



## **PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE NANOESTRUCTURAS TRIDIMENSIONALES**

Cecilia dos Santos

**INIFTA – UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA**

### **INTRODUCCIÓN**

“Los principios de la física, tal como yo los entiendo, no niegan la posibilidad de manipular las cosas átomo por átomo. (...) Los problemas de la química y la biología podrían evitarse si desarrollamos nuestra habilidad para ver lo que estamos haciendo y para hacer cosas al nivel atómico”. Con estas palabras Richard Feynman, en 1959<sup>[1]</sup>, planteó en forma premonitoria la factibilidad de desarrollar técnicas y metodologías que permitieran manipular la materia a escala atómica.

Actualmente, el conocimiento y las posibilidades de fabricación y modificación de estructuras superficiales en esta escala, ha avanzado enormemente en virtud de la aplicación de técnicas nanoscópicas al estudio de superficies de materiales sólidos, en especial metales, semiconductores, superconductores, polímeros y aislantes, entre otros<sup>[2]</sup>.

El notable desarrollo en este tipo de análisis, junto a la gran cantidad de campos en donde aparecen posibles aplicaciones de alto interés tecnológico, ha dado lugar a dos disciplinas que se conocen como nanociencia y nanotecnología (N&N)<sup>[3]</sup>. Nanociencia es el estudio de los principios fundamentales a los que obedecen moléculas y estructuras con, al menos, una dimensión entre 1 y 100 nm. Estos arreglos se conocen como “nanoestructuras”. La nanotecnología es la aplicación de esas nanoestructuras a dispositivos útiles<sup>[4]</sup>.

El campo de la nanofabricación es uno de los puntos fundamentales de la nanotecnología. Este área reúne técnicas y procedimientos capaces de producir arquitecturas con una longitud característica inferior a los 100 nm. Existe un enorme interés en el desarrollo de métodos de fabricación de estructuras regulares en forma precisa, reproducible y de bajo costo, en tamaños cada vez más pequeños que van desde la escala del micrón hasta la nanométrica. Esta tendencia surge de las potenciales aplicaciones rentables de este tipo de sistemas<sup>[5]</sup>.

En este marco se desarrolla el presente trabajo, cuyo objetivo es el diseño y desarrollo de rutas alternativas de nanofabricación que involucren técnicas simples, que insuman poco tiempo y de bajo costo, utilizando las propiedades químicas y físicas de los materiales en la nanoescala.

### **Técnicas de nanofabricación mediante electrodeposición sobre monocapas autoensambladas**

Las monocapas autoensambladas (SAMs) poseen la capacidad de actuar como recubrimientos antiadherentes debido a que los sustratos modificados por éstas presentan una considerable disminución de su energía superficial, siendo una condición propicia



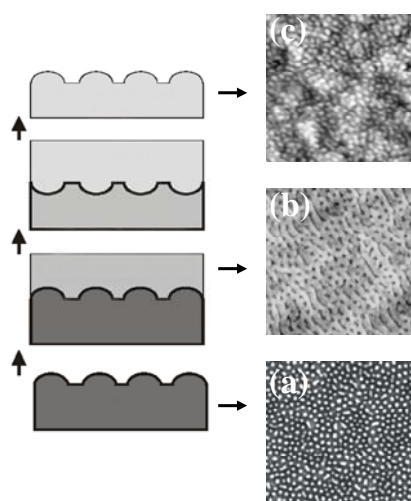
para favorecer la *delaminación*. Además, al ser películas uniformes de espesor molecular (~2 nm), pueden ser utilizados como cubiertas antiadherentes en procesos de transferencia de patrones nanométricos. Bajo esta idea, las SAMs han sido y son utilizadas frecuentemente como recubrimientos antiadherentes en procesos de nanomoldeo de materiales poliméricos<sup>[6]</sup>.

En esta sección se presenta el estudio realizado para evaluar la factibilidad de la utilización de las SAMs como recubrimientos antiadherentes en técnicas de nanomoldeo de metales, a través de procesos electroquímicos.

