

UNIVERSIDAD NACIONAL DE GENERAL SAN MARTÍN
COMISIÓN NACIONAL DE ENERGÍA ATÓMICA
INSTITUTO DE TECNOLOGÍA
“Prof. Jorge A. Sabato”

Propiedades eléctricas de películas delgadas
mesoporosas de TiO_2 y nanocompuestos TiO_2 -metal
para aplicación en dispositivos (*)

por Lic. Mercedes Linares Moreau

Director

Dr. Pablo Levy

Co-directora

Dra. Leticia Granja

(*) Tesis para optar por el título de *Doctora en Ciencia y Tecnología, mención Física*

República Argentina

2018

Resumen

El dióxido de titanio es un óxido multifuncional prototípico que ha atraído un amplio interés durante décadas debido a su gran variedad de propiedades físicas y químicas, con aplicaciones reales y potenciales en catálisis, celdas solares, revestimientos protectores, sensores de gases y dispositivos electrónicos, entre otros. Dentro de este escenario, la ciencia de superficies ha centrado su interés en comprender, mejorar y explotar las propiedades de superficie e interfaz de la titania. El TiO_2 en forma de películas delgadas mesoporosas (PDMP) combina estas atractivas propiedades del óxido, con las propiedades derivadas de su gran superficie específica dada por el arreglo poroso altamente accesible. Además, la incorporación de nanopartículas (NP) metálicas dentro de los poros de las PDMP permite aprovechar sus propiedades derivadas del tamaño y confinamiento de las NP, protegiéndolas del entorno.

Esta Tesis se desarrolló en el marco de una estrecha colaboración con el Grupo de Química de Nanomateriales de la Gerencia Química (CAC-CNEA) enriqueciéndose a partir de la interacción interdisciplinaria. Las PDMP se sintetizaron mediante el método de sol-gel a partir de precursores moleculares en combinación con el autoensamblado de surfactantes sobre sustratos conductores de Si altamente dopado. Se sintetizaron NP metálicas en el interior de la porosidad utilizando dos métodos: fotorreducción de Ag^+ en solución para las muestras con NP de Ag, y reducción suave de AuCl_4^- en NaBH_4 para las muestras infiltradas con NP de Au. En este trabajo se realizó un estudio de las propiedades eléctricas locales mediante diferentes técnicas de Microscopía de barrido por sonda (SPM) en las PDMP de TiO_2 , y en nanocompuestos TiO_2 -metal formados por PDMP de TiO_2 con NP de Ag y Au en el interior de los poros. Este estudio se complementó con mediciones de transporte eléctrico a través de curvas corriente-tensión con distintos protocolos y espectroscopía de impedancia en PDMP con electrodos definidos por litografía, lo que permitió explorar otros parámetros como la dependencia con el área y el metal de los mismos. Teniendo en cuenta que la morfología y la accesibilidad de estos sistemas los hace especialmente sensibles, amplificando los efectos superficiales y de interfaz, el trabajo se enfocó especialmente en analizar el comportamiento eléctrico en distintas condiciones de humedad relativa del entorno de la muestra y se exploraron también diferentes aspectos de la interfaz óxido-metal. A partir de estos experimentos, se intentó dilucidar los distintos mecanismos de conducción electrónica y procesos electroquímicos que ocurren dentro del óxido y en su interacción con el agua adsorbida sobre su superficie accesible.

En las PDMP de TiO_2 , se encontró que tanto la resistencia local 3D como la topografía se modifican significativa e irreversiblemente en escala submicrométrica al aplicar un campo eléctrico constante, dependiendo fuertemente del agua adsorbida en los poros. Además, a partir de los estudios en dispositivos con electrodos micrométricos en estas PDMP, se pudo asociar estos efectos a distintos procesos iónicos y electrónicos que ocurren simultáneamente en estos materiales bajo un estímulo eléctrico en diferentes condiciones de humedad ambiente.

En el caso de las PDMP con NP de Ag, al aplicar campos eléctricos intensos mediante Microscopía de Fuerza Atómica con punta conductora (CAFM), se puede inducir y controlar la migración y redistribución de iones Ag^+ a través de la estructura porosa del TiO_2 , modificando localmente la conductividad y la topografía en función de la intensidad y la polaridad del campo eléctrico aplicado.

A partir de diferentes técnicas de SPM que permiten medir y controlar las propiedades eléctricas locales, en particular la Microscopía de Sonda Kelvin y Microscopía de Contraste de Capacitancia, se pudo correlacionar las propiedades eléctricas locales con la morfología de las PDMP con NP de Au obteniendo información tridimensional de la muestra: se logró la localización en profundidad de las nanopartículas de Au en la película mesoporosa y una estimación de la morfología y distribución de las mismas dentro del espesor de la película.

Los resultados presentados en esta Tesis contribuyen a la comprensión de este tipo de materiales y pueden ser relevantes en el desarrollo y caracterización de micro y nanodispositivos basados en TiO_2 y en nanocompuestos TiO_2 -metal.

Palabras clave: TITANIA MESOPOROSA, NANOPARTÍCULAS METÁLICAS, MICROSCOPIA DE FUERZA ATÓMICA, TRANSPORTE ELÉCTRICO

Electrical transport properties of mesoporous TiO_2 thin films and TiO_2 -metal nanocomposites for device applications

Abstract

Titanium dioxide is a prototypical multifunctional oxide that has attracted wide interest for decades due to its great variety of chemical and physical properties with actual and potential applications in catalysis, solar cells, protective coatings, gas sensors and electronic devices, among others. Within this scenario, surface science has focused its interest in understanding, improving and exploiting the surface properties and interface of titania. Within this scenario, surface science has focused its interest in understanding, improving and exploiting the surface and interface properties of titania. Titanium dioxide processed in the form of mesoporous thin films (MTF) combines the oxide's attractive properties, with the properties derived from its large specific surface given by the highly accessible porous arrangement. In addition, the incorporation of metallic nanoparticles (NP) within the pores of the MTF allows to take advantage of their properties derived from the size and confinement of the NPs, protecting them from the environment.

This Thesis was developed within a close collaboration with the Chemistry of Nanomaterials Group (Gerencia Química, CAC-CNEA) in the context of a fruitful interdisciplinary interaction. The MTF were synthesized by the sol-gel route from molecular precursors in combination with self-assembly of surfactants on highly doped Si conductive substrates. Metallic NPs were synthesized inside the porosity using two methods: photoreduction of Ag^+ in solution for samples with Ag NP, and soft reduction of AuCl_4^- in NaBH_4 for samples with Au NP. In this work, a study of the local electrical properties was carried out in TiO_2 MTF, and in TiO_2 -metal nanocomposites formed by MTF embedded with Ag or Au nanoparticles inside the pores, through different Scanning Probe Microscopy (SPM) techniques. This study was complemented with electrical transport measurements, through current-voltage curves and impedance spectroscopy in MTF with electrodes defined by lithography. This allowed to explore other parameters such as the dependence with electrode area and composition.

Taking into account that the morphology and accessibility of these systems makes them especially sensitive, enhancing surface and interface effects, this work was especially focused on analyzing the electrical behavior under different relative humidity conditions of the sample environment, and different aspects of the metal-oxide interface were also explored. From these

experiments, we tried to elucidate the different mechanisms of electronic conduction and electrochemical processes that occur within the oxide and in its interaction with the water adsorbed on its accessible surface.

We have found in the TiO_2 MTF that both the 3D local resistance and the topography are significantly and irreversibly modified on a submicrometric scale by applying a constant electric field. This process depends strongly on the water adsorbed in the pores of the film. In addition, from the studies in devices with micrometric electrodes in these MTF, we could relate these effects to different ionic and electronic processes that occur simultaneously in these materials under an electrical stimulus in different environmental humidity conditions.

In the case of MTF with Ag NP, we found that by applying intense electric field using Conducting-tip Atomic Force Microscopy (CAFM), the migration and redistribution of Ag^+ ions can be induced and controlled through the porous structure of TiO_2 , locally modifying the conductivity and topography as a function of the intensity and polarity of the applied electric field.

From different SPM techniques that allow to measure and control the local electrical properties, in particular Kelvin Probe Force Microscopy and Scanning Capacitance Microscopy, it was possible to correlate the local electrical properties with the morphology of the MTFs with Au NP, obtaining three-dimensional information of the sample: an in-depth localization of the Au nanoparticles in the mesoporous film was achieved and the morphology and distribution of the Au NPs within the film thickness could be estimated.

The results presented in this Thesis contribute to the understanding of this type of materials and may be relevant in the development and characterization of micro and nanodevices based on TiO_2 and metal- TiO_2 nanocomposites.

Key words: MESOPOROUS TITANIA, METAL NANOPARTICLES, ATOMIC FORCE MICROSCOPY, ELECTRICAL TRANSPORT

*A mis padres, por enseñarme a apreciar la naturaleza,
la ciencia, y la música.*

Índice general

Abreviaturas	v
Motivación y organización de la Tesis	1
1. Introducción	5
1.1. Características generales del dióxido de titanio	5
1.2. Materiales mesoporosos y nanopartículas metálicas	8
1.3. Transporte eléctrico en películas delgadas aislantes	10
1.3.1. Emisión de Schottky	15
1.3.2. Efecto túnel	17
1.3.3. Corriente limitada por la carga espacial (SCLC)	18
1.3.4. Conducción iónica y óhmica	19
1.3.5. Emisión de Poole-Frenkel	20
1.4. Transporte en nanoestructuras y nanocompuestos	21
1.5. Conmutación resistiva en óxidos de metales de transición	23
2. Experimental	27
2.1. Fabricación	27
2.1.1. Síntesis sol-gel	28
2.1.2. Síntesis e infiltración de nanopartículas metálicas	32
2.1.3. Técnica de Deep X-Ray Lithography	35
2.1.4. Técnicas de microfabricación	35
2.2. Caracterización morfológica y estructural	37
2.2.1. Microscopías Electrónicas	37

2.2.2. Porosimetría elipsométrica ambiental	41
2.3. Microscopías de Barrido por Sonda (SPM)	41
2.3.1. Aspectos generales de la técnica y modos de topografía	44
2.3.2. Microscopía de Fuerza Atómica con punta conductora	46
2.3.3. Microscopía de Sonda Kelvin	49
2.3.4. Microscopía de Contraste de Capacitancia	52
2.4. Caracterización eléctrica	53
2.4.1. Curvas corriente-tensión (I-V)	55
2.4.2. Espectroscopía de impedancias (EI)	56
2.5. Control de humedad ambiental en mediciones eléctricas	59

I Titania mesoporosa 61

3. Propiedades eléctricas locales de la titania mesoporosa 63

3.1. Caracterización morfológica	63
3.2. Caracterización eléctrica por CAFM	66
3.2.1. Estudio de efectos en topografía y mapas de corriente	66
3.2.2. Análisis de curvas I-V por CAFM	70
3.2.3. Mecanismo propuesto	74
3.3. Conclusiones	82

4. Transporte eléctrico en dispositivos basados en titania mesoporosa 85

4.1. Transporte eléctrico en muestras con electrodos de Ag	86
4.1.1. Protocolos de medición de curvas I-V	87
4.1.2. Estudios en distintas condiciones de humedad	90
4.1.3. Mecanismos de conducción	92
4.2. Transporte eléctrico en muestras con electrodos de Pt	100
4.3. Conclusiones	102

5. Espectroscopía de impedancias en dispositivos basados en titania mesoporosa 105

5.1. Estudio de la impedancia en función de HR	105
5.2. Análisis de la impedancia en función del área de los electrodos	109
5.3. Conclusiones	114

II	Nanocompuestos TiO₂-metal	117
6.	Ag NP@TiO₂ mesoporoso	119
6.1.	Resultados de CAFM	121
6.2.	Efectos en la topografía	127
6.3.	Mecanismo propuesto	129
6.4.	Bicapas SM/TM con nanopartículas de Ag	135
6.5.	Conclusiones	138
7.	Au NP@TiO₂ mesoporoso	141
7.1.	Caracterización morfológica	142
7.2.	Caracterización por SPM	143
7.3.	Efectos de modificación local por CAFM	155
7.4.	Conclusiones	158
8.	Patrones nanoestructurados por DXRL	159
8.1.	Caracterización general	160
8.2.	Transporte local por CAFM	165
8.3.	Conclusiones	168
9.	Conclusiones generales y perspectivas	171
	Bibliografía	xxi

Abreviaturas

Por orden alfabético.

AEIE	Autoensamblado inducido por evaporación
AFM	Microscopio de Fuerza Atómica (<i>Atomic Force Microscope</i>)
CAFM	Microscopía de Fuerza Atómica con punta Conductora (<i>Conducting-Atomic Force Microscopy</i>)
CPE	Elemento de fase constante (<i>Constant Phase Element</i>)
CR	Conmutación resistiva
DF	Microscopía óptica de campo oscuro
EDS	Espectroscopía por dispersión de rayos X (<i>Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy</i>)
FIB	Haz de iones enfocado (<i>Focused Ion Beam</i>)
FR	Fotorresina
FS	Sistema de Realimentación (<i>Feedback system</i>)
HR	Humedad Relativa
I-V	Curvas Corriente-Tensión
KPFM	Microscopía de Sonda Kelvin (<i>Kelvin Probe Force Microscopy</i>)
MIM	Metal aislante metal (<i>Metal Insulator Metal</i>)
MOS	Metal óxido semiconductor (<i>Metal Oxide Semiconductor</i>)
NP	Nanopartícula
NPM	Nanopartícula metálica
PDMP	Película delgada mesoporosa
PEA	Porosimetría elipsométrica ambiental
PS	Potencial de superficie (<i>Surface Potential</i>)

RS	Barrido de “Lectura”
RD	Resistencia diferencial, calculada como V/I
SEM	Microscopía de barrido electrónico (<i>Scanning Electron Microscopy</i>)
SM	Dióxido de Silicio (sílice) mesoporoso
SMU	Unidad de medición y alimentación (<i>Source Measure Unit</i>)
SPM	Microscopía de Barrido por Sonda (<i>Scanning Probe Microscopy</i>)
STM	Microscopía de Efecto Túnel (<i>Scanning Tunneling Microscopy</i>)
TEM	Microscopio de transmisión de electrones (<i>Transmission Electron Microscope</i>)
TM	Dióxido de Titanio (titania) mesoporoso
TNM	Dióxido de Titanio no mesoporoso
UV	Ultravioleta
WF	Función trabajo (<i>Workfunction</i>)
WS	Barrido de “Escritura”
XRD	Difracción de rayos X (<i>X-Ray Diffraction</i>)
XRR	Reflectometría de Rayos-X (<i>X-Ray Reflectometry</i>)

Motivación y organización de la Tesis

Los óxidos mesoporosos, obtenidos mediante una combinación del método sol-gel y el autoensamblado de agentes surfactantes, son materiales con una enorme superficie, porosidad controlada y una matriz ordenada de poros que pueden ajustarse en el rango de 2 a 20 nm de diámetro [1]. Cuando estos materiales se procesan como películas delgadas, presentan una variedad de aplicaciones, desde sensores hasta supercapacitores y dispositivos biológicos [2]. La calidad de las películas mesoporosas, que presentan una rugosidad muy baja, las hace ideales para ser incorporadas en la fabricación de microdispositivos. Además, los poros pueden ser rellenados con diferentes especies (disolventes, moléculas orgánicas, nanopartículas, etc.) para ajustar las propiedades de los materiales [3]. Cuando las películas mesoporosas de TiO_2 depositadas sobre sustratos de silicio se tratan térmicamente a temperaturas superiores a 300 °C, presentan una estructura nanocristalina de anatasa. Por lo tanto, las películas delgadas mesoporosas (PDMP) de TiO_2 son particularmente interesantes porque combinan las propiedades de los materiales basados en titania con una estructura de poros muy accesible y controlada [4].

A pesar de sus interesantes características y potenciales aplicaciones, las propiedades físicas de estos materiales todavía no se entienden completamente, en parte debido a la enorme dependencia de las mismas con respecto a la morfología, estructura y calidad de las películas, que varía mucho con las distintas condiciones de fabricación [5]. En particular, las propiedades eléctricas y los procesos físicos relacionados al transporte de carga eléctrica, no han sido profundamente estudiados en este tipo de óxidos mesoporosos.

Si bien los materiales que conforman estos sistemas (TiO_2 en particular) han sido extensamente estudiados en forma de película delgada [6], depositados por *sputtering* u otros métodos, los procesos que pueden ocurrir específicamente en un material de porosidad controlada con poros monodispersos, en arreglos ordenados de gran accesi-

bilidad, no ha sido evaluada concretamente. En las referencias [7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17] se pueden encontrar estudios en películas de TiO_2 poroso obtenidos por diferentes métodos, en los que se analizan distintas propiedades eléctricas y electroquímicas, como la resistividad, la permitividad, la fotoconductividad, los mecanismos de transporte y la recombinación de portadores. Este tipo de estudios sin embargo no se han desarrollado aún de manera sistemática para PDMP de TiO_2 con arreglos porosos ordenados obtenidas por sol-gel en combinación con el autoensamblado de surfactantes, de características equivalentes a las presentadas en esta Tesis.

Como se comentó anteriormente, las PDMP presentan una alta posibilidad de integración en las tecnologías actuales de procesamiento de materiales, debido a su flexibilidad de síntesis sobre sustratos muy diversos y fácil manipulación, gran superficie específica y matriz ordenada de poros monodispersos. Estas características los convierten en matrices ideales para el soporte de nanopartículas metálicas (NPM), cuya incorporación a dispositivos electrónicos todavía constituye un desafío [18]. Las propiedades combinadas de las NPM y las PDMP dan lugar a posibles aplicaciones en diferentes campos, como detección, fotocatálisis, celdas solares, electrónica, sustratos de dispersión Raman intensificada en superficie (SERS), dispositivos optoelectrónicos y aplicaciones médicas como diagnóstico y tratamiento de enfermedades, dispositivos de administración de fármacos, entre otros [18, 19, 20]. En virtud de esto, una comprensión de las propiedades eléctricas locales de este tipo de materiales también resulta de gran importancia para el diseño y caracterización de dispositivos basados en los mismos.

Esta Tesis se desarrolló en el Laboratorio de Propiedades Eléctricas y Magnéticas (Departamento de Física de la Materia Condensada, CNEA), en el marco de la colaboración con el grupo de Química de Nanomateriales (Gerencia Química-CNEA), quienes tienen amplia experiencia en el desarrollo de películas delgadas mesoporosas de óxidos y otros nanomateriales. En este contexto, se busca aportar con esta Tesis a la comprensión de las propiedades eléctricas de estos materiales, combinando las técnicas tradicionales de transporte eléctrico, con técnicas locales como la Microscopía de fuerza atómica con punta conductora (CAFM) y otras técnicas de Microscopía de barrido por sonda (SPM). En los análisis realizados a lo largo de la Tesis se intentó incorporar las particularidades que surgen al utilizar materiales de este tipo expuestos a humedad ambiente. Es decir, incorporando conceptos de la química y electroquímica además de las teorías tradicionales aplicadas a los sistemas de estado sólido.

Esta Tesis se encuentra organizada en dos grandes partes. En primer lugar se describen resultados de caracterización eléctrica en PDMP de TiO_2 , estudiando el transporte eléctrico local por CAFM, presentados en el Capítulo 3, y de forma macroscópica en

muestras con electrodos de Ag y Pt de distintos tamaños. Se buscó identificar cómo afecta el agua presente en los poros, controlada a través de la humedad relativa, a las propiedades eléctricas de estos materiales. Estos resultados se dividieron en estudios realizados a partir de curvas corriente-tensión, presentados en el Capítulo 4 donde se realiza un análisis de los posibles mecanismos de conducción en las muestras, y en estudios de la impedancia del sistema variando la frecuencia del estímulo eléctrico, para evidenciar procesos de transporte con distintos tiempos característicos (Capítulo 5).

En la segunda parte de esta Tesis se detallan resultados en PDMP incluyendo nanopartículas metálicas dentro de los poros, de Ag (Capítulo 6) y de Au (Capítulo 7), utilizando como herramienta fundamental la técnica de CAFM y otras técnicas SPM (Microscopía de Sonda Kelvin y Microscopía de Contraste de Capacitancia), para el estudio de propiedades eléctricas locales. Finalmente se presentan en el Capítulo 8 resultados preliminares en muestras fabricadas por la técnica de litografía de rayos X (*Deep-X Ray Lithography*), donde se compararon muestras con y sin contenido de Ag, y también PDMP de TiO_2 con otro tamaño de poro sintetizadas por el mismo método que las muestras estudiadas en la primera parte, pero utilizando otro surfactante.

Capítulo 1

Introducción

En este Capítulo se presenta una descripción general sobre las características del dióxido de titanio y sus propiedades, y se discuten algunos de los mecanismos de transporte más importantes que tienen lugar en películas delgadas de óxidos de metales de transición, con electrodos metálicos y semiconductores. Se discuten también algunas particularidades de los materiales mesoporosos, las nanopartículas metálicas y su posible relevancia tecnológica.

1.1 Características generales del dióxido de titanio

El dióxido de titanio es un material ampliamente estudiado y utilizado en diversas aplicaciones, debido principalmente a sus notables propiedades químicas y físicas, como su gran actividad fotocatalítica, gran estabilidad química y su carácter no tóxico y apto para el consumo humano [21]. Algunas de sus aplicaciones incluyen su utilización como fotocatalizador, en pigmentos de color blanco, como recubrimiento óptico, en sensores de humedad y de gases, en la biocompatibilidad de implantes óseos, y en dispositivos eléctricos tales como varistores, entre otros. Una de las prestaciones más interesantes e investigadas del TiO_2 es su utilización en la descomposición foto-asistida de moléculas orgánicas, especialmente para purificación de aguas residuales o desinfección basada en sus propiedades bactericidas.

El TiO_2 con una pequeña deficiencia de oxígeno TiO_{2-x} (con $x \approx 10^{-2}$) es un semiconductor tipo n, con un ancho de banda prohibida (*bandgap*) relativamente grande alrededor de los 3 eV [22]. Algunas propiedades ópticas del TiO_2 incluyen su transpa-

rencia a lo largo del espectro visible y un alto índice de refracción en un rango amplio del espectro desde el ultravioleta hasta el infrarrojo lejano. Estas propiedades llevaron a la utilización del TiO_2 en diversas aplicaciones ópticas y electro-ópticas en forma de película delgada. Estas películas delgadas presentan buena durabilidad, y alta estabilidad química y térmica en ambientes hostiles.

El TiO_2 , tanto en forma de películas delgadas como en su forma monolítica, presenta propiedades eléctricas explotables para el diseño y producción de materiales electroactivos. En forma nanoestructurada encuentra aplicación en baterías de Li, dispositivos electrocrómicos y celdas solares, entre otros.

El dióxido de titanio cristaliza principalmente en tres estructuras diferentes; rutilo (tetragonal, longitudes de enlace $a = b = 4,584\text{\AA}$ y $c = 2,953\text{\AA}$), anatasa (tetragonal, $a = b = 3,782\text{\AA}$ y $c = 9,502\text{\AA}$) y brookita (romboédrico, $a = 5,436\text{\AA}$, $b = 9,166\text{\AA}$ y $c = 5,135\text{\AA}$) [6]. Existen otras estructuras que pueden ser obtenidas sintéticamente en condiciones de muy alta presión y presentan durezas extremadamente elevadas. La brookita y la anatasa son fases metaestables, mientras que el rutilo es un material termodinámicamente muy estable. A lo largo de esta Tesis se trabajará únicamente con materiales amorfos o policristalinos con tamaño de cristalita menor que $\sim 5\text{nm}$ en fase anatasa. En la Figura 1.1 (a) se ilustra la celda unidad de la anatasa. Los componentes básicos consisten en un átomo de titanio rodeado por seis átomos de oxígeno, ordenados en una configuración octaédrica. Los dos enlaces entre los átomos de titanio y oxígeno en los ápices del octaedro son levemente más largos y aquellos que comparten esquinas forman planos (001). El apilamiento de octaedros resulta en átomos de oxígeno con tres primeros vecinos (número de coordinación 3).

El diagrama de fases para el sistema titanio-oxígeno es muy rico, con muchas fases estables y una gran variedad de estructuras cristalinas posibles (Figura 1.1 (b)). Consecuentemente, el TiO_2 puede ser reducido con facilidad, por ejemplo al ser sometido a distintos tratamientos térmicos. Estos defectos intrínsecos resultan en un dopaje tipo n y en una alta conductividad. La alta conductividad de los monocristales de TiO_2 lo convierten en un sistema muy conveniente para la experimentación.

La estructura en volumen de los cristales reducidos de TiO_{2-x} es bastante compleja, con varios tipos de defectos tales como vacancias de oxígeno doblemente ionizadas, Ti^{3+} y Ti^{4+} intersticiales, y defectos planares tales como los planos de deslizamiento cristalográficos (*crystallographic shear planes, CSP*). La estructura de los defectos varía con la deficiencia de oxígeno, que a su vez depende de la temperatura, la presión, impurezas, etc.

En virtud de las características particulares del TiO_2 que se comentaron anterior-

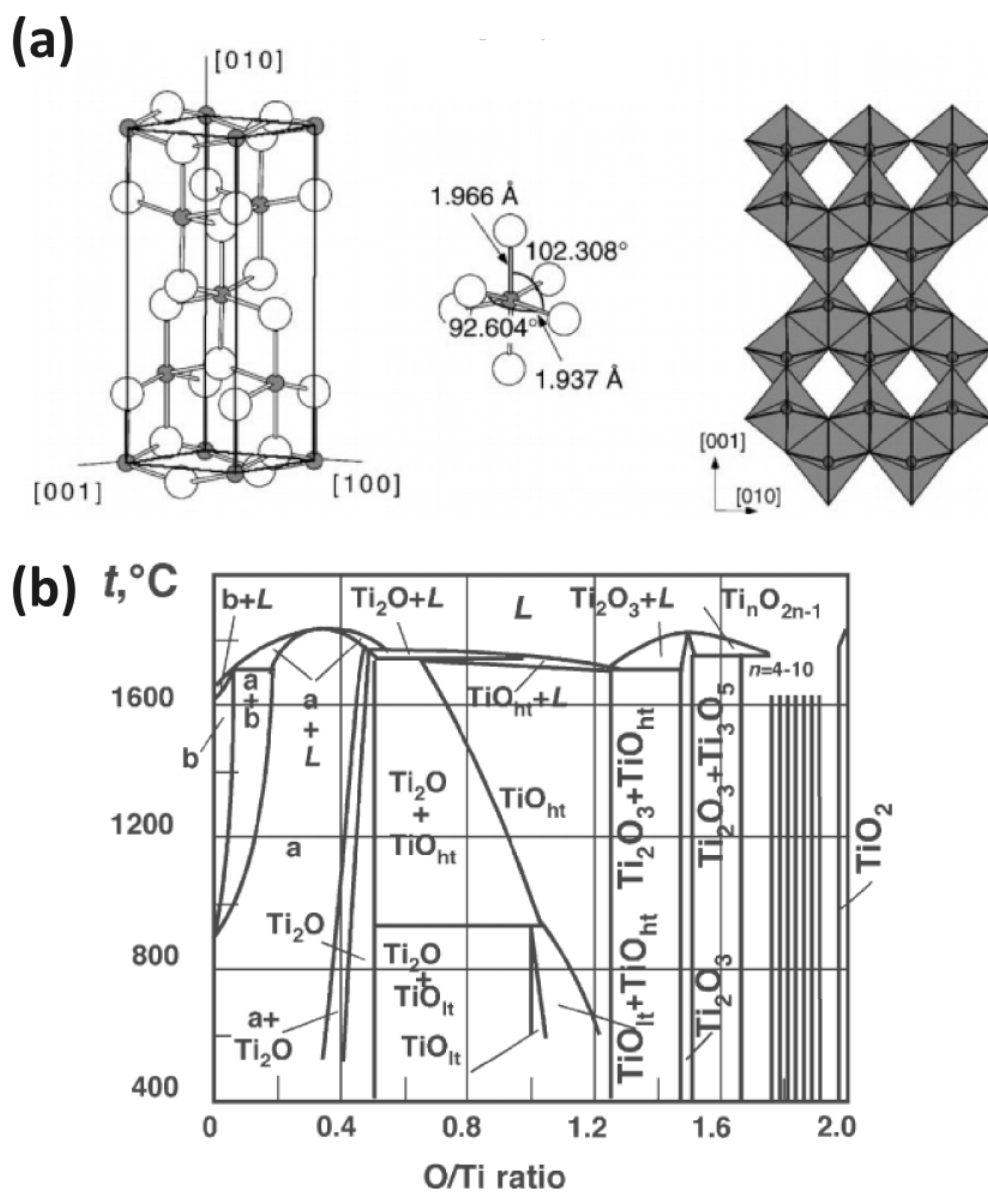


Figura 1.1: (a) Estructura cristalina de la fase anatasa del TiO_2 . La celda unidad tetragonal de la anatasa tiene dimensiones $a = b = 3,782\text{\AA}$ y $c = 9,502\text{\AA}$. Se indican en la Figura los ángulos y longitudes de enlace de los átomos de Ti ordenados en octaedros. El apilamiento de los octaedros se muestra a la derecha. Imagen adaptada de la referencia [6]. (b) Diagrama de fases para el sistema Ti-O en función de la temperatura y la concentración relativa de oxígeno. La región entre Ti_2O_3 y TiO_2 contiene Ti_2O_3 , Ti_3O_5 , siete fases discretas de la serie homóloga $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ (fases de Magnéli) y TiO_2 . Imagen extraída de la referencia [23].

mente, la ciencia de superficies ha centrado su interés en comprender, mejorar y explotar las propiedades de superficie e interfaces de la titania, donde los átomos de oxígeno (o equivalentemente vacancias de oxígeno) desempeñan un papel fundamental [24, 6]. Las vacancias de oxígeno también son clave para el comportamiento fotocatalítico de la titania en la disociación de las moléculas de agua [25]. En cuanto a las aplicaciones en dispositivos electrónicos, el TiO_2 se ha convertido en un material memristivo [26] prototípico cuyas características surgen directamente de la interfaz metal-óxido con los electrodos y los mecanismos involucrados son principalmente: transformaciones electroquímicas, electrotérmicas/termoquímicas, electrónicas puras y estructurales. Estos aspectos serán discutidos al final del presente Capítulo. Además, la respuesta eléctrica del TiO_2 depende en gran medida de la técnica de fabricación, es decir, de la morfología de la muestra (cristalinidad, bordes de grano, defectos, microporosidad, estequiometría, etc.) y es bien sabido que la porosidad, y más específicamente la porosidad accesible, es crítica para las propiedades físicas de las películas de TiO_2 [27, 12]. Sin embargo, la microporosidad y la interacción con parámetros ambientales, como la humedad y la presión atmosférica, aún no se han considerado seriamente como fuentes de la falta de reproducibilidad durante las pruebas de rendimiento del dispositivo electrónico [28]. A lo largo de esta Tesis, se han realizado experimentos en atmósfera a humedad controlada para poder tener en cuenta estos factores y evaluar su influencia en el transporte eléctrico de las muestras.

1.2 Materiales mesoporosos y nanopartículas metálicas

Esta Tesis abarca en su mayoría resultados sobre películas delgadas mesoporosas (PDMP) de óxidos, en particular TiO_2 . Además de las características generales del óxido de titanio que se mencionaron en la Sección anterior, las PDMP de TiO_2 presentan otras características atractivas para diversas aplicaciones.

Un material poroso está formado por una fase continua, rígida o flexible, y cavidades aisladas o interconectadas de tamaño característico. en particular, el término “mesoporoso” está definido por la IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) como aquellos materiales que poseen poros cuyo tamaño medio está comprendido entre 2 y 50 nm. Se utilizan los términos “microporoso” para materiales con poros entre 0,3 y 2nm, y “macroporosos” para aquellos con tamaños de poro mayor a 50 nm [29]. La principal característica de estos materiales es su elevada superficie es-

pecífica, debida a la porosidad, que puede ser explotada como absorbentes de líquidos o gases, o moléculas en solución [30].

Una particularidad de los materiales estudiados en este trabajo, es que no solo poseen una gran superficie específica sino que la estructura porosa está organizada en un arreglo tridimensional. Desde el descubrimiento de los materiales mesoporosos ordenados a principios de la década de 1990, el interés en este campo de investigación se ha expandido enormemente [31, 32]. Los materiales mesoporosos poseen propiedades atractivas, tales como su gran superficie específica, tamaños y arreglos de poro sintonizables, diversas estructuras y una gran cantidad de composiciones diferentes, que pueden controlarse desde el diseño del material [33]. Estas características les otorgan aplicaciones potenciales en catálisis, adsorción, sensores, baterías de iones de litio, administración de fármacos (*drug delivery*) y nanodispositivos. En las referencias [34, 35, 2] se puede encontrar más detalles sobre el desarrollo y aplicaciones de estos sistemas.

Estos materiales no sólo poseen una gran superficie específica sino que el arreglo poroso ordenado les otorga una accesibilidad e interconexión de los poros que puede ser controlada desde la síntesis, y juega también un papel importante en las potenciales aplicaciones electroquímicas de las PDMP, en almacenamiento y conversión de energía, supercapacitores, etc. [36]

Además de las diversas propiedades de las PDMP de óxidos, la combinación de PDMP con nanopartículas metálicas (NPM) para formar nanocompuestos presenta un interés especial, debido a las propiedades catalíticas y ópticas de las NPM. Su uso en catálisis está relacionado con su alta superficie específica y su alta reactividad superficial, que cambian drásticamente en comparación con los materiales *bulk* [37, 38]. Por otro lado, las propiedades ópticas de las NPM están relacionadas con las resonancias plasmónicas localizadas. La respuesta óptica de las NPM depende de su tamaño, forma y entorno dieléctrico (índice de refracción del medio, presencia de NPM vecinas, etc.) y, por lo tanto, puede sintonizarse a partir de la síntesis [39]. Las propiedades combinadas de las NPM y las PDMP dan lugar a posibles aplicaciones en diferentes campos, como detección, fotocatálisis, celdas solares, electrónica, sustratos de espectroscopía Raman amplificada por superficie (SERS) [19, 20], dispositivos que requieren confinamiento de luz y aplicaciones médicas como diagnóstico de enfermedades y tratamiento, dispositivos de administración de fármacos (*drug delivery*), entre otros [18].

En particular, para el desarrollo de componentes electrónicos basados en NPM, es deseable diseñar matrices tridimensionales de NPM que puedan usarse como cables, circuitos y/o electrodos altamente controlados. En los últimos años se han desarrollado varias estrategias para soportar nanopartículas metálicas en matrices 3D, incluido

el uso de polielectrolitos autoensamblados, matrices poliméricas y estructuras mesoporosas inorgánicas para impartir una distribución ordenada [40, 41]. La inclusión de nanopartículas (NP) dentro de películas delgadas permite explotar sus propiedades derivadas del tamaño o el confinamiento y protegerlas del medio ambiente. En este contexto, las películas delgadas mesoporosas proporcionan entornos químicos restringidos y otorgan accesibilidad a iones o moléculas debido a sus dominios controlados de tamaño de poro, constituyendo matrices ideales para la inclusión de NPM [42].

1.3 Transporte eléctrico en películas delgadas aislantes

En las muestras estudiadas a lo largo de este trabajo se utilizó TiO_2 nanoestructurado en forma de películas delgadas mesoporosas, resultando en una película de TiO_2 policristalino con una elevada área superficial, y por estas razones, probablemente con gran cantidad de defectos. Se utilizaron también muestras en las que la película mesoporosa se encontraba infiltrada con nanopartículas metálicas de Ag o de Au.

Los dispositivos fabricados y estudiados tienen una geometría plana, conformada por un sustrato semiconductor altamente dopado, una película delgada de óxido (TiO_2 mesoporoso) y electrodos superiores metálicos. En las muestras utilizadas, entonces, se encuentran distintos tipos de interfaces metal-semiconductor y semiconductor-aislante. Para una descripción global del transporte eléctrico en estos dispositivos se deben tener en cuenta tanto los procesos de conducción que pueden surgir en estas interfaces, como los procesos asociados al propio TiO_2 y a la conducción entre las partículas metálicas, en el caso de las PDMP con NPs metálicas. Se realiza entonces a continuación una revisión de los posibles procesos de conducción en películas delgadas aislantes, con electrodos que pueden ser metálicos o semiconductores.

La imagen tradicional de un aislante es un material que posee muy pocos portadores de carga libres a temperaturas habituales. Esta es una consecuencia de la brecha de energía prohibida (o *bandgap*) relativamente grande que presentan los aislantes. En la práctica, sin embargo, las películas delgadas aislantes son generalmente amorfas o policristalinas, y el modelo habitual de *bandgap* bien definido no se puede aplicar. En su lugar, aparecen “colas” difusas cerca de los extremos de las bandas de conducción y de valencia. Estas “colas de banda” se extienden hacia el gap y se superponen para formar una distribución continua de estados electrónicos. Cuando esto ocurre, el aislante en cuestión asume propiedades similares a las de un semiconductor. [43]

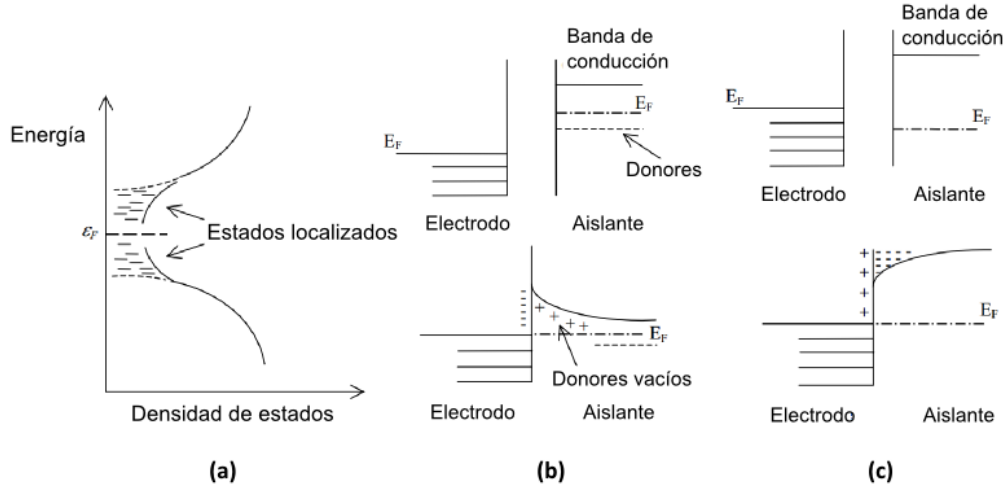


Figura 1.2: (a) Estructura de bandas para un material desordenado con estados localizados de donantes y trampas. ε_F simboliza la energía del nivel de Fermi. (b) Contacto de bloqueo entre un electrodo metálico y un aislante. (c) Contacto inyector entre un electrodo metálico y un aislante. E_F denota la energía del nivel de Fermi. Figura adaptada de la referencia [44].

Debido a imperfecciones estructurales, puede existir de hecho una densidad relativamente alta de portadores de carga. Éstos tienden a estar localizados o atrapados en estos centros por largos periodos, y el comportamiento aislante puede provenir de la baja movilidad que presentan estos portadores.

Este es el caso de las películas delgadas obtenidas por *sputtering* o métodos químicos de depósito, que suelen presentarse en forma policristalina o amorfa. Las impurezas, defectos de borde de grano y defectos no estequiométricos resultan en una falta de orden a gran escala, que distorsiona y ensancha los bordes de las bandas de conducción y de valencia. De todos modos, dado que es el orden de corto alcance el que determina las características esenciales de la estructura de bandas, el concepto del caso cristalino aún se puede usar. En lugar del *bandgap* bien definido, sin embargo, existe una transición gradual de la banda de conducción con los electrones que se mueven libremente, hacia los estados localizados de donantes y trampas en las que los electrones están inmóviles (Figura 1.2 (a)) [45].

