. K. Kelly, E. Coronado, L. Zhao, G. Schatz, *The optical properties of metal nanoparticles: The influence of size, shape, and dielectric environment*, *J. Phys. Chem. B* 107 (2003) 668.
7. Y. Lu, G. Liu, L. Lee, *High-density silver nanoparticle film with temperature-controllable interparticle spacing for a tunable surface enhanced Raman scattering substrate*, *Nano Letters* 5 (2005) 5.
8. R. Chimentão, I. Kirm, F. Medina, X. Rodriguez, Y. Cesteros, P. Salagre, J. E. Sueiras, *Different morphologies of silver nanoparticles as catalysts for the selective oxidation of styrene in the gas phase*, *Chem. Commun.* (2004) 846-847.
9. J. Morones, J. Elechiguerra, A. Camacho, K. Holt, J. Kouri, J. Ramírez, M. Yacamán, *The bactericidal effect of silver nanoparticles*, *Nanotechnology* 16 (2005) 2346.
10. J. Elechiguerra, J. Burt, J. Morones, A. Camacho, X. Gao, H. Lara, M. Yacamán, *Interaction of silver nanoparticles with HIV-1*, *Journal of Nanotechnology* 6 (2005) 3.
11. J. Creighton, C. Blatchford, M. Albrecht, *Plasma resonance enhancement of Raman scattering by pyridine adsorbed on silver or gold sol particles of size comparable to the excitation wavelength*, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 75 (1979) 790.

12. P. Lee, D. Meisel, *Adsorption and surface-enhanced Raman of dyes on silver and gold sols*, J. Phys. Chem. 86 (1982) 3391.
13. J. Chau, M. Hsu, C. Hsieh, C. Kao, *Microwave plasma synthesis of silver nanopowders*, Materials Letters 59 (2005) 905-908.
14. B. Yin, H. Ma, S. Wang, S. Chen, *Electrochemical Synthesis of Silver Nanoparticles under Protection of Poly(N-vinylpyrrolidone)*, J. Phys. Chem. B 107 (2003) 8898-8904.
15. M. Ji, X. Chen, C. Wai, J. Fulton, *Synthesizing and Dispersing Silver Nanoparticles in a Water-in-Supercritical Carbon Dioxide Microemulsion*, J. Am. Chem. Soc. 121 (1999) 2631-2632.
16. J. Abid, A. Wark, P. Brevet, H. Girault, *Preparation of silver nanoparticles from a silver salt by laser irradiation*, Chemical Communications 7 (2002) 792-793.
17. F. Fievet, J. P. Lagier, B. Blin, B. Beaudoin, M. Figlarz, *Homogeneous and heterogeneous nucleations in the polyol process for the preparation of micron and submicron size metal particles*, Solid State Ionics 32/33 (1989) 198-205.
18. Z. Zhang, B. Zhao, L. Hu, *PVP protective mechanism of ultrafine silver powder synthesized by chemical reduction processes*, Journal of Solid State Chemistry 121 (1996) 105-110.
19. K. Chou, Y. Lai, *Effect of polyvinyl pyrrolidone molecular weights on the formation of nanosized silver colloids*, Materials Chemistry and Physics 83 (2004) 82-88.
20. H. Koo, J. Yi, Y. Kang, *Characteristics of nano-sized silver-glass composite powders prepared by flame spray pyrolysis*, Journal of Alloys and Compounds 489 (2010) 456-460.
21. H. Lee, K. Chou, Z. Shih, *Effect of nano-sized silver particles on the resistivity of polymeric conductive adhesives*, International Journal of Adhesion and Adhesives 25 (2005) 437-441.
22. X. Yang, W. He, S. Wang, G. Zhou, Y. Tang, *Preparation and properties of a novel electrically conductive adhesive using a composite of silver nanorods, silver nanoparticles, and modified epoxy resin*, J. Mater. Sci. Mater Electron (2011).
23. H. Koo, J. Yi, J. Kim, Y. Ko, D. Jung, Y. Kang, J. Lee, *Conductive silver films formed from nano-sized powders prepared by flame spray pyrolysis*, Materials Chemistry and Physics 124 (2010) 959-963.
24. R. Jones, *Soft Condensed Matter*, Oxford University Press, New York, (2006), p.60.

25. D. Feldheim, C. Foss, *Metal nanoparticles: Synthesis, characterization, and applications*, p. 5-8, Marcel Dekker Inc., USA, (2002).
26. D. Evanoff, G. Chumanov, *Synthesis and optical properties of silver nanoparticles and arrays*, ChemPhysChem 6 (2005) 1221-1231.
27. M. Ohring, *The material science of thin films*, Academic Press, USA, (1992), cap. 10.
28. S. Sakka, R. Almeida, *Handbook of sol-gel science and technology Vol. 2: Characterization and properties of sol-gel materials and products*, Kluwer Academic Publishers, New York, cap. 23.
29. T. Zhao, R. Sun, S. Yu, Z. Zhang, L. Zhou, H. Huang, R. Du, *Size-controlled preparation of silver nanoparticles by a modified polyol method*, Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 366 (2010) 197-202.
30. K. Patel, S. Kapoor, D. P. Dave, T. Mukherjee, *Synthesis of nanosized silver colloids by microwave dielectric heating*, J. Chem. Sci. 117 (2005) 53-60.
31. A. Slistan, R. Herrera, J. F. Rivas, M. Ávalos, F. F. Castellón, A. Posada, *Classical theoretical characterization of the surface plasmon absorption band for silver spherical nanoparticles suspended in water and ethylene glycol*, Physica E 27 (2005) 104-112.
32. B. Choi, H. Lee, S. Jin, S. Chun, S. Kim, *Characterization of the optical properties of silver nanoparticle films*, IOP Publishing Nanotechnology 18 (2007).
33. Haldor Topsoe Semiconductor Division, *Geometric Factors in Four Point Resistivity Measurement*, Bulletin N° 472-13, (1968).