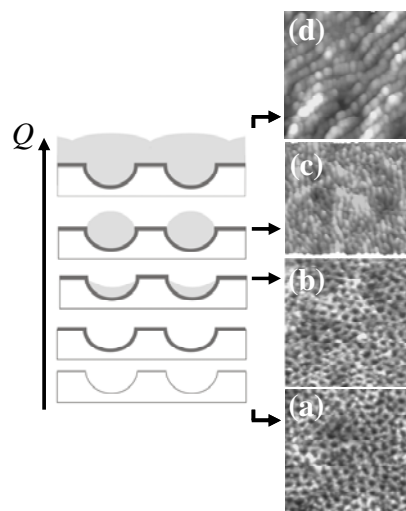
El procedimiento involucra una serie de etapas que se esquematizan en la figura 1. En el primer paso, una superficie de SiO<sub>2</sub> con un arreglo superficial de puntos nanométricos de 40 nm de diámetro y 6 nm de altura<sup>[7]</sup> (fig.1a), se modifica químicamente por inmersión durante 1 hora en una solución de octadeciltriclorosilano (OTS) 7mM en hexano. De esta manera, se forma sobre la superficie una monocapa autoensamblada de silano. Luego se deposita, mediante deposición física desde fase vapor (PVD), una película de Au de alrededor 200 nm de espesor. La película evaporada de Au soportada con otro metal o polímero en el reverso, se separa fácilmente de la superficie de silicio mediante la utilización de pinzas pequeñas, gracias a las propiedades antiadherentes de la monocapa autoensamblada de silanos. La cara interna del depósito (fig.1b), antes en contacto con la matriz de Si cubierta por OTS, es caracterizada mediante AFM. Este análisis, muestra que la película de Au presenta un arreglo hexagonal de nanohuecos, con un orden de corto alcance. Del análisis estadístico, realizado a través de la densidad espectral de potencia (PSD), se desprende que el diámetro de las nanocavidades es de 55±2 nm, mientras que la sección transversal revela que la profundidad de los mismos es de 3.0±0.5 nm.

Posteriormente, esta superficie es modificada con una SAM de dodecanotiol, sobre la que se electrodeposita una película de Cu de aproximadamente 10 μm de espesor, aplicando una densidad de corriente catódica de 10 mA/cm<sup>2</sup> y utilizando un baño de *electroplating* de composición 0.6 M CuSO<sub>4</sub>.5H<sub>2</sub>O + 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0.025 mM tiourea (aditivo abrillantador, modificador del tamaño de grano del electrodepósito)<sup>[8-10]</sup> a 298K. Una vez depositada la película, se la separa del electrodo y la cara interna (fig.1c), en contacto con el electrodo, se analiza por AFM. Las imágenes muestran que la superficie de Cu nanomoldeada, presenta un arreglo de puntos siguiendo un orden hexagonal, tal como se supone para el “negativo” de la superficie del electrodo. La altura de los puntos es de 2±0.5 nm y el diámetro es 51±2 nm. Estas dimensiones son cercanas a las esperadas, de acuerdo a la nanoestructura del electrodo de Au. Esto demuestra que el método es capaz de nanomoldear superficies metálicas mediante deposición electroquímica.

El método propuesto para el moldeo y replicación de patrones nanométricos, se presenta como una combinación entre la simplicidad característica de las estrategias litográficas blandas y la versatilidad de la deposición electroquímica, ya que es posible extender esta técnica a la deposición de otros metales, aleaciones, óxidos y, también, polímeros conductores.



**Figura 1. Izquierda:** Esquema del procedimiento de replicación de la estructura superficial de un sustrato a través de nanomoldeo, mediado por SAMs. **Derecha:** Imágenes AFM de  $1 \times 1 \text{ m}^2$  de diferentes superficies. (a)  $\text{SiO}_2$ , (b) Au y (c) Cu.



**Figura 2. Izquierda:** Esquema del proceso de electrodeposición de Ag sobre Au nanoestructurado al aumentar  $Q$ . **Derecha:** Imágenes AFM de electrodos de Au en los diferentes estadios. (a y b)  $2\text{D } 0.75 \times 0.75 \text{ m}^2$ , (c)  $3\text{D } 1 \times 1 \mu\text{m}^2$ , (d)  $3\text{D } 0.75 \times 0.75 \text{ m}^2$ .

### Electrodeposición de Ag sobre Au nanoestructurado

En este apartado se propone fabricación de estructuras nanométricas de Ag mediante la deposición controlada de este metal en las cavidades presentes en la superficie de un electrodo de Au nanomoldeado. Este proceso está representado esquemáticamente en la figura 2.