Las colas de estados localizados que se extienden desde el borde de la banda de conducción a la de valencia (llamados “colas de banda”) suelen tener una distribución exponencial en los materiales desordenados. Es posible encontrar también estados de trampas y donantes situados en rangos estrechos de energía, que no están conectados con las “colas de banda”. Estos estados se pueden deber a efectos tales como vacancias

o impurezas.

Al disponer películas aislantes entre dos electrodos que pueden ser metálicos o semiconductores en distintas combinaciones, estas películas exhiben una gran variedad de fenómenos de conducción eléctrica. Bajo la influencia de un campo eléctrico aplicado, tanto electrones como huecos y iones pueden migrar dando origen a corrientes apreciables. La identificación del mecanismo de transporte dominante es clave para comprender las relaciones entre los parámetros materiales del aislante y los contactos, y las características de corriente-voltaje resultantes. Se han establecido dos grandes categorías de mecanismos de transporte [45]:

1. Limitados por el contacto. Estos mecanismos operan en el entorno de las interfaces entre el electrodo y el aislante. La conducción está limitada por la transferencia de carga desde el contacto hacia el aislante. Una vez que la carga es inyectada, tiene poca dificultad en migrar hasta el otro electrodo. Los ejemplos más importantes de conducción controlada por el contacto son la emisión Schottky y el efecto túnel.

2. Limitados por el aislante. En este caso, se inyecta un número suficiente de portadores de carga en la banda de conducción del aislante por emisión Schottky o por efecto túnel. Sin embargo, éstos experimentan dificultad en alcanzar el otro electrodo debido a limitaciones del transporte en volumen. Ejemplos de este tipo de mecanismos incluyen la conducción limitada por la carga espacial, intrínseca y de Poole-Frenkel.

De acuerdo a la estructura de bandas y los niveles de Fermi del metal (o semiconductor) que forme el electrodo, y del aislante en consideración, se podrán producir mecanismos limitados por el contacto o por el aislante.

Cuando la función trabajo del metal es mayor a la del aislante, la energía de Fermi (E_F) del electrodo está por debajo de la energía de Fermi del aislante, y al ponerlos en contacto se produce un flujo de electrones desde el aislante hacia el electrodo, creando una región de vaciamiento o deserción en el aislante, para equiparar los niveles de Fermi (este tipo de contacto se conoce como contacto de “bloqueo”). Debido a este efecto, se produce una región de carga espacial positiva en el aislante. Este proceso se ilustra en la Figura 1.2 (b). La densidad de electrones libres en la interfaz es mucho menor que en el volumen del aislante, por lo que el flujo a través de ésta determina la tasa de conducción, dando origen a procesos de conducción controlados por el electrodo. Sin embargo el proceso limitado por el electrodo no puede continuar indefinidamente, ya que la resistencia del aislante decrece mucho más lentamente con el creciente voltaje

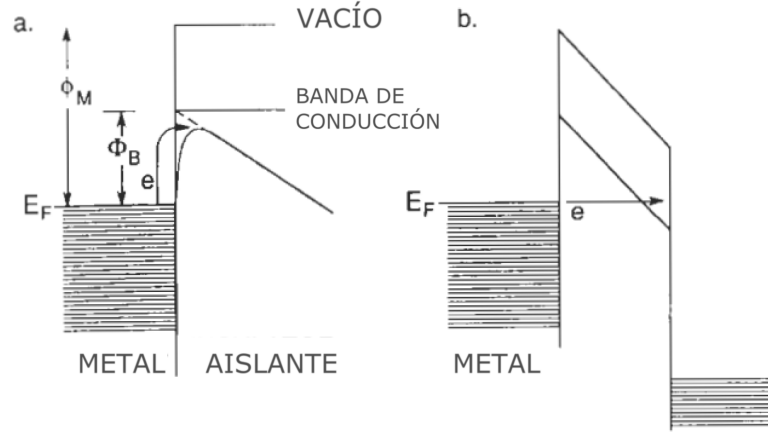


Figura 1.3: Mecanismos de conducción controlados por el contacto. (a) Emisión Schottky. (b) Emisión por efecto túnel. Imagen adaptada de la referencia [43].

aplicado que la resistencia del contacto. Por lo tanto, existe un voltaje de transición a partir del cual la mayor parte de la tensión aplicada caerá sobre el aislante y la conducción estará dominada por procesos controlados por el aislante [46].

En el caso de tener un electrodo cuya energía de Fermi está por encima de la E_F del aislante (función trabajo del metal menor que la del aislante), caso conocido como “contacto inyector”, se inyectan electrones en la banda de conducción del aislante, para poder equiparar los niveles de Fermi del aislante y del electrodo a la misma energía. Este caso se ilustra en la Figura 1.2(c). A raíz de esto, se crea una región de acumulación de carga dando origen a un campo eléctrico inducido por la carga espacial dentro del aislante. Los procesos de conducción obtenidos con este tipo de contacto son controlados por el aislante, dado que la región de acumulación actúa como un reservorio de carga, y es el flujo de electrones a través del volumen el que determina la tasa de conducción. Cuando los niveles de Fermi originales del electrodo y el aislante están a la misma energía, no ocurre ninguna transferencia de carga y en ese caso el contacto es llamado “neutral”.

En la Tabla 1.1 se enumeran algunos de los mecanismos de conducción controlados por el contacto y por el aislante. Se incluyen las relaciones teóricas entre la corriente J y el campo $\mathcal{E}$ específicas para cada caso, junto con su correspondiente dependencia respecto del voltaje aplicado y la temperatura.

Existen dos rasgos notables en el transporte de corriente en películas aislantes. Por un lado, las características $J - \mathcal{E}$ son frecuentemente no óhmicas, y por otro, con la

Proceso	Expresión ^a	Dependencia con la Tensión y la Temperatura ^b
Emisión de Schottky	$J = A^* T^2 \exp \left\{ \frac{-q \left(\phi_B - \sqrt{q\mathcal{E}/4\pi\epsilon_i} \right)}{kT} \right\}$	$\sim T^2 \exp \left(+a\sqrt{V}/T - q\phi_B/kT \right)$
Emisión de Poole–Frenkel	$J \sim \mathcal{E} \exp \left\{ \frac{-q \left(\phi_B - \sqrt{q\mathcal{E}/4\pi\epsilon_i} \right)}{kT} \right\}$	$\sim V \exp \left(+2a\sqrt{V}/T - q\phi_B/kT \right)$
Túnel o emisión de campo	$J \sim \mathcal{E}^2 \exp \left\{ \frac{-4\sqrt{2m^*} (q\phi_B)^{3/2}}{3q\hbar\mathcal{E}} \right\}$	$\sim V^2 \exp (-b/V)$
Limitada por la carga espacial	$J = \frac{9\epsilon_i\mu V^2}{8d^3}$	$\sim V^2$
Óhmico	$J \sim \mathcal{E} \exp (-\Delta E_{ae}/kT)$	$\sim V \exp (-c/T)$
Conducción iónica	$J \sim \frac{\mathcal{E}}{T} \exp (-\Delta E_{ai}/kT)$	$\sim \frac{V}{T} \exp (-d'/T)$

^a A^* = constante efectiva de Richardson, ϕ_B = altura de la barrera, $\mathcal{E}$ = campo eléctrico, ϵ_i = permitividad dinámica del aislante, m^* = masa efectiva, d = espesor del aislante, ΔE_{ae} = energía de activación de los electrones, ΔE_{ai} = energía de activación de los iones, y $a \equiv \sqrt{q/(4\pi\epsilon_i d)}$.

^b $V = \mathcal{E}d$. Las constantes b , c y d' son positivas e independientes de V y T .

Tabla 1.1: Procesos de conducción básicos en aislantes. Reproducida de la referencia [47].

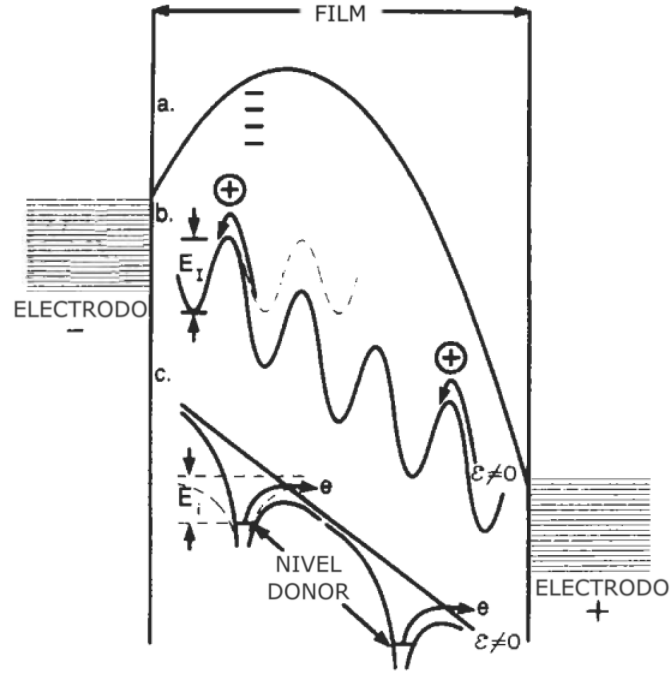


Figura 1.4: Mecanismos de conducción controlados por el aislante. Las líneas punteadas corresponden al caso en ausencia de campo externo $\mathcal{E} = 0$. (a) Conducción limitada por la carga espacial (SCLC). (b) Conducción iónica de cationes, E_I simboliza la energía de activación térmica de los iones. (c) Poole-Frenkel, con E_i una energía asociada a la impureza donante. Imagen adaptada de la referencia [43].

excepción del efecto túnel, los mecanismos de conducción se activan térmicamente. Los diagramas de bandas y potenciales resultan prácticos para visualizar los procesos de transporte. En la Figura 1.3 se presenta el diagrama correspondiente a los mecanismos limitados por el contacto, y en la Figura 1.4 se presenta el diagrama para procesos limitados por el aislante.

A continuación se discute brevemente cada mecanismo por separado. Cabe notar que para un dado aislante, cada proceso de conducción puede dominar en determinado rango de temperatura y de voltaje. Además, estos procesos no son exactamente independientes entre sí, por lo que deben ser examinados con cuidado [47].

1.3.1 Emisión de Schottky

Cuando un metal entra en contacto con un semiconductor, se forma una barrera en la interfaz metal-semiconductor, conocida como barrera de Schottky. Esta barrera

es responsable de controlar la conducción de corriente y también el comportamiento capacitivo del sistema.

El proceso de emisión Schottky es similar al proceso de emisión termoiónica a través de la barrera formada en la interfaz metal-aislante o en la interfaz aislante-semiconductor. En la ecuación mostrada en la Tabla 1.1, el término que aparece restando a ϕ_B se debe a la disminución de la barrera por las fuerzas de cargas imagen. Este mecanismo, controlado en este caso por el contacto, se produce para campos eléctricos y temperaturas moderadas. [47]

Consideremos la emisión termoiónica de electrones desde un metal calentado hacia el vacío, ésta se puede describir mediante la ecuación

$$J_{TE} = AT^2 \exp \{ -q\phi_M/kT \}, \quad (1.1)$$

donde ϕ_M es la función trabajo y A es la constante de Richardson, igual a $120 \text{ A/cm}^2 \cdot \text{K}^2$. Típicamente, $q\phi_M$ es igual a 4-5 eV. En el caso de la emisión Schottky a través de una interfaz metal-aislante bajo la influencia de un campo eléctrico aplicado, los electrones no necesitan adquirir esa energía $q\phi_M$, sino que solo deben superar una barrera de energía menor, $q\phi_B$ para acceder a los estados libres de la banda de conducción del aislante. El valor de ϕ_B depende de los materiales que formen la juntura metal-aislante o metal-semiconductor en cuestión.

El origen de la disminución de la barrera, o efecto Schottky, en campos eléctricos altos se debe a la distribución de energía potencial del electrón que varía de manera continua y no abrupta en la juntura metal-aislante. Cuando el electrón entra al aislante, se produce una redistribución de carga en el electrodo para mantener las superficies equipotenciales. El resultado de esto es producir el conocido efecto del potencial imagen, como consecuencia de la fuerza atractiva entre el electrón y la superficie metálica polarizada. Este potencial imagen se suma al campo aplicado produciendo una atenuación de la barrera de potencial y dándole una forma más suave, como se ilustró en la Figura 1.3.

La disminución en la altura de la barrera está dada por

$$\Delta\phi_S = \beta_S \mathcal{E}^{1/2} = \left(\frac{q^3}{4\pi\epsilon} \right) \mathcal{E}^{1/2}, \quad (1.2)$$

donde q es la unidad de carga electrónica, $\epsilon = \epsilon_0 \epsilon_d$ con ϵ_0 la permitividad dieléctrica del vacío y ϵ_d la permitividad dinámica del aislante, y $\mathcal{E}$ la intensidad del campo eléctrico aplicado [45].

Reemplazando la barrera ϕ_M en la ecuación 1.1 por la barrera ϕ_B atenuada a partir de la ecuación 1.2 se obtiene la expresión de la corriente máxima que puede suministrar el contacto durante la emisión Schottky

$$J = AT^2 \exp \left\{ \frac{-q}{kT} \left(\phi_B - \left(\frac{q\mathcal{E}}{4\pi\epsilon} \right)^{1/2} \right) \right\}. \quad (1.3)$$

Las características I-V asociadas a este mecanismo son asimétricas, presentando una fuerte rectificación que ha sido aprovechada en la fabricación de diodos (“diodos Schottky”).

1.3.2 Efecto túnel

El mecanismo de conducción por túnel involucra el transporte de carga a través de un medio aislante que separa dos conductores que están extremadamente cerca en el espacio. Este fenómeno no requiere que los electrodos sean planos. Por ejemplo, en películas metálicas discontinuas, la conducción se da gracias al tuneleo de electrones entre islas cuando el espacio entre partículas es suficientemente pequeño. Para campos eléctricos suficientemente altos, los electrones penetran horizontalmente (a energía constante) hacia los estados vacíos en la banda de conducción del aislante, en lugar de tener que superar la barrera ϕ_B verticalmente, como en el caso de la emisión Schottky.

El efecto túnel no puede ocurrir clásicamente, sino que es un efecto propio de la mecánica cuántica. Dado que las funciones de onda de los electrones en el metal se extienden hasta el aislante, hay una probabilidad no nula de que puedan existir electrones allí. Si el aislante es suficientemente delgado (del orden de $\sim 30\text{\AA}$), las funciones de onda electrónicas pueden incluso extenderse hasta el electrodo opuesto. Tanto la emisión Schottky como los mecanismos de túnel pueden estar presentes en interfaces metal-semiconductor.

El mecanismo de túnel es el proceso más común en aislantes delgados bajo campos eléctricos altos. Como se ve en la Tabla 1.1, de los mecanismos expuestos en esta sección, es el que depende más fuertemente del voltaje aplicado, pero es esencialmente independiente de la temperatura. Este efecto puede dividirse en túnel directo y túnel de Fowler-Nordheim, donde los portadores tunelean solamente a través de una sección parcial del ancho de la barrera. [47]

1.3.3 Corriente limitada por la carga espacial (SCLC)

Este mecanismo controlado por el aislante ocurre debido a que la tasa con la que se inyectan los portadores desde el contacto excede a la velocidad con la que la carga puede ser transportada a través del film. Como consecuencia, se forma una nube de carga acumulada o “carga espacial”, que dificulta la inyección de más portadores y lleva a efectos de conducción no lineales. Para bajos niveles de inyección de portadores, se observa que el transporte obedece la ley de Ohm. La movilidad de estas cargas es un factor clave en este proceso, dado que ésta suele ser muy baja en los aislantes.

Esta situación se suele dar en aislantes y semiconductores con bajo dopaje. Para calcular la expresión de la densidad de corriente en función del campo aplicado, partimos de la expresión para la corriente de *drift* y la ley de Gauss (donde asumimos que el aislante no contiene portadores libres cuando no fluye corriente)

$$J = qp\mu\mathcal{E}, \quad (1.4)$$

$$\frac{d\mathcal{E}}{dx} = \frac{qp}{\varepsilon}. \quad (1.5)$$

En las ecuaciones 1.4 y 1.5, p es la densidad de portadores, q es la carga de los portadores, μ es la movilidad, ε la permitividad dieléctrica del medio y $\mathcal{E}$ el campo eléctrico aplicado. En estos cálculos se asumen huecos cargados positivamente, pero el resultado se mantiene para el caso de electrones. A continuación podemos eliminar la densidad de portadores p , dando

$$\frac{J}{\varepsilon\mu} = \mathcal{E} \frac{d\mathcal{E}}{dx}. \quad (1.6)$$

Integrando la expresión 1.6 desde 0 a x , y asumiendo que el campo eléctrico es cero en $x = 0$, se obtiene

$$\frac{Jx}{\varepsilon\mu} = \frac{\mathcal{E}^2}{2}, \text{ o } \mathcal{E}(x) = \sqrt{\frac{2xJ}{\varepsilon\mu}}. \quad (1.7)$$

Integrando esta última ecuación nuevamente desde $x = 0$ hasta $x = d$ con $V(0) = V$ y $V(d) = 0$, se encuentra

$$V = \int_0^d \mathcal{E} dx = \sqrt{\frac{2J}{\varepsilon\mu}} \frac{d^{3/2}}{3/2}, \quad (1.8)$$

de la cual se obtiene finalmente la expresión para la corriente limitada por carga espacial (SCLC) en función del voltaje [48]

$$J = \frac{9\varepsilon\mu V^2}{8d^3}. \quad (1.9)$$

En presencia de trampas, una parte de la carga inyectada tiende a quedar inmovilizada por éstas, lo cual da una baja densidad de portadores libres. Cuando se inyecta suficiente carga para llenar todas las trampas, cualquier exceso de carga inyectada pasará a formar portadores libres en la banda de conducción. Las trampas asociadas a defectos en el cristal permiten estados accesibles para los electrones dentro de la banda prohibida del aislante, por lo que la corriente también se ve afectada por la distribución de los niveles de energía de las trampas. Para una distribución uniforme en energía de las trampas a lo largo del *bandgap*, la relación entre la corriente y el campo ya no es cuadrática, y una corriente térmicamente activada fluye proporcional a

$$J \propto \mathcal{E}^2/d \cdot \exp(\alpha\mathcal{E}/kT), \quad (1.10)$$

donde α es una constante. En el caso de considerar una distribución en energía no uniforme para las trampas, sino una que decrezca a medida que se aleja de la banda de conducción, la ley 1.9 es reemplazada por otra de la forma

$$J = A V^{m+1} \quad (1.11)$$

con $m \geq 1$, donde m y A pueden depender de la temperatura [49]. En el caso en que los niveles de energía de las trampas están muy cerca de la banda de conducción, se reduce al caso sin trampas 1.9, correspondiente a $m = 1$.

1.3.4 Conducción iónica y óhmica

A bajos voltajes y temperaturas moderadas a altas, la corriente puede estar conformada por electrones térmicamente excitados que saltan de un estado aislado a otro (*hopping*). Este mecanismo es controlado por el aislante, y resulta en una característica óhmica, que depende exponencialmente de la temperatura, como se presenta en la Tabla 1.1.

A altas temperaturas en el volumen del aislante es frecuente que se activen procesos que involucren el movimiento de iones, y no solo de electrones. Los iones son portadores grandes de baja movilidad. Requieren altas energías de activación (de $\sim 1 - 3$ eV) para ejecutar saltos difusivos entre primeros vecinos, y cuando los iones difunden también transportan carga. Dado que el transporte iónico es básicamente electrólisis de estado sólido, las especies atómicas o moleculares serán necesariamente descargadas en los

contactos. Este mecanismo también da una característica I-V óhmica, pero tiene una dependencia con la temperatura distinta de la del mecanismo de *hopping*. Un ejemplo importante de conducción iónica es la migración de iones de sodio en películas delgadas de SiO_2 . Este fenómeno lleva a inestabilidades en la operación de los transistores de efecto de campo [43].

La conducción iónica es similar a un proceso de difusión. Generalmente, la conductividad iónica DC decrece durante el período en el cual se aplica el campo eléctrico, debido a que los iones no pueden ser inyectados o extraídos del aislante (a diferencia de los electrones). Luego de un flujo inicial de corriente, cargas positivas y negativas se acumularán cerca de las interfaces metal-aislante y metal-semiconductor, causando una distorsión en la distribución del potencial. Cuando se apaga el campo externo, grandes campos internos permanecen que provocan el retorno hacia la posición de equilibrio de algunos de los iones (no todos). Debido a esto, las características I-V presentan rasgos de histéresis [47].

1.3.5 Emisión de Poole-Frenkel

Las cargas atrapadas en el volumen por niveles dentro del *bandgap* originados por impurezas pueden ser transferidas a la banda de conducción por procesos internos de emisión. En la emisión de tipo Poole-Frenkel, la impureza se considera como un donante ionizado con un potencial de Coulomb similar al del hidrógeno. Cuando este nivel está ocupado por un electrón, este centro es neutro. Durante la aplicación de un campo eléctrico, este pozo de potencial se distorsiona de forma asimétrica, como se muestra en la Figura 1.4. Los electrones atrapados en estos centros pueden escapar por activación térmica atravesando la barrera de energía atenuada, correspondiente a la energía necesaria para ionizar al donante [50]. Se produce un flujo neto de corriente debido a los sucesivos saltos de los electrones entre estas trampas de Poole-Frenkel.

Notar que cuando el potencial de la trampa tiene una dependencia tipo Coulomb, la expresión es similar a la obtenida para la emisión Schottky. Sin embargo, la altura de la barrera en este caso corresponde a la profundidad del pozo de potencial de la trampa. La reducción de la barrera es mayor que en el caso de la emisión Schottky por un factor 2, debida a considerar una carga inmóvil en lugar de una carga imagen. Existe una variante del proceso de Poole-Frenkel que involucra el tuneleo hasta la banda de conducción del aislante de los electrones atrapados en un pozo de potencial con simetría esférica debido a una impureza donante. En este caso se obtiene una característica I-V similar a la del efecto túnel.

1.4 Transporte en nanoestructuras y nanocompuestos

Más allá de que todos los mecanismos de conducción discutidos en la Sección anterior serían en principio posibles para los sistemas estudiados en esta Tesis, vale la pena discutir más en detalle algunas particularidades asociadas a la presencia de nanopartículas metálicas en la muestra.

Cuando los materiales *bulk* se reducen a la nanoescala, surgen propiedades nuevas, como *bandgaps* dependientes del tamaño debido al confinamiento cuántico, propiedades catalíticas mejoradas debido a la gran superficie y a su estructura, y efectos plasmónicos debidos a oscilaciones colectivas electrónicas localizadas [51]. Así también, otras propiedades como la conductividad, la función trabajo, o la capacitancia, varían al reducir el tamaño a la nanoescala.

Los conjuntos de NPs se pueden clasificar dentro del grupo de los materiales granulares. Los materiales granulares consisten en granos integrados en matrices aislantes y exhiben propiedades electrónicas que dependen de la arquitectura y composición de los materiales. Las propiedades electrónicas de las películas granulares se han estudiado ampliamente, y se han observado típicamente tres regímenes de características distintas: (i) un régimen aislante, donde la fracción de volumen de granos es pequeña y los granos forman islas aisladas; (ii) un régimen *bulk*, donde la concentración de granos es lo suficientemente grande como para que las islas aisladas se fusionen y formen caminos continuos a través de la película; y (iii) régimen de transición, pasando del régimen aislante a otro caracterizado por una concentración crítica de granos (umbral de percolación). Por encima de este umbral, se establece al menos un camino percolativo a través de la película.

Aunque nuestra comprensión del transporte de carga a través de los conjuntos de NPs todavía está evolucionando, se sabe que varios fenómenos son de particular importancia en estas estructuras. Estos incluyen *tunneling*, transferencia de electrones individuales, *hopping*, solapamiento de la función de onda variable, desorden espacial y de carga, efectos de percolación, *scattering*, etc. Muchos de estos efectos solo se pueden evidenciar a bajas temperaturas o en materiales muy ordenados (cristalinos). En nuestro caso sólo se estudiaron materiales amorfos o policristalinos a temperatura ambiente. En estas condiciones, de los fenómenos mencionados, los más influyentes son el *tunneling*, *hopping* y efectos de percolación. El *tunneling* ya fue explicado en la Sección 1.3, pero en este caso es preciso mencionar que puede darse entre NPs metálicas

separadas por las paredes delgadas del óxido que funciona como matriz y soporte de las NPs [52].

La conductividad de las NPM y los aglomerados de NPM es generalmente inferior a la del metal *bulk*. Por ejemplo, en NPs de Au se han medido conductividades de menos de la mitad del valor *bulk*, $\sigma_{\text{NP}} = 2 \times 10^5 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1} \sim \sigma_{\text{Au}}/2$ [53]. Otros resultados indican conductividades varios órdenes menores en distintos tipos de NPs. También el coeficiente térmico de resistencia dR/dT observado en aglomerados de NPM es mucho menor al *bulk*. Estas características sugieren que los procesos de dispersión (*scattering*) de electrones están fuertemente intensificados en los aglomerados de NPs. En este sentido, se sabe que el *scattering* elástico es importante debido a que los tamaños de las NPs son típicamente mucho más pequeños que el camino libre medio de los electrones en el material *bulk*. Por lo tanto, los procesos de *scattering* elástico independientes del tiempo dominan la conductividad de los aglomerados de NPM [54].

Resulta de interés considerar también el caso de los materiales compuestos, formados por una fase de alta conductividad y otra de baja, como por ejemplo un conductor eléctrico disperso en un medio tridimensional aislante o semiconductor, como es el caso de las PDMP con NPM en los poros, estudiadas en este trabajo. En este caso la conductividad eléctrica total del sistema depende de las propiedades de cada uno de los materiales y de las características de las interfaces. Además de éstas, el comportamiento del material compuesto depende críticamente de las fracciones de llenado de ambas fases existiendo una fracción tal alrededor de la cual el comportamiento se modifica abruptamente; se define entonces una fracción crítica llamada de percolación por encima de la cual la fracción metálica entra en contacto eléctrico, no necesariamente físico, y la resistividad total del compuesto disminuye significativamente [54]. El material sufre por tanto una transición metal-aislante interesante para aplicaciones electrónicas.

Para materiales compuestos, el problema es analizado en función de las características de la estructura y la composición de los materiales que forman cada fase, y los diferentes mecanismos de conducción eléctrica, o equivalentemente de transporte de carga, que pueden estar presentes (comentados en la Sección 1.3). En los sistemas 2D y 3D, el cálculo de la conductividad efectiva tiene en cuenta la conducción eléctrica a través del sustrato o la matriz y los diversos mecanismos de transporte de carga entre las partículas metálicas, ya sea de electrones o de iones. Si bien la mayoría de los mecanismos involucran el transporte de electrones como portadores de carga mayoritarios, el caso de plata admite la consideración del transporte de carga iónico de Ag^+ debido la alta polarizabilidad eléctrica de estos iones. La alta conductividad iónica en materiales

cerámicos como α -AgI ($\sim 1\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$) y RbAg_4I_5 ($\sim 0,25\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$) y otros compuestos conteniendo Ag en su composición deben sus características a la movilidad de los iones Ag^+ facilitada por una estructura atómica del sólido abierta y permeable al pasaje de los iones [55].

1.5 Conmutación resistiva en óxidos de metales de transición

Se ha encontrado que los dispositivos formados por películas delgadas de óxidos de metales de transición con electrodos metálicos exhiben propiedades de conmutación resistiva (*resistive switching*), esto es, es posible conmutarlos de manera reversible entre un estado de baja conductividad (“OFF”) y uno de alta conductividad (“ON”) a través de la aplicación de campos eléctricos sobre el dispositivo. En el fenómeno de conmutación resistiva (CR), se produce un gran cambio en la resistencia del dispositivo (que puede llegar a ser de varios órdenes de magnitud) al aplicar pulsos de voltaje, pudiendo llevar la resistencia hasta el valor deseado mediante la aplicación de un pulso del voltaje apropiado. Se ha encontrado que la velocidad de conmutación en este proceso puede ser muy rápida, conmutando en tiempos de algunos nanosegundos [56] [21].

Si bien existe una gran cantidad de información empírica disponible sobre el fenómeno de la conmutación resistiva, los procesos básicos asociados a este comportamiento no se comprenden del todo, y no existe aún consenso en un modelo unificado que explique la naturaleza de este fenómeno. Este efecto ha adquirido mucha atención en los últimos años debido a sus potenciales aplicaciones en dispositivos con memoria no volátil, capaces tanto de almacenar información como de realizar operaciones lógicas [57].

El fenómeno de CR ha sido observado en una gran variedad de óxidos de metales de transición tales como $\text{P}_{1-x}\text{C}_x\text{MnO}_3$, SrTiO_3 , NiO , Cu_2O y TiO_2 entre otros. Las características observadas difieren dependiendo del material. Es posible realizar una clasificación sobre la base de las características I-V, separándolos en dos grandes grupos: unipolar o no polar y bipolar. [56]

En RS unipolar (Figura 1.5(a)), la dirección de conmutación depende de la amplitud del voltaje aplicado pero no de la polaridad. Los dispositivos se encuentran inicialmente en un estado altamente resistivo, y son llevados a un estado de baja resistencia (LRS) a través de la aplicación de un campo eléctrico alto. Este proceso se conoce como *forming*. Luego del proceso de *forming*, el dispositivo se encuentra en un estado de baja

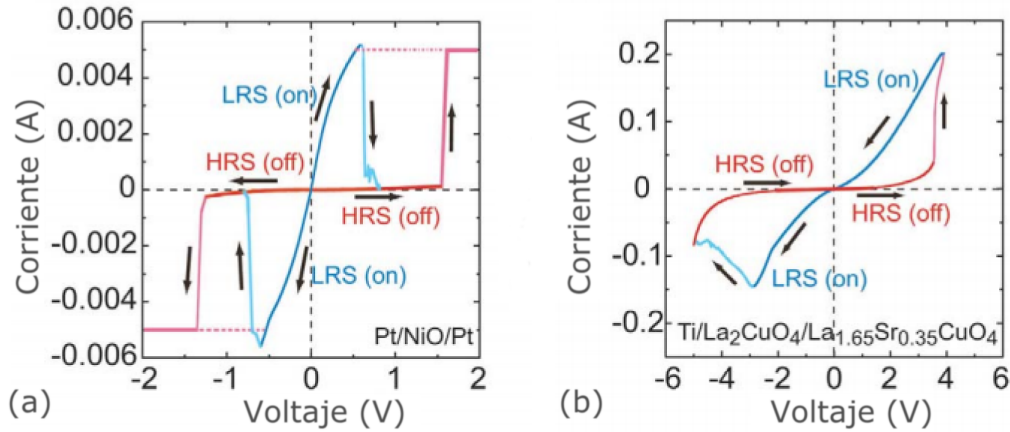


Figura 1.5: Curvas I-V para CR unipolar en un dispositivo Pt/NiO/Pt (a) y para CR bipolar en un dispositivo Ti/La₂CuO₄/La_{1.65}Sr_{0.35}CuO₄ (b). En el caso unipolar, la conmutación depende solo de la amplitud del voltaje aplicado. En el caso bipolar hay una dependencia direccional de acuerdo a la polaridad del voltaje aplicado. Imagen adaptada de la referencia [56].

resistencia y es conmutado hacia un estado de alta resistencia (HRS) por la aplicación de un voltaje umbral, conocido como proceso de *reset*. La conmutación de un estado HRS a uno LRS (proceso de *set*), se logra aplicando un voltaje umbral que es mayor al de *reset*. Durante el proceso de *set* se limita la corriente a través de un sistema de control, o de una resistencia limitadora en serie. Este tipo de CR ha sido observado en muchos óxidos altamente aislantes, en particular en óxidos binarios, como es el caso del TiO₂.

En el caso de CR bipolar (Figura 1.5(b)), existe una conmutación direccional que depende de la polaridad del voltaje aplicado. Este tipo de comportamiento ocurre en muchos óxidos semiconductores, tales como óxidos complejos de estructura perovskita.

Además de la clasificación en términos del comportamiento observado en las curvas I-V, también es posible clasificar al fenómeno de CR según el tipo de camino conductor que se genere en el material. Un tipo de camino conductor es de tipo filamentario, en el cual la CR se origina por la formación y ruptura de filamentos conductores dentro de una matriz aislante, que conectan ambos electrodos (Figura 1.6(a)). Este proceso puede tener asociado tanto un comportamiento unipolar como bipolar en las características I-V.

Un posible mecanismo filamentario que da origen a CR unipolar puede ser la generación de caminos conductores durante una ruptura suave (*soft breakdown*) en el dieléctrico en el proceso de *forming*, que luego son rotos durante el *reset* y vueltos a

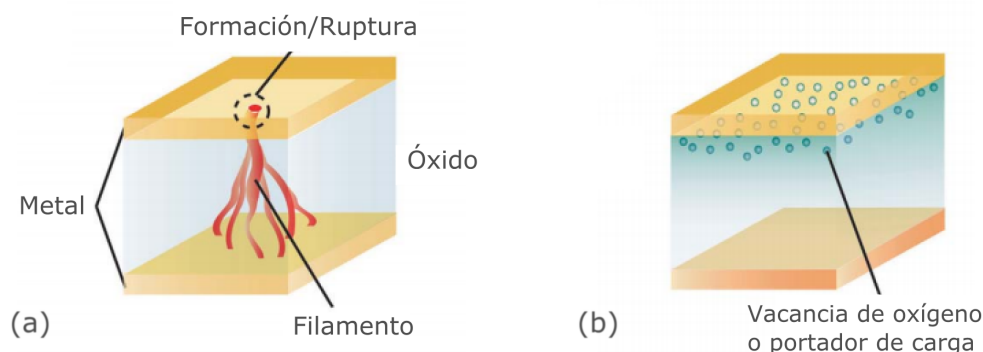


Figura 1.6: Esquema de los mecanismos propuestos para clasificar al fenómeno de CR según (a) la formación de filamentos conductores, o (b) caminos conductores en las interfaces. Imagen adaptada de la referencia [56].

recomponer en el proceso de set. Usualmente se proponen reacciones térmicas redox y de anodización cerca de las interfaces entre el electrodo metálico y el óxido, como mecanismo detrás de la formación y ruptura de filamentos. En el caso de CR bipolar filamentaria, se propone una migración electroquímica de iones de oxígeno como el mecanismo principal.

El otro tipo de camino conductor que puede generarse es un camino asociado a las interfaces, en el cual la CR se da en la interfaz entre el óxido y el electrodo metálico (Figura 1.6(b)). Este mecanismo se suele asociar al tipo de comportamiento bipolar que exhiben los óxidos de perovskitas semiconductoras. Varios modelos se han propuesto como el mecanismo detrás de este tipo de CR, tales como migración electroquímica de vacancias de oxígeno, atrapamiento de portadores de carga (huecos o electrones) y una transición de Mott inducida por portadores dopados en la interfaz.

En particular, los dispositivos basados en películas delgadas de TiO_2 como dispositivos de CR han sido ampliamente estudiados y reportados en la literatura, en las referencias [58, 59] se encuentran algunos ejemplos. En general estas películas son crecidas por métodos “secos” o “físicos”, como por ejemplo *sputtering* y PLD. En este trabajo se presentan películas obtenidas por un método “húmedo” (sol-gel), que podría resultar interesante en cuanto a la producción a escala, ya que es comparativamente más económico.

Los procesos que ocurren en la nanoescala dependen críticamente de la estructura cristalina del material, es decir, si éste es amorfo, policristalino o cristalino. Esto se debe a que los cambios en la misma dan origen a diferencias en la estructura electrónica y en

la dinámica de la red y tienen una fuerte influencia en el transporte de carga y de masa. En el caso del TiO_2 se ha asociado el fenómeno de CR a transformaciones locales de fase. Se ha observado la formación de una nueva fase química de composición $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$, conocidas colectivamente como fases de Magnéli, en la matriz de TiO_2 durante la conmutación resistiva y durante el proceso inicial de *electroforming* [60].

Globalmente, se puede clasificar a los distintos mecanismos que se han propuesto para el fenómeno de CR en el TiO_2 y otros compuestos relacionados (como el SrTiO_3) [26, 61] en cuatro grandes grupos: electroquímico, electrotérmico o termoquímico, puramente electrónico y debidos a transformaciones de fase. El primer caso podría asociarse a un proceso redox bipolar de difusión de iones y/o a cambios de valencia en la subred de Ti confinados a filamentos (a veces referido como efecto de “memoria por cambio de valencia”). El segundo se suele asociar a la ruptura de filamentos inducida térmicamente, es decir, un comportamiento unipolar tipo fusible, siendo la temperatura local muy alta ~ 1000 K, efecto a veces referido como “efecto de memoria termoquímico”. Finalmente, los últimos dos suelen estar asociados a efectos tipo Schottky en la escala macroscópica o cerca del núcleo de los filamentos, y a transiciones entre TiO_{2-x} y fases de Magnéli en la nanoescala, respectivamente. A menudo se propone también una combinación de estos mecanismos.

Capítulo 2

Experimental

En el Capítulo 1 se dieron los conceptos básicos que serán las herramientas esenciales para entender y enmarcar el trabajo de esta Tesis. Se dio una introducción sobre los materiales mesoporosos, las películas delgadas y los mecanismos de transporte eléctrico en interfaces metal-óxido, intentando motivar y explicar la posible relevancia de estos materiales. Para la fabricación y caracterización de estos materiales realizados a lo largo de este trabajo, se utilizaron distintas técnicas y procedimientos. En este Capítulo se presentarán los detalles de estas técnicas, con los procedimientos seguidos y se discutirán los aspectos que pueden ser de importancia a la hora de interpretar los resultados.

2.1 Fabricación

A lo largo de esta Tesis se trabajó principalmente con películas delgadas mesoporosas de TiO_2 , y con películas delgadas nanocompuestas de TiO_2 incorporando nanopartículas de metales nobles, Au y Ag. Con fines de comparar en otros sistemas o aislar la causa de algún comportamiento dado, también se fabricaron películas de SiO_2 y bicapas $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$. Si bien la optimización de parámetros de síntesis no fue uno de los objetivos de este trabajo, se adquirieron los conocimientos necesarios para tener independencia en la fabricación y para tener noción de los distintos procesos que intervienen en la fabricación de películas delgadas mesoporosas, así como de la infiltración con nanopartículas metálicas, y en el caso de los dispositivos, el depósito de electrodos por medio de fotolitografía.

Las características del proceso de fabricación pueden ser clave para entender e interpretar los resultados obtenidos tanto en la caracterización morfológica como la del transporte eléctrico, y por esto son incluidas en esta sección, para presentar una visión completa de los sistemas bajo estudio.

La fabricación de películas de óxido mesoporosas y la síntesis de NP en su interior fue realizada en las instalaciones del grupo de Química de Nanomateriales (Gerencia Química-CNEA) quienes tienen una extensa experiencia en la fabricación de estos sistemas.

2.1.1 Síntesis sol-gel

La síntesis de óxidos mesoporosos combina el autoensamblado de surfactantes (agentes moldeantes) con las reacciones de tipo sol-gel, es decir, la hidrólisis y condensación de precursores inorgánicos (en general, cloruros o alcóxidos del metal de interés) [62]. Un sol es una suspensión coloidal de partículas en un líquido y un gel es una estructura tridimensional continua de sólido interconectada con una fase líquida también continua. El proceso sol-gel se define como una ruta coloidal que permite obtener un cerámico mediante una etapa intermedia que incluye los estados sol y/o gel [63]. Este tipo de síntesis se realiza a temperaturas moderadas ($< 450^{\circ}\text{C}$) y en solventes acuosos u orgánicos. [64]

La síntesis sol-gel es muy flexible y permite la obtención de una gran cantidad de materiales en diferentes morfologías como fibras, films, xerogeles, etc. Las condiciones de preparación de materiales por esta técnica, hacen posible la obtención de fases amorfas o cristalinas metaestables, y la incorporación de moléculas orgánicas o biológicas, entre otras posibilidades de procesamiento de estos materiales, que la convierte en una técnica muy versátil y atractiva en una variedad de aplicaciones.

Se define como autoensamblado a la organización espontánea de materiales a través de interacciones no covalentes (enlaces de hidrógeno, fuerzas de Van der Waals, fuerzas electrostáticas, interacciones $\pi - \pi$, etc.) sin intervención externa. El autoensamblado típicamente emplea moléculas asimétricas que están preprogramadas para organizarse en conjuntos supramoleculares bien definidos [1]. En este caso los agentes moldeantes son moléculas anfifílicas, es decir, que presentan uno o más dominios hidrofóbicos y uno o más dominios hidrofílicos. Para bajas concentraciones, estos compuestos se encuentran solubilizados en el medio y no presentan interacciones entre ellos. Cuando se aumenta la concentración en un medio polar, las moléculas comienzan a interactuar buscando formas más estables en las nuevas condiciones de concentración. Las seccio-

nes hidrofóbicas se repliegan entre sí solubilizándose mutuamente y dejando expuestas a las secciones hidrofílicas. De esta manera se llega a una nueva configuración llamada micela, que ocurre para una concentración determinada llamada concentración micelar crítica (cmc). Al incrementar la concentración del surfactante, las micelas comienzan a interactuar entre ellas y se puede obtener la autoorganización en mesofases periódicas hexagonales, cúbicas o lamelares [1].

A través del proceso de autoensamblado inducido por evaporación (AEIE) [1], es posible obtener películas delgadas mesoporosas ordenadas, soportadas sobre un sustrato plano. La estrategia utilizada para este fin consiste en el control de la velocidad de evaporación y de las cinéticas de las reacciones de hidrólisis y condensación de los precursores inorgánicos luego de depositar el sol precursor conteniendo el agente moldeante sobre un sustrato o soporte plano.

En todos los casos, el procedimiento estándar consiste en tres etapas: primero se deposita la película a partir de la solución precursora sobre el sustrato deseado por *dip coating* o *spin coating*, en segundo lugar se realiza un tratamiento de estabilización que influye en el ordenamiento de los poros, y finalmente se realiza el tratamiento térmico de calcinación, en el cual se elimina el surfactante y se consolida el óxido, también se lo puede regular para obtener un óxido de mayor o menor cristalinidad.

Para la primera etapa se prepara una solución precursora, que contiene el precursor del metal que forma el óxido, el agente moldeante, que origina el arreglo poroso, un solvente volátil (etanol) y agua, que actúa como reactivo para la formación del óxido. Para producir películas mesoporosas de óxido de titanio, se utilizó como precursor inorgánico TiCl_4 (Merck). En el caso de películas de SiO_2 se utilizó TEOS 98 % (tetraetoxisilano, Sigma-Aldrich) como precursor. Como solvente volátil se empleó etanol absoluto (Merck). Los agentes moldeantes utilizados fueron el copolímero tribloque Pluronic®F127 (Sigma) y el alquil-poli(óxido de etileno) Brij 58 (Merck). El tamaño de poros y la estructura obtenida dependen del agente surfactante utilizado. El diámetro aproximado de poro para F127 es 10 nm, y para Brij58 de 5 nm. Los resultados mostrados a lo largo de esta Tesis corresponden generalmente a PDMP moldeadas con F127, exceptuando los resultados del Capítulo 8 que corresponden a PDMP sintetizadas utilizando Brij58.

Para el depósito de las películas, se limpia primero el sustrato sobre el cual se las depositará. Éste se coloca en el soporte del *dip coater*, se sumerge en la solución precursora, y se extrae a velocidad constante controlada entre 0,5 y 4 mm/s (Figura 2.1). La película fresca es sometida a un tratamiento de estabilización y consolidación, luego del cual se obtiene la película delgada mesoestructurada. Para eliminar el surfactante,

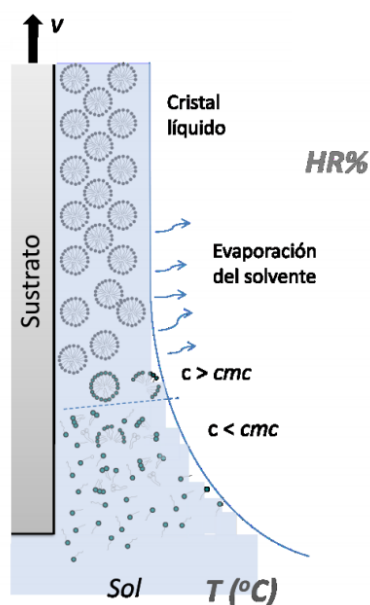


Figura 2.1: Proceso de autoensamblado inducido por evaporación (AEIE) durante el depósito de la película por *dip coating*. Extraído de referencia [65].

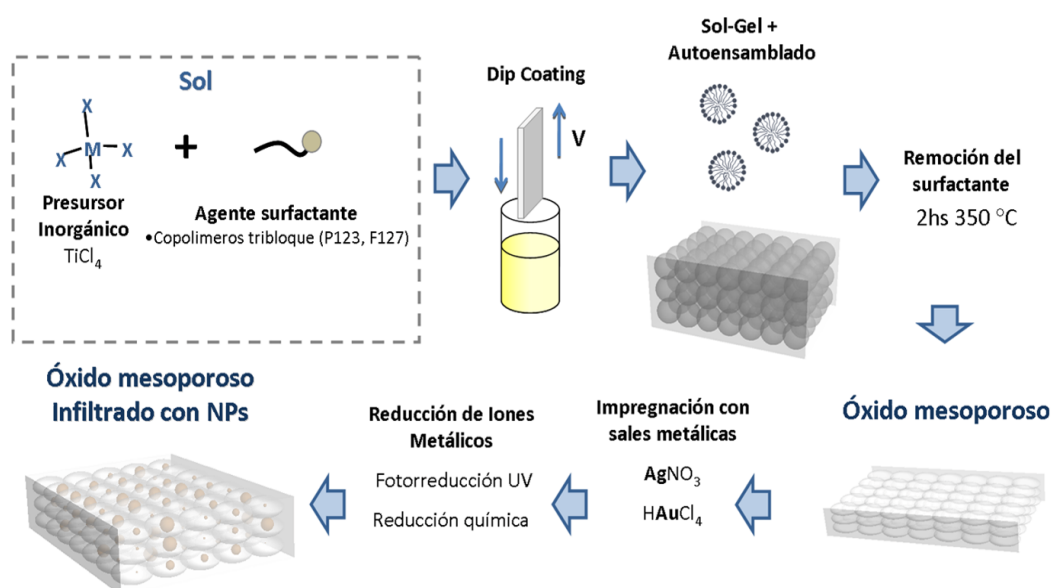


Figura 2.2: Pasos seguidos en el procedimiento de síntesis de PDMP por sol-gel, mostrando las etapas de depósito y autoensamblado, tratamiento térmico y eliminación del surfactante y formación del óxido mesoporoso. Se incluyen también los pasos de infiltración con NP metálicas. Extraído de referencia [65].

se utiliza un proceso de calcinación a temperaturas moderadas (Figura 2.2).

Como sustrato se utilizaron en todos los casos obleas de Si (100) altamente dopadas (tipo p o n dependiendo el caso), de resistividad $3 - 7 \Omega \cdot \text{cm}$ (University Wafer). Las obleas fueron cortadas del tamaño apropiado para su inmersión en la solución y el depósito por *dip coating*, y luego fueron enjuagadas con etanol. Es preciso tener en cuenta para algunos de los análisis posteriores de las muestras, que al exponer estas obleas al aire en condiciones ambiente se forma una capa muy delgada (menor que 5 nm) óxido nativo (SiO_2) sobre la superficie del silicio.

La técnica de *dip coating* empleada para depositar las películas sobre el sustrato consiste en la inmersión del sustrato en la solución precursora, y luego la extracción del mismo a una velocidad constante controlada (en dirección vertical), durante lo cual la película queda depositada sobre el sustrato con un espesor que depende de la velocidad utilizada. Este proceso se realiza dentro de una cámara de acrílico con atmósfera a humedad controlada, dado que tanto la velocidad de extracción como la humedad relativa son los factores determinantes en el espesor y el tipo de mesoestructura obtenida. En este trabajo se utilizaron muestras depositadas con velocidades de extracción entre 0,5 y 2 mm/s que determinan espesores aproximados entre 80 y 200 nm. Cabe aclarar que el espesor aumenta al incrementar la velocidad de extracción. Al finalizar esta etapa se obtiene una película delgada de material híbrido mesoestructurado que se convertirá en un óxido mesoporoso luego del tratamiento térmico.

Luego de depositar las películas, es necesario realizar un proceso de estabilización previo a someterlas al tratamiento térmico de calcinación, para estabilizar la estructura generada por las micelas y evitar su deterioro durante la eliminación del agente moldeante. Este tratamiento permite eliminar gradualmente el etanol que contienen las películas. Primero se colocan las películas en una cámara de humedad relativa 50 % durante 24 hs, luego son trasladados a una estufa a 60°C por otras 24 hs, y finalmente son colocados en una estufa a 130°C por otras 24 hs. Al terminar esta etapa las muestras son sometidas a un tratamiento térmico (calcinación) a 300°C o 350°C , dependiendo de la muestra, durante el cual se elimina el surfactante y quedan formados los poros (Figura 2.2). Este tratamiento térmico también determina el grado de cristalinidad del óxido así obtenido. De esta forma se obtienen películas delgadas de dióxido de titanio policristalinas, con nanocristales en la fase anatasa. Durante la etapa de secado y en el tratamiento térmico, las películas sufren una contracción uniaxial en la que se forman cuellos entre los poros.

El mismo procedimiento se puede utilizar para realizar bicapas $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$, depositando por *dip coating* la segunda película sobre la primera [66, 67]. Los pasos de

estabilización y calcinación posteriores se realizan sin modificaciones respecto del procedimiento que se describió anteriormente.

Se realizaron también películas delgadas no mesoporosas de TiO_2 por sol-gel, para comparar con algunos de los resultados obtenidos para TiO_2 . En ese caso, se siguieron los mismos pasos, omitiendo el surfactante y realizando el depósito en atmósfera seca (HR 20 %) a una temperatura de 40°C . En estas muestras se realizó un tratamiento térmico *flash* adicional a 650°C durante 15 minutos, para reducir la porosidad y obtener un material más denso [27].

2.1.2 Síntesis e infiltración de nanopartículas metálicas

En esta sección se describen los detalles de la infiltración de las películas mesoporosas con nanopartículas metálicas de Au y Ag. Se utilizaron dos métodos fundamentalmente: la síntesis de nanopartículas de Ag a través de la irradiación UV de una solución precursora con nitrato de Ag, y por otro lado la síntesis de nanopartículas de Au a través de ciclos de oxidación-reducción de AuCl_4^- . Ambos procesos se describen en las Figuras 2.3 (a) y (b) respectivamente.

Síntesis de NP de Ag dentro de las PDMP

Se incorporaron NPs de Ag en las PDMP de TiO_2 y a bicapas $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ a través del método de litografía por fotocátalisis asistida (PAMPA) [41]. El método PAMPA consiste en una etapa de impregnación de Ag^+ , seguida de iluminación UV a través de una máscara de litografía (fuente UV: Phillips, 15W, $\lambda_{\text{max}} = 355 \text{ nm}$). En la Figura 2.3(a) se puede observar una representación esquemática de este proceso. Las reacciones de reducción de Ag^+ ocurren en presencia de TiO_2 y específicamente dentro de la porosidad de las PDMP.

Las muestras son sumergidas en una solución de AgNO_3 1M en $\text{H}_2\text{O}:\text{EtOH}$ 1:1 durante 10 minutos para realizar una impregnación previa de Ag^+ . Luego son colocadas en un contenedor plástico cubiertas por la misma solución, y ubicadas debajo de la lámpara UV.

El TiO_2 es un material conocido por sus propiedades fotocatalíticas y ampliamente utilizado en aplicaciones que aprovechan esta propiedad. Al excitar con luz ultravioleta de una energía mayor a la de la banda prohibida del TiO_2 (3,2 eV para anatasa) [22], se generan pares electrón-hueco que son capaces de intervenir en reacciones de oxidación y reducción. En particular, cuando esta foto-excitación se realiza en presencia de cationes metálicos y especies orgánicas fácilmente oxidables, se produce la nucleación

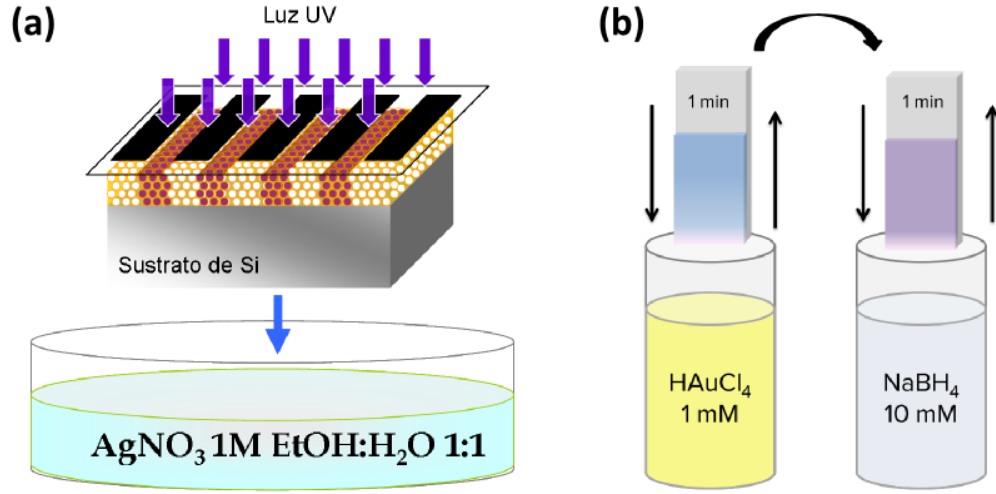


Figura 2.3: (a) Descripción esquemática del proceso de litografía UV por fotocatálisis asistida durante el cual se forman las nanopartículas de Ag dentro de los poros. Imagen extraída de la referencia [41]. (b) Esquema del procedimiento de infiltración por reducción suave de NPs de Au en PDMP. Extraído de referencia [68].

de partículas metálicas en la superficie del óxido. En el caso específico de cationes Ag^+ en presencia de etanol, las reacciones de fotorreducción resultan en la formación de nanopartículas metálicas de Ag sobre la superficie del TiO_2 . Por lo tanto, el proceso de infiltración de PDMP a través de reacciones fotoquímicas de reducción de cationes metálicos es una opción viable en matrices de TiO_2 [41].

Se utilizaron máscaras de litografía para producir patrones de infiltración micro-métricos altamente controlados de forma arbitraria. El proceso se realiza en una sola operación, utilizando un método litográfico para asistir la fotorreducción selectiva de Ag dentro de la película mesoporosa. Las máscaras fueron fabricadas en poliacetato de celulosa e impresas por fotocromía digital con patrones diseñados a medida. Estas se colocan sobre la muestra inmersa en la solución de AgNO_3 quedando adheridas por fuerzas de capilaridad.

Los electrones excitados por UV en la anatasa TiO_2 asisten la fotorreducción de los iones Ag^+ en presencia del etanol. La cantidad de nanopartículas de Ag es controlada por el tiempo t_{uv} de irradiación de luz ultravioleta. En todas las muestras fabricadas a lo largo de este trabajo se utilizó un tiempo de irradiación de 90 minutos, alcanzando la saturación del proceso de fotorreducción para garantizar un alto grado de contenido

de Ag.

Finalmente las muestras son enjuagadas con agua y etanol para remover cualquier exceso de partículas de Ag que se hubiera formado en la superficie, y los iones Ag^+ que no se hubieran llegado a reducir. También se realizó sobre algunas muestras un procedimiento de limpieza de la superficie más cuidadoso, utilizando papel tissue y etanol para arrastrar mecánicamente las partículas que quedaran adheridas a la superficie. Cabe destacar que por las características del proceso de infiltración, es posible que exista una cantidad residual de iones Ag^+ fuera de las zonas que atravesaron la fotorreducción, incluso después de haber sido enjuagadas [41, 20].

Utilizando el mismo procedimiento en bicapas de $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$, es posible también fotorreducir Ag^+ selectivamente en la capa de TiO_2 debido a la selectividad química [42, 20].

Síntesis de NP de Au dentro de las PDMP

Para la síntesis de NPs de Au dentro de las PDMP se utilizó un proceso de reducción suave. En términos generales, éste consiste en tres etapas. En la primera, se impregna la muestra mesoporosa con una solución que contiene el catión metálico de interés, el cual se adsorbe sobre la superficie del óxido. Luego se incorpora un agente reductor en solución que permite la formación de las NPs por reducción de la sal precursora. Por último, se remueven por enjuague los excedentes de la reacción [65, 68].

En particular para la reducción suave de Au con NaBH_4 en PDMP de TiO_2 se preparó una solución utilizando ácido tetracloroáurico $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 1mM (*Sigma-Aldrich*) como precursor del metal. Se preparó una solución acuosa de este compuesto de concentración 1mM, estabilizada a un valor de $\text{pH}=4$ mediante el agregado por goteo de una solución 0,1M de NaOH (*Merck*). Como agente reductor se utilizó borohidruro de sodio (NaBH_4 *Riedel de Häen*) en solución acuosa 10mM (0,019 g en 50 mL) preparada en el momento de realizar la infiltración y conservada en baño de agua-hielo.

Como se esquematiza en la Figura 2.3 (b), un ciclo completo consistió en: (1) inmersión de la PDMP por 1 minuto en la solución de HAuCl_4 (en agitación), (2) un enjuague posterior con H_2O , (3) inmersión en la solución reductora de NaBH_4 por 1 minuto (en agitación), (4) enjuague con abundante H_2O . Este ciclo fue repetido 20 veces en las PDMP de TiO_2 . Adicionalmente, cada 4 o 5 ciclos se limpió la superficie con papel óptico embebido en agua *E-pure* y se reemplazó la solución de NaBH_4 .

2.1.3 Técnica de Deep X-Ray Lithography

La técnica de Deep X-Ray Lithography (DXRL) consiste en un método novedoso que combina la química sol-gel con la física de interacción radiación-materia, al utilizar los mismos precursores pero consolidar el óxido utilizando radiación de rayos X de alta intensidad provenientes de una fuente Sincrotron, a través de una máscara litográfica, en lugar del tratamiento térmico típicamente utilizado en la síntesis sol-gel. Este método de fabricación utiliza fotones de alta energía (*hard X-rays*), de energías típicamente entre 2,5 y 12 keV, para la manipulación y producción de una gran variedad de materiales funcionales y dispositivos, combinando estrategias *bottom up* y *top down*. De esta manera, se pueden obtener nanoestructuras con un micro-patterning (micro pilares, pozos, etc) con una alta relación de aspecto, y al mismo tiempo la mesoporosidad ordenada y controlada provista por el método AEIE. Los nanomateriales obtenidos por esta técnica son únicos y presentan gran promesa para las aplicaciones tecnológicas y su compatibilización en los procesos industriales de semiconductores ya existentes. Los detalles de esta síntesis se encuentran en las referencias [69, 70].

Las muestras que se presentan en el Capítulo 8 de esta Tesis fueron fabricadas utilizando la técnica de DXRL por las Dras. Cecilia Fuertes, Paula Angelomé y la Lic. Paula Steinberg (Gerencia Química, CAC, CNEA) a través de su colaboración con los Dres. Benedetta Marmiroli y Heinz Amenitsch (TU Graz, Graz, Austria) en la línea de DXRL del Sincrotrón Elettra (Trieste, Italia).

2.1.4 Técnicas de microfabricación

Se fabricaron apilamientos metal/PDMP/Si altamente dopado, agregando una etapa más a la síntesis que se describió en la Sección 2.1.1. Se depositaron sobre las PDMP electrodos metálicos de Ag y Pt utilizando litografía óptica, combinada con un depósito de metal por erosión catódica (*sputtering*). Estos pasos fueron realizados en las salas limpias de INTI y MEMS (INN-CNEA), exceptuando el depósito de Pt que se realizó en el Laboratorio de Bajas Temperaturas (DF, FCEN-UBA).

Fotolitografía

La litografía óptica o fotolitografía es un método económico y simple que permite obtener patrones cuya resolución está limitada principalmente por la resolución de la máscara y por el límite de difracción de la luz utilizada. En general se utilizan fuentes en el ultravioleta (UV) de $\lambda \sim 200\text{nm}$. Para los dispositivos fabricados en esta Tesis

se utilizaron máscaras de poliacetato de celulosa, impresas por fotocromía digital con patrones diseñados a medida. En las condiciones de trabajo se obtuvieron con buena fidelidad patrones de tamaños laterales entre 50 μm y 1 mm.

La fotolitografía se basa en la interacción de la luz UV y un material orgánico fotosensible, llamado fotorresina (FR), que es depositado sobre la película, y cambia su estructura al ser irradiado con luz UV. Existen muchos tipos de FR diferentes, clasificadas de acuerdo a su resolución, a su composición, a los espesores que pueden alcanzar, etc. Globalmente se las puede agrupar en dos grandes grupos, las resinas positivas y negativas. En las FR positivas, la porción del material que fue expuesto a luz UV se vuelve soluble en la solución reveladora (solución utilizada para eliminar parte de la resina exponiendo el patrón deseado). En las FR negativas, ocurre el caso opuesto, en el que las regiones iluminadas se vuelven insolubles y las no expuestas son las que se disuelven al sumergir la muestra en el revelador [71].

Los pasos seguidos para completar un proceso de litografía, depósito y “*lift-off*” se encuentran esquematizados en la Figura 2.4. Se comienza limpiando la película con acetona y etanol para eliminar las impurezas orgánicas. Acto seguido se deposita la fotorresina por *spin coating* en la superficie de la película. En este caso utilizamos AZ1518 (2,5 μm , *Clariant*), que es una FR positiva por lo que las regiones iluminadas serán las que se vuelven solubles en el revelador. Luego se realiza un recocido en la muestra a 100°C durante 50 segundos para eliminar el solvente de la resina. Se coloca la muestra en el equipo alineador de máscaras y se alinea a la película con la máscara que contiene el patrón deseado. Se realiza la exposición a luz UV durante un tiempo de 20 segundos (para máscaras de poliacetato de celulosa y la resina usada). Se extrae la muestra y se la deja expuesta a la atmósfera de HR=50 % para la rehumidificación. Finalmente se revela la resina con una solución 1:1 de revelador AZ Developer (*Clariant*) y agua bidestilada, alternando períodos de 2 minutos en la solución reveladora y 2 minutos en agua, en un agitador orbital hasta que queda expuesto el patrón de la litografía. Este proceso se completa depositando el metal deseado para el electrodo, que se adherirá a las zonas de la película que quedaron expuestas luego del paso de revelado de la FR. En este caso depositamos Ag y Pt por *sputtering*. Por último, se elimina la resina restante con una etapa final usualmente conocida como “*lift-off*”, utilizando un solvente orgánico, en este caso acetona. De esta manera, las regiones expuestas de la PDMP quedan cubiertas del metal y se definen así los electrodos metálicos.

En la Figura 2.4(b) se ve el diseño de la máscara utilizada y una foto de microscopía óptica con el resultado final de los electrodos depositados sobre la PDMP.

Depósito por *sputtering*

En esta técnica se bombardea un blanco o *target* del material que se quiere depositar, con iones de un plasma acelerados por un campo eléctrico aplicado al mismo. Para el plasma se utiliza en la cámara un gas noble, típicamente Argón, para que no reaccione con el material del *target*. En este proceso se desprende material del blanco que luego se deposita en un sustrato cuya temperatura puede ser controlada. Los átomos eyectados forman una fase gaseosa pero no se encuentran en su estado de equilibrio termodinámico, por lo que tienden a depositarse en todas las superficies de la cámara de vacío, incluyendo al sustrato. Se trata de una técnica que no implica alto nivel de vacío, la presión es habitualmente alrededor de 10^{-3} mbar. De esta manera se puede depositar una película delgada sobre el sustrato que se desee. Regulando algunas condiciones, como el tiempo y la potencia aplicada al *target*, es posible controlar el espesor de la película depositada [72]. En este trabajo se depositaron electrodos de 300 nm de espesor sobre las PDMP, como se muestra en la Figura 2.5.

Con esta técnica se obtuvo una buena adhesión de los electrodos metálicos a las PDMP. Además, en la Figura 2.5 se puede ver que el metal de los electrodos no penetró la estructura porosa, lo cual es importante para tener en cuenta la calidad de las interfaces, que influyen en el transporte eléctrico del sistema. También se puede ver en estas imágenes, que las PDMP no se ven dañadas ni modificadas por los procesos de depósito ni de litografía a los que fueron sometidas.

2.2 Caracterización morfológica y estructural

A lo largo de esta Tesis se utilizaron distintas técnicas para estudiar la morfología y estructura de las muestras obtenidas. En las siguientes secciones se describen las principales técnicas usadas.

2.2.1 Microscopías Electrónicas

Los materiales con los que se trabajó en esta Tesis tienen dimensiones características en la escala de los nanómetros. Por microscopía óptica convencional no es posible observar los detalles en estas escalas, debido al límite de difracción por el cual no es posible resolver objetos de un tamaño menor a $\sim \lambda/4$. Las microscopías electrónicas resultan una alternativa muy buena ya que es posible formar una imagen equivalente a partir de la detección de electrones dispersados por una muestra. La resolución espacial de este tipo de microscopio está determinada por la longitud de onda asociada con los

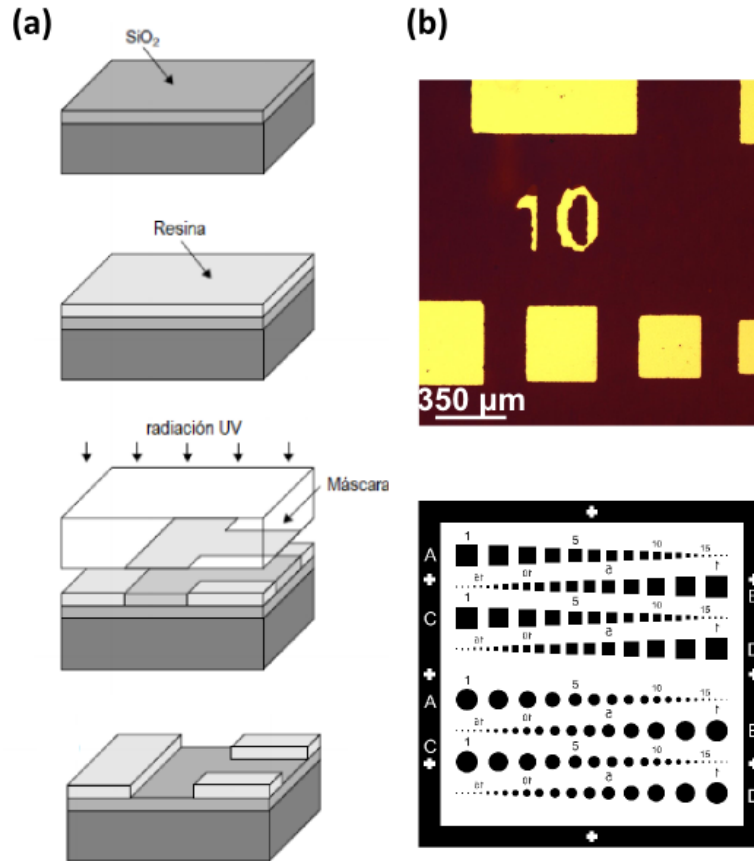


Figura 2.4: (a) Representación esquemática de los distintos pasos en un proceso de fotolitografía, ejemplificado sobre SiO_2 . Adaptado de la referencia [73]. (b) Diseño de la máscara utilizada y vista superior por microscopía óptica de los electrodos obtenidos.

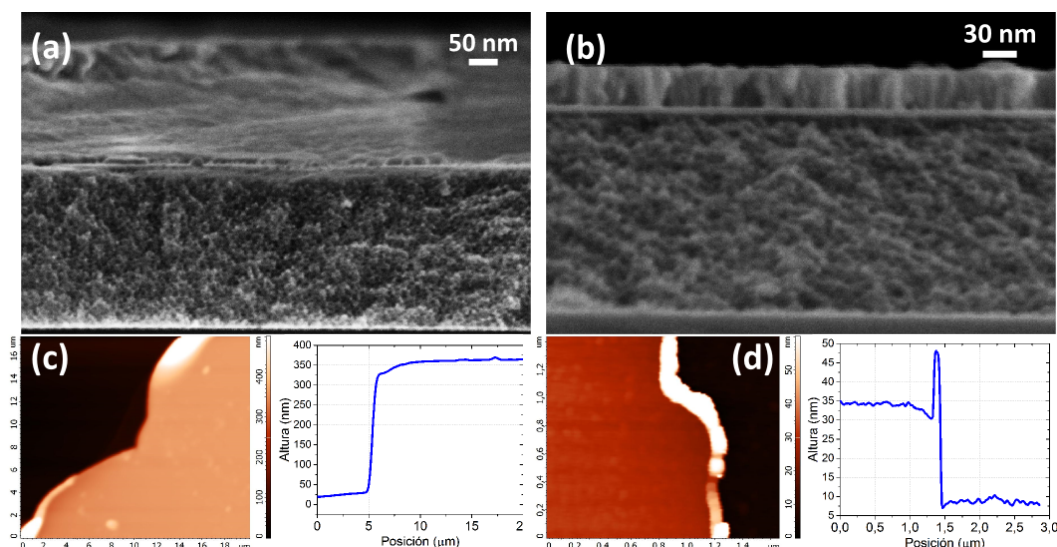


Figura 2.5: Electrodo de Ag y Pt depositados sobre las PDMP. (a) y (b) Imágenes de SEM de un corte transversal de la muestra terminada, con el apilamiento metal/PDMP/Si. (c) y (d) Topografías de AFM y perfiles indicando la altura del escalón de metal depositado.

electrones y esta longitud de onda puede ser 100.000 veces menor que las longitudes de onda ópticas a los típicos voltajes de aceleración utilizados en el microscopio electrónico [74]. Por ejemplo las técnicas de TEM de alta resolución (nanométrica) se pueden utilizar con especímenes finos preparados de 40-60 nm de grosor. En estas condiciones, se podrán detectar detalles estructurales finos de menos de 1 nanómetro.

Microscopía Electrónica de Barrido

Se realizaron mediciones por microscopía electrónica de barrido por emisión de campo (FE-SEM). Las mediciones fueron realizadas en el Centro de Microscopías Avanzadas, FCEN, UBA. En la técnica de microscopía electrónica de barrido se hace incidir un haz de electrones sobre la superficie de la muestra, que pueden dispersarse o provocar la aparición de electrones secundarios. Dependiendo del espesor y la composición del objeto, el haz de electrones puede sufrir distinta atenuación en función de la posición. El haz viaja a través de dos o más lentes antes de ser detectado y atravesar un fotomultiplicador o un dispositivo CCD. En el caso de FE-SEM este procedimiento se realiza a bajos voltajes aceleradores y haces más angostos, permitiendo el análisis de muestras no conductoras y provocando menor daño a la superficie. [74]

Microscopía Electrónica de Transmisión

Los principios básicos para entender cómo funciona la microscopía electrónica de transmisión (TEM) son similares a los de los microscopios ópticos [75]. Con la microscopía electrónica de transmisión, una muestra delgada ($< 200\text{nm}$) es bombardeada por un haz altamente enfocado de electrones monoenergéticos generados por la descarga termoiónica de un cátodo, o por emisión de campo, que luego son acelerados por un campo eléctrico. El haz tiene suficiente energía para que los electrones se transmitan a través de la muestra. La señal electrónica transmitida se magnifica en gran medida por una serie de lentes electromagnéticas hasta una resolución atómica.

La señal transmitida aumentada se puede observar de dos maneras, a través de la difracción de electrones o la obtención de imágenes electrónicas directas. Los patrones de difracción de electrones permiten observar el patrón de difracción del material estudiado, y por lo tanto, se puede deducir información sobre la estructura atómica y el tamaño de la celda unidad de la misma. Las imágenes de electrones directos producen información sobre la microestructura de diferentes fases, su orientación y tamaño.

EDS

La técnica de EDS, del inglés *Energy Dispersive X-ray Spectroscopy*, es una herramienta analítica con la cual se puede obtener un análisis elemental, es decir, de la composición química, a partir de la emisión de rayos X característicos de cada elemento químico de la muestra producidos luego de la excitación de los mismos con el haz de electrones dentro de un equipo TEM o SEM. Esta técnica permite la cuantificación de las fracciones atómicas y en peso de cada elemento de la muestra para elementos de número atómico $Z > 8$ (no tiene sensibilidad para elementos livianos). Habitualmente se encuentra como un módulo de EDS acoplado a un equipo principal de SEM o TEM, como fue el caso de los equipos utilizados a lo largo de este trabajo.

Adicionalmente, se realizaron mediciones por microscopía óptica de campo oscuro. En este modo de operación, acoplado a un microscopio óptico común, la luz incide de manera oblicua sobre la superficie, y la luz dispersada solo es capturada por la lente objetivo. Este modo de operación permite resolver la presencia de partículas y defectos en la superficie incluso aún cuando el tamaño de dichos objetos se encuentra por debajo del límite de difracción de luz visible. [74]

2.2.2 Porosimetría elipsométrica ambiental

La elipsometría espectroscópica es una técnica de análisis óptico que se basa en el cambio del estado de polarización de la luz incidente sobre un material. Se aplica en materiales planos formados por una o varias capas de espesor micro o sub-micrométrico, depositadas sobre un dado sustrato (volumétrico). Dicho análisis es no destructivo y es útil para la determinación de espesores de películas delgadas, y constantes ópticas de materiales (índices de refracción, coeficiente de extinción) [76].

Esta técnica puede expandirse incorporando accesorios de control de las condiciones ambientales, adaptándola al estudio de la adsorción y desorción de solventes en películas delgadas porosas, dando lugar a la técnica conocida como Porosimetría Elipsométrica Ambiental (PEA). En este trabajo se utilizó PEA para medir las isothermas de adsorción-desorción de agua (a 25°C). Esta técnica experimental es muy poderosa para la caracterización de micro y mesoporos de películas delgadas porosas soportadas [77]. El dispositivo experimental (Figura 2.6) se basa en el acoplamiento de una cámara a presión controlada y un elipsómetro espectroscópico. El espesor de la película y los valores de índice de refracción se obtienen a partir de los parámetros elipsométricos y bajo flujo de nitrógeno que contiene cantidades variables de vapor de agua; P/P_0 varía entre 0 y 1 (siendo P_0 la presión de vapor de agua de saturación a 25°C y P la presión de vapor medida). El volumen de agua adsorbido en cada valor de P/P_0 se determina modelando el índice de refracción obtenido según una aproximación del medio efectivo de tres componentes (agua-aire-óxido). Las isothermas de adsorción-desorción se grafican utilizando el volumen de agua adsorbido por la película porosa en cada P/P_0 . Al modelar estos resultados también es posible obtener la distribución de tamaños de poros (DTP) de la mesoestructura [78].

Todas las mediciones de PEA se realizaron en las instalaciones del grupo de Química de Nanomateriales (Gerencia Química-CNEA) con un equipo SOPRA GES5A.

2.3 Microscopías de Barrido por Sonda (SPM)

A lo largo de esta Tesis, se utilizaron como herramientas fundamentales la técnica de Microscopía de Fuerza Atómica (AFM) y varias técnicas de la familia de las Microscopías de Barrido por Sonda (SPM) correspondientes a los modos eléctricos: AFM con punta conductora (CAFM), Microscopía de barrido Kelvin (KPFM) y Microscopía de contraste de capacitancia (SCM). En esta sección se desarrollarán los fundamentos y conceptos más importantes a tener en cuenta sobre estas técnicas, ya que son relevantes

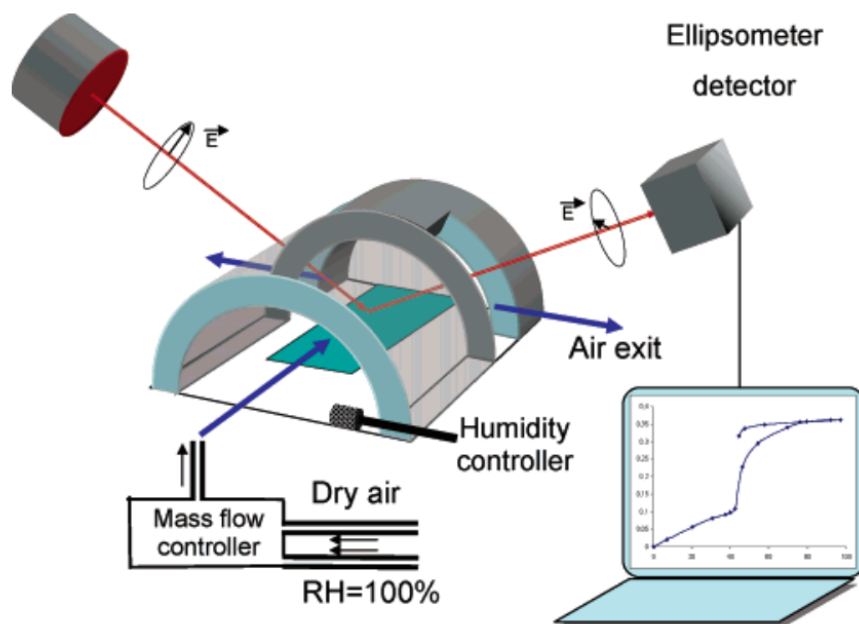


Figura 2.6: Esquema experimental del equipo de porosimetría elipsométrica ambiental (PEA). Extraído de referencia [77].

para la interpretación de la mayor parte de esta Tesis.

Se utilizó principalmente un equipo AFM marca NT-MDT, modelo Solver Pro, utilizando puntas de Si con recubrimiento de Pt, de entre 30 y 50 nm de radio de curvatura (nominal). También se muestran resultados (en particular los de KPFM) medidos en un AFM Asylum MFP-3D, y Nanotec, ambos equipos utilizados durante dos estadias realizadas en el marco de la colaboración con el grupo de la Dra. Carmen Ocal en el Grupo de Físico-Química de Superficies e Interfaces, Instituto de Ciencia de Materiales de Barcelona (ICMAB, España).

Resulta de interés realizar una breve reseña histórica de esta familia de técnicas. La invención del Microscopio de Efecto Túnel (*Scanning Tunneling Microscope* o STM) en 1981, dio origen a un conjunto de técnicas de microscopías conocidas colectivamente como Microscopías de Barrido por Sonda (*Scanning Probe Microscopy*, o SPM). Sus inventores, Gerd Binnig y Heinrich Rohrer (de IBM Zürich), ganaron por este desarrollo un Premio Nobel de Física en 1986.

La técnica de STM, como su nombre indica, se basa en el efecto túnel cuántico, que formula que una corriente puede fluir entre dos electrodos separados por un aislante delgado o por vacío. En este microscopio, una punta metálica afilada se acerca a una

superficie conductora y, al aplicar un voltaje, fluye una corriente entre la punta y la superficie, siempre que su separación sea pequeña (en el rango nanométrico). Moviendo la punta mediante un actuador piezoeléctrico, se registran cambios en la corriente túnel que son corregidos llevándola a un valor constante mediante un circuito de realimentación que controla la distancia punta-muestra. Estas variaciones se utilizan para construir un mapa en el plano con el que se obtiene la imagen microscópica. Esta técnica posee una resolución atómica inherente al fenómeno de efecto túnel en el que está basada, y ha sido una técnica muy utilizada en la caracterización de materiales. La invención del STM desencadenó de inmediato el desarrollo de varias otras técnicas que detectan las propiedades locales de las superficies, dando lugar a la llamada familia SPM.

En las siguientes secciones se describen específicamente los conceptos importantes sobre el funcionamiento de las técnicas SPM utilizadas a lo largo de esta Tesis. En términos generales, todas estas técnicas tienen en común que utilizan una sonda local para detectar una interacción de corto alcance, que es barrida sobre una superficie bajo estudio, para reconstruir un mapa de distintas propiedades de la muestra. Para esto, a través de un sistema informático se mide, registra y procesa la magnitud de interés. La Microscopía de Fuerza Atómica (AFM) fue la primera extensión de la técnica STM [79]. En este caso, se reemplazó la punta metálica del STM por un sistema de medición de fuerzas locales a través de una sonda. Esta sonda está formada por una palanca o *cantilever* microscópico usualmente de silicio, con una punta muy afilada en su extremo, y se utiliza un sistema óptico para detectar la inclinación de la misma. Las fuerzas con las que interactúan la sonda y la muestra están generalmente en el rango de nN a μN , y, aunque se puede lograr una resolución atómica, la resolución lateral típica oscila entre 5 y 20 nm dependiendo del tamaño y agudeza de la sonda. Las distancias verticales se pueden medir con una precisión de $\sim 0,1\text{nm}$. La técnica de AFM tuvo gran éxito debido a que, a diferencia del STM, no requería una muestra conductora para poder reconstruir la topografía de la superficie. Además de medir la topografía de la superficie, por AFM se puede obtener información sobre adhesión, fricción, elasticidad, desgaste, etc., con una resolución espacial sin precedentes. El desarrollo del AFM permitió incorporar nuevas técnicas de SPM posteriormente, utilizando el mismo concepto pero variando el tipo de punta, incorporando otros estímulos aplicados a la punta y circuitos y modos de operación nuevos. En particular en esta Tesis se utilizaron los modos “eléctricos” de SPM, que serán detallados más abajo.

2.3.1 Aspectos generales de la técnica y modos de topografía

En un microscopio de fuerza atómica (AFM) se utiliza una sonda compuesta por una punta afilada unida al extremo de una palanca o *cantilever*. La punta tiene típicamente una altura de menos de 5 μm y un radio de curvatura del orden de 10 nm en el ápice, dependiendo del tipo de punta, y el *cantilever* tiene una longitud entre 100 y 500 μm . Esta sonda se acerca a la muestra, a distancias que están entre 0,1 y 10 nm. Distintos tipos de fuerzas surgen entre la punta y la muestra, que varían según la distancia entre ellas. Registrando las variaciones en estas interacciones, el AFM es capaz de reconstruir la topografía de la muestra, así como también de medir distintas propiedades físicas de la misma [80].

El principio de operación del AFM se basa en la detección de las fuerzas que actúan entre la punta y la muestra. Estas fuerzas pueden tener distintos orígenes microscópicos y distinta contribución. Algunas de ellas son: fuerzas de corto alcance, fuerzas de Van der Waals, de fricción y adhesión, y electrostáticas. Existen distintos modos de operación para un AFM, que están relacionados con las regiones de interacción, como se ven en la Figura 2.7 (a). Los tres modos fundamentales son contacto, no-contacto y semi-contacto o contacto intermitente (también conocido como *tapping*).

El modo contacto tiene dos modos secundarios de topografía, el de fuerza constante y el de altura constante. En este trabajo solo se utilizó el de fuerza constante. En éste, se utiliza un sistema de realimentación, que provee un valor constante para la inclinación del *cantilever*, y por lo tanto para la fuerza de interacción. El voltaje de control en el ciclo de realimentación, aplicado al piezoeléctrico que controla la distancia en z , será proporcional a la topografía de la superficie. El modo de fuerza constante tiene la ventaja de poder combinarse con otros modos secundarios de adquisición [80].

En el modo de *tapping* se hace oscilar a la punta mediante un sistema piezoeléctrico, cerca de su frecuencia de resonancia natural con una amplitud de aproximadamente 10-100 nm (Figura 2.10 (a)). El *cantilever* se aproxima a la superficie de modo tal que en la semioscilación inferior la punta está en contacto con la superficie. A causa de esta interacción, tanto la fase como la amplitud de la oscilación varían. Para reconstruir la topografía, este modo también utiliza un sistema de realimentación, en el cual se puede fijar un valor para la fase o para la amplitud (habitualmente utilizándose ésta última).

En la Figura 2.7 (b) se puede ver un esquema de cómo funciona el sistema de realimentación. Para detectar el movimiento del *cantilever*, el AFM utiliza un sistema óptico, con un láser y un fotodetector de 4 secciones que puede distinguir la dirección (vertical o lateral) del movimiento del *cantilever*, además de producir una señal de

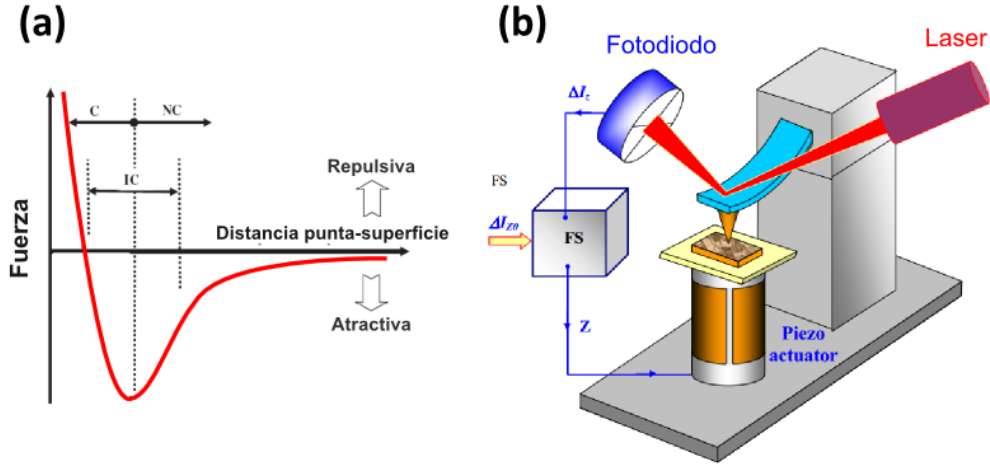


Figura 2.7: (a) Esquema aproximado de la fuerza de interacción punta-muestra (tipo Lennard-Jones), indicando los regímenes de medición (C=Contacto, IC= Contacto intermitente, NC=no-contacto). Adaptado de referencia [82].(b) Esquema del sistema de realimentación en un AFM. El sistema de detección funciona haciendo incidir el haz de un láser sobre el *cantilever*, y detectando las variaciones en el haz reflejado mediante un arreglo de fotodiodos. Adaptado de referencia [80].

corriente que está directamente relacionada con la amplitud del movimiento del *cantilever* (es decir, su distancia a la muestra). Además, la muestra (o en algunos casos la sonda, según el modelo de AFM) está montada solidaria a un conjunto de cristales piezoeléctricos que pueden controlar con mucha precisión la posición y la distancia entre punta y muestra [81]. La inclinación del *cantilever* se parametriza a través de la señal de deflexión (DFL), que consiste en la diferencia entre las señales de las secciones superior e inferior del fotodetector.

Es necesario fijar un valor de referencia P_0 para la interacción, que servirá como parámetro de realimentación para que el sistema de realimentación o *feedback* (FS) lo mantenga constante a lo largo de la medición. Si la distancia entre punta y muestra varía, hay una variación en P . En el FS se produce una señal diferencial ΔP que es amplificada y enviada al actuador piezoeléctrico que controla la separación entre punta y muestra. El transductor usa la señal ΔP para cambiar la distancia, llevando el valor de P nuevamente hasta el de referencia P_0 , lo cual corresponde a una señal ΔP cercana a cero.

Cuando la sonda se mueve a lo largo de la superficie de una muestra, los cambios en la topografía producen variaciones en el parámetro P que el FS corrige eléctricamente para llevar nuevamente esta señal al valor P_0 . El voltaje $V(x, y)$ que es necesario

aplicar al transductor para recuperar la señal de referencia es entonces proporcional a la separación entre la superficie de la muestra y un plano ideal $X, Y(z = 0)$, por lo tanto es posible utilizar estos valores $V(x, y)$ para obtener una imagen topográfica de la muestra. Una imagen completa para determinada área de la superficie se construye realizando perfiles consecutivos, barriendo línea por línea de la manera recién explicada.

Las fuerzas presentes en el sistema punta-muestra pueden ser estimadas a partir de la ley de Hooke $F = k \Delta z$, donde k es la constante elástica del *cantilever* y Δz es el desplazamiento de la punta correspondiente al cambio en inclinación del *cantilever* provocado por la interacción con la superficie. Habitualmente, los valores de k varían en el rango de $0,001 - 10 \text{ N/m}$ y dependen del tipo de punta. El k de la punta se elige según el modo al que será aplicada, en particular, en los modos de *tapping* se utilizan puntas de constante k grande, dado que la frecuencia natural de oscilación del *cantilever* cobra importancia.

La mayoría de las mediciones se hacen en atmósfera ambiente, por lo que se forma una capa de contaminación sobre la superficie de la muestra, compuesta de agua e hidrocarburos. En ese caso las fuerzas atractivas (fuerzas de adhesión) cerca de la superficie también están causadas por la capa nanoscópica de contaminación sobre la superficie [81].

Todas las mediciones fueron realizadas a temperatura ambiente. En algunas de las mediciones se incorporó un sistema para controlar la humedad, formado por una cámara cerrada conteniendo el cabezal del AFM junto con la muestra, conectado a una manguera que inyectaba aire seco o N_2 , y un higrómetro para registrar la humedad relativa de la cámara. Alternativamente, se aumentó la HR por evaporación de agua en un pequeño recipiente dentro de la cámara. De esta manera, se pudo variar la HR de la cámara del AFM entre 20 % y 70 %, para poder estudiar efectos dependientes de la humedad en los sistemas explorados a lo largo de este trabajo.

2.3.2 Microscopía de Fuerza Atómica con punta conductora

Dentro de los modos previamente comentados existe una familia de técnicas que conforman la microscopía de fuerza atómica con punta conductora (CAFM) [83]. Se trata de un conjunto de modos secundarios de AFM, que comprende tanto técnicas de contacto como de *tapping*.

En este trabajo se muestran mediciones obtenidas con el modo *Spreading Resistance* que se efectúa en modo contacto de AFM [84]. En éste se utiliza una punta conductora,

que realiza una exploración en modo de fuerza constante a lo largo de una muestra, mientras se aplica un determinado voltaje entre la punta y la muestra. De este modo se genera una corriente que circula entre éstas y es registrada por el equipo, conformando un mapa de corriente eléctrica para el área inspeccionada. Simultáneamente, el equipo también registra las variaciones en la deflexión del *cantilever* y construye una imagen topográfica, de modo que se pueden comparar los rasgos de topografía con las características que aparecen en el mapa de corriente para un área dada [85]. A lo largo de esta Tesis se referirá como CAFM únicamente al modo de *Spreading Resistance* en modo contacto de AFM, y a las curvas corriente-tensión (I-V) medidas en esta misma configuración. La mayor ventaja de CAFM sobre otras técnicas estándar de medición eléctrica es la alta resolución espacial con la que cuenta este método.

Las puntas que se utilizan para CAFM deben ser conductoras, pueden estar hechas de un material conductor, o más habitualmente, ser de silicio con un recubrimiento conductor. Existen varios tipos distintos de recubrimiento, en este trabajo se utilizaron mayormente puntas de silicio con recubrimiento de platino (*NT-MDT*, *Bruker* y *Budgetsensors*).

Las muestras son conectadas al AFM de modo tal que al hacer contacto la punta con la superficie se cierra el circuito, como se indica en la Figura 2.8(a). El sustrato funciona como electrodo inferior y la punta conductora como electrodo superior. Durante todas las mediciones se mantuvo el sustrato a tierra y se aplicó el voltaje sobre la punta. En el modo CAFM, se realizaron principalmente dos tipos de mediciones de transporte: mapas de corriente a tensión constante, y curvas I-V. Los mapas de corriente se adquieren simultáneamente a la topografía de la muestra en modo contacto. Mientras se aplica un voltaje fijo entre la punta y el sustrato, y el AFM barre la superficie seleccionada, el software del AFM confecciona una imagen 3D que corresponde a la topografía de la muestra a partir de la señal de DFL (inclinación del *cantilever*), y al mismo tiempo adquiere la corriente eléctrica medida en cada punto, con la que elabora el mapa de corriente. Por otro lado, las mediciones de curvas I-V se realizan en un punto fijo de la muestra, barriendo en tensión entre dos valores seleccionados. En el caso del equipo NT-MDT, es importante notar que la corriente se encuentra saturada a partir de los 15 nA aproximadamente, siendo limitada por el circuito interno del AFM.

En estos modos de medición, es preciso tener en cuenta algunas dificultades que surgen debido a la pequeña escala en la que ocurren los fenómenos. Se identifican tres problemas fundamentales. En primer lugar, las mediciones se realizan típicamente en materiales cubiertos por una capa de contaminación (debido a humedad y suciedad en el aire), por lo que obtener un buen contacto eléctrico estable y reproducible entre la

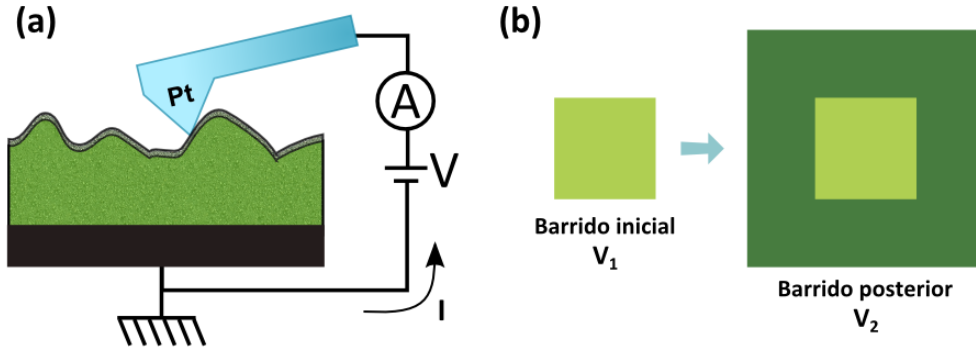


Figura 2.8: (a) Esquema de la conexión eléctrica durante una medición de CAFM en modo *Spreading Resistance*, con punta conductora con recubrimiento de Pt. (b) Esquema de un experimento típico con barridos de CAFM aplicando diferentes tensiones (V_1 y V_2).

punta y la muestra resulta difícil. En segundo lugar, si la punta está recubierta con una capa metálica, ésta puede resultar dañada o salirse cuando la punta está en contacto con la superficie. Además, como consecuencia de la misma aplicación de campo eléctrico, se puede formar una capa de óxido en la punta o en la superficie cambiando las características del sistema y dando resultados poco repetibles [81]. Para contrarrestar estos problemas, el procedimiento habitual de montaje de muestras incluyó previamente un lavado de las mismas con etanol y acetona, luego un secado con N_2 . Se utilizaron puntas con recubrimiento de Pt para las cuales la oxidación es poco frecuente y se revisó con regularidad la integridad del recubrimiento metálico, verificando que éstas mantuvieran la conductividad en muestras ya conocidas.

A lo largo de esta Tesis se realizaron habitualmente experimentos de barridos secuenciales de CAFM (esquematisados en la Figura 2.8(b)). En éstos, se realiza un barrido en un área determinada aplicando una tensión V_1 , y luego se realiza el siguiente barrido en un área de mayor tamaño, que incluye a la región anterior, aplicando una tensión V_2 que puede ser diferente de V_1 (usualmente menor que ésta). Con este tipo de experimentos se pueden estudiar los cambios generados en la muestra por efecto de la aplicación de un campo eléctrico con la punta del AFM. Estos cambios pueden evidenciarse tanto en la superficie de la muestra, como en sus propiedades eléctricas, al registrar para ambos barridos la topografía y el mapa de corriente en simultáneo.

Finalmente, a la hora de interpretar los resultados, es importante notar que al comparar curvas I-V con mapas de corriente-topografía realizados por CAFM, estos

son dos tipos de mediciones muy diferentes. En primer lugar, las escalas espaciales son muy distintas, ya que los mapas generalmente se realizan en áreas de μm^2 , mientras que las curvas I-V son cuasi-puntuales, del orden de 50 nm^2 , teniendo en cuenta el área efectiva de contacto eléctrico punta-muestra. En segundo lugar las escalas de tiempo también son distintas, ya que las curvas que se muestran en esta Tesis fueron medidas en tiempos del orden de 1 a 10 segundos, mientras que los mapas habitualmente toman entre 5 y 20 minutos o más, con frecuencias de barrido del orden de 1 Hz. Por último, y relacionado con lo anterior, el estímulo eléctrico es muy distinto. En un mapa de corriente, se aplica una tensión fija en toda el área. Dependiendo de la resolución (densidad de puntos) con la que se mida, esto implica que, si bien pasa un tiempo comparable a las curvas I-V en cada punto, al medir puntos próximos entre sí, el estímulo eléctrico es distinto y puede acumularse. En el caso de los mapas el campo eléctrico aplicado punto a punto tiene un efecto en las regiones próximas por lo que al barrer de forma continua en el espacio se está excitando una zona del material que ya fue previamente excitada. Esto, en cambio, no pasa para las curvas I-V, en las que se barre un rango de voltajes amplio, entre +10V y -10V, en un punto fijo, durante un intervalo de tiempo mucho menor. Estas diferencias se deben tomar en cuenta al momento de analizar los resultados. Por estas razones, los procesos que se evidencian en uno y otro tipo de medición pueden diferir, y ocasionalmente el comportamiento sugerido por las curvas I-V podría aparentar contradicciones con los mapas de corriente si no se tiene en cuenta lo antes mencionado.

2.3.3 Microscopía de Sonda Kelvin

La técnica de Sonda Kelvin toma su nombre de William Thomson, también conocido como Lord Kelvin, quien la introdujo por primera vez en 1898 para explicar la formación de diferencias de potencial de contacto (CPD) en los metales. Para describir este fenómeno, se debe introducir el concepto de función trabajo (ϕ). En su definición más simple, ϕ es la energía mínima necesaria para extraer un electrón del estado fundamental electrónico en un material dado. Por lo general, se define como la diferencia de energía entre un electrón en el estado de vacío y un electrón en la energía de Fermi del metal (Figura 2.9). Si bien la función trabajo solo está definida para metales, es posible extender este concepto a otros tipos de materiales, como semiconductores o aislantes, considerando lo que se conoce como afinidad electrónica χ , que se calcula como la diferencia de energía entre el nivel de vacío y los electrones más débilmente ligados dentro del sólido (electrones en el fondo de la banda de conducción para semiconductores) [47].

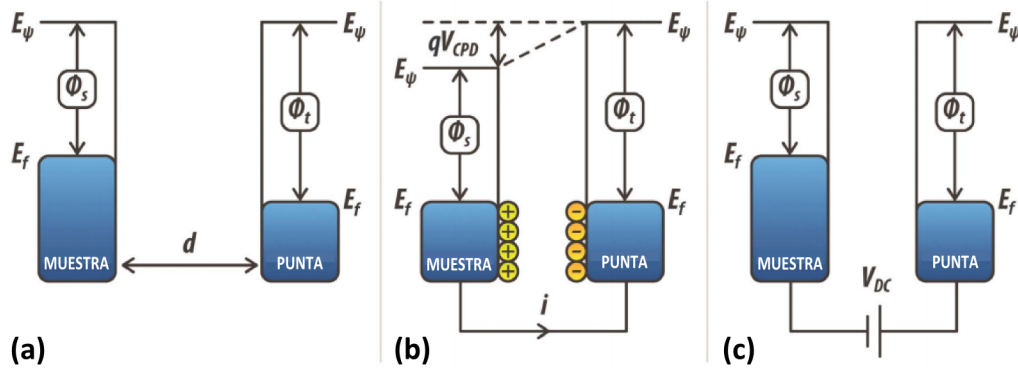


Figura 2.9: Niveles de energía electrónicos del sistema punta-muestra durante una medición de CPD. ϕ_t y ϕ_s son las funciones trabajo de la punta y la muestra, respectivamente. (a) Inicialmente la punta y la muestra están separadas por una distancia d y no están conectadas eléctricamente; en (b) se las conecta, y los niveles de Fermi E_f se alinean generando una caída de potencial V_{CPD} , respecto del nivel de vacío local E_ψ . El nivel de vacío se equilibra luego de aplicar una tensión $V_{DC} = V_{CPD}$, como se muestra en (c). Adaptado de la referencia [88].

El Microscopio de Sonda Kelvin (*Kelvin Probe Force Microscope*, KPFM) es un método para medir la distribución del potencial de superficie con resolución nanométrica [86].

Si consideramos una punta de AFM conductora y una muestra conductora con diferentes funciones trabajo (Figura 2.9), que están conectadas eléctricamente, los electrones fluyen desde el material de función trabajo más pequeña, hacia el material con mayor función trabajo. La diferencia de potencial de contacto (CPD) entre ellos, se define habitualmente como [87]

$$V_{CPD} = \frac{\phi_p - \phi_m}{q} = \frac{\Delta\phi}{q} \quad (2.1)$$

donde ϕ_p y ϕ_m , son las funciones trabajo de la punta y de la muestra respectivamente, y q es la carga elemental del electrón.

Debido a que la capacitancia C entre los dos materiales varía con la distancia punta-muestra, las fuerzas electrostáticas entre ellos varían a causa de los diferentes potenciales de superficie. Asumiendo una geometría de capacitor de placas paralelas, la fuerza F tiene la forma

$$F = -\frac{1}{2} \frac{\partial C}{\partial z} (\Delta V)^2 \quad (2.2)$$

donde z es la distancia punta-muestra y ΔV es la diferencia de potencial entre V_{CPD} y la tensión aplicada a la punta. Para poder separar las fuerzas electrostáticas de las

otras fuerzas (fundamentalmente *van der Waals* e interacciones químicas), se aplica a la punta un voltaje alterno V_{AC} a una frecuencia ω , sumado al voltaje continuo V_{DC} . Como consecuencia, la fuerza electrostática 2.2 entre los dos “electrodos” (punta y muestra) se convierte en

$$F = -\frac{1}{2} \frac{\partial C}{\partial z} [V_{DC} - V_{CPD} + V_{AC} \sin(\omega t)]^2. \quad (2.3)$$

En esta expresión se considera la convención de signos para las componentes DC correspondiente a aplicar V_{DC} a la punta, con la muestra a tierra. Desarrollando los términos de la ecuación 2.3, se encuentra que es posible separar la fuerza en tres componentes:

$$F = F_{DC} + F_{\omega} + F_{2\omega}, \quad (2.4)$$

donde

$$F_{DC} = -\frac{1}{2} \frac{\partial C}{\partial z} (V_{DC} - V_{CPD})^2, \quad (2.5)$$

$$F_{\omega} = -\frac{\partial C}{\partial z} (V_{DC} - V_{CPD}) V_{AC} \sin(\omega t), \quad (2.6)$$

$$F_{2\omega} = \frac{1}{4} \frac{\partial C}{\partial z} V_{AC}^2 [\cos(2\omega t) - 1]. \quad (2.7)$$

Como resultado de las componentes F_{ω} y $F_{2\omega}$, la punta comienza a vibrar. La amplitud de vibración de la punta se puede detectar fácilmente durante el funcionamiento del AFM. Si el V_{DC} aplicado a la punta es igual en magnitud y opuesto en signo al $\Delta\phi$ de la muestra, las componentes espectrales a la frecuencia ω de la amplitud de vibración de la punta, así como de la fuerza que actúa sobre la punta (ecuación 2.6) se hacen cero. El principio de funcionamiento de la técnica de KPFM se basa en anular la amplitud de vibración de la punta a la frecuencia de resonancia aplicando un voltaje V_{DC} ajustable. La parte DC F_{DC} (ecuación 2.5) contribuye a la señal topográfica, el término F_{ω} en la frecuencia ω (ecuación 2.6) se usa para medir el CPD, y la contribución $F_{2\omega}$ puede usarse para reconstruir un mapa de capacitancia de la muestra, como se explica en la siguiente sección.

Los mapas de potencial de superficie se realizaron en el llamado modo de “segunda pasada”. Estas mediciones se realizaron simultáneamente con el barrido de topografía en el modo de semi-contacto o *tapping* (Figura 2.10(a)), usando una punta eléctricamente conductora. Después de completar cada línea del barrido de topografía, se apaga el

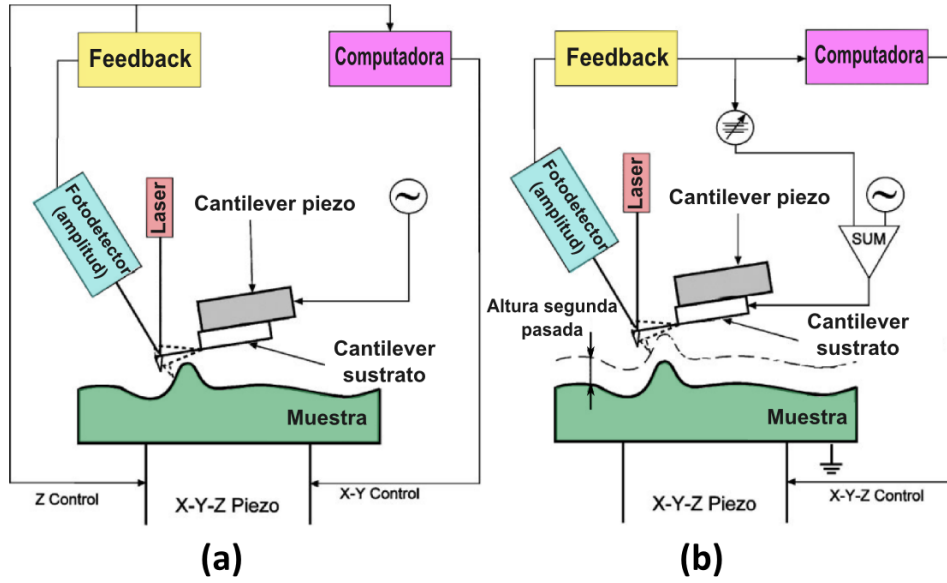


Figura 2.10: (a) Mediciones de topografía en modo *tapping*. (b) Mediciones de potencial de contacto superficial por KPFM en modo de segunda pasada. Adaptado de la referencia [89].

circuito de realimentación que controla el piezo vertical, y se levanta la punta de la superficie, trazando la misma topografía a una distancia constante (altura de segunda pasada) (Figura 2.10(b)). Durante este barrido intercalado, se aplica a la punta un voltaje continuo y uno alterno, como se explicó recién. El circuito de realimentación de KPFM se usó para ajustar la componente DC de la tensión aplicada a la punta para anular la fuerza y, por lo tanto, la amplitud de vibración del *cantilever* a la frecuencia de operación (ver la ecuación 2.6). De esta manera se puede obtener un mapa cualitativo de $\Delta\phi$ registrando el voltaje V_{CD} aplicado por la señal de realimentación (es cuantitativo solo si se conoce con exactitud la función trabajo de la punta utilizada, o si se la puede comparar con una muestra de ϕ conocida).

2.3.4 Microscopía de Contraste de Capacitancia

Se utilizó también la técnica de Microscopía de Contraste de Capacitancia (SCM), que tiene una forma de operación similar a la técnica de KPFM comentada anteriormente. Al igual que en KPFM, SCM se realiza en el modo de *tapping*. Utilizamos esta técnica en el modo de segunda pasada, que se realiza a una altura h de la superficie de la muestra, y en la que se aplica una tensión $V_t = V_{DC} + V_{AC}\sin(\omega t)$, con una componente alterna V_{AC} y otra continua V_{DC} . Esta segunda pasada se realiza siguiendo el

perfil de alturas obtenido del barrido de topografía, medido inmediatamente antes, de este modo cancelando las posibles influencias debidas a variaciones en la topografía. Como consecuencia del voltaje aplicado, surge una fuerza, ya descrita en la ecuación 2.3. A partir de la componente del segundo armónico de esta fuerza, dada por 2.7, es posible obtener una señal proporcional a la distribución de la capacidad en la superficie de la muestra [90, 91]. La principal diferencia respecto de KPFM es que no se utiliza el circuito de realimentación de la señal eléctrica para anular la componente V_{DC} , ya que esta no influye en la magnitud del segundo armónico. Además, para maximizar las oscilaciones del segundo armónico, se fija una frecuencia ω de la tensión AC en un valor igual a la mitad de la frecuencia de resonancia del *cantilever*.

2.4 Caracterización eléctrica

En una serie de muestras de PDMP de TiO_2 se depositaron electrodos de distintos tamaños, de Ag y Pt como se explicó en la Sección 2.1.4. Se realizó una caracterización eléctrica a dos terminales mediante curvas de corriente-voltaje (I-V), protocolos de pulsado y curvas corriente-tiempo (I-t) a voltaje fijo, complementando las curvas I-V e I-t medidas por CAFM que se describieron en la Sección 2.3.2. A lo largo de todo este trabajo, la caracterización del transporte fue siempre a dos terminales, en una configuración MOS (metal-óxido-semiconductor) con sustrato de Si altamente dopado, haciendo las veces de electrodo inferior. En la Figura 2.11 se puede ver un esquema transversal de las muestras estudiadas y la configuración eléctrica aplicada.

Para llevar a cabo estas mediciones, el contacto eléctrico sobre la muestra fue establecido mediante una estación de pruebas (*probe station*). Esta consiste en una platina móvil con un orificio para efectuar vacío con el fin de fijar la muestra, un microscopio con iluminación y cuatro puntas conductoras de tungsteno (agujas microcontactoras), de 20 μm de diámetro en su extremo, que pueden ser ubicadas sobre la muestra mediante microposicionadores en las tres direcciones (Figura 2.12). La muestra es colocada sobre la platina, y sostenida en su lugar por efecto del vacío, de modo tal que no se desplace al hacer contacto con las puntas. Todo el dispositivo se encuentra dentro de una caja de Faraday para aislarlo del ruido eléctrico. En este trabajo se utilizó una estación de pruebas comercial *Süss PM5*, que cuenta con 4 micromanipuladores triaxiales.

Para medir corriente y aplicar tensión, se utilizaron las llamadas unidades de medición y alimentación, o SMU por sus siglas en inglés (*Source Measure Unit*). Estos equipos son capaces de aplicar y medir tanto corriente como voltaje de forma independiente, en distintos rangos y sensibilidades, así como también es posible establecer una

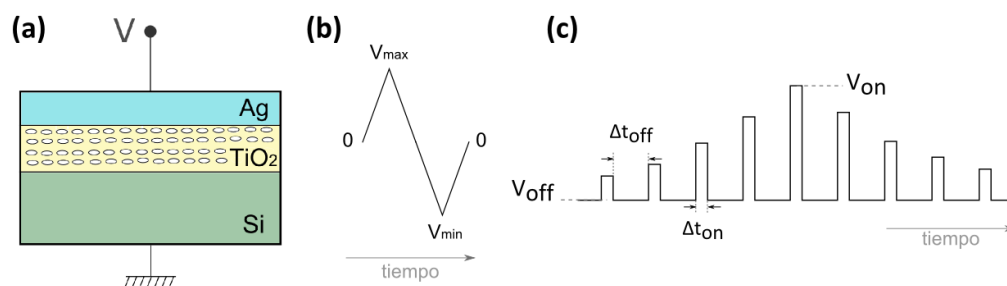


Figura 2.11: (a) Esquema de un corte transversal de las muestras utilizadas para las mediciones de transporte macroscópicas. El tamaño de la representación de los poros y espesor de la película no se muestra a escala respecto de los electrodos y tamaño horizontal de la muestra. Se esquematizan también los distintos protocolos de estímulo en voltaje que fueron aplicados (rampas continuas (b) y pulsadas (c)).

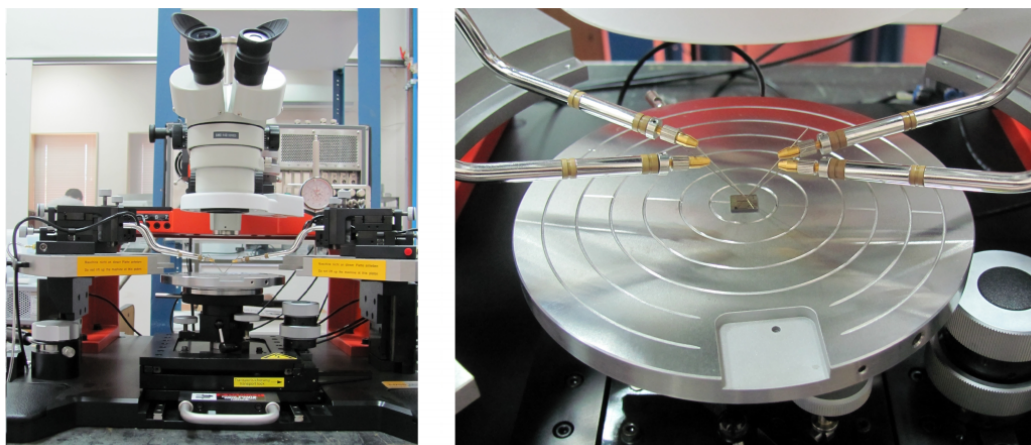


Figura 2.12: Estación de pruebas comercial (*Süss PM5*) utilizada para contactar las muestras estudiadas. Se muestra también un detalle de los manipuladores triaxiales sujetando a las agujas microcontactoras, apoyadas sobre una muestra.

corriente límite (o voltaje límite, si se inyecta corriente) para una dada medición. Esta corriente o voltaje límite es importante para evitar dañar el dispositivo, o se puede utilizar con la intención de generar una ruptura controlada en el mismo. En particular se utilizaron los SMU Keithley 2400 y 2612, y también se utilizó el electrómetro Keithley 6517B, que se distingue por su capacidad de medir corrientes muy bajas (entre 1fA y 20mA) o alternativamente, resistencias muy altas (entre 50Ω y $10^{16}\Omega$). Como se indica en la Figura 2.11, se contactó siempre el sustrato a tierra, aplicando la tensión al electrodo metálico superior. Los equipos fueron, en todos los casos, controlados a través de una PC utilizando rutinas de LabVIEW diseñadas para estas mediciones. Además de los programas desarrollados especialmente para controlar los experimentos de esta Tesis, se utilizaron también otros programas desarrollados por los Lic. Fernando Gómez Marlasca y Miguel Rengifo (Laboratorio de Propiedades Eléctricas, Térmicas y Magnéticas, Departamento de Materia Condensada, GIyA-CNEA).

2.4.1 Curvas corriente-tensión (I-V)

Una caracterización fundamental del transporte que puede realizarse en dispositivos contactados a dos terminales, es la de curvas corriente-tensión. En éstas, se aplica sobre la muestra un barrido en voltaje y se mide la corriente establecida para cada voltaje aplicado. También es posible estimular con corriente y medir tensión, que no necesariamente es equivalente al caso anterior, pero esta modalidad no fue utilizada en la Tesis.

Una medición típica de curva I-V puede realizarse en forma continua, recorriendo las tensiones entre una $V_{\max}$ y una $V_{\min}$ secuencialmente (Figura 2.11(b)), o puede realizarse en forma pulsada (Figura 2.11(c)). En esta última se intercalan pulsos rectangulares de duración Δt_{on} aplicando una tensión V_{on} , durante la cual se mide la corriente, con pulsos de duración Δt_{off} aplicando una tensión menor o directamente cero. Mediante este protocolo se pueden evitar los efectos de calentamiento que pueden darse al aplicar la tensión de forma continua, afectando de manera no controlada a la corriente medida y el comportamiento observado. Al intercalar intervalos de “espera” de 0V se permite el enfriamiento local de la muestra y se minimizan estos efectos. También se puede utilizar este tipo de medición para evaluar posibles modificaciones en el estado eléctrico del dispositivo, provocados por la aplicación de los pulsos V_{on} , si se utiliza una tensión pequeña de *bias* durante los Δt_{off} y se evalúa la corriente durante estos pulsos, de forma no invasiva. Este tipo de procedimiento es muy útil en el contexto de la conmutación resistiva, explicada en la Sección 1.5.

A partir de la medición de curvas I-V es posible estudiar los mecanismos de conducción en una dada estructura tipo MOS o MIM (metal-aislante-metal), ya que las distintas interacciones microscópicas pueden dar origen a varias relaciones corriente-tensión, como se describió en la Sección 1.3.

Otra manera útil de estudiar la corriente que fluye en una estructura tipo capacitor es la de corriente en función del tiempo, aplicando un estímulo de voltaje fijo. En este tipo de curvas se puede estudiar la dinámica de la corriente, obteniendo información sobre la degradación de un dieléctrico o fenómenos de difusión de iones en sistemas electroquímicos, dependiendo de las características del sistema, los rangos de tensión y tiempos explorados.

2.4.2 Espectroscopía de impedancias (EI)

En los modos de medición que se describieron anteriormente, siempre se estudiaron las propiedades eléctricas en un régimen estacionario de baja frecuencia (comportamiento DC). Una forma complementaria de caracterizar a los dispositivos es la de aplicar una señal alterna (AC) y estudiar el comportamiento de la impedancia compleja. Mediante esta técnica no solamente se evalúan las componentes resistivas, sino también las reactivas.

El enfoque estándar para medir la espectroscopía de impedancias (EI) es medir la impedancia aplicando a la muestra un voltaje AC de frecuencia única y medir el cambio de fase y la amplitud, o las partes reales e imaginarias de la corriente resultante a esa frecuencia utilizando circuitos analógicos o análisis de la transformada rápida de Fourier (FFT, *Fast Fourier Transform*) de la respuesta [92]. Existe una variedad de instrumentos comerciales que miden la impedancia en función de la frecuencia de forma automática en los rangos de frecuencia de aproximadamente entre 1 mHz a 1 MHz.

Diversos procesos microscópicos fundamentales tienen lugar en todo el dispositivo cuando se lo estimula eléctricamente y, en conjunto, conducen a la respuesta eléctrica general. Estos procesos incluyen el transporte de electrones a través de los conductores electrónicos, la transferencia de electrones a las interfaces electrodo-electrolito desde o hacia especies atómicas que se originan a partir de los materiales de la celda y su atmósfera ambiente (reacciones de oxidación o reducción), y el flujo de átomos cargados o aglomerados atómicos a través de defectos en el electrolito.

En una interfaz, las propiedades físicas (cristalográfica, mecánica, composicional y, en particular, eléctrica) cambian las distribuciones de carga de forma precipitada y heterogénea, lo cual puede reducir la conductividad eléctrica general de un sistema.

Cualquier propiedad intrínseca que influya en la conductividad de un sistema material-electrodo puede ser estudiada por EI. Los parámetros derivados de un espectro de EI caen generalmente en dos categorías: (a) los pertinentes solo al material en sí, como la conductividad, la constante dieléctrica, las movilidades de cargas, concentraciones de equilibrio de las especies cargadas y tasas *bulk* de generación y recombinación; y (b) los pertinentes a una interfaz electrodo-material, tales como constantes de velocidad de reacción de adsorción, capacitancia de la región de interfaz y coeficiente de difusión de especies neutras en el propio electrodo [92].

La impedancia (Z) es una medida de la oposición que presenta un circuito a una corriente cuando se aplica una diferencia de potencial. La impedancia extiende el concepto de resistencia a los circuitos de corriente alterna, y posee tanto magnitud como fase, a diferencia de la resistencia, que sólo tiene magnitud. Cuando un circuito es alimentado con corriente continua, su impedancia es igual a la resistencia, lo que puede ser interpretado como una impedancia con ángulo de fase cero. A través del análisis de la impedancia es posible evidenciar las componentes inductivas y capacitivas del sistema a partir de los retardos que éstas producen en la respuesta.

Existen varias formas de representar los valores extraídos de una medición de EI. El más habitual y que será utilizado en esta Tesis es la representación de las componentes imaginaria ($\text{Im}(Z)$) y real ($\text{Re}(Z)$) de la impedancia, en el plano complejo. Este tipo de representación se conoce como Cole-Cole, o también ocasionalmente es referido como diagrama de Nyquist [92]. En éste, se grafica en el eje de las ordenadas $-\text{Im}(Z)$ y en las abscisas $\text{Re}(Z)$. Los términos puros asociados a una resistencia, un capacitor, y una inductancia son $Z_R = R$, $Z_C = \frac{1}{j\omega C}$ y $Z_L = j\omega C$, respectivamente.

Más allá de que habitualmente los sistemas experimentales son más complejos e involucran más de dos elementos, resulta de interés en particular el caso de un circuito RC paralelo, ya que muchos de los sistemas de estado sólido estudiados (apilamientos MOS y MIM) exhiben características de este tipo. En la Figura 2.13 se ejemplifican los diagramas de impedancia en el plano complejo para distintos arreglos. Un circuito RC paralelo se evidencia como un semicírculo, tal que en el límite $\omega \rightarrow 0$ se tiene $Z \rightarrow R$, mientras que para $\omega \rightarrow \infty$ se tiene $Z \rightarrow 0$, complementariamente.

Experimentalmente, es habitual encontrar en los sistemas de electrolito sólido un comportamiento que se aparta de este caso ideal, exhibiendo un achatamiento en el arco que describe la impedancia en el plano complejo. En estos casos, es posible modelar de forma fenomenológica el comportamiento del sistema mediante el llamado elemento de fase constante (*Constant Phase Element*, o CPE), definido como [93]

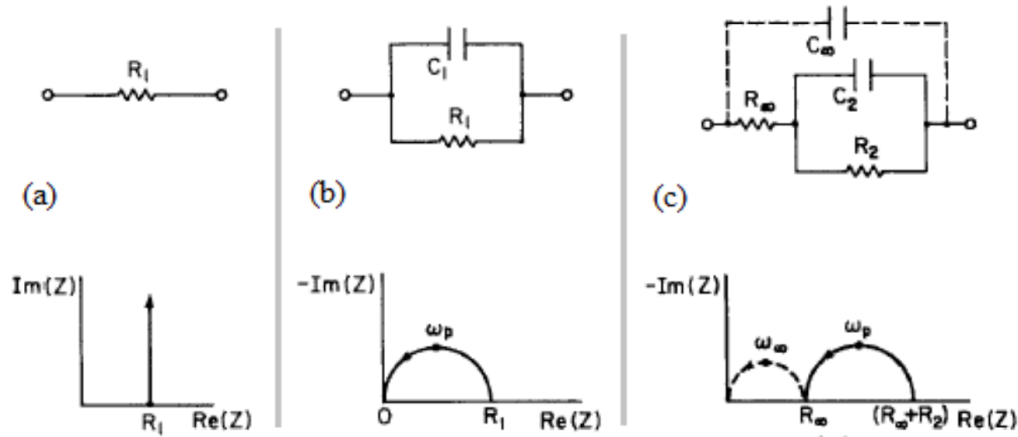


Figura 2.13: Impedancia en el plano complejo correspondiente a distintos arreglos circuitales, indicados en cada caso. Extraído de referencia [92].

$$Z_Q = \frac{1}{(j\omega)^n Q} \quad (2.8)$$

donde Q se conoce como la pseudo-capacitancia, y n como el exponente del ángulo de depresión. Notar que para el caso de $n = 1$ se recupera al capacitor ideal.

Si bien el significado físico del CPE no se conoce concretamente, se lo suele asociar a procesos de difusión de iones y/o capacitores con pérdidas [94]. Un circuito con una R y un CPE en paralelo, tiene asociado un comportamiento en el plano complejo como el que se muestra en la Figura 2.14. A partir de los valores de R , Q y n , la capacidad real se calcula como

$$C = R^{\frac{1-n}{n}} Q^{\frac{1}{n}}. \quad (2.9)$$

Para las mediciones de EI realizadas en este trabajo, se contactó la muestra de la misma forma explicada en la Sección 2.4 mediante una estación de pruebas, y se utilizó un equipo Gamry G300 (Potentiostat/Galvanostat/ZRA) para medir en un rango de frecuencia entre 300 kHz y 0,1 Hz, y un equipo Agilent E4980 LCR Meter en el rango de frecuencias de 100 Hz a 2 MHz. Estos resultados se muestran en el Capítulo 5.

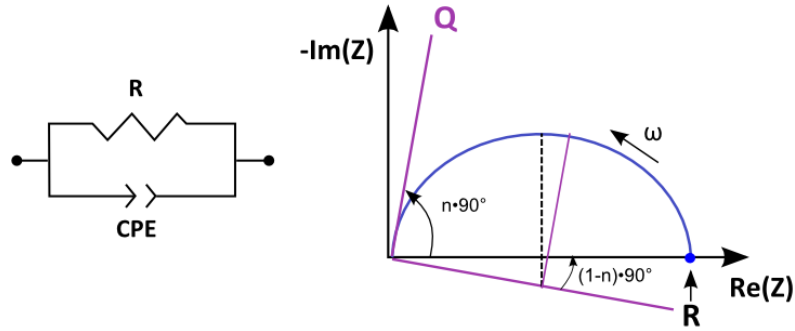


Figura 2.14: Impedancia en el plano complejo y representación gráfica de un circuito compuesto por un elemento de fase constante (CPE) y una resistencia en paralelo.

2.5 Control de humedad ambiental en mediciones eléctricas

Como se comentó anteriormente, tanto en la caracterización por curvas I-V como en la de EI, se exploró la influencia de la humedad ambiente en la muestra. Para esto, se implementó una cámara de HR controlada dentro del recinto de la estación de pruebas (Figura 2.15), que sólo incluyó a la muestra y las puntas de tungsteno con la que se contactó los electrodos. Además, se optó por explorar dos casos extremos de HR. Para el primero, se sometió a la muestra a un tratamiento de 2hs en una estufa a 130 °C para evaporar toda el agua que pudiera haber dentro de los poros, y luego se midió en la cámara cubriendo toda la superficie alrededor de la muestra con sílica-gel seca. La muestra se transportó de la mufla a la cámara de la estación de pruebas dentro de un recipiente aislado a $HR < 20\%$. Para estudiar el caso de alta humedad, se saturó la muestra previamente por al menos 1hs en una pequeña cámara con HR entre 80 y 90 %, o alternativamente durante 15 minutos exponiéndola a vapor de agua directamente. En ambos casos, luego de este procedimiento, se realizaron las mediciones de impedancia cerrando la cámara y manteniendo al entorno de la muestra con $HR > 50\%$ para minimizar la evaporación del agua dentro de los poros durante el período en el que se realizaron las mediciones.

En los Capítulos 4 y 5 se muestran resultados de curvas I-V y EI medidos variando las condiciones de HR del entorno de la muestra del modo explicado anteriormente. Para poder simplificar la nomenclatura se utilizaron valores nominales de HR para los casos extremos, que debido al tratamiento previo al que se sometió la muestra, no siempre

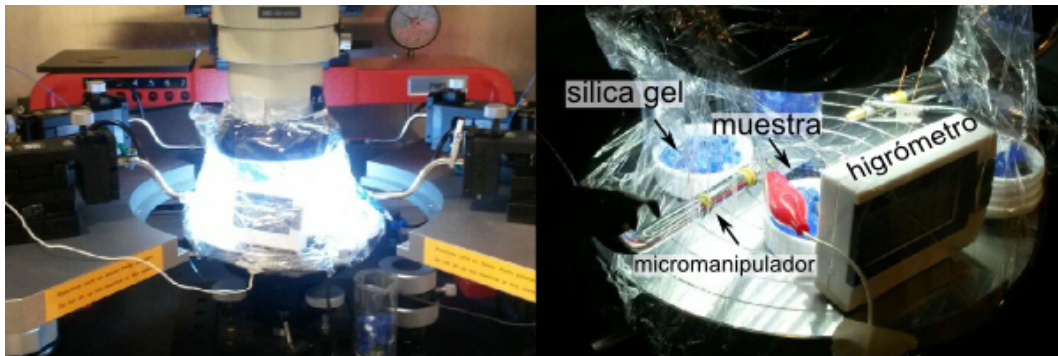


Figura 2.15: Cámara de control de HR implementada en el recinto de la estación de pruebas.

HR nominal	Trat. previo	HR cámara
80 %	saturado > 80 %	> 60 %
40 %	secado 130°C	40 %

Tabla 2.1: Ejemplo de valores de HR explorados. Se indican los valores nominales que les fueron asignados por simplicidad para los gráficos mostrados a lo largo de la Tesis, y sus correspondientes tratamientos previos y HR de la cámara implementada en la estación de pruebas.

coincidieron con la HR de la cámara en el preciso momento de la medición. En la Tabla 2.1 se muestran dos ejemplos de valores nominales utilizados y sus correspondientes condiciones de HR de la cámara y tratamiento previo de la muestra.

Parte I

Titania mesoporosa

Capítulo 3

Propiedades eléctricas locales de la titania mesoporosa

En este Capítulo se presenta un estudio de las películas de titania mesoporosa (TM), mostrando una caracterización estructural, morfológica y eléctrica, con técnicas de microscopía electrónica de barrido (SEM), microscopía óptica y principalmente técnicas de Microscopía de Fuerza Atómica con punta conductora (CAFM). Se exploró el rol de la humedad ambiente en las propiedades eléctricas de estas PDMP y se encontró que es posible modificar localmente la conductividad de la muestra aplicando campos eléctricos con la punta del AFM. Además se llevaron a cabo experimentos de control en TiO_2 no mesoporoso (TNM) y películas delgadas mesoporosas de SiO_2 (SM), que fueron comparados con los anteriores.

3.1 Caracterización morfológica

Se caracterizó la accesibilidad de la matriz porosa y la mesoestructura de las películas por Porosimetría elipsométrica ambiental (PEA). En la Figura 3.1 se comparan las isothermas de adsorción-desorción de agua para las películas de TM, SM y TNM. La condensación capilar ocurre primero en la película de SM para valores de humedad relativa (HR) entre 60 % y 70 %, y en segundo lugar ocurre en la película de TM para HR entre 65 % y 80 %. En ambos casos existe una microporosidad residual (debida al proceso sol-gel), que se llena de agua adsorbida a baja HR antes de que ocurra la condensación capilar. La película de TNM tiene una porosidad muy baja, debida al

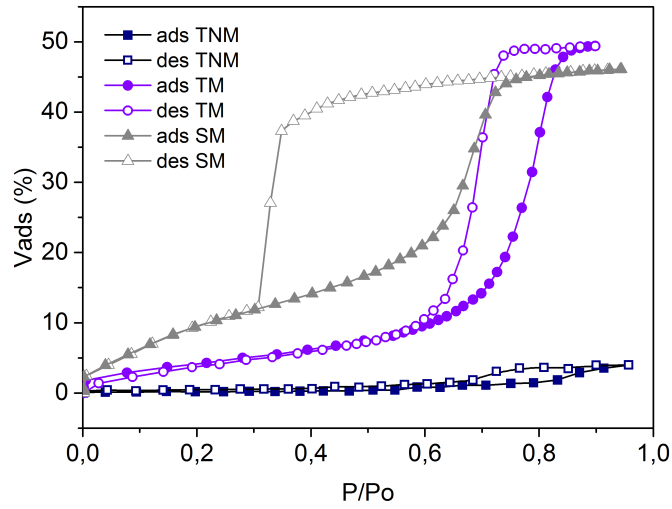


Figura 3.1: Isotermas de adsorción-desorción de agua de una película TiO_2 mesoporoso (TM), de SiO_2 mesoporoso (SM), y de TiO_2 no mesoporoso (TNM). V_{ads} es el porcentaje de volumen poroso lleno de agua, P_0 es la presión de saturación de vapor de agua a 25°C y P es la presión de vapor medida (siendo $(P/P_0) \cdot 100$ igual a la HR). Los símbolos llenos y vacíos denotan las ramas de adsorción y desorción respectivamente.

tratamiento térmico *flash* a altas temperaturas que se le realizó, y los poros tienen muy poca cantidad de agua adsorbida para valores de HR inferiores al 70 %. En la Tabla 3.1 se resume la caracterización estructural obtenida por PEA para las películas de TM, SM y TNM. Nótese que la accesibilidad porosa de agua está cerca del 50 % para ambas películas mesoporosas, en contraste con el 4 % que se obtiene para la TNM. La información estructural para TM y SM se complementó con mediciones de Dispersión de Rayos X a bajo ángulo (2D-SAXS) medido por C. Fuertes en el Sincrotrón LNLS (Campinas, Brasil). En las Figuras 3.2 (b) y 3.3 (b) se pueden ver los patrones de SAXS e imágenes TEM de las películas utilizadas, de la cual se puede calcular que la estructura de los mesoporos está contraída un 50 % en dirección perpendicular al sustrato y el arreglo periódico de poros se asemeja a una estructura cúbica $\text{Im}3\text{m}$. En las Figuras 3.2 (a) y 3.3 (a) se muestran los gráficos de distribución de tamaño de poros y de cuellos, obtenidos a partir del modelado de las curvas de PEA de la Figura 3.1, y de los cuales se obtuvieron los datos estructurales de la Tabla 3.1.

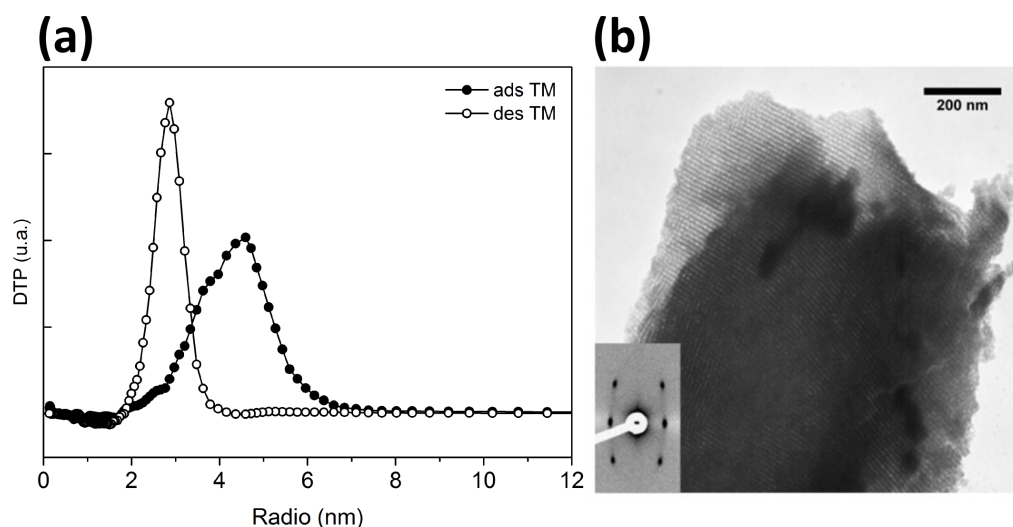


Figura 3.2: (a) Distribución de tamaño de poros (DTP) de una película mesoporosa de TiO_2 , obtenido a partir de la isoterma de adsorción y desorción de agua medida por PEA. Los tamaños de poro se obtienen a partir de la rama de adsorción (círculos llenos), mientras que los tamaños de cuello se obtienen de la rama de desorción (círculos vacíos). (b) Imágenes de TEM y 2D-SAXS (en recuadro interior) del mismo óxido poroso, mostrando la estructura Im3m (medidas por C. Fuertes en el Sincrotrón LNLS, Campinas, Brasil).

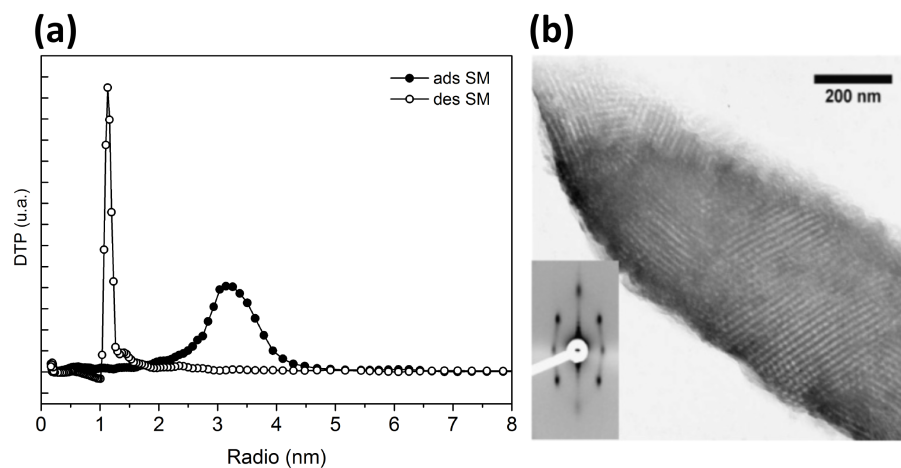


Figura 3.3: (a) Distribución de tamaño de poros (DTP) de una película mesoporosa de SiO_2 , obtenido a partir de la isoterma de adsorción y desorción de agua medida por PEA. Los tamaños de poro se obtienen a partir de la rama de adsorción (círculos llenos), mientras que los tamaños de cuello se obtienen de la rama de desorción (círculos vacíos). (b) Imágenes de TEM y 2D-SAXS (en recuadro interior) del mismo óxido poroso, mostrando la estructura Im3m (medidas por C. Fuertes en el Sincrotrón LNLS, Campinas, Brasil).

Muestra	Porosidad (%)	D_{poros} (nm)	$D_{cuellos}$ (nm)	Espesor (nm)
TM	49 ± 5	$8,7 \pm 0,5$	$5,7 \pm 0,5$	150 ± 10
TNM	$4,0 \pm 0,5$	-	-	34 ± 3
SM	46 ± 5	$6,5 \pm 0,5$	$2,3 \pm 0,2$	90 ± 5

Tabla 3.1: Información estructural de las películas de titania mesoporosa y no porosa (TM, TNM) y de sílice mesoporosa (SM). Los resultados se obtuvieron con poroelipsometría ambiental. Los diámetros de poros y cuellos (D_{poro} y D_{cuello} respectivamente) fueron extraídos de los gráficos de distribución de tamaños de poros, mostrados en las Figuras 3.2 (a) y 3.3 (a).

3.2 Caracterización eléctrica por CAFM

En esta Sección, analizamos los efectos que tiene la humedad en las propiedades superficiales de las PDMP de TiO_2 utilizando Microscopía de Fuerza Atómica con punta conductora (CAFM). Enfocamos el estudio en los cambios locales en la conducción y en la topografía de la zona barrida tras aplicar un voltaje en diferentes condiciones ambientales de humedad controlada.

3.2.1 Estudio de efectos en topografía y mapas de corriente

Como se explicó en la Sección 2.3.2, se estudió el transporte local realizando una secuencia de barridos de CAFM a diferentes tensiones. En base a estas exploraciones se identificaron tres regímenes importantes de condiciones ambientales ($\text{HR} > 40\%$, $30\% < \text{HR} < 40\%$ y $\text{HR} < 30\%$) para los cuales se observaron diferencias en el comportamiento de la muestra. El comportamiento típico obtenido para $\text{HR} > 40\%$ se muestra en la Figura 3.4. Inicialmente, se barrió una región cuadrada de $500 \text{ nm} \times 500 \text{ nm}$ aplicando un voltaje de 10 V o -10 V . En ambos casos, este procedimiento fue seguido por un segundo barrido aplicando 10 V en un área de mayor tamaño ($1,4 \mu\text{m} \times 1,4 \mu\text{m}$). Las imágenes de corriente (Figura 3.4 (b) y (d)) muestran que existe una reducción de la resistencia local en la zona previamente barrida de $500 \text{ nm} \times 500 \text{ nm}$. En cuanto a la topografía, solo el área donde se aplicó un voltaje positivo previamente parecen modificarse (Figura 3.4 c), mientras que en el caso de tensión negativa, permanece sin cambios (Figura 3.4 a).

En el régimen de HR intermedia, no se observó modificación en la superficie luego de barrer varias regiones de forma consecutiva con diferentes tensiones aplicadas (Figuras 3.5 a y c). Sin embargo, el efecto de aumento local de la conductividad está presente

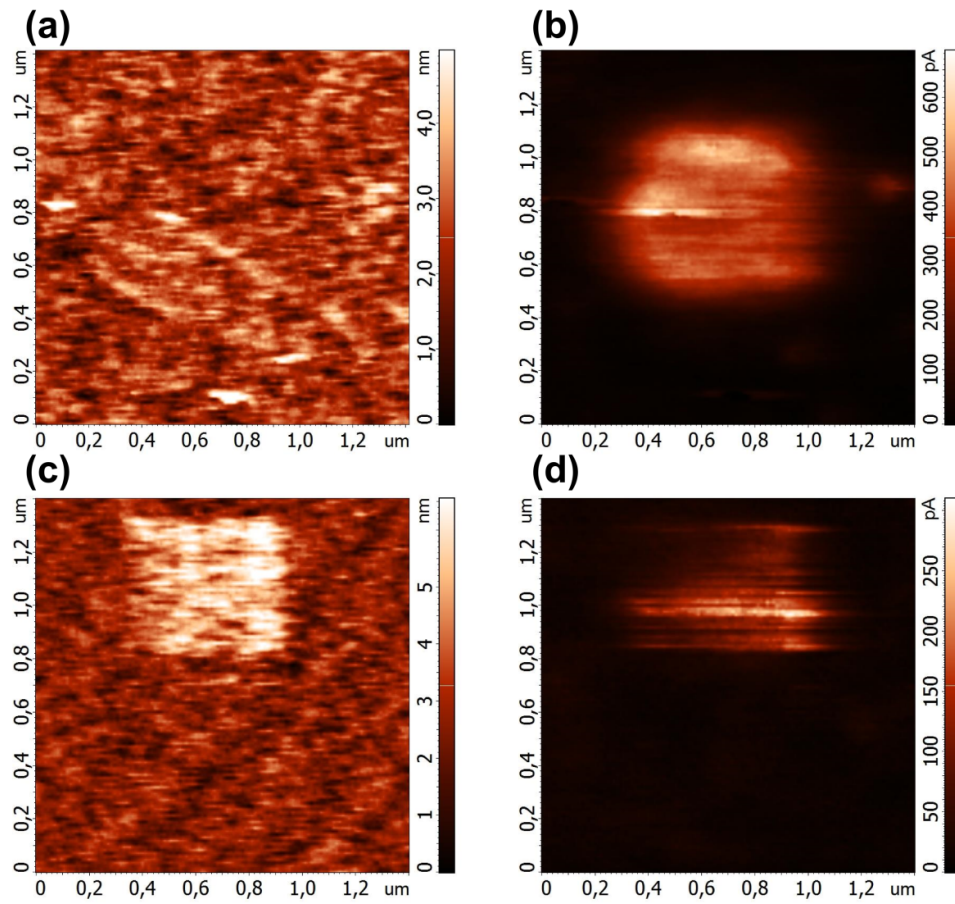


Figura 3.4: Imágenes de topografía (izq.) y corriente eléctrica (der.) de la PDMP de TiO_2 en un área de $1,4 \times 1,4 \mu\text{m}^2$ para una HR de 50 % y una tensión constante de 10 V, en la que un cuadrado de $500 \times 500 \text{ nm}^2$ había sido barrido previamente aplicando -10V (a-b) o $+10\text{V}$ (c-d).

para ambas polaridades. Es notable que no es posible borrar el efecto alternando la polaridad de las tensiones (Figura 3.5 d). Más aún, la conductividad aumenta con los barridos sucesivos, como puede apreciarse en la Figura 3.5 (b) y (d).

Para $HR < 30\%$ no se observó ninguna corriente apreciable durante los barridos de CAFM para el rango de voltajes explorado, como puede verse en la Figura 3.6. Tampoco se encontraron efectos en corriente ni en topografía como producto de los barridos con tensión aplicada. En la Figura 3.7 se muestra una comparación de los perfiles de corriente típicos para los tres rangos de HR considerados, donde puede verse que la conducción eléctrica aumenta con la HR.

También se exploraron los efectos de alternar el voltaje aplicado en barridos sucesivos de CAFM para las muestras de TM en condiciones de $HR > 30\%$. Estos experimentos demostraron que los efectos son acumulativos y no se pueden borrar alternando la polaridad de la tensión aplicada. En la Figura 3.8 se muestra un experimento realizado a $HR 53\%$ donde se observa este efecto, que también se puede ver en la Figura 3.5 (c-d) realizada a $HR 38\%$. Además, el efecto provocado por la aplicación de tensiones es irreversible y permanece por varias horas luego de haber realizado el primer barrido. Cuando se mide con -10 V , la región conductora modificada no puede distinguirse debido al bajo nivel de corriente observada en este caso (Figura 3.8).

Fuimos capaces de separar las acciones de “escritura” y “lectura” utilizando diferentes valores de voltaje dentro del rango de tensiones para el cual hay conducción eléctrica apreciable a través de la película de TM (ver las características corriente-tensión de las películas de TM discutidas en la sección 3.2.2). Estos resultados se muestran en la Figura 3.9.

Para explorar la resolución espacial de nuestros experimentos, estudiamos este efecto bajando las áreas escritas hasta tamaños de $100 \times 100\text{ nm}^2$, y observamos que tanto los patrones de corriente como los de topografía están todavía bien definidos para esas áreas. Como ejemplo, se puede ver en las Figuras 3.9 y 3.10 diferentes patrones de $500 \times 300\text{ nm}^2$ expuestos a varias condiciones de humedad ambiente y voltaje. La resolución espacial es un compromiso entre varios parámetros, tales como la resolución de la técnica en sí (donde algunos de los parámetros determinantes son el radio de curvatura de la punta y la resolución lateral del AFM), el tamaño del menisco de agua en el contacto punta-muestra y el diámetro de poro de la película mesoporosa.

Se estudió la evolución temporal de los patrones modificados realizando barridos de AFM consecutivos durante un período de más de 3 horas. Se encontró que es muy robusto y permanente en esa escala de tiempo, tanto para la topografía como para los patrones de conductividad. Además, el patrón de topografía no se modificó después de

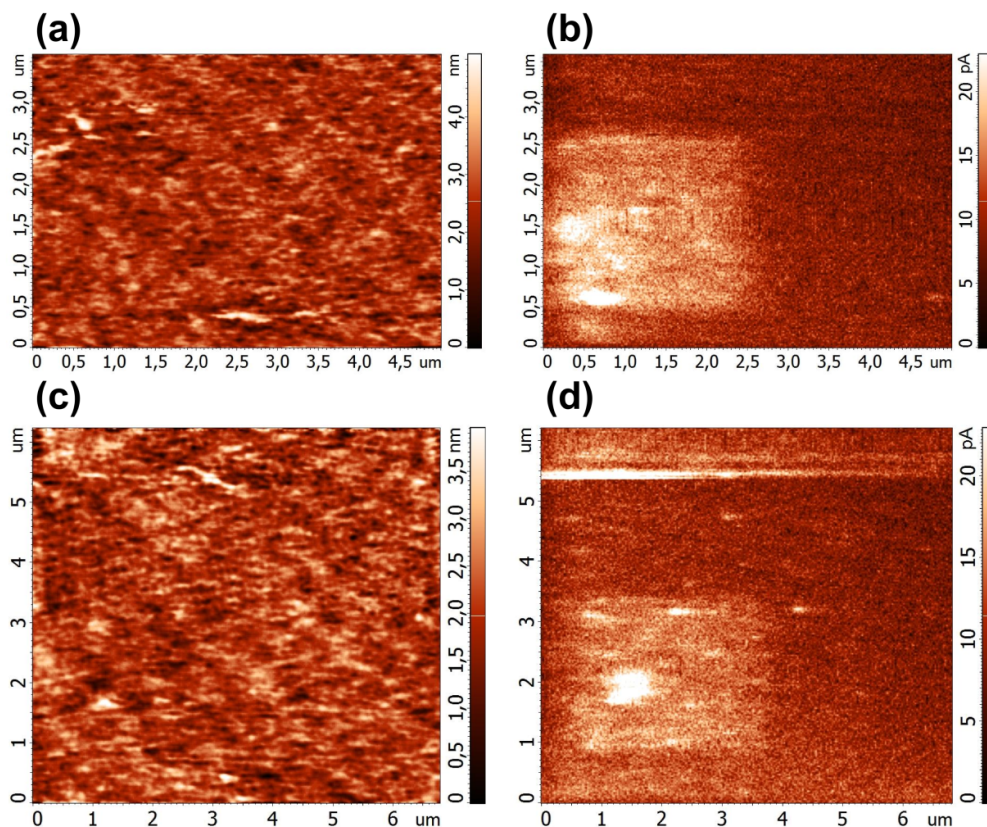


Figura 3.5: Imágenes topográficas (izq.) y de corriente eléctrica (der.) de una película de TiO_2 mesoporoso para HR de 38 %. (a-b) En primer lugar, se barrió un área de $500 \times 500 \text{ nm}^2$, en segundo lugar, se amplió el área barrida a $2 \times 2 \mu\text{m}^2$, y en tercer lugar a $5 \times 5 \mu\text{m}^2$. Para los tres casos, se aplicó un voltaje de 10 V durante el barrido. (c-d) Primero se barrió un área de $500 \times 500 \text{ nm}^2$ con -10 V , seguido de un área de $3 \times 3 \mu\text{m}^2$ aplicando 10 V, luego de $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ con -10 V y finalmente de $7 \times 7 \mu\text{m}^2$ aplicando 10 V.

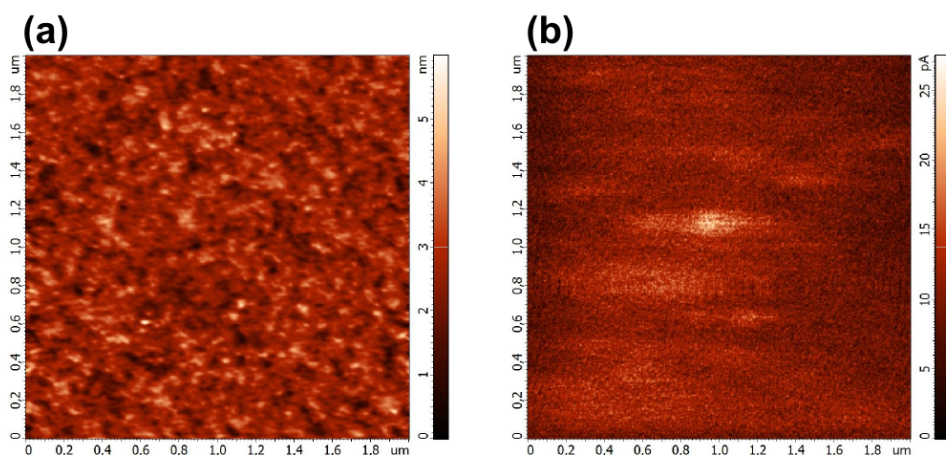


Figura 3.6: Imagen de topografía (a) y de corriente (b) de una película de TiO_2 mesoporoso para una humedad relativa de 28 % medidas aplicando 10 V, en una región donde previamente se barrió un área de $500\text{nm} \times 500\text{nm}$ aplicando -10V.

reducir la HR por debajo del 30 % (ver Figura 3.10).

Se realizaron experimentos de control en películas de SiO_2 mesoporoso (SM) y TiO_2 no mesoporoso (TNM) en distintas condiciones ambientales, que fueron fabricadas como se explicó en el Capítulo 2. En la Figura 3.11 se muestra una secuencia de barridos para la muestra de TNM, donde se aplicó previamente 10V (Figuras 3.11 (a) y (b)) o -10V (Figura 3.11 (c) y (d)) en un área de $1 \mu\text{m}^2$. En la Figura 3.12 también se realizó una secuencia de barridos, incrementando el área y aplicando tensiones primero de -10V (Figuras 3.12(a) y (b)) y después de 10V (Figuras 3.12(c) y (d)). En ninguno de los dos casos, sea TNM o SM, se evidencia rastro de los barridos sucesivos aplicando voltaje, ni en la topografía ni en las imágenes de corriente. Para la película de TNM, la magnitud de la corriente aumenta con la humedad relativa para $\text{HR} > 30\%$ y $V > 0$, pero la conducción eléctrica desaparece después de secar el aire dentro de la cámara del AFM. Además, no se obtuvo una corriente apreciable para $V < 0$, independientemente de las condiciones de HR. En el caso de la película de SM, no se obtuvo conducción eléctrica para ninguna de las condiciones de HR y voltaje consideradas.

3.2.2 Análisis de curvas I-V por CAFM

Se realizaron curvas I-V utilizando la punta de CAFM con recubrimiento de Pt como electrodo superior, como se explicó en el Capítulo 2. Se estudiaron las curvas en distintas condiciones de humedad ambiente y se encontró, consistentemente con lo estudiado por

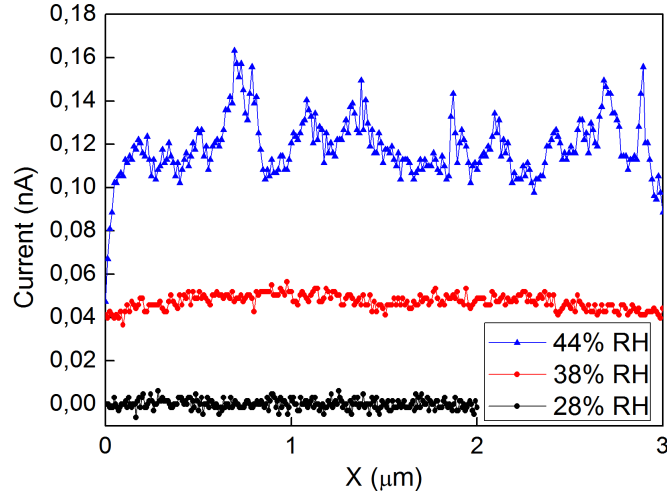


Figura 3.7: Perfiles de corriente tomados de imágenes de CAFM realizadas en la muestra de TM con diferentes condiciones de humedad. Se puede observar que la conductividad aumenta con la humedad.

barridos CAFM con voltaje, que la película de TM es aislante en prácticamente todo el rango de voltajes estudiado, cuando se encuentra a baja humedad ambiente (HR por debajo de 30 %). Esto se comparó con las curvas I-V medidas a alta humedad, $HR > 50\%$ y se encontró que el comportamiento es muy diferente, como puede verse en la Figura 3.13 (a). En ésta se observa no solo que se obtienen niveles de corriente apreciables para los casos de alta humedad, sino también que la forma de la curva es muy asimétrica, e irreversible.

En la Figura 3.13 (b) se muestra una secuencia de curvas I-V realizadas en el mismo lugar, para una humedad de 48 %. A partir de este resultado queda claro que al hacer curvas consecutivas en un mismo lugar, el efecto global es de aumento de la conductividad local de la muestra, lo cual es consistente con lo observado en mapas de corriente. Además, se puede ver que la tensión umbral a partir de la cual se dispara la corriente en las rampas crecientes, es la misma para todos los ciclos, a pesar de que la corriente total sea mayor con cada ciclo. En todos los casos se observa un comportamiento fuertemente rectificante, en el cual casi no hay conducción para tensiones negativas. Esto también es similar a lo observado para mapas de corriente (Figura 3.8).

Se exploró también la dependencia de la corriente con el tiempo. En la Figura 3.14 se muestra la corriente en función del tiempo para un período de 10 segundos, aplicando +10V de forma constante en un mismo lugar. Se puede observar que la corriente aumenta al incrementar el tiempo durante el que se aplica el voltaje. Esto también se evidenció en que las curvas I-V medidas por más tiempo mostraban corrientes más

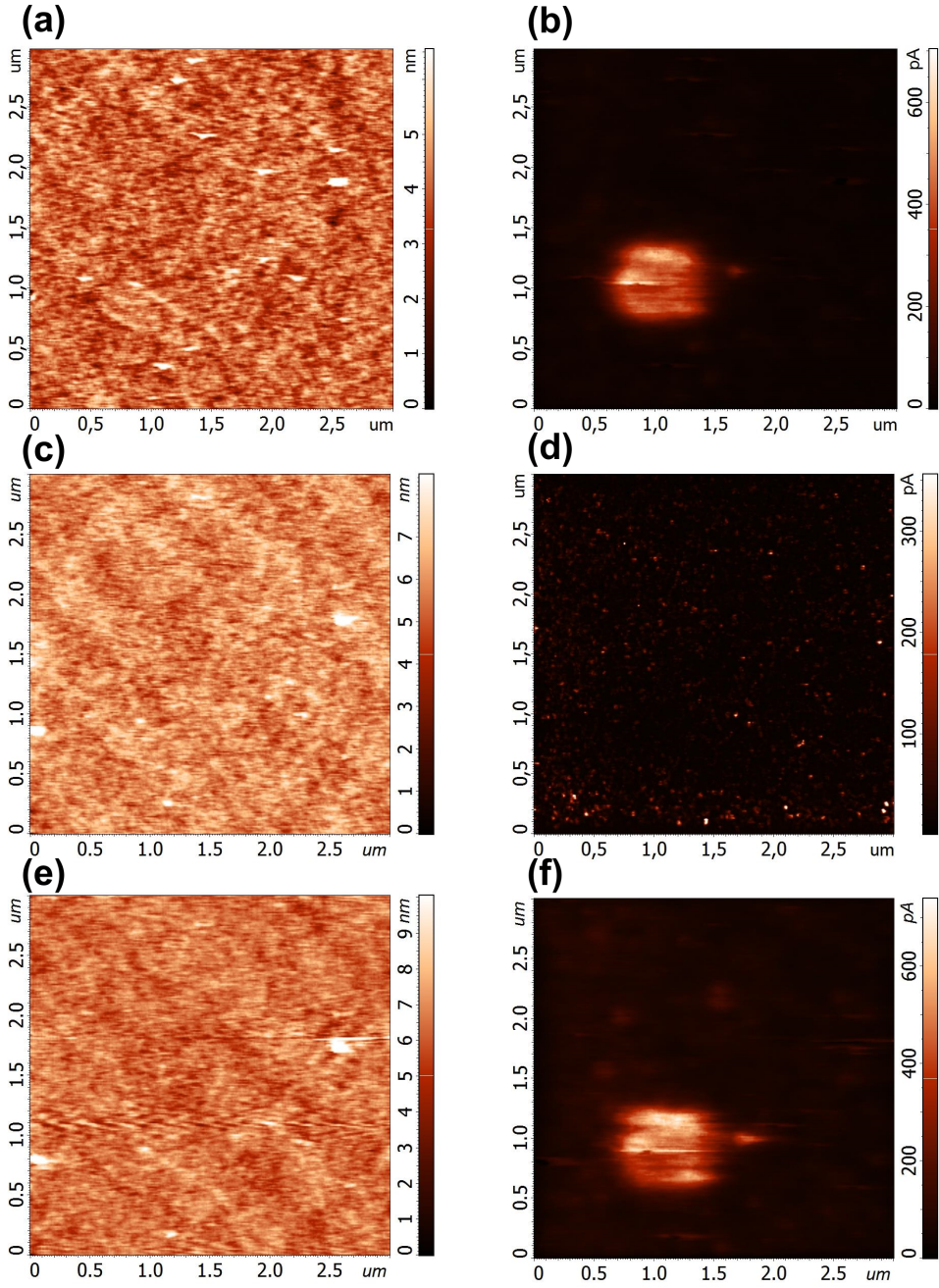


Figura 3.8: Imágenes de CAFM de la película de TM medidas a 53 % HR. Primero se barrió un cuadrado de 500 nm de lado aplicando -10V (no se muestra), luego se midió un cuadrado de 3 μm aplicando +10V (a-b), a continuación -10V (c-d) y finalmente +10V de nuevo (e-f). Los dos mapas realizados con tensión positiva muestran los mismos rasgos, mientras que el mapa barrido con tensión negativa muestra muy poca corriente y no se ven zonas modificadas.

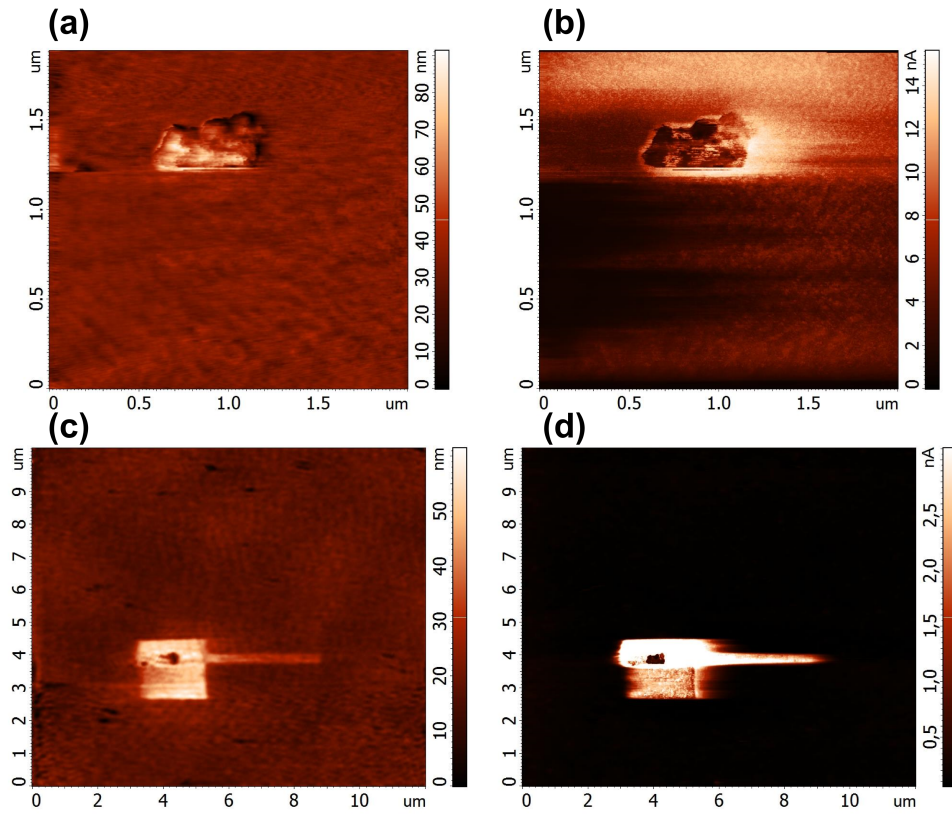


Figura 3.9: Secuencia de mediciones de CAFM en la película de TM a 45% HR, tras aplicar 10V en una zona de $500\text{nm} \times 300\text{nm}$. (a)-(b) Topografía y mapa de corriente aplicando 10V. (c)-(d) Topografía y corriente aplicando 8V.

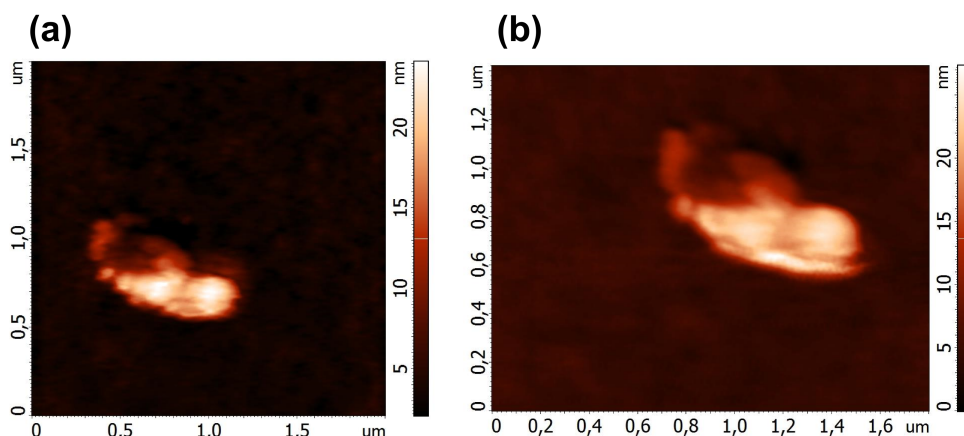


Figura 3.10: Topografía de la región modificada luego de aplicar 10V en una región de $500\text{nm} \times 300\text{nm}$. (a) Imagen tomada a 42 % HR. (b) Imagen tomada 3hs más tarde, luego de reducir la HR a 19 %. La muestra fue barrida de forma continua con el AFM entre las mediciones (a) y (b).

altas que las curvas de tiempos más cortos (realizándolas a la misma humedad y en una dada región de la muestra).

3.2.3 Mecanismo propuesto

Para analizar los posibles mecanismos implicados en los resultados de CAFM para las películas de TM, hemos considerado tres canales de conducción principales en paralelo que contribuyen a la corriente eléctrica entre la punta y el sustrato: (i) la película de TiO_2 misma donde la conducción se desarrolla principalmente a través de vacancias y defectos de oxígeno, (ii) la capa de agua adsorbida sobre los poros de TiO_2 que conectan la superficie de la película con el sustrato de Si y (iii) la interfaz agua- TiO_2 dentro de los poros.

Por un lado, nuestros resultados muestran que las propiedades eléctricas dependen fuertemente tanto de la humedad ambiental como de la porosidad de las películas, lo que sugiere que el transporte a través del material de TiO_2 no está dominando la corriente eléctrica. Por otro lado, se puede ver en la Figura 3.1 que la condensación capilar es importante por encima del 60 % de HR en ambos sistemas mesoporosos, es decir, TM y SM, pero la presencia de agua dentro de los poros sigue siendo significativa para valores de HR menores. Sin embargo, para el caso de SM, no se observó conducción eléctrica en los resultados de CAFM a ninguna HR. A partir de este hecho, podemos

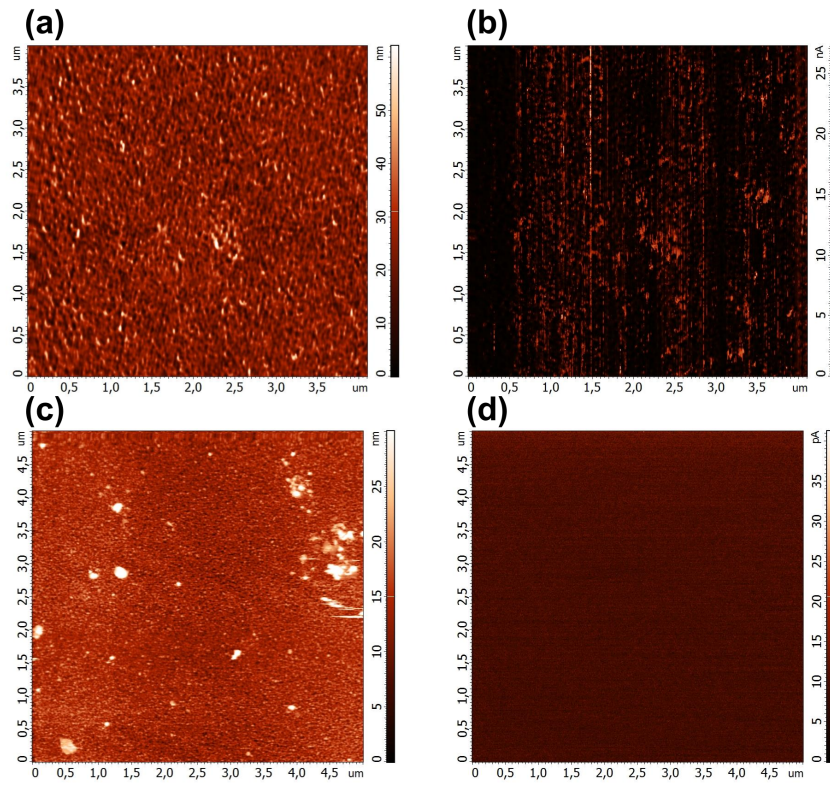


Figura 3.11: Topografía y corriente de una película de TNM para una HR de 41 %, medidas en una zona que contiene a un cuadrado de 1 μm previamente barrido a 10V (a-b) o -10V (c-d). (a-b) Fueron medidas aplicando 10V, y (c-d) aplicando -10V.

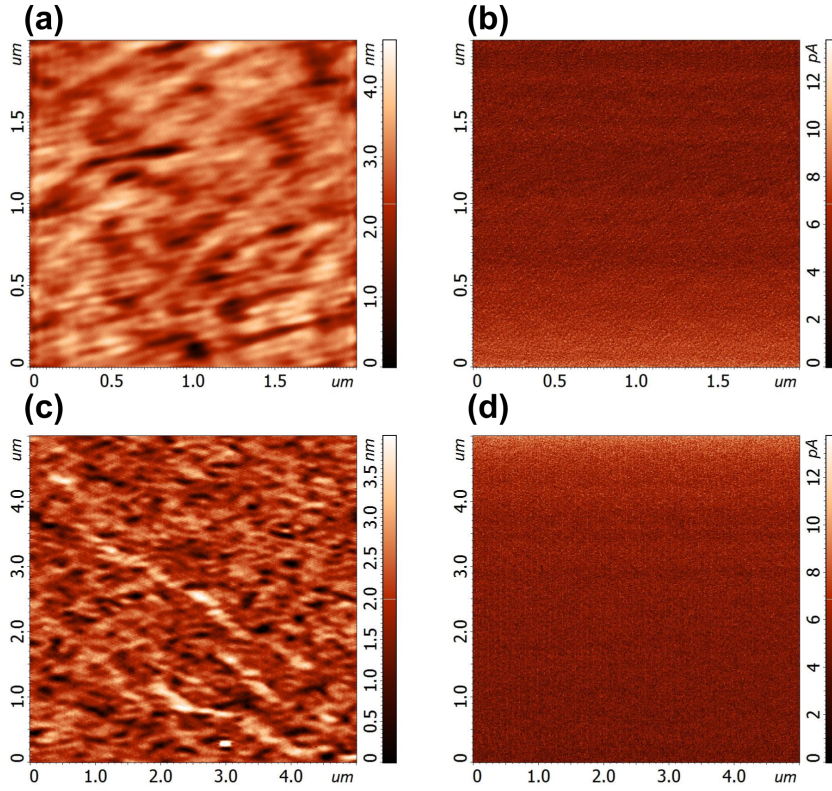


Figura 3.12: Topografía e imágenes de corriente de una película de SM a humedad relativa de 53 %. Primero se barrió un cuadrado de 2 μm aplicando -10V (a-b), luego uno de 5 μm incluyendo el anterior, se barrió a 10V (c-d). No se observa ninguna modificación de la conducción o la topografía en estas películas, y la corriente medida es muy baja para ambas polaridades.

suponer que la corriente medida en condiciones de alta HR para películas de TiO_2 no se deba simplemente a la electrólisis del agua dentro de los poros entre la punta de CAFM y el sustrato de silicio.

Los diferentes regímenes de HR observados para la película de TM parecen estar relacionados con las diferentes fases estructurales del agua confinada en los poros, ya que se sabe que la interacción del agua con las superficies de TiO_2 es alrededor de tres veces más fuerte que con las de SiO_2 [95]. Usando simulaciones de dinámica molecular, Solveyra et al. estudiaron la estructura del agua confinada en los poros de TiO_2 en función de la fracción de llenado de agua [95]. Los autores encontraron que, antes de que se produzca la condensación capilar, el llenado de agua se desarrolla formando una capa de agua estructurada en la superficie de los poros de la titania. De la Figura 3.1, podemos deducir que nuestros experimentos se llevaron a cabo en la fase laminar para las condiciones de HR mayores. Por lo tanto, el aumento de la conducción

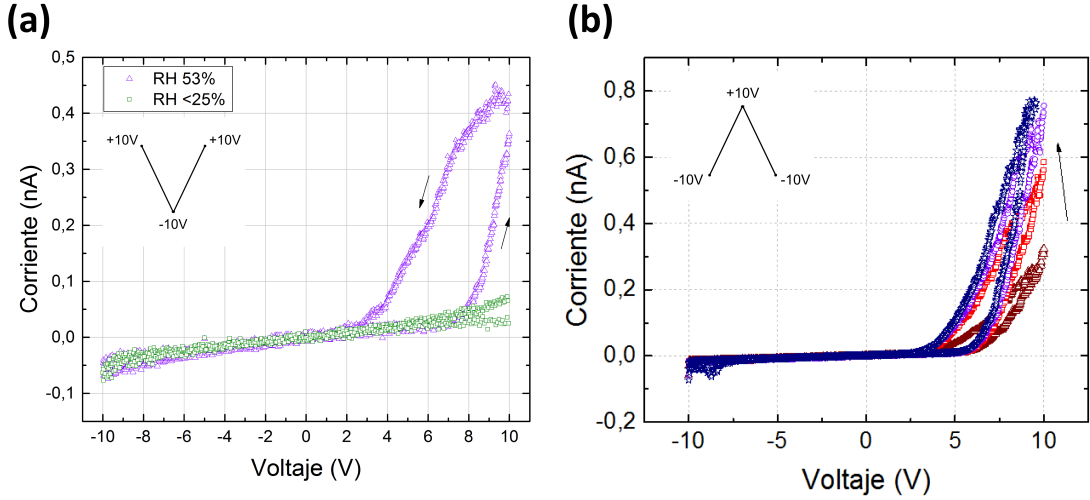


Figura 3.13: Curvas de corriente-tensión realizadas en la película de TM con CAFM utilizando una punta con recubrimiento de Pt como electrodo superior. (a) Curvas en dos condiciones diferentes: baja humedad <25 % (cuadrados verdes) y alta humedad, 53 % (triángulos violetas). (b) Curvas realizadas en el mismo sitio para una HR de 48 %. Las estrellas azules representan la última curva luego de medir 10 ciclos consecutivos, mientras que los triángulos marrones representan la primera curva de la secuencia. Se muestran también algunos ciclos intermedios. Se ve que la juntura es claramente rectificante, con un umbral de tensión similar para todos los ciclos, mientras que la corriente total se incrementa gradualmente. A pesar de esto, las rampas creciente y decreciente tienen comportamientos distintos. En todos los casos la muestra está a tierra y el voltaje se aplica a la punta. En el recuadro se indica cómo fue el ciclado en voltaje de las curvas para ambos gráficos.

podría originarse en la reducción electroquímica de la superficie de titania, que a su vez favorece la disociación de las moléculas de agua, sugiriendo que el mecanismo principal de transporte eléctrico en las películas de TM es la electrólisis del agua asistida por la titania en la interfaz TiO_2 -agua dentro de los poros. El mecanismo involucrado en las interacciones agua-titania ya ha sido explorado tanto experimental como teóricamente, demostrando que los defectos asociados a vacancias de oxígeno son sitios activos para la disociación de moléculas de agua y la adsorción de grupos OH^- . [25, 96, 97]

Los efectos mostrados en las Figuras 3.4 y 3.5, que no se observaron para el TNM en las mismas condiciones de HR y voltaje, se intensifican y se vuelven apreciables al combinar el fuerte campo eléctrico aplicado en la punta de AFM y la alta accesibilidad de la superficie porosa de la titania. En presencia de un campo eléctrico, se pueden crear vacancias de oxígeno en la superficie debido a reacciones electroquímicas [26, 98], o migrar y redistribuirse a través del óxido [99, 100, 60]. En las referencias [101, 102] Kim et al., y Kobayashi et al. realizaron experimentos de CAFM en mues-

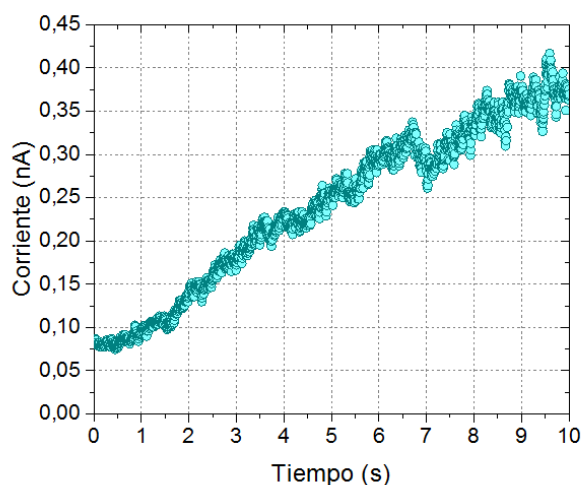


Figura 3.14: Gráfico de corriente en función del tiempo, aplicando +10V constantes durante 10 segundos con la punta del AFM en un punto fijo, a una HR de 50 %. Se puede observar que la corriente aumenta con el tiempo, por lo que queda clara la presencia de procesos dependientes del tiempo.

tras de TiO_2 tipo n, para las cuales observaron un aumento de la resistencia eléctrica en los patrones obtenidos, que sugieren la adsorción de moléculas de oxígeno asistida por campo eléctrico. Estos artículos proponen que la superficie barrida estaría siendo oxidada durante el procedimiento de CAFM. En otras palabras, la titania no estequiométrica se transformaría localmente al estado estequiométrico aislante bajo la acción de un campo eléctrico. Dentro de este escenario, nuestros resultados sugieren que la presencia de vacancias de oxígeno en el estado inicial es muy baja en las películas de TM. Por lo tanto, nuestras películas estarían conformadas principalmente por TiO_2 estequiométrico y la mayoría de las vacancias de oxígeno se crearían por reacciones electroquímicas inducidas por CAFM. Además, se ha reportado que en los casos de materiales policristalinos o de muy baja cristalinidad, las vacancias de oxígeno pueden estar presentes en sitios fuera de la red, y tener uniones más débiles en comparación con las vacancias de oxígeno que están en la red, por lo que serían más fáciles de mover [103, 104]. La Figura 3.15 esquematiza el papel de la polarización eléctrica de la punta de AFM en los mecanismos implicados durante este proceso.

Cuando la punta está cargada positivamente, los iones de oxígeno son atraídos convirtiéndose en O_2 , y por consiguiente se crean vacancias de oxígeno cerca de la superficie de TiO_2 . El proceso se completa con los productos de la electrólisis del agua (H^+ , OH^- , O_2), generando iones que contribuirían a una conducción mixta (no puramente electrónica), como se explica en la Figura 3.15 (a). Para los valores más altos de HR, la

adsorción de OH^- o H_2O en las vacancias de oxígeno, que están cargadas positivamente, da como resultado la modificación de la topografía observada en la Figura 3.4 (c) [105]. Se sabe que los OH^- adsorbidos sobre las vacancias de oxígeno establecen uniones más fuertes con las moléculas de H_2O que la superficie de TiO_2 estequiométrica [106]. Estos sitios actúan como centros de nucleación favoreciendo la adsorción de H_2O localmente, por lo que el incremento en altura observado en la topografía podría estar vinculado a este fenómeno. Estos resultados también concuerdan con experimentos similares informados en películas de CeO_2 por Yang et al. [98]. En dichos experimentos se observó una modificación estructural en la topografía, dada por la formación de hidróxido $\text{Ce}(\text{OH})_3$, atribuida a una inyección de protones en el *bulk* provenientes de la superficie.

Cuando la punta está cargada negativamente, el proceso electroquímico es similar, pero la geometría del sistema se invierte y las vacancias de oxígeno generadas aparecerían mayormente en la superficie de los poros que están más cerca del sustrato (ver Figura 3.15-b). En este caso, lejos de un efecto de borrado, el cambio de polaridad entre barridos sucesivos produciría una disminución acumulativa de la resistencia local (como se muestra en la Figura 3.5-d). Por lo tanto, para tensiones negativas, las propiedades eléctricas locales de la película de TM se modifican en el área barrida sin dejar rastros en la topografía.

En todos los casos se completa el proceso con la reducción del agua en el cátodo, liberando H_2 gaseoso, y la oxidación del agua en el ánodo, liberando O_2 .

En las muestras de TM y TNM, se debe considerar la presencia de una barrera Schottky en la interfaz Pt-TiO_2 del contacto punta-muestra. Es sabido que las interfaces Pt-TiO_2 forman una barrera Schottky [105], con propiedades rectificadoras. En nuestro caso, estimamos a partir de la expresión 7.2 (en la aproximación de Schottky-Mott que utiliza la afinidad electrónica del semiconductor), que la barrera es de aproximadamente 1,95 eV, considerando una función trabajo para el Pt de 5,65 eV [107] y una afinidad electrónica de 3,7 eV para la titania crecida por sol-gel [108], como se esquematiza en la Figura 3.16 (a). Esta juntura rectificante está polarizada en directa cuando se aplica una tensión positiva, permitiendo que los electrones fluyan desde el TiO_2 a la punta. Bajo una tensión negativa, cuando la juntura está polarizada en inversa, el transporte de electrones se reduce fuertemente. Es decir que esta barrera domina el comportamiento, dando una rectificación que favorece el flujo de electrones desde el TiO_2 a la punta. Esta respuesta no-lineal y asimétrica típica de la barrera Schottky es además consistente con el comportamiento observado en los resultados de CAFM descritos anteriormente, tanto para mapas de corriente (Figuras 3.4-3.6) como

para las curvas I-V (Figura 3.13), donde la conducción para voltajes negativos es muy baja y aumenta en la región de $V > 0$ a partir de una tensión umbral. Como consecuencia de esta barrera, aparece una resistencia de contacto entre punta-muestra de un valor considerable, y el voltaje se aplica efectivamente a la resistencia del contacto punta-muestra, en serie con la resistencia debida a todo el espesor de la película. Como resultado, la caída de potencial verdadera en la película es menor que la tensión nominal aplicada durante el experimento.

Para un mecanismo de conducción tipo Schottky se tiene la relación (1.3) entre la corriente y el voltaje (ver Sección 1.3). En la Figura 3.16 (b) se presentan los resultados de la Figura 3.13 (a) graficados como $|I|$ vs. $V^{0.5}$ en escala semilogarítmica. El ajuste lineal confirma que una vez superada la barrera, el mecanismo de transporte que predomina es de tipo Schottky en la rama creciente en módulo (magnitud) de V . La rama decreciente en V , por otro lado, no sólo no exhibe el mismo comportamiento, sino que además presenta un estado de mayor conducción. Este resultado sugiere que existirían otras contribuciones al transporte, probablemente provenientes del TiO_2 y del agua, y la interfaz no domina la conducción en esta rama de la curva I-V.

Después de la reducción local de la superficie de TiO_2 producida por las mediciones de CAFM, podría haber una disminución abrupta de esta barrera dando un aumento en la conductividad local [109, 26]. Sin embargo, hemos observado que la barrera no parece verse afectada por las sucesivas curvas I-V, mientras que la conducción aumenta por encima del voltaje umbral con las curvas I-V consecutivas (Figura 3.13 (b)). Estos resultados demuestran que el campo eléctrico que actúa sobre las películas de TM se debe a una fracción del voltaje aplicado. En consecuencia, la barrera define un rango de voltajes por encima del cual la tensión comienza a afectar a la película de TM. Para HR < 30 % en cambio, no hay un aumento abrupto de la conducción eléctrica una vez que se supera la barrera (ver Figura 3.13 (a)), en concordancia con los resultados de topografía y las imágenes de corriente descritas en este trabajo.

En la Figura 3.13 se puede observar que las curvas son irreversibles, es decir que las ramas creciente y decreciente en V dan distinta corriente, para tensiones positivas. Además, en la Figura 3.14 se ve que la corriente medida aumenta con el tiempo, ante un estímulo constante de 10 V durante 10 segundos. La capa de agua adsorbida sobre las paredes de los poros, incluso en los rangos de humedades más altas explorados, probablemente no supere un espesor de ~ 1 nm [95, 110, 111]. Esto dificulta la difusión de las especies iónicas que contribuyen a la corriente medida, y podría ser la responsable de la dependencia con el tiempo observada en la Figura 3.14. Es decir, se trata de procesos muy lentos por lo que en las condiciones exploradas en las curvas I-V e I-t no

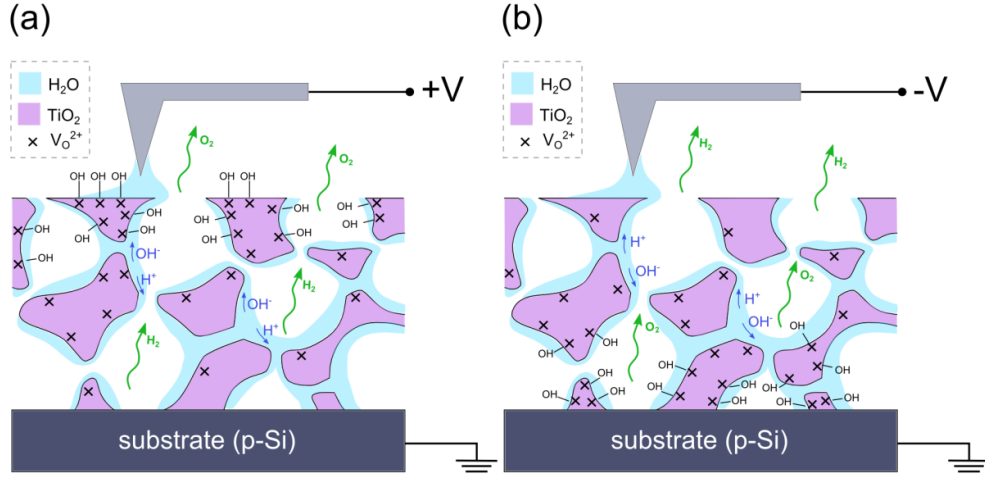


Figura 3.15: Esquema del mecanismo propuesto, y los procesos involucrados en el sistema punta-muestra bajo voltaje positivo (a) y negativo (b).

se habría llegado a una situación estacionaria. Vale aclarar que las curvas mostradas en la Figura 3.13 (a) fueron de un tiempo total de 1 segundo, mientras que las de la Figura 3.13 (b) fueron de 10 segundos cada ciclo.

En cuando a la interfaz sustrato-TiO₂, es sabido que el TiO₂ cuando tiene vacancias de oxígeno se comporta como un semiconductor tipo n [6], y si bien en el caso de utilizar obleas de Si dopado tipo p, se tendría en principio una juntura p-n, no se observa un efecto rectificador asociado a esta barrera. Dado que se trata de un sustrato de Si altamente dopado, y la diferencia entre funciones trabajo es menor que la correspondiente a la interfaz Pt/TiO₂, tendría sentido que esta última domine el comportamiento observado [112, 113]. A lo largo de este trabajo también se estudiaron muestras depositadas sobre obleas de Si altamente dopado tipo n, y no se observó una diferencia significativa en el comportamiento eléctrico (estos resultados se describen en el Capítulo 4). Adicionalmente, en la referencia [10] se pueden observar características I-V similares en películas nanoporosas de TiO₂ con electrodos de Pt y contacto óhmico con el sustrato conductor (de SnO₂). La diferencia entre las tensiones a las que se dispara la corriente en uno y otro caso puede estar asociada a que en el caso de la medición de CAFM el contacto punta-muestra tenga asociada una resistencia serie varios órdenes de magnitud más grande que en el caso de electrodos macroscópicos [114]. En el Capítulo 4 se discutirán los efectos que surgen al variar el área del electrodo.

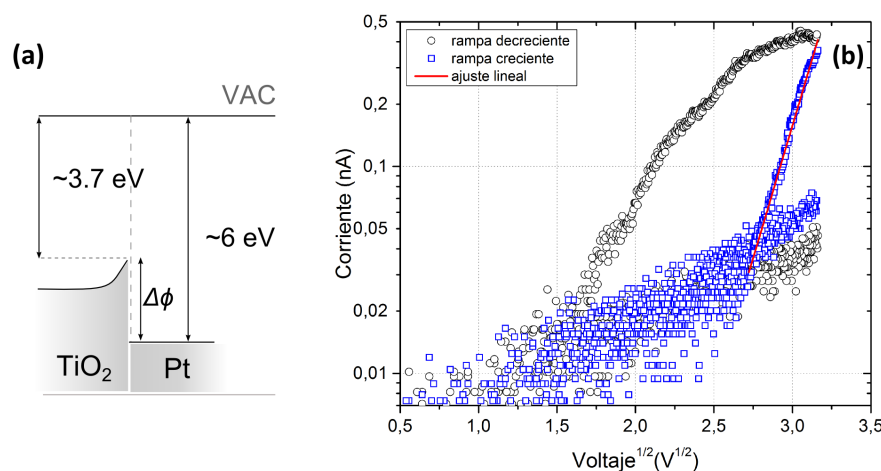


Figura 3.16: (a) Diagrama de bandas esquemático para la juntura presente en la configuración de medición de CAFM sobre la muestra estudiada. Valores de función trabajo tomados de las referencias [107, 108, 112]. (b) $|I|$ vs. $V^{0,5}$ en escala semilogarítmica para los resultados de I-V medidos por CAFM mostrados en la Figura 3.13 (a). Se incluye un ajuste lineal indicando buen correlato con el mecanismo de Schottky ($R^2 = 0,99$).

3.3 Conclusiones

En este Capítulo se presentaron experimentos de CAFM realizados en condiciones controladas de humedad ambiental relativa en películas delgadas mesoporosas de TiO_2 , y fueron comparados con experimentos de control en TiO_2 no mesoporoso y PDMP de SiO_2 . En el caso de las películas de TM, encontramos que la conducción eléctrica puede incrementarse localmente al aplicar voltaje en un área barrida con la punta del AFM. Nuestros experimentos sugieren fuertemente que el efecto podría desarrollarse en la interfaz agua- TiO_2 dentro de los poros, donde todo el proceso se desarrollaría mediante de la reducción electroquímica de la superficie del TiO_2 combinada con la electrólisis del agua asistida por la titania.

Notablemente, observamos que la topografía de la película también se modifica para valores altos de HR, sugiriendo que alguna especie sería adsorbida, posiblemente un producto de la electrólisis del agua, en la superficie de la titania reducida.

De nuestros resultados podemos concluir que es posible explotar las propiedades de la estructura mesoporosa para incrementar la eficiencia de los procesos superficiales, al compararlos por ejemplo con procesos similares en TNM. Estos procesos electroquímicos locales se ven intensificados debido a las interfaces agua-titania. A diferencia

de los experimentos de SPM habituales, donde los efectos se localizan en la superficie superior, pudimos controlar las propiedades eléctricas dentro del volumen de la película debajo del área barrida, al combinar las propiedades de la estructura mesoporosa con la técnica de CAFM. Por lo tanto, nuestros resultados destacan la relevancia de las características estructurales de las películas de TiO_2 , que están directamente relacionadas con la técnica de fabricación, y los efectos de las interacciones ambientales sobre la superficie del óxido en la respuesta eléctrica de los dispositivos basados en titania.

Además, demostramos que en las películas delgadas mesoporosas de TiO_2 es posible modificar las propiedades de conducción eléctrica en volumen, con o sin cambios en la topografía, simplemente ajustando la humedad adecuada y las condiciones de voltaje necesarias. Por lo tanto, nuestros hallazgos podrían inspirar nuevos métodos de nanofabricación mediante el desarrollo de técnicas de litografía electroquímica, que se presentan como una alternativa simple a los enfoques tradicionales *top-down* y *bottom-up* para la fabricación de dispositivos, con la ventaja adicional de trabajar en condiciones ambientales sin requerimientos de atmósfera controlada.

Capítulo 4

Transporte eléctrico en dispositivos basados en titania mesoporosa

En el Capítulo anterior, se presentaron resultados de la caracterización microscópica de las películas mesoporosas de TiO_2 , utilizando principalmente CAFM para caracterizar el transporte eléctrico local, en distintas condiciones ambientales. Para complementar la visión microscópica, en este Capítulo se presentan resultados sobre el transporte eléctrico de dispositivos de estructura plana metal-óxido depositados sobre sustratos de Si altamente dopado tipo n de muy baja resistividad ($3 - 7\Omega \cdot \text{cm}$). Estas muestras fueron fabricadas depositando electrodos metálicos a través de una litografía UV, como se explicó en la Sección 2.1.4. En este Capítulo se discuten resultados de caracterización por curvas I-V, incorporando como parámetros el área de los electrodos y la humedad ambiente.

Las muestras estudiadas tienen electrodos de Ag y Pt, de distintos diámetros entre 1 mm y 50µm, y se utilizaron películas de dos espesores distintos (230 nm y 110 nm). En la Tabla 4.1 se refieren las características de las muestras utilizadas y el nombre asignado a cada muestra, para mayor claridad.

En la Figura 4.1 se muestran las isothermas de adsorción-desorción de agua y la distribución de tamaños de poro para las PDMP utilizadas en estos dispositivos. La porosidad es de 40%, similar a la obtenida en las muestras del Capítulo 3, con la diferencia de que las PDMP utilizadas en este Capítulo tuvieron un tratamiento térmico a 300°C. Los diámetros de poro son de $(7,4 \pm 0,7)\text{nm}$ y el diámetro de cuellos $(4,5 \pm 0,5)\text{nm}$.

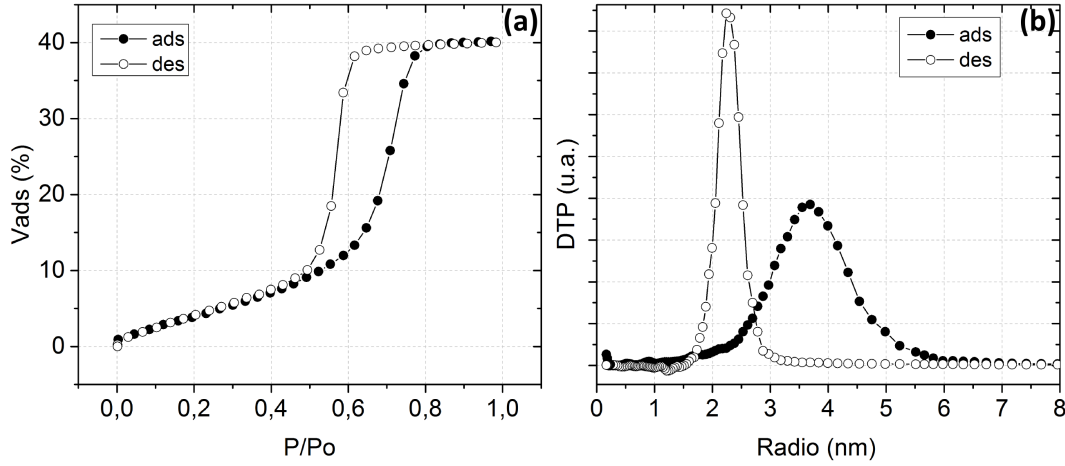


Figura 4.1: (a) Isotermas de adsorción y desorción de agua para la PDMP de 230 nm utilizada para las muestras Ag-TM230 y Pt-TM230. (b) Distribución de tamaños de poros para la misma PDMP, de la cual se obtiene un diámetro de poros $(7,4 \pm 0,7)$ nm y cuellos $(4,5 \pm 0,5)$ nm.

Muestra	Electrodo	Espesor electrodo	Espesor TiO ₂
Ag-TM230	Ag	(320 ± 10) nm	(230 ± 10) nm
Ag-TM110	Ag	(320 ± 10) nm	(110 ± 10) nm
Pt-TM230	Pt	(30 ± 5) nm	(230 ± 10) nm
Pt-TM110	Pt	(30 ± 5) nm	(110 ± 10) nm

Tabla 4.1: Descripción de las muestras utilizadas a lo largo de este Capítulo. Para todos los casos se exploraron electrodos de áreas entre 1 mm^2 y $0,002 \text{ mm}^2$. En todos los casos el sustrato fue Si tipo n altamente dopado. Los espesores de las películas fueron medidos por XRR y los de los electrodos por topografía AFM.

Para estudiar el transporte eléctrico en los dispositivos se contactó los electrodos mediante una estación de pruebas (*Probe Station*) con puntas de tungsteno, y se midió la corriente a dos terminales, aplicando rampas de tensión. Se utilizaron distintos protocolos para las rampas de tensión, principalmente se puede distinguir entre rampas de voltaje continuas, y rampas pulsadas, que fueron explicados en la Sección 2.4.

4.1 Transporte eléctrico en muestras con electrodos de Ag

4.1.1 Protocolos de medición de curvas I-V

La primera caracterización que se realizó en estas muestras fue a través de curvas I-V aplicando rampas continuas de voltaje en un dado rango y midiendo la corriente, a dos puntas, con el electrómetro Keithley 6517B como se explicó en el Capítulo 2, Sección 2.4. Este equipo está preparado para realizar mediciones de corrientes muy bajas ($< \text{pA}$), pero para esto promedia la señal en intervalos de tiempo del orden de 100 ms.

En la Figura 4.2 se muestran curvas I-V medidas en dos electrodos distintos de las muestras Ag-TM230, de áreas $0,81 \text{ mm}^2$ y $0,0064 \text{ mm}^2$, en escala lineal (Figura 4.2 (a)) y semilogarítmica (Figura 4.2(b)). Puede observarse que las curvas son muy asimétricas en todos los casos, y presentan una irreversibilidad similar a la vista en las curvas I-V medidas por CAFM, mostradas en el Capítulo 3. Al graficarlas en escala semilogarítmica (Figura 4.2(b)), se evidencian dos zonas donde parecería verse una divergencia del $\log(I)$ que podría asociarse a una circulación de corriente en sentido opuesto al de la tensión aplicada por la fuente (negativa según nuestra convención de signos). Encontramos aquí otro indicio de los efectos capacitivos en la muestra, en los que para voltajes altos se acumula carga y luego al disminuir en módulo la tensión aplicada, se observa una corriente neta en sentido opuesto debida a la descarga de este elemento capacitivo en la muestra. Este tipo de corriente inversa se suele observar en capacitores MOS [47, 115, 116].

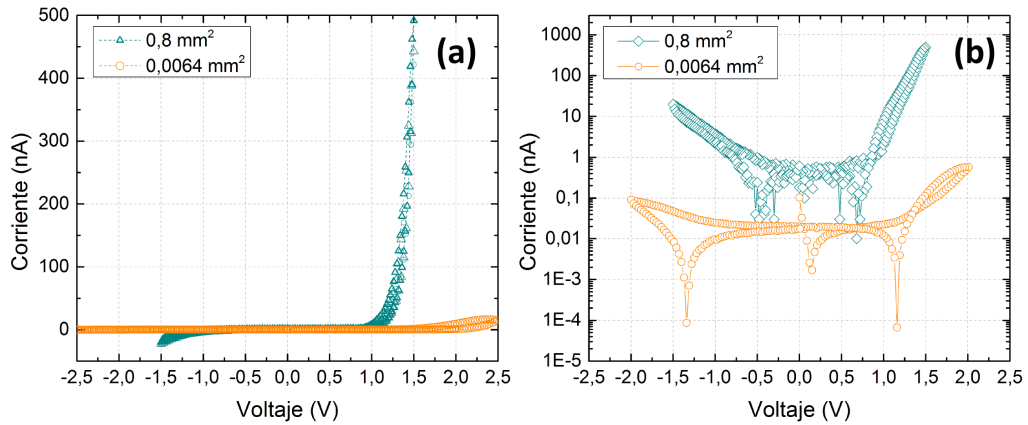


Figura 4.2: Curvas I-V medidas para un electrodo de área $0,8 \text{ mm}^2$ y para otro de $0,0064 \text{ mm}^2$, con el protocolo de rampa continua, en escala lineal (a) y semilogarítmica (b). Las divergencias que se observan probablemente se deban a efectos capacitivos [47, 115].

Se realizaron también mediciones de corriente en función del tiempo a voltaje fijo, para poder evaluar cómo es la evolución (Figura 4.3), dado que se observó una irreversibilidad importante en las curvas I-V. Cabe aclarar que por la resolución temporal del equipo usado, la corriente fue medida de a intervalos de tiempo $\Delta t = 200\text{ms}$, por lo que la fenomenología que ocurra a tiempos menores no se puede ver en este gráfico. En la Figura 4.3, se puede ver que hay tres escalas de tiempo importantes: en primera instancia ocurre un aumento abrupto con un pico en la corriente en el momento en el que se comienza a aplicar voltaje distinto de cero, seguido de un aumento que transcurre en los primeros 100s de tiempo y luego se estabiliza en un valor fijo, dentro del rango explorado. El pico inicial sería consistente con un efecto capacitivo, en el que se inyecta mucha corriente al principio, y ésta va disminuyendo a medida que se carga el capacitor (transitorio de carga). Este decaimiento de la corriente no puede verse detalladamente en la Figura 4.3 debido a la falta de resolución temporal, pero se evidencia también en distintas mediciones mostradas a lo largo de este Capítulo y del siguiente (Capítulo 5), en particular para las curvas I-V pulsadas que se mostrarán más adelante. Por otro lado, el aumento de corriente que se observa hasta los 100 segundos podría estar relacionado con procesos iónicos como los que se describieron en el Capítulo 3 y que serán discutidos nuevamente en el Capítulo 5. Esto también sería consistente con el comportamiento observado por CAFM en la curva de la Figura 3.14, si bien en dicha medición no se registró la corriente inicial al instante de aplicar $V=10\text{V}$, por lo que el transitorio de carga del elemento capacitivo no se visualiza. No se puede descartar la presencia de efectos de calentamiento, sin embargo las escalas de tiempo de los fenómenos observados en la Figura 4.3 son más grandes que las esperables para efectos térmicos en este material.

Se continuó el estudio aplicando voltajes con un protocolo pulsado, donde se incrementa la tensión de forma escalonada, intercalándolos con pulsos de voltaje cero. Para esto se utilizó un equipo de mayor resolución temporal, la SMU Keithley 2612, ya que las curvas I-V anteriores se midieron en escalas de tiempo de $\Delta t = 200\text{ms}$.

Primero se estudió la influencia del tiempo de espera entre pulsos, utilizando Δt_{espera} entre 20 y 500 ms, buscando el menor tiempo para el cual la curva I-V no cambiara. A partir de esto se eligió $\Delta t_{\text{espera}} = 200\text{ms}$. A continuación se realizó un estudio en función de los tiempos de pulsado, estas curvas se muestran para dos electrodos de áreas $0,49\text{ mm}^2$ y $0,64\text{ mm}^2$, en las Figuras 4.4 (a) y (b), respectivamente. En esta Figura se exploraron pulsos de voltaje de duraciones entre 2 ms y 200 ms, para un tiempo de espera entre pulsos de 200 ms fijo. Se observó que para pulsos muy cortos, las corrientes eran más altas y la característica era simétrica y lineal a bajas tensiones. Sin

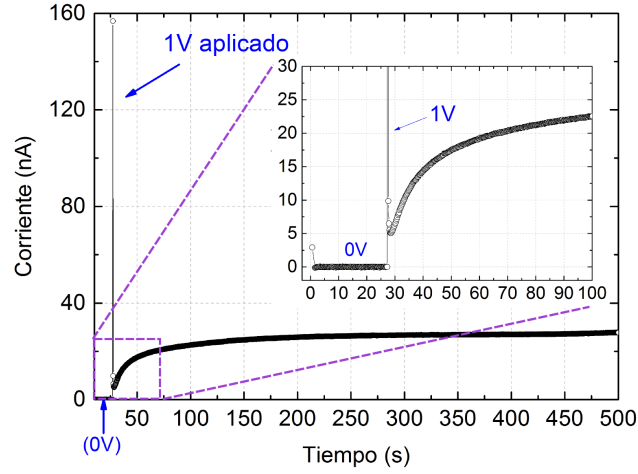


Figura 4.3: Corriente en función del tiempo al aplicar una tensión fija de 1V, medido en un electrodo de área 1mm^2 . Se observa un pico de corriente inicial consistente con un efecto capacitivo y un aumento de la corriente posterior. La resolución temporal de estas mediciones es de $\Delta t = 200\text{ms}$, por lo que la fenomenología que ocurra a tiempos menores no puede verse en este gráfico.

embargo, para los pulsos más largos, la forma de la curva era muy distinta, rectificante y asimétrica. A partir de un tiempo de aproximadamente 20 ms parecería cambiar de un tipo de curva a la otra. Esto puede interpretarse considerando la presencia de un elemento capacitivo que se esté cargando al aplicar los pulsos de voltaje. En este caso, al aplicar un pulso de voltaje se producirá un pico de corriente que disminuirá con el tiempo característico τ de carga del circuito RC equivalente (corriente del transitorio de carga del capacitor). Podemos hacer una estimación, considerando de manera aproximada a este tiempo de 20 ms como un $\tau = RC$. Si estimamos la R a partir de las curvas de mayor Δt_{pulso} , en $R \sim 20\text{M}\Omega$, esto daría una $C \sim 1\text{nF}$. Si estimamos la C esperada para un capacitor de placas paralelas, $C = \epsilon A/d$, tomando A como el área $0,5\text{mm}^2$ (considerando un área promedio entre los casos mostrados en la Figura 4.4) y distancia entre placas $d = 230\text{nm}$, con una constante dieléctrica relativa para el TiO_2 de 80 [117], obtenemos $C = 1,6\text{nF}$, lo cual es del orden de lo calculado a partir de un $\tau = 20\text{ms}$. Cabe aclarar que la resistencia utilizada para esta estimación fue calculada en la región lineal de la curva I-V, para $V \leq 1\text{V}$, ya que estas curvas no son lineales en todo el rango.

Como conclusión de esta exploración en los parámetros del pulso, se eligió un protocolo de I-V con un tiempo $\Delta t_{\text{pulso}} = 50\text{ms}$ de duración de pulso (durante el cual se aplica V y mide I), para evitar efectos capacitivos, y un tiempo $\Delta t_{\text{espera}} = 200\text{ms}$ pa-

ra asegurarnos de eliminar efectos de calentamiento. Por lo que con este protocolo se espera estudiar solo la componente resistiva de las muestras.

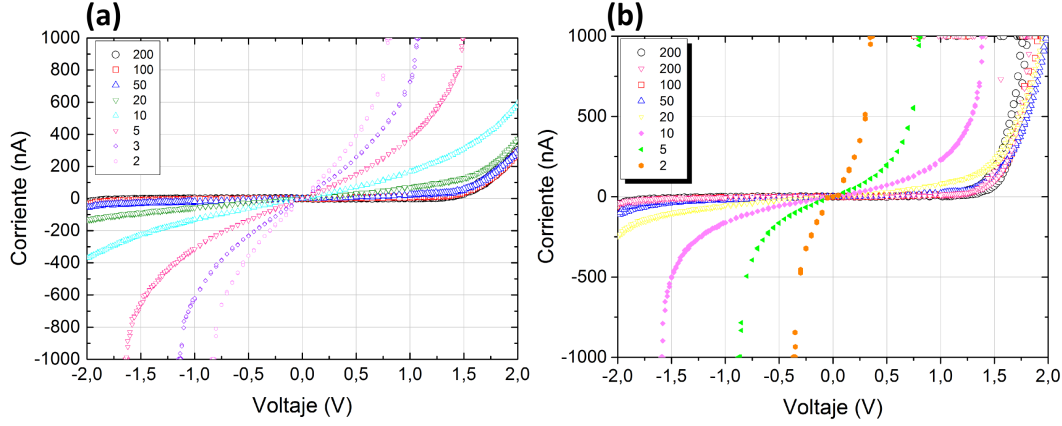


Figura 4.4: (a) Curvas IV pulsadas en un electrodo de área $0,49\text{mm}^2$, para distintos tiempos de pulso (mismo tiempo de espera entre pulsos, de 200 ms). (b) Curvas IV pulsadas en un electrodo de área $0,64\text{mm}^2$, para distintos tiempos de pulso (mismo tiempo de espera entre pulsos, de 200 ms). Ambos gráficos son para la muestra Ag-TM230. Se indican en todos los casos la duración de los pulsos en ms.

En la Figura 4.5 se presentan las curvas típicas que se obtienen para muestras con electrodos de Ag. Se muestran en (a) curvas de densidad de corriente en función del voltaje para distintos electrodos de la muestra Ag-TM230, y en (b) las correspondientes curvas I-V. Las curvas son simétricas y se apartan levemente del comportamiento lineal. Se puede ver que a menor área, menor es la corriente medida, si bien el electrodo de $0,160\text{ mm}^2$ es el único en esta serie que se aparta de la tendencia. A pesar de casos como el de este electrodo, se obtuvo en general una buena correlación entre las curvas I-V y las áreas, como se verá en los análisis presentados a continuación. En general el 70 % de los electrodos medidos en todas las muestras presentó el comportamiento esperado. Casos como el del electrodo de $0,160\text{ mm}^2$, que no superaron nunca el 30 %, fueron excluidos de los análisis posteriores de resistencia en función del área, por alejarse mucho de la tendencia respecto de los otros puntos.

4.1.2 Estudios en distintas condiciones de humedad

Se midieron curvas I-V en distintos dispositivos variando la humedad de la cámara donde se realizaban las mediciones, como se describió en el Capítulo 2. En base a curvas como las que se mostraron en la Figura 4.5, se tomó un valor de resistencia diferencial

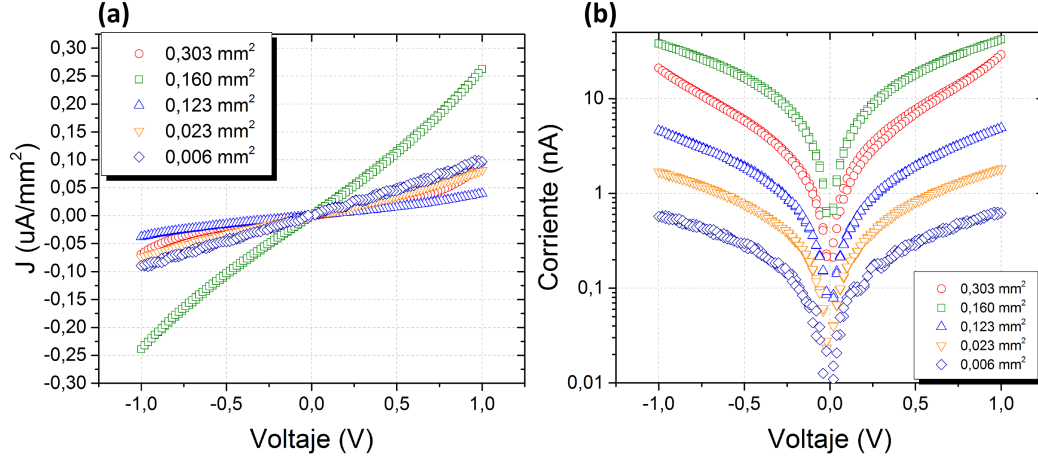


Figura 4.5: (a) Densidad de corriente en función del voltaje para electrodos de distintas áreas, de la muestra de Ag-TM230. (b) Corriente en función del voltaje para los mismos electrodos mostrados en (a). Entre paréntesis se indica el área de cada electrodo.

(RD), calculada como V/I a voltaje fijo de 1V y de 0,5V, para distintas condiciones de humedad (que fue controlada como se explicó en la Sección 2.5), y se graficó en función del área. Estos resultados se pueden ver en la Figura 4.6. Se ajustó un modelo $RD = \frac{\rho^* \cdot d}{A}$ sobre estos resultados, a partir del cual fue posible estimar para cada caso el parámetro ρ^* . Este parámetro tiene las mismas unidades que la resistividad eléctrica, y es calculado en analogía a la relación entre ésta y el área del electrodo A , el espesor del material d , y la resistencia eléctrica R (en este caso RD), válida para materiales lineales. Esto se realizó con el objetivo de calcular una magnitud intrínseca independiente del área y del espesor. Los valores calculados se encuentran resumidos en la Tabla 4.2.

Aclaremos que el valor de ρ^* no se corresponde necesariamente con la resistividad del TiO_2 ya que fue medido a dos terminales y pueden estar presentes los efectos de los electrodos, como se describió en el Capítulo 1.

En la Figura 4.7 se muestran las curvas I-V medidas para cuatro electrodos de la muestra Ag-TM230, en tres condiciones de HR distintas: HR baja ($< 35\%$), HR intermedia ($35 < \text{HR} < 50\%$) y muy alta (saturada en vapor, $\text{HR} > 80\%$). Se puede ver que la corriente aumenta mucho con la humedad, y no sólo eso sino que también cambia la forma de la curva. En todos los casos es igualmente simétrica, pero para HR alta tiende a una respuesta aparentemente óhmica.

A partir de las curvas I-V medidas a $\text{HR}=80\%$ para distintas áreas de electrodos (Figura 4.7), se extrajo un valor de RD (calculado a 1V) y se graficó en función del

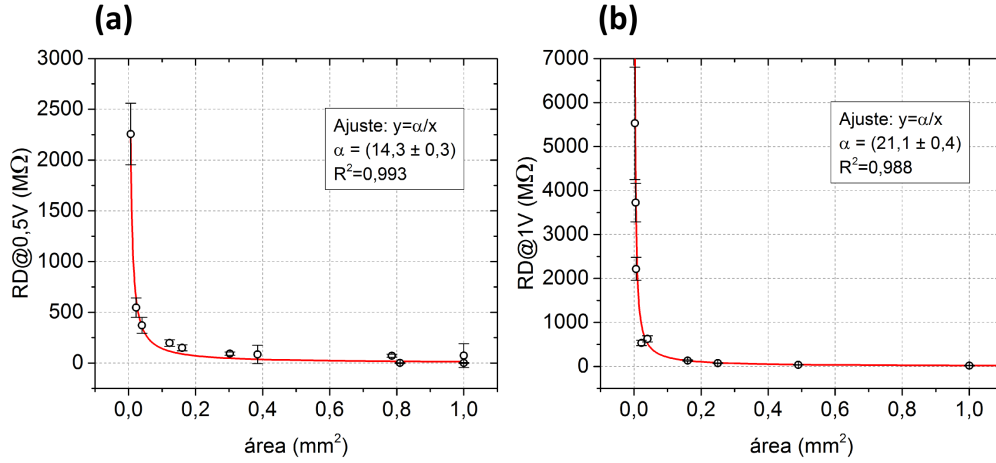


Figura 4.6: Resistencia diferencial, calculada como $RD = V/I$ a un voltaje fijo, en función del área para distintas condiciones de humedad. En (a) se muestran resultados para la película de 230 nm de espesor, calculados para $V = 0,5V$, en un rango de HR de 30 – 35 %. En (b) se muestran resultados para la película de 110 nm de espesor, calculados para $V = 1V$, en un rango de HR de 52 – 60 %.

área, mostrado en el cuadro interior de Figura 4.7(d). Es importante notar que para el caso de HR muy alta (80 %) no se observa una tendencia inversa tan clara con el área como en los otros casos (comparar cuadro interior Figura 4.7(d) con Figura 4.6), no obstante se realizó el ajuste para incorporar este dato al análisis en función de los rangos de HR.

A partir de los datos de la Tabla 4.2, usando los valores correspondientes a 1V se elaboró el gráfico de la Figura 4.8, donde se muestra ρ^* para distintos valores de HR. En el caso de la película más delgada, parece haber una tendencia de disminuir la resistencia a medida que se aumenta la humedad. Esto indica que la contribución de los mecanismos asociados a la presencia de moléculas de agua y a la electrólisis del agua en el transporte eléctrico son importantes en estos sistemas y pueden predominar dependiendo del rango de HR. Por otro lado, en las PDMP de 230 nm no parece haber una tendencia tan clara en los primeros valores de HR, sin embargo queda claro que para el caso saturado de HR=80 % la resistencia disminuye de forma notable.

4.1.3 Mecanismos de conducción

En la Sección anterior, se mostró un análisis del comportamiento de la muestra para electrodos de distintas áreas, al variar la humedad ambiental, basado en curvas I-V a tensiones por debajo de 1 V. En esta Sección se extiende el análisis a curvas I-V en un

Muestra	V (para RD)	HR (%)	$\rho^*(10^9\Omega \cdot \text{cm})$	$\Delta\rho^*(10^9\Omega \cdot \text{cm})$	$R^2 \text{ fit}$
Ag-TM230	1	30-35	7,00	1,33	0,74
Ag-TM230	1	40-50	7,00	0,44	0,82
Ag-TM230	1	52-60	11,00	0,18	0,72
Ag-TM110	1	30-35	28,00	5,31	0,91
Ag-TM110	1	40-50	24,00	1,77	0,94
Ag-TM110	1	52-60	19,00	0,32	0,99
Ag-TM230	0,5	30-35	6,37	0,15	0,99
Ag-TM230	0,5	40-50	4,84	0,20	0,98
Ag-TM230	0,5	52-60	32,98	1,91	0,96
Ag-TM110	0,5	30-35	13,54	2,65	0,65
Ag-TM110	0,5	40-50	32,30	1,77	0,96
Ag-TM110	0,5	52-60	14,34	0,82	0,96

Tabla 4.2: Tabla con los valores de ρ^* calculados a partir de los gráficos de RD en función del area, como los presentados en la Figura 4.6. Se indican los rangos de HR considerados. El error en ρ^* ($\Delta\rho^*$) proviene de los ajustes correspondientes, y se indica también el parámetro de correlación R^2 de los ajustes.

rango mayor de voltaje, para intentar elucidar el mecanismo de conducción modelando la forma funcional de la relación corriente-tensión para distintos casos.

Como se discutió en el Capítulo 1, existen distintos mecanismos de conducción eléctrica que se pueden dar en un óxido y en interfaces óxido-metal. Cada uno de estos mecanismos tiene un origen microscópico diferente, y resulta en una relación corriente-tensión diferente. Los principales mecanismos conocidos se resumen en las ecuaciones de la Tabla 1.1 [47].

Una forma práctica de estudiar el tipo de dependencia I-V es hacer el análisis a través del exponente γ , calculado como $\gamma = \frac{d(\ln(I))}{d(\ln(V))}$. El cálculo de γ permite reducir matemáticamente las expresiones de la Tabla 1.1 a una ley de potencias de la forma $\gamma = a + C \cdot bV^b$, donde los valores de a y b quedan determinados por el mecanismo correspondiente. En la referencia [118], C. Acha presenta la metodología del cálculo del exponente γ para los mecanismos puros y ejemplifica su aplicación a distintos sistemas experimentales, modelándolos con circuitos eléctricos equivalentes. En la Figura 4.9 (b) se muestra el comportamiento de este exponente para distintos mecanismos puros. Este análisis es útil para estudiar la dependencia funcional y visualizar en un solo gráfico distintos tipos de relaciones I-V, sin necesidad de estimar a prueba y error los

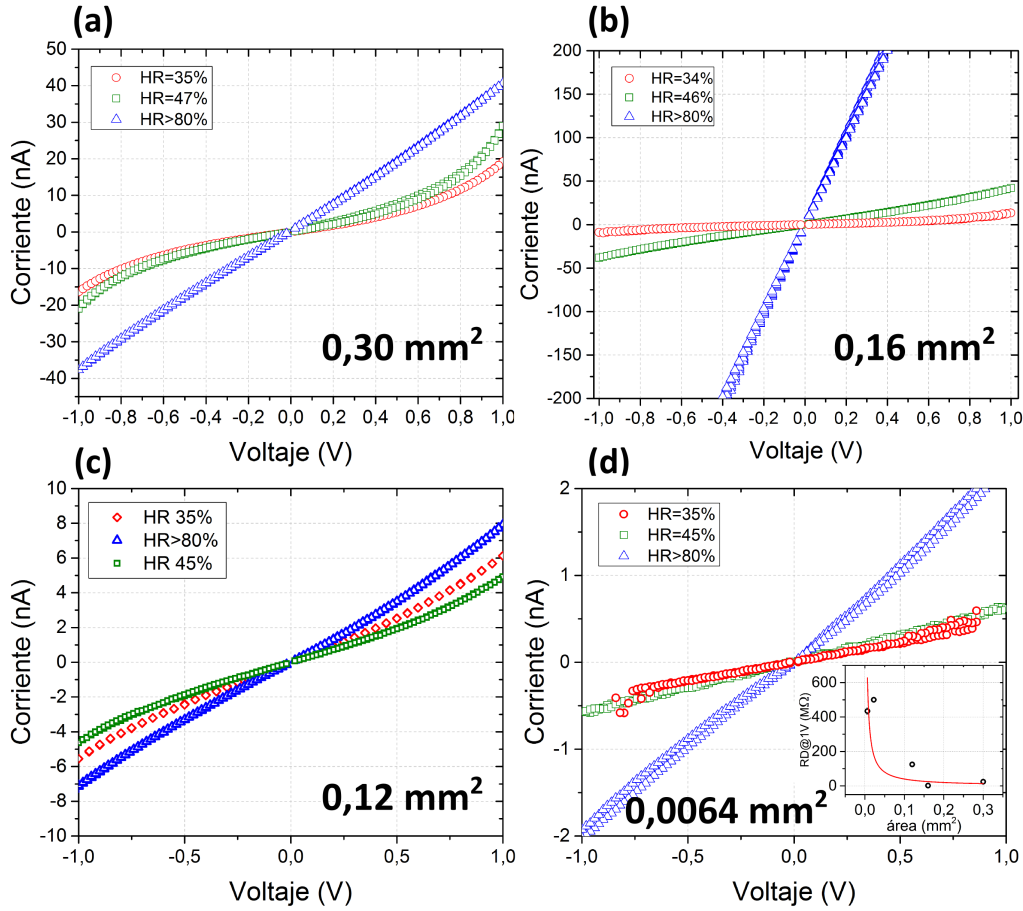


Figura 4.7: Curvas I-V para cuatro electrodos distintos de la muestra de 230 nm de espesor, medidas a HR baja ($< 35\%$), HR intermedia ($35 < HR < 50\%$) y muy alta (saturada en vapor, $HR > 80\%$). Las áreas de los electrodos mostrados son: $0,30 \text{ mm}^2$ (a), $0,16 \text{ mm}^2$ (b), $0,12 \text{ mm}^2$ (c) y $0,0064 \text{ mm}^2$ (d). En el cuadro interior de (d) se muestra un gráfico de RD vs. área calculado con la corriente medida a 1V para las I-Vs a $HR > 80\%$ mostradas en esta Figura.

mecanismos a través de múltiples ajustes con cada una de las ecuaciones de la Tabla 1.1, así como también para analizar las transiciones de uno a otro.

En las Figuras 4.9 y 4.10 se presentan curvas I-V de las muestras Ag-TM230 y Ag-TM110 y sus respectivos gráficos del exponente γ en función de $V^{0,5}$, para analizar la dependencia I-V. En la Figura 4.9 se analiza un electrodo de la misma área ($0,49 \text{ mm}^2$) en dos espesores distintos de la PDMP, mientras que en la Figura 4.10 se muestran las figuras de γ para electrodos de distintas áreas.

El comportamiento global de γ parece ser consistente entre las distintas curvas analizadas. En todas se visualiza un rango de tensiones con γ lineal que extrapola

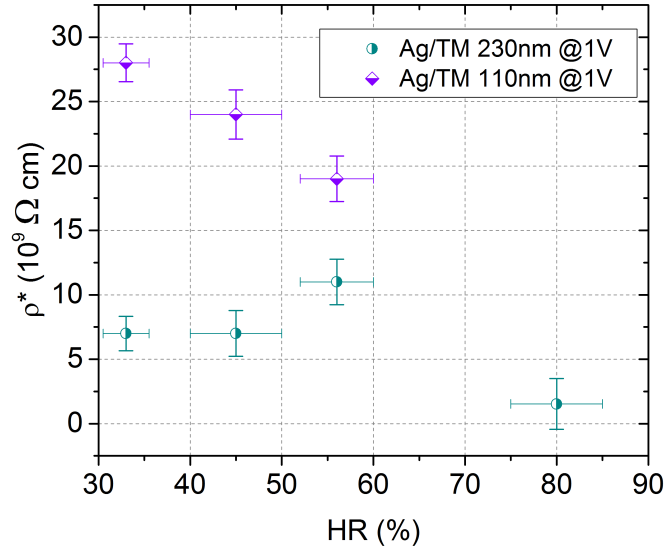


Figura 4.8: Gráfico de ρ^* , calculado como $\rho^* = \frac{RD \cdot A}{d}$, en función de la humedad, para los dos espesores de película, calculando RD a 1V. Si bien en el caso de la película de 230 nm de espesor no hay una tendencia clara, es evidente que para la medición de muestras saturadas en HR=80 % da una ρ^* mucho menor. Se asignaron valores de HR promedio ya que las correspondientes mediciones se realizaron en un dado rango de HR, indicado en la Tabla 4.2.

al origen, lo cual es consistente con un mecanismo de Schottky. Además, en la rama positiva, para $V > 1$ aproximadamente se aprecia un cambio en la pendiente de γ , lo cual podría estar asociado a que una vez superada la barrera Schottky, comiencen a cobrar importancia otros mecanismos presentes en la misma muestra. El mecanismo más probable que podría estar asociado al óxido es el de corriente limitada por la carga espacial (SCLC), debida a la acumulación de carga en el material por la baja movilidad de los portadores. Este mecanismo resulta en una relación I-V cuadrática, pero a bajas tensiones tiene un régimen óhmico, y puede tener un exponente >2 en presencia de trampas en el material, como se explicó en la Sección 1.3.3. Los rangos de tensión donde γ se aproxima o supera a 2 podrían indicar la presencia de este mecanismo en simultáneo con el de Schottky. En particular, el gráfico de γ correspondiente a voltajes positivos, en todos los casos presenta un exponente cercano a 2 para tensiones pequeñas. Esto podría interpretarse como el mecanismo de SCLC recién explicado, debido a la inyección de electrones desde el electrodo inferior hacia el óxido y la acumulación de los mismos en trampas y defectos del material. Los efectos no lineales se apreciarían mejor en esta polaridad ya que la juntura Schottky presente en la interfaz Ag/TiO₂ estaría polarizada en directa y sería posible medir la corriente asociada a este fenómeno. Por

otro lado, cuando la juntura está polarizada en inversa, son muy pocos los electrones que pueden ser inyectados en el óxido por lo que el efecto de SCLC tendría menor importancia. En estos análisis hemos considerado que el contacto con el sustrato sería óhmico (ya que se trata de dos semiconductores tipo n), por lo cual el sistema es asimétrico, y tiene sentido que el exponente γ sea diferente para cada polaridad.

Analizando los gráficos de γ se puede ver que para las áreas más pequeñas, γ tiende a 1, lo cual podría asociarse a un mecanismo óhmico o SCLC en su primera etapa. A medida que el área del electrodo aumenta aparece la componente que podría asociarse al mecanismo Schottky de forma más predominante. Podemos especular que, debido a defectos e inhomogeneidades en la interfaz Ag/TiO₂, existan caminos de conducción alternativos que compiten con la juntura. El efecto correspondería a tener una resistencia de interfaz (R_{int}) en paralelo con la juntura Schottky, que participaría sobre todo cuando ésta está polarizada en inversa. Esta R_{int} podría depender del área del electrodo, ya que la calidad de la interfaz mejora estadísticamente al reducir el tamaño del electrodo, dando una R_{int} mayor, y por ende una mayor caída de tensión en este elemento. Esto podría explicar por qué el rango de tensiones donde predomine el mecanismo de Schottky se vea afectado por el área del electrodo, como se observa en la Figura 4.10. Existen diversos trabajos donde se proponen consideraciones similares sobre el impacto de la calidad de las interfaces en el comportamiento de las junturas rectificantes tipo Schottky [119, 120].

Para complementar este análisis se graficó la densidad de corriente en algunas curvas medidas hasta mayores voltajes para electrodos seleccionados, en la forma $|J|$ vs. $V^{0,5}$ en escala semilogarítmica (Figura 4.11(a)), ya que según la ecuación 1.3, esta relación debe ser lineal en el rango de tensiones en el que domine dicho mecanismo. A partir de estos gráficos se puede comprobar que las curvas I-V son consistentes con el mecanismo de Schottky ya que tienden a una respuesta lineal para tensiones $> 1V$.

Para comparar la fenomenología observada para distintas condiciones de humedad, se procedió a realizar el análisis del exponente γ en las curvas mostradas en la Figura 4.7 (a) para un electrodo de área 0,30mm². Este análisis se muestra en la Figura 4.12. Como se puede ver en dicha Figura, claramente el mecanismo de conducción cambia con la humedad. Para HR<50 % se tiene un comportamiento análogo al explicado en el párrafo anterior, y a bajas tensiones los tres casos coinciden. Sin embargo, a partir de $V^{0,5} \sim 0,5$ el comportamiento para HR alta se diferencia completamente, tendiendo a $\gamma \sim 1$, lo cual corresponde a un mecanismo óhmico. A partir de estos resultados queda claro que la presencia de humedad afecta no sólo a la magnitud de la corriente sino también al mecanismo de conducción.

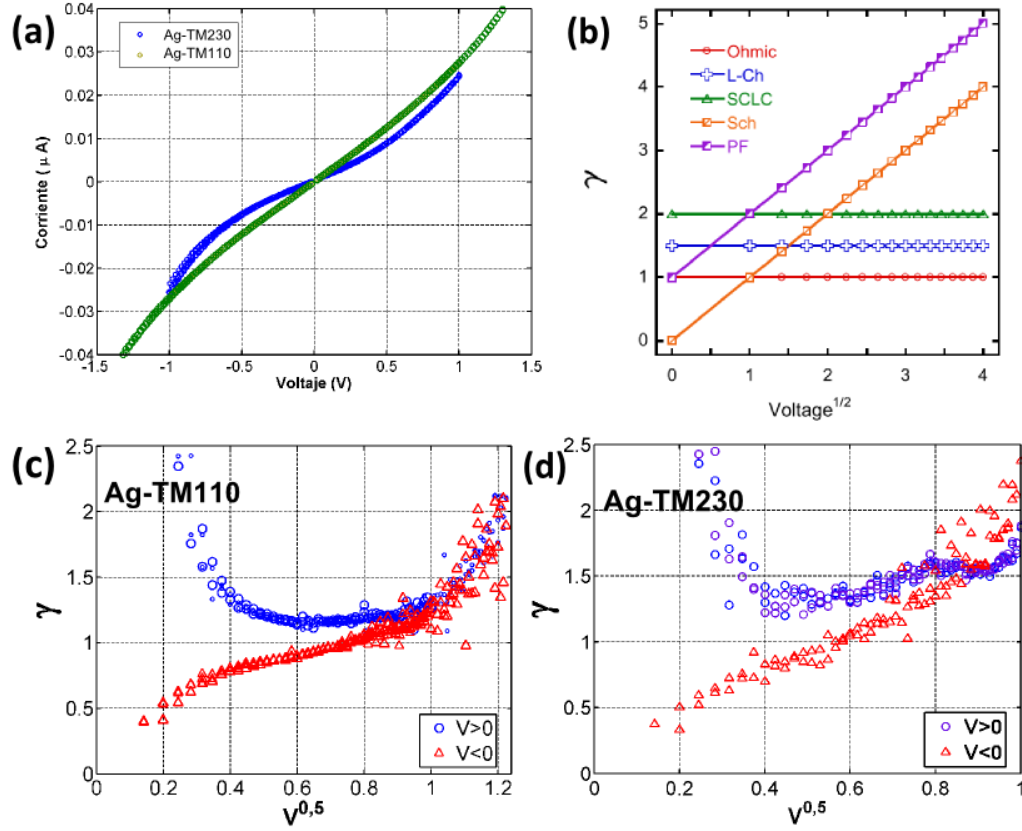


Figura 4.9: (a) Curvas I-V en un electrodo de área $0,49 \text{ mm}^2$ para los dos espesores distintos de película (muestras Ag-TM230 y Ag-TM110). (b) Exponente γ , calculado como $\gamma = d\ln(I)/d\ln(V)$, graficado en función de $V^{0,5}$, para distintos mecanismos puros mostrado en la Tabla 1.1: óhmico, Langmuir-Child (L-Ch), Poole-Frenkel (PF), Schottky (Sch) y corriente limitada por la carga espacial (SCLC). Figura extraída de la referencia [118].(c) Parámetro γ en función de $V^{0,5}$ correspondiente a la curva verde mostrada en (a).(d) Parámetro γ en función de $V^{0,5}$ correspondiente a la curva azul mostrada en (a).

En condiciones menos extremas, este comportamiento con la humedad fue observado en un sistema similar, formado por TiO_2 nanoporoso y electrodos superiores de Pt (con un contacto óhmico en el contraelectrodo). En las referencias [10, 11], Könenkamp et al. proponen que el agua adsorbida sobre la superficie de la titania nanoporosa podría actuar aumentando la densidad de portadores efectiva y generando una disminución de la barrera Schottky con el Pt.

Por último, es relevante notar que luego de aplicar voltajes mayores a 1,5 V, se observó habitualmente que los electrodos quedaban dañados de manera irreversible,

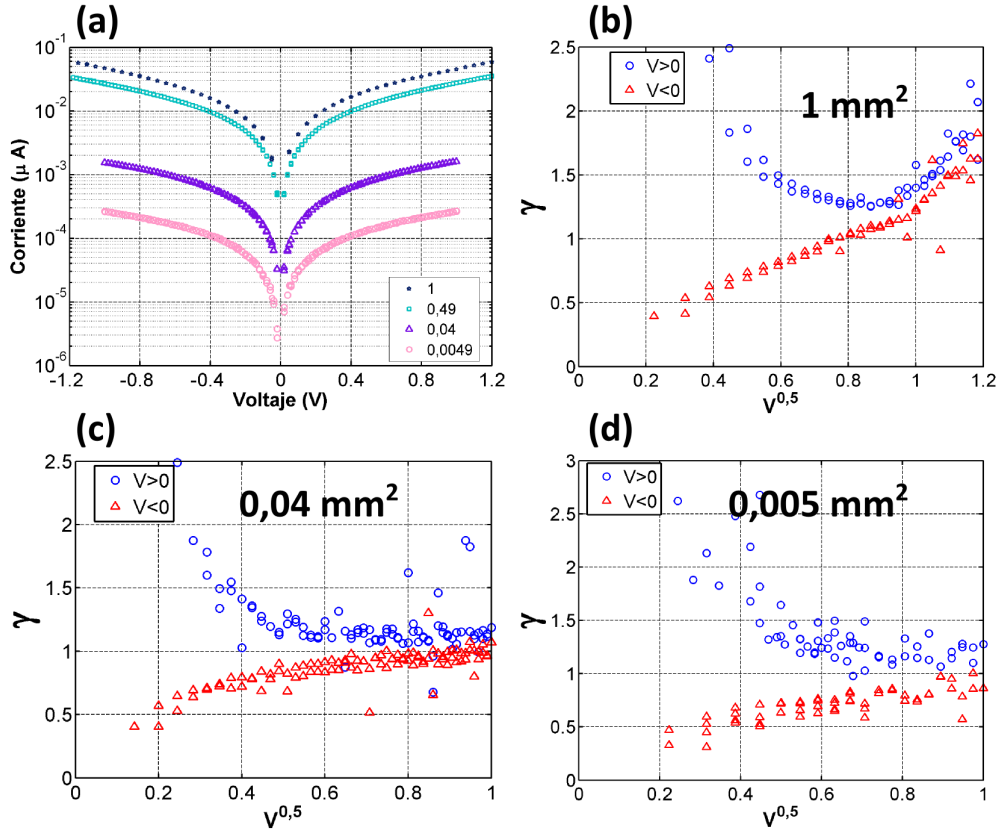


Figura 4.10: (a) Curvas I-V en escala logarítmica para distintos electrodos de la muestra Ag-TM110 (se indican las áreas de cada uno en mm²). (b)-(d) Gráficos de parámetro γ vs. $V^{0.5}$ para las curvas mostradas en (a). (Obs. γ correspondiente al electrodo de 0,49 mm² está en la Figura 4.9 (c))

evidenciándose en el cambio de su característica I-V a una curva óhmica de muy baja resistencia, y también en la superficie de los electrodos que se ven claramente deteriorados, como se muestra en la Figura 4.13. Este tipo de daño en los electrodos podría estar asociado a la liberación de oxígeno gaseoso, a causa del movimiento y generación de vacancias de oxígeno dentro del TiO₂ que tiene lugar por el campo eléctrico aplicado. Como se discutió en la Sección 3.2.3, es un hecho conocido que el TiO₂ que se sintetiza en laboratorio tiene naturalmente vacancias de oxígeno (no es perfectamente estequiométrico) y es posible redistribuirlas e incluso generarlas, para lo cual se libera O₂, como puede verse en las referencias [26, 98, 99, 100, 60, 121]. Sin embargo, en estos trabajos la liberación descontrolada de O₂ ocurre para valores de voltaje y corriente mayores que los experimentados en los dispositivos basados en películas mesoporosas, discutidos en este Capítulo. Por ejemplo, el daño que se observa en la Figura 4.13 (a)

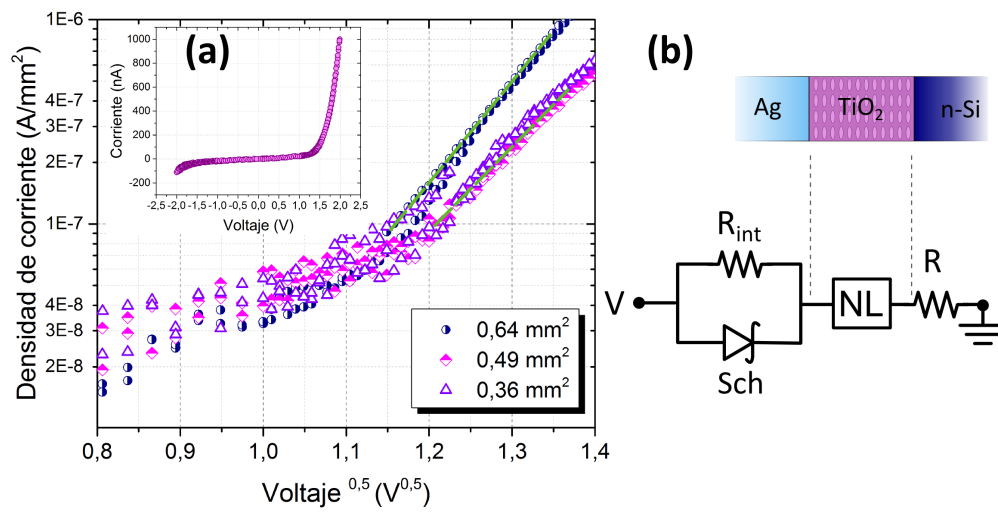


Figura 4.11: (a) Densidad de corriente vs. $V^{0.5}$ en escala semilogarítmica para electrodos seleccionados en la muestra Ag-TM230. En este tipo de gráfico se evidencian las zonas de tendencia lineal donde domina el mecanismo de Schottky (indicadas con línea punteada). En el cuadro interior se muestra una curva I-V correspondiente al electrodo de área 0,36mm². (b) Modelo de circuito equivalente propuesto para estos sistemas a partir de los análisis realizados, junto con un esquema de la muestra correspondiente. Los símbolos Sch, R_{int} y NL representan a la juntura Schottky, la resistencia de interfaz y a un elemento no lineal, respectivamente.

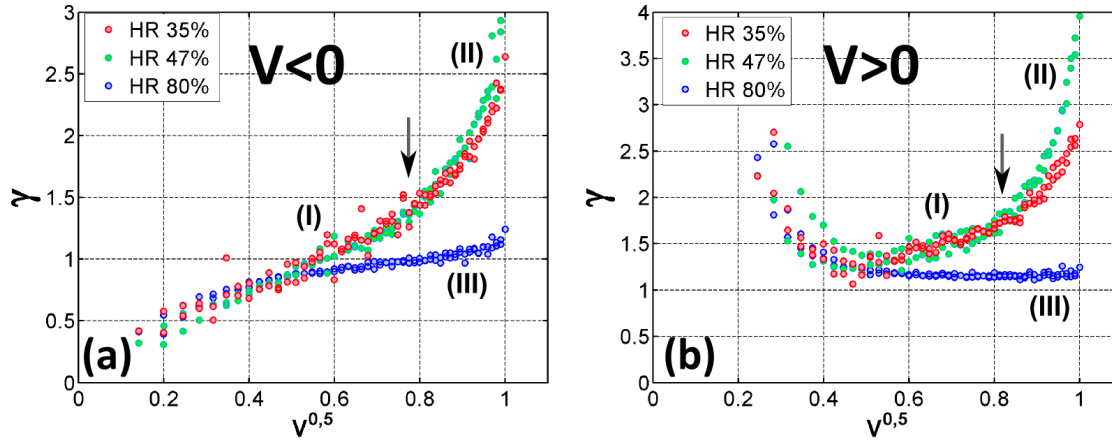


Figura 4.12: Representación γ vs. $V^{0.5}$ para un electrodo de área $0,30\text{mm}^2$ de la muestra Ag-TF230 correspondiente a las curvas presentadas en la Figura 4.7(a) medidas a distinta HR. (a) Corresponde a voltaje negativo y (b) a positivo. Se indica con una flecha en cada gráfico la región aproximada de transición entre el mecanismo de Schottky y SCLC. Se puede ver que el mecanismo cambia conforme aumenta la humedad, pasando de un comportamiento tipo Schottky y SCLC (regiones (I) y (II) respectivamente), a un comportamiento tipo óhmico con exponente $\gamma \sim 1$ al aumentar la humedad (región (III)).

en el electrodo A4 aparece luego de realizar 20 curvas I-V entre -2V y 2V , con corriente limitadora de $I_{CC} = 1\mu\text{A}$. Por lo que este proceso de liberación de O_2 causado por aplicación de campos eléctricos, al ser esencialmente un proceso que ocurre en la superficie accesible del óxido, podría estar siendo intensificado debido a la gran área específica de las películas mesoporosas.

4.2 Transporte eléctrico en muestras con electrodos de Pt

En esta Sección se presentan resultados de transporte eléctrico en las muestras Pt-TM230 y Pt-TM110, con electrodos de platino. El comportamiento general que se observó en estas muestras fue mucho menos reproducible y estable que el obtenido para los dispositivos con electrodos de Ag. En muchas ocasiones la característica I-V cambiaba con curvas consecutivas realizadas en el mismo dispositivo, o se producían cambios irreversibles al aplicar voltajes superiores a 1V . Este tipo de efectos puede deberse a que las interfaces Pt- TiO_2 son conocidas como interfaces activas en las que se

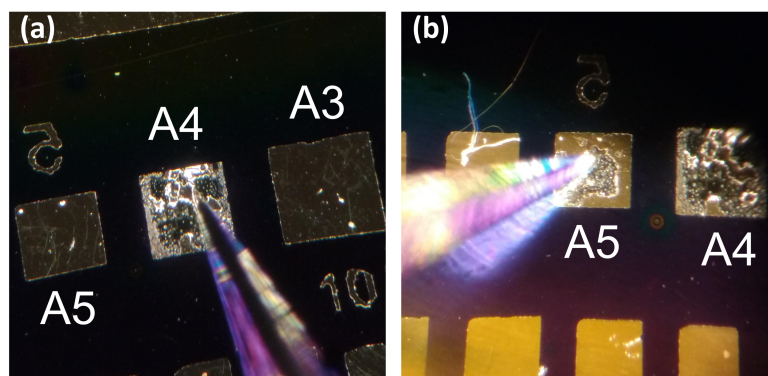


Figura 4.13: Imágenes de electrodos A4 (área $0,49 \text{ mm}^2$) y A5 (área $0,64 \text{ mm}^2$) luego de haberse realizado curvas I-V entre -2V y 2V , con una corriente limitadora de $I_{CC} = 1\mu\text{A}$. Se puede ver el daño que le provocaron estas mediciones a la superficie de los electrodos, posiblemente debido a la liberación descontrolada de oxígeno causada por la aplicación de campos eléctricos en la muestra.

puede dar un comportamiento de Conmutación Resistiva [56], a través de la modulación de la barrera Schottky causada por el movimiento de vacancias de oxígeno hacia y desde la interfaz Pt-TiO₂ [26]. Si bien esto puede ser un efecto interesante en sí mismo, en el caso de estas muestras este tipo de fenómeno dificultó la caracterización del transporte y de la dependencia con la humedad. De todos modos, en esta sección se presentan algunos resultados y una visión general del tipo de curvas obtenidas para estas muestras.

En la Figura 4.14 se muestra la forma típica de las curvas I-V obtenidas en este sistema. La forma de las curvas obtenidas en este sistema es también asimétrica como en el caso de electrodo de Ag, si bien presenta en algunos casos transporte para la zona de tensión negativa.

En la Figura 4.14(b) se muestra un ejemplo de curva de módulo de la corriente en función de $V^{0,5}$ en escala semilogarítmica. Estas curvas exhiben un comportamiento lineal en casi todo el rango de la rama positiva, lo cual es consistente con la dependencia I-V dada por la presencia de una barrera Schottky en la interfaz Pt-TiO₂ y el mecanismo de conducción asociado a esta barrera (Sección 1.3.1).

En la Figura 4.15 se muestran gráficos de RD vs área a humedad HR 50 % para películas las de los dos espesores estudiados (110 nm y 230 nm). En comparación con los dispositivos de electrodos de Ag, para estas muestras no se pudo obtener tanta estadística respecto de las áreas de los electrodos, debido a la inestabilidad de las curvas I-V explicada anteriormente, ya que éstas no eran tan reproducibles como las

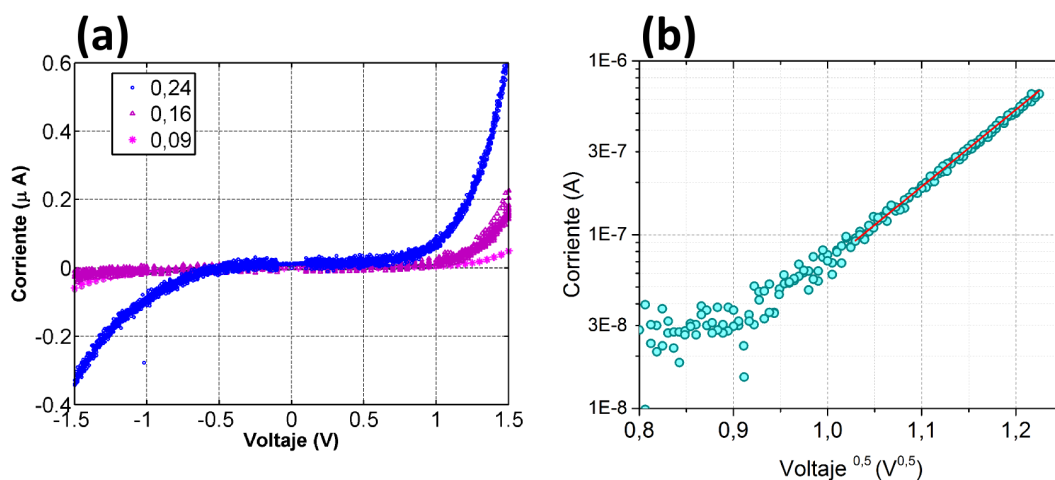


Figura 4.14: (a) Curvas I-V típicas para los dispositivos de la muestra Pt-TM110. Se indican las áreas de cada electrodo mostrado (en mm²). (b) Corriente (escala semilogarítmica) en función de $V^{0.5}$ para un electrodo de área 0,24 mm² de la muestra Pt-TM110, mostrado en (a). Se incluye un ajuste lineal que indica un comportamiento consistente con el mecanismo de Schottky.

medidas para las muestras con electrodos de Ag en los rangos de tensión explorados. A pesar de esto, los ajustes de la Figura 4.15 muestran que existe una relación inversa de la RD con el área. Cabe notar que muchos de los datos correspondientes a las curvas I-V como las mostradas en la Figura 4.14(a) fueron descartados para la elaboración de la Figura 4.15 por alejarse varios órdenes de magnitud de los demás valores medidos en esa muestra.

4.3 Conclusiones

En este Capítulo se estudió el transporte eléctrico en muestras de películas delgadas mesoporosas de TiO₂ con electrodos de Ag y Pt, y sustrato de Si altamente dopado. Se analizó la respuesta general de las curvas I-V y el comportamiento al variar el área del electrodo y la humedad del entorno, para dos espesores de TiO₂ distintos. A partir de las curvas I-V se analizó la dependencia ajustando distintos modelos para obtener los posibles mecanismos de conducción presentes en el sistema.

A partir del análisis en función de la humedad para distintos electrodos de distintas áreas, se puede concluir que la variabilidad entre electrodos distintos de la misma área (en distintas partes de la película), parece ser mayor que la variación que puede haber entre éstos a causa de la humedad ambiente, en los rangos de humedad explorados

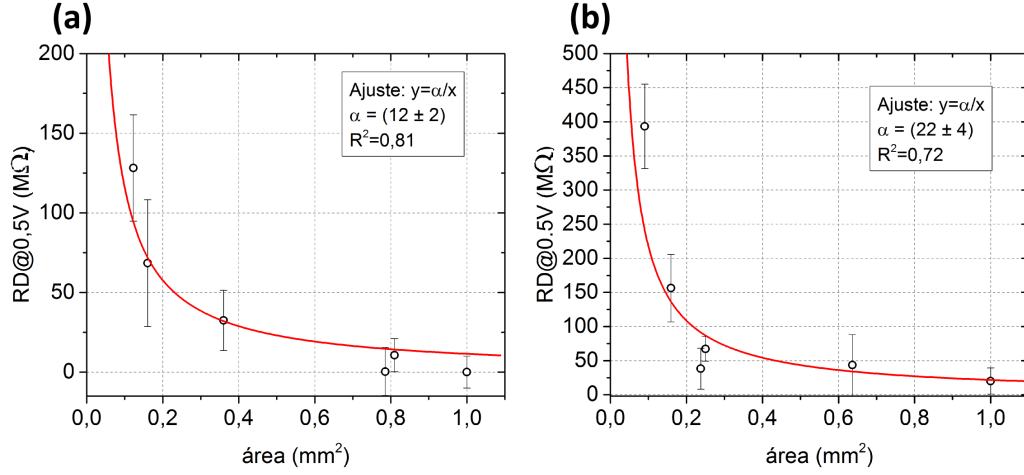


Figura 4.15: Resistencia diferencial, calculada a 0,5V, en función del área del electrodo, para las muestras (a) Pt-TM230 y (b) Pt-TM110, en ambos casos a una humedad de 50 %.

(Figura 4.8). Para elaborar las Figuras 4.8, 4.6 y los datos de la Tabla 4.2, se utilizaron mediciones de distintos electrodos en distintas muestras de las mismas características geométricas y de síntesis, sólo teniendo en cuenta el tamaño del electrodo. Esto probablemente se deba a las propias inhomogeneidades de la película ocasionadas por el proceso de fabricación.

Por otro lado, cuando se comparan las curvas I-V medidas para un mismo electrodo (Figura 4.7), se observa una variación muy grande del comportamiento eléctrico con la humedad, pero deben explorarse rangos de humedad mucho mayores para evidenciar esto ($> 80\%$), saturando completamente las muestras con vapor de agua y manteniendo una HR de la cámara superior a 60 % para que sea posible mantener la humedad dentro de los poros por más tiempo (ver la rama de desorción en la Figura 3.1).

Es probable que al poner un electrodo se reduzca en esa zona la accesibilidad y la posibilidad de adsorber H_2O dentro de la PDMP, y se dependa mayormente de la interconectividad lateral de los poros para saturar el dispositivo con agua. Por esto tiene sentido que en las mediciones realizadas por CAFM se observe una sensibilidad mucho mayor a la HR ambiente, ya que no sólo el área de contacto es muy pequeña y la superficie de la película está disponible para la adsorción de agua, sino que además el volumen de muestra que hace falta llenar para ver una variación es mucho menor (Figura 3.7). Podemos imaginar que este sería el caso extremo si se siguiera reduciendo el tamaño del electrodo, donde el caso mínimo que se tiene en las mediciones mostradas en este Capítulo sería el caso de la Figura 4.7(d).

Se encontraron evidencias de que al aplicar campos eléctricos se generan y migran vacancias de oxígeno que culminan en la liberación de O_2 a través de la superficie, lo cual fortalece las conclusiones presentadas en el Capítulo 3 a partir del estudio microscópico de este sistema. Se propuso que en nuestro caso este fenómeno podría estar intensificado a causa de la mesoporosidad del óxido, dándose a tensiones y corrientes mucho más bajas de lo habitual para películas de estos espesores. Para evaluar esto, sería interesante hacer nuevos experimentos variando la porosidad y estudiando si el voltaje y corriente de “ruptura” irreversible o degradación cambian con la superficie accesible.

Se realizó un análisis de la forma de las curvas I-V en la representación $\gamma-V^{0.5}$ estudiando el comportamiento para dos espesores distintos de película de TiO_2 , para distintas áreas de electrodos y por último para distintas condiciones de HR del ambiente. A partir de estos análisis se pudo proponer una interpretación de los mecanismos, considerando que los de mayor importancia serían el de Schottky, con una componente óhmica y una de SCLC. Estos elementos podrían estar representados en un circuito como el que se propone en la Figura 4.11(b), teniendo en cuenta que Schottky es un mecanismo de interfaz (limitado por el electrodo) mientras que las componentes óhmica y SCLC serían elementos del transporte *bulk* del TiO_2 , representados en su conjunto como un elemento no lineal (NL), que puede también incluir una no linealidad en la interfaz con el sustrato. Además, en esta esquematización, se incluye una R óhmica de valor grande (del orden de la resistencia que representa la juntura Schottky en inversa) en paralelo al elemento Schottky, ya que hay que considerar la posibilidad de inhomogeneidades en la interfaz TiO_2 -Ag que generen caminos alternativos de conducción en paralelo a la juntura rectificante [119, 120].

Sin embargo, para poder obtener un análisis más concluyente, haría falta realizar un modelado circuital ajustando los datos experimentales, como se realizó en la referencia [118] para distintos ejemplos. A la vez, esto se podría complementar con mediciones de curvas I-V a distintas temperaturas para terminar de comprobar los mecanismos propuestos. Esto podría aportar información importante, ya que muchos de los parámetros de las ecuaciones de la Tabla 1.1 dependen de la temperatura. De esta forma, se podría discriminar mecanismos que tienen dependencias I-V similares, como por ejemplo los mecanismos de Schottky y Poole-Frenkel. Esto podría tener una dificultad adicional en que hace falta dilucidar también cómo cambia con la temperatura la dependencia de la conductividad con la humedad ambiente, y el proceso de generación-migración de vacancias de oxígeno.

Capítulo 5

Espectroscopía de impedancias en dispositivos basados en titania mesoporosa

En el Capítulo anterior se presentaron resultados de una caracterización del transporte eléctrico a través de curvas I-V, analizándolas en función de la humedad e intentando ajustar modelos para determinar los mecanismos de transporte que expliquen el comportamiento observado. En este Capítulo se muestran resultados de espectroscopía de impedancias medida en las mismas muestras estudiadas en el Capítulo 4.

Como se explicó anteriormente, estas muestras tenían un claro comportamiento tipo capacitivo, y dependiente del tiempo (por ejemplo ver Figura 4.3). Para estudiar estos aspectos con mayor profundidad, se realizaron espectros de impedancia de las muestras, midiendo la respuesta eléctrica en función de la frecuencia, para distintas áreas de electrodo y en distintas condiciones de humedad ambiente. Los resultados mostrados en todo este Capítulo fueron obtenidos en las muestras Ag-TM230, cuyas características fueron enumeradas en la Tabla 4.1.

5.1 Estudio de la impedancia en función de HR

Se midió la impedancia compleja en función de la frecuencia entre 300 kHz y 0,1 Hz con un equipo Gamry G300 (Potentiostat/Galvanostat/ZRA), y entre 100 Hz y 2 MHz con un equipo Agilent E4980 LCR Meter, como se explicó en el Capítulo 2. Se aplicó un estímulo AC de amplitud $V_{AC} = 0,1V$ para todos los casos exceptuando los electrodos de áreas menores a $0,1\text{mm}^2$, para los cuales se utilizó un $V_{AC} = 0,5V$. Se estudiaron

electrodos de distintas áreas para las muestras Ag-TM230, controlando la humedad relativa dentro de la cámara de medición. Para esto, se implementó una cámara de HR controlada dentro del recinto de la Probe Station, que incluyó a la muestra y las puntas de tungsteno de la estación de pruebas con la que se contactaron los electrodos. Además, se optó por explorar dos casos extremos de HR, para los cuales se sometió a la muestra a un tratamiento previo, además de establecer condiciones de alta y baja HR en la cámara (ver procedimiento explicado en la Sección 2.5). En el caso de HR baja, se realizó un tratamiento por 2hs a 130 °C y luego se midió en la cámara con $HR < 40\%$. En el caso de HR alta, se saturó previamente la muestra a $HR > 80\%$ y se realizaron las mediciones en atmósfera con $HR > 50\%$ para evitar la evaporación.

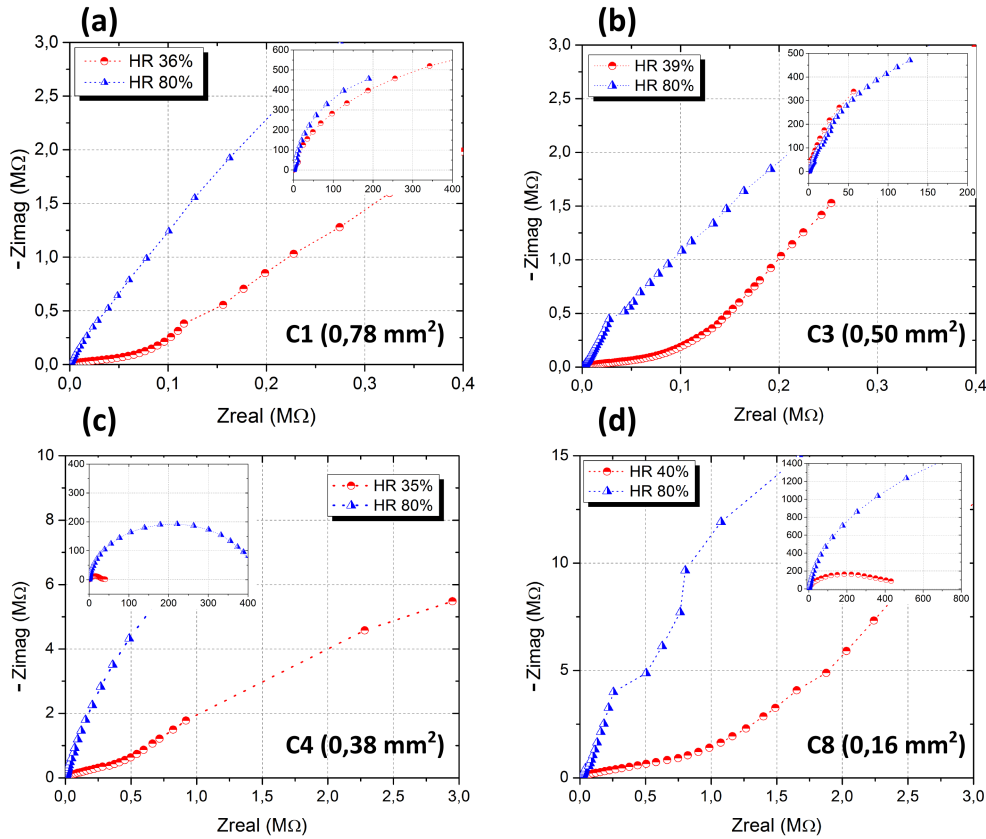


Figura 5.1: Gráficos de impedancia en la representación de Cole-Cole (plano complejo) de cuatro electrodos diferentes para alta y baja humedad. En los cuadros interiores se muestran los respectivos gráficos en la escala completa medida.

Al comparar espectros de impedancia realizados en un mismo electrodo a baja y alta humedad, se observó que las respuestas eran diferentes. En la Figura 5.1 se puede

ver para cuatro electrodos distintos, una comparación de las figuras de Cole-Cole o Nyquist para alta y baja HR. La mayor diferencia se observa en el rango de bajas impedancias (altas frecuencias). Se notó que para la mayoría de los casos, el espectro en alta HR presentaba una respuesta similar a un circuito R-CPE paralelo (también llamado RQ, siendo Q la pseudocapacitancia del elemento de fase constante), como el que se describió en la Sección 2.4.2. Es decir que los espectros exhiben una forma de semicírculo achatado, aunque no siempre fue posible visualizarlo completo debido al rango de frecuencias explorado. En el caso de bajas HR, se observó en la respuesta a altas frecuencias la aparición de otro semicírculo achatado más pequeño, por lo que también se lo intentó modelar con un RQ paralelo.

En las Figuras 5.2 (a) y (b) se muestran dos ejemplos de gráficos de fase en función de la frecuencia, correspondientes a las mediciones mostradas en las Figuras 5.1 (a) y (d) respectivamente. Se puede ver que para los casos de humedad alta la fase tiene una zona constante que es la que se modelará con el elemento de fase constante (Sección 5.2). En cambio para los casos de humedad baja, la fase presenta un mínimo, que coincide con la zona donde cambia la curvatura en el gráfico de impedancia en el plano complejo, como se mostró en los gráficos de Nyquist (Figuras 5.1).

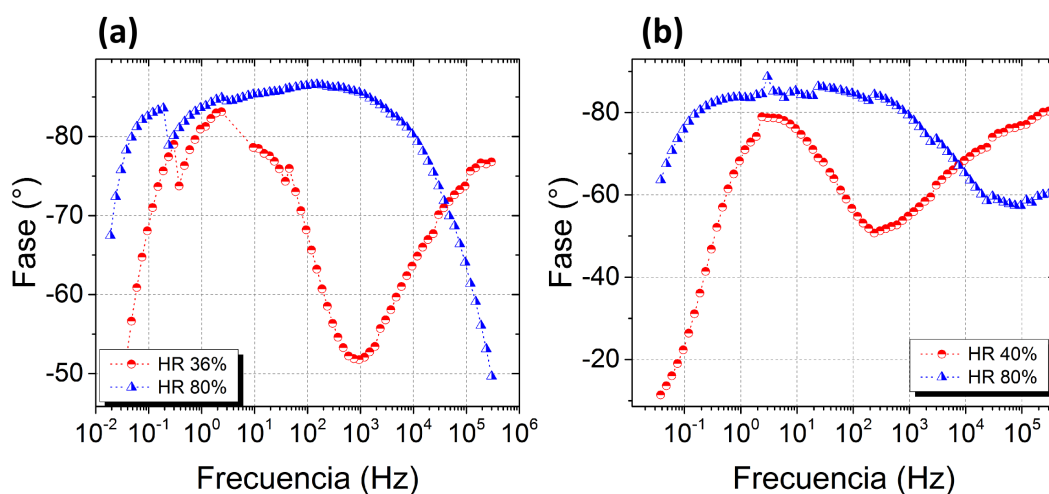


Figura 5.2: Gráfico de fase de la impedancia en función de la frecuencia de la excitación eléctrica, comparando dos electrodos de áreas distintas (0,78mm² para (a) y 0,16mm² para (b)), a alta y baja humedad.

Analizando el mínimo en la fase para los distintos electrodos medidos, se pudo estudiar su comportamiento con el área y con la humedad. En la Figura 5.3 se muestran los puntos medidos para HR baja (en círculos rojos) y en línea punteada un ajuste

lineal excluyendo el último punto para área de 1 mm^2 . Además en el recuadro interior se muestran puntos medidos para HR alta (60-80 %), con el eje de frecuencias en escala logarítmica. Se puede observar que los valores donde la fase se hace mínima, para humedades altas son varios órdenes de magnitud más grandes que los valores correspondientes para HR baja. También se ve en el gráfico principal que la frecuencia donde la fase se hace mínima parece aumentar con el área del electrodo, exceptuando el último valor para $0,8 \text{ mm}^2$. El objetivo de este análisis era determinar si el cambio que se observa en los espectros para alta HR corresponde a un cambio cualitativo en la forma del espectro, o si puede asociarse un corrimiento en frecuencia, cayendo fuera del rango de medición para los casos en los que no se llega a ver el semicírculo de alta frecuencia. En términos generales se puede concluir de la Figura 5.3, que la frecuencia a la cual ocurre la transición de un semicírculo al otro, aumenta con el área, y también aumenta entre dos y tres órdenes de magnitud con la presencia de alta humedad.

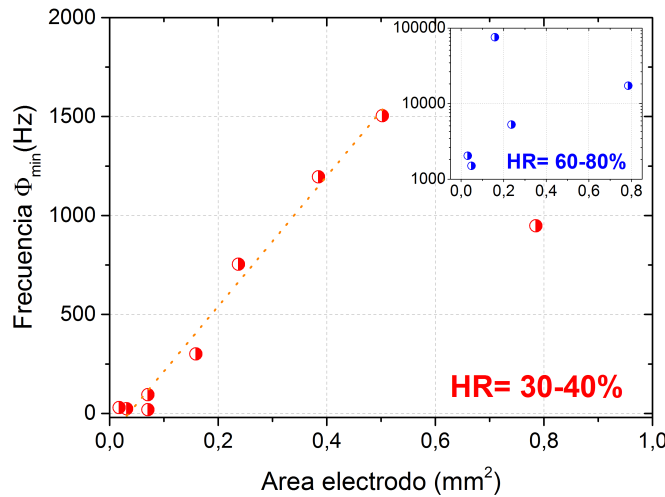


Figura 5.3: Gráfico de $F\Phi_{\min}$ (frecuencia para la cual la fase se hace mínima) en función del área del electrodo, para HR bajas entre 30 y 40 %. En línea punteada se muestra un ajuste lineal de los valores, excluyendo el último punto de área $0,8 \text{ mm}^2$. De este ajuste se obtiene una pendiente $3000 \frac{\text{Hz}}{\text{mm}^2}$ con un coeficiente de correlación $R^2 = 0,90$. En el cuadro interior se muestran valores de $F\Phi_{\min}$ para HR altas cercanas a 80 % en función del área. El eje de $F\Phi_{\min}$ está en escala logarítmica, y se puede ver que los valores son varios órdenes más altos que para el caso de HR bajas.

5.2 Análisis de la impedancia en función del área de los electrodos

Como se explicó en la Sección 2.4.2, cuando se observa un apartamiento respecto del circuito RC paralelo ideal, es habitual analizar la respuesta incorporando de manera fenomenológica un elemento de fase constante (CPE) en reemplazo de la capacidad C. Estos CPE están caracterizados por una pseudocapacitancia Q y un exponente n, que se relacionan con la capacidad real según la ecuación 2.9. Los espectros obtenidos en nuestro caso fueron ajustados utilizando como modelo circuital equivalente a dos circuitos RQ paralelo, en serie entre sí. En la Figura 5.4 se muestra un ejemplo de espectro (correspondiente a la Figura 5.1 (d) para HR 40 %) ajustado con el modelo que se muestra en el esquema de la misma Figura. Para la región de impedancias más bajas, hasta $1\text{M}\Omega$, se consideró que correspondía a un semicírculo menor, que estaría modelado por el primer RQ, por lo que fue designado con los parámetros R1, Q1, n1. En el recuadro interior se presenta el espectro en una escala mayor, para poder apreciar el semicírculo correspondiente a impedancias mayores. El ajuste de este último fue designado con los parámetros R2, Q2, n2.

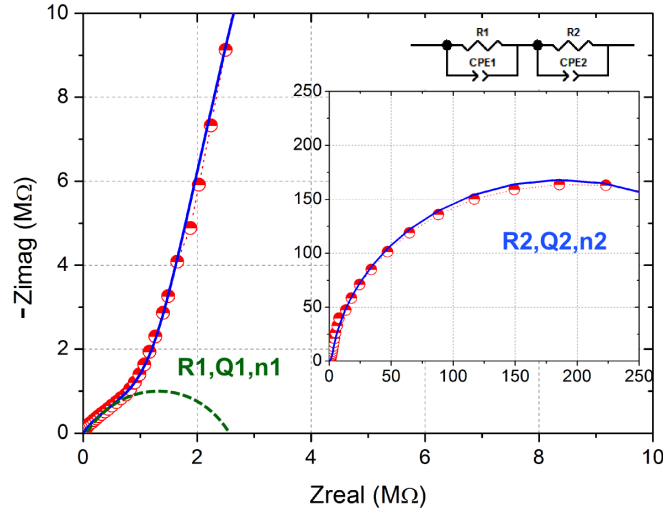


Figura 5.4: Ejemplo de gráfico de impedancia junto con ajustes del modelo $R1Q1+R2Q2$ como se muestra en el esquema superior. En el recuadro interior está graficado el espectro en una escala mayor, para poder apreciar el semicírculo correspondiente a impedancias mayores. Se indica en cada caso cómo fueron designados los RQ equivalentes para cada región del espectro.

A partir de los ajustes realizados como se explicó en la Figura 5.4, se extrajeron

valores de R_1 , Q_1 , R_2 y Q_2 para distintas áreas de electrodos, y distinta humedad. Utilizando la ecuación 2.9 se calculó la capacidad equivalente a partir de estos valores, y se la graficó en función del área. Estos resultados se muestran en las Figuras 5.5.

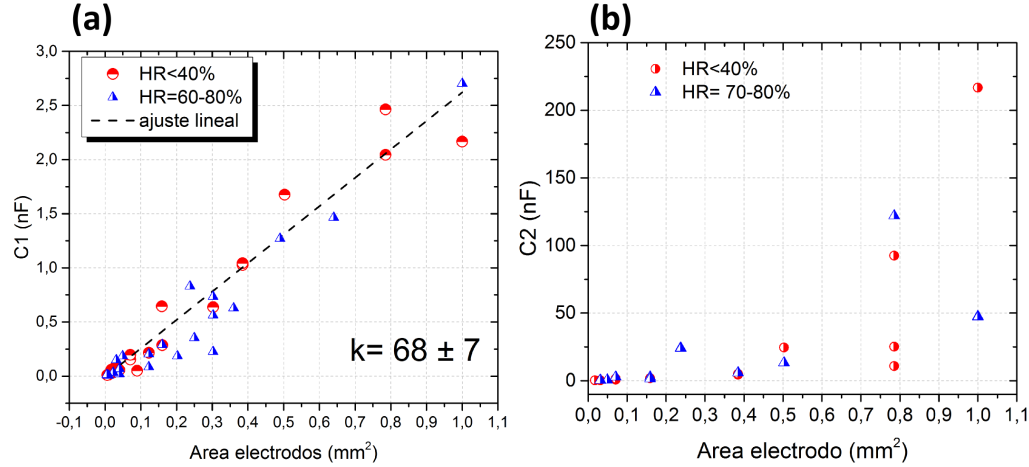


Figura 5.5: (a) Valores de C_1 en función del área, calculados a partir de los valores R_1 , Q_1 y n_1 extraídos de los ajustes para distintos electrodos. (b) Valores de C_2 en función del área, calculados a partir de los valores R_2 , Q_2 y n_2 extraídos de los ajustes para distintos electrodos

A partir de estos resultados se analizó la posibilidad de asociar las C_1 o C_2 medidas a la capacidad de un capacitor modelo de placas paralelas siguiendo la ecuación $C = k\epsilon_0 A/d$, donde ϵ_0 es la permitividad eléctrica del vacío, A es el área del electrodo y d el espesor de la película (distancia entre electrodos). En la Figura 5.5 (a) se ve que la capacidad C_1 (correspondiente al semicírculo obtenido para frecuencias altas) sigue una relación lineal con el área, y fue ajustado para obtener la permitividad relativa correspondiente al material dentro de este modelo, a partir de la pendiente de la recta. De dicho ajuste se obtuvo un valor de $k = 68 \pm 7$, con un coeficiente de correlación $R^2 = 0,97$. Comparando con la literatura, hay un buen acuerdo con los valores reportados para TiO_2 policristalino, dependiendo del grado de porosidad, por ejemplo en [122, 16] obtienen k en un rango entre 40 y 80. Se puede ver también en la Figura 5.5 (a) que los datos medidos a alta HR son un poco más dispersos pero aún así son consistentes con la pendiente obtenida.

Se intentó realizar el mismo análisis para el caso de C_2 , pero se puede ver en la Figura 5.5 (b) que además de tener pocos datos, éstos tienen mucha dispersión y no se evidencia una tendencia lineal como la que muestran los datos de la Figura 5.5 (a).

Para comparar los distintos procesos, se realizó un análisis comparando los valores

de C2 y C1 para cada ajuste, teniendo en cuenta los casos de alta y baja humedad. Esto se encuentra graficado en la Figura 5.6, donde se muestran los valores de C2/C1 en función del área del electrodo. Se puede ver que la relación C2/C1 para baja HR se encuentra alrededor de 5, mientras que los valores de alta HR son distintos de los de baja HR, y tienen más variación entre sí, y respecto del área. Esto podría apuntar a que los procesos asociados al semicírculo de baja frecuencia están relacionados con la superficie porosa y con la presencia de agua en los poros.

Podemos imaginar que el comportamiento a baja frecuencia involucre procesos más lentos que tengan que ver con el transporte iónico y por esto se ven más afectadas por la HR que los valores obtenidos para C1. Si estos procesos estuvieran relacionados con lo que sucede dentro de los poros, o la superficie entre poros, podría tener sentido ya que dependerían de la superficie accesible y no del área geométrica del electrodo. Haciendo una estimación muy simple, teniendo en cuenta los parámetros morfológicos de esta muestra, se puede obtener la relación entre la superficie porosa y el área geométrica del electrodo. Modelando los poros como esferas de $\sim 7,4\text{nm}$ de diámetro, y películas de 40 % de porosidad (ver isothermas y DTP en Figura 4.1), se tiene que la superficie debida a la mesoporosidad es unas 70 veces más grande que el área del electrodo A_{elec} , en un volumen dado de $A_{\text{elec}}d$ (en este caso $d = 230\text{nm}$). Si bien esto no se traduce en una relación lineal con la capacidad medida para altas frecuencias (es decir, que en este escenario C2 debería ser unas 70 veces más grande que C1), se puede considerar que debido a inhomogeneidades de la película y la presencia de obstrucciones en los poros, no toda la superficie sea localmente accesible para cada electrodo, reduciendo esta relación a los valores medidos. Este efecto ha sido observado y modelado en experimentos de impedancia electroquímica y voltametría cíclica para materiales porosos similares [123, 124, 125, 126].

Finalmente se estudió también la dependencia con el área de las resistencias obtenidas a partir de los ajustes RQ, presentadas en la Figura 5.7. En esta Figura se puede ver que R1 tiene una relación inversa con el área e independiente de la humedad, mientras que R2 es más variable, y para alta HR directamente correlaciona poco con el área de los electrodos. Por otro lado, los valores de R2 son unas 50 veces mayores que los obtenidos para R1. Cabe notar que los valores de R1 no exhiben una dependencia $1/A$ como los analizados en el Capítulo 4 a partir de curvas I-V medidas en condiciones estacionarias (pulsos de 200ms), sino que presentan un decaimiento más rápido con el área. Podríamos especular que este comportamiento esté asociado a la no-linealidad del sistema, que fue puesta en evidencia a partir de los análisis del parámetro γ en la Sección 4.1.3. En este sentido, es importante tener en cuenta que los valores R1

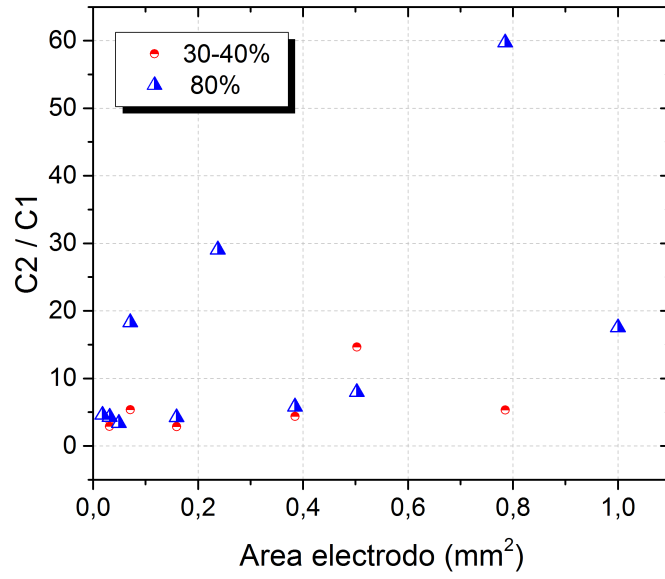


Figura 5.6: Comparación de los valores obtenidos para la capacitancia de los dos semicírculos, calculando $C2/C1$, para el caso de alta y baja humedad. Se puede ver que para HR altas los valores de C2 se vuelven mucho mayores y con más dispersión que para el caso de baja HR.

se extraen de modelar el comportamiento para frecuencias superiores a 100Hz, mucho mayores a los tiempos característicos de las curvas I-V.

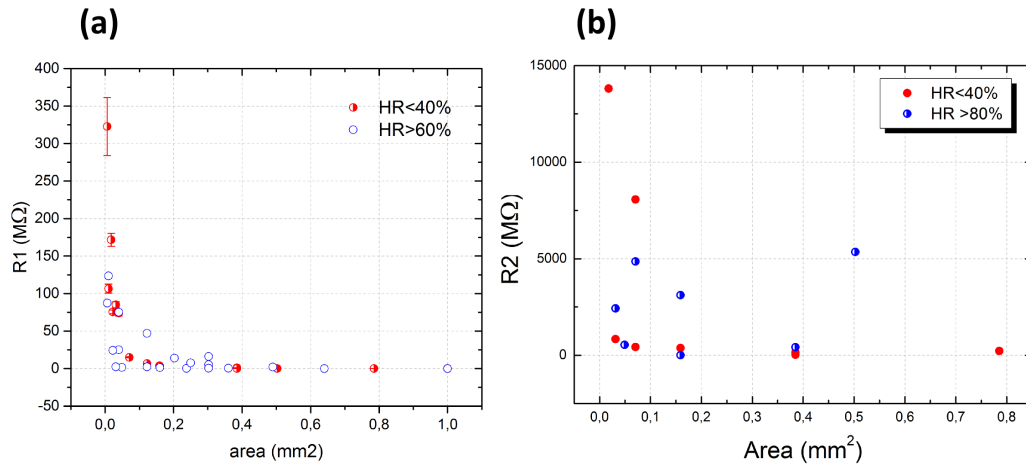


Figura 5.7: Resistencias $R1$ y $R2$ obtenidas a partir del modelo RQ aplicado a los espectros medidos, graficadas en función del área del electrodo.

En cuanto al modelo circuital propuesto en los análisis de este Capítulo, es interesante notar que típicamente los modelos desarrollados para materiales porosos consideran