La electrodeposición de Ag se realiza a 298K en una celda electroquímica de tres electrodos, aplicando un barrido lineal de potencial desde 0.50V hasta un potencial de deposición  $E_d$ , a una velocidad de  $0.02 \text{Vs}^{-1}$ . Como electrodo de trabajo se utiliza una lámina de Au nanoestructurado (fig.2a), cuya superficie presenta un arreglo de huecos con una profundidad entre 3 y 4 nm y un diámetro de 42 nm. La rugosidad medida sobre imágenes de  $1 \mu\text{m}^2$  toma valores entre 1.3 y 1.9 nm. Como contra electrodo una lámina de Pt y un alambre de Ag como electrodo de referencia. La solución electrolítica es  $\text{AgNO}_3 1 \times 10^{-3} \text{M} + \text{HClO}_4 0.5 \text{M}$  y se desoxigena con  $\text{N}_2$  durante 2hs, previo a la realización de la deposición. Los potenciales presentados están referidos al par reversible  $\text{Ag}^+/\text{Ag}$  en la solución.

En primer término, se deposita 1 monocapa (ML) de Ag mediante un barrido de potencial hasta  $E_d = 0.0 \text{V}$ . El análisis superficial por AFM no muestra diferencias estructurales respecto al Au original: tanto el diámetro y profundidad de las cavidades, como la rugosidad de la superficie permanecen inalterados. Este hecho sugiere que la primer ML forma una capa continua sobre la superficie. Cuando el electrodo se polariza hasta  $E_d = -0.01 \text{V}$  (fig.2b), el diámetro de las cavidades tampoco se modifica, pero la profundidad y la rugosidad de la superficie se reducen a 2nm y 0.6-0.7nm

respectivamente. Este resultado sugiere que la segunda ML de Ag se deposita preferencialmente en el interior de las cavidades.

Cuando la densidad de carga,  $Q$ , aumenta a  $0.5-0.6 \text{ mC cm}^{-2}$ , ( $E_d = -0.02\text{V}$ , 2.5-3ML), las imágenes AFM muestran puntos nanométricos de Ag, nucleados en las cavidades del electrodo de Au. Esto puede verse claramente en la figura 2c, donde coexisten puntos de 50 nm de diámetro y cavidades vacías. El análisis de sección transversal indica que los puntos llenan completamente las nanocavidades y emergen de los bordes de las mismas. Los huecos vacíos tienen una profundidad de 2 nm, al igual que aquellos llenados con 2 ML de Ag. Este resultado indica que luego de llenarse las cavidades con capas epitaxiales, se produce un crecimiento tridimensional, hecho que concuerda con reportes de STM *in situ* de electrodeposición de Ag sobre Au(111)<sup>[11]</sup>.

En la figura 2d se muestran los resultados luego de un barrido hasta  $E_d = -0.04 \text{ V}$ , con una densidad de carga asociada de  $1 \text{ mC cm}^{-2}$ . Puede observarse que el tamaño de los puntos de Ag aumenta. Además, éstos tienden a crecer siguiendo una dirección preferencial, originando una estructura de bandas. En este estado, los puntos tienen un tamaño promedio de 60 nm, que coincide con el ancho de las bandas. Por otra parte la diferencia de alturas a lo largo de las bandas es de sólo 1 nm, mientras que, entre bandas adyacentes, esta diferencia es de 4 nm. Esto implica que el crecimiento tridimensional tiene lugar, principalmente, en la dirección de las bandas, y que no hay deposición significativa en las regiones que se encuentran entre ellos. En este caso, el valor de rugosidad medido sobre imágenes AFM de  $1 \times 1 \mu\text{m}^2$  aumenta a 3 nm.

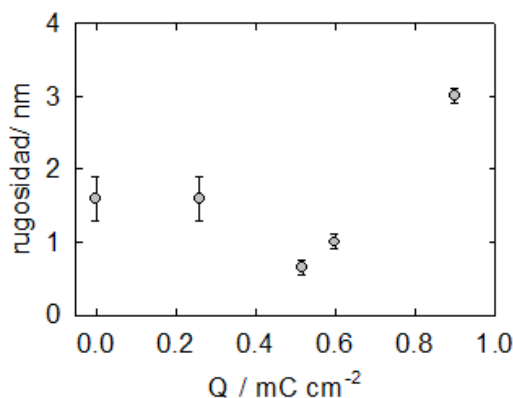


Figura 3. Gráfico de rugosidad vs Q.

Finalmente, cuando el barrido alcanza  $E_d = -0.06 \text{ V}$ , la superficie de Au se cubre completamente por pequeños cristales de Ag de 60 nm de largo y 30 nm de ancho; también pueden observarse depósitos de mayor tamaño, cercanos a los 200-500 nm. El hecho de no encontrar evidencias de estructuras ordenadas bajo estas condiciones experimentales, prueba que al aplicar un sobrepotencial elevado, la velocidad de nucleación aumenta y se forma de manera aleatoria un gran número de cristales pequeños sobre la superficie. Sin embargo, como el proceso de crecimiento está controlado por difusión de los iones  $\text{Ag}^+$  en solución, surgen algunas inestabilidades, originando la formación de cristales grandes e irregulares<sup>[12]</sup>.



Los resultados obtenidos se resumen en la figura 3. Se utiliza la rugosidad superficial como parámetro estadístico para estudiar los cambios morfológicos del sistema y la densidad de carga como una medida de la cantidad de material electrodepositado. El gráfico de rugosidad en función de  $Q$  muestra que, inicialmente, se alcanza un mínimo, reflejando el llenado de los nanohuecos. Luego, se produce un marcado aumento, relacionado con el crecimiento de los puntos de Ag por fuera de las cavidades, formando bandas.

Finalmente, se propone un modelo teórico simple, basado en la minimización de la energía libre superficial, indica que los puntos se encuentran en un estado metaestable, de manera que la deposición adicional de Ag conduce al sistema a la formación de nanobandas, explicando la transición observada experimentalmente.

Por lo tanto, puede concluirse que, mediante la modificación del potencial de electrodeposición y la densidad de carga, es posible construir puntos y bandas de Ag de dimensiones nanométricas sobre electrodos de Au nanoestructurado.

## CONCLUSIONES GENERALES

En la primera técnica desarrollada, se presenta la deposición electroquímica masiva de Cu sobre electrodos de Au nanoestructurados cubiertos por SAMs, como un método eficiente para la transferencia de topografías con resolución nanométrica. Resulta fundamental la mediación de las SAMs para que esta metodología sea efectiva, debido a que sus propiedades antiadherentes hacen posible la *delaminación* del electrodepósito sin dañar las superficies.

En segundo término, se propone la fabricación de nanoestructuras de Ag mediante la deposición controlada de este metal en las cavidades presentes en la superficie de Au. Dependiendo del potencial de electrodeposición y la densidad de corriente involucrada, se obtienen nanopuntos o nanobandas de Ag. La transición entre dichas estructuras puede explicarse a través de un modelo simple, basado en la minimización de la energía libre superficial.

De este modo, las técnicas electroquímicas se presentan como una alternativa sencilla y de bajo costo para la fabricación de superficies metálicas con patrones de la escala del nanómetro.

## REFERENCIAS

1. R. Feynman, *There is a Plenty of Room at the Bottom*. American Physical Society Meeting en Caltech, 1959. <http://www.its.caltech.edu/~feynman>
2. C.B. Duke y E.W. Plummer. *Frontiers in Surface and Interface Science*. Elsevier, Amsterdam, 2002.
3. M. Gross. *Travels to the Nanoworld*. Perseus Publishing, Massachusetts, 2001.
4. M. Ratner y D. Ratner, *Nanotechnology. A Gentle Introduction to the Big Next Idea*. Prentice Hall, New Jersey, 2003.
5. Scientific American, *Understanding Nanotechnology*. Byron Preiss Book, New York, 2002.
6. Schilardi, P.L., Dip, P., dos Santos Claro, P.C., Benitez, G.A., Fonticelli, M.H., Azzaroni, O., Salvarezza, R.C. *Chemistry E.J.* **2006**, 12, 38.



7. Gago, R., Vázquez, L., Cuerno, R., Varela, M., Ballesteros, C., Albella, J.M. *Appl.Phys.Lett.* **2001**, 78, 3316.
8. P.L. Schilardi., O. Azzaroni, R.C. Salvarezza, *Langmuir* **2001**, 17, 2748.
9. O. Azzaroni, M. Fonticelli, G. Benítez, P.L. Schilardi, R. Gago, I. Caretti, L. Vázquez., R.C. Salvarezza , *Advanced Materials* **2004**, 16, 405.
10. L. Vázquez, R. C. Salvarezza, A.J. Arvia, *Physical Review Letters* **1997**, 79, 709.
11. Corcoran, S. G., Chakarova, G. S., Sieradzki, K. *Phys. Rev. Lett.* **1993**, 71, 1585.
12. Schilardi, P.L., Marchiano, S.L., Salvarezza, R.C., Hernández Creus, A., Arvia, A.J. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1997**, 431, 81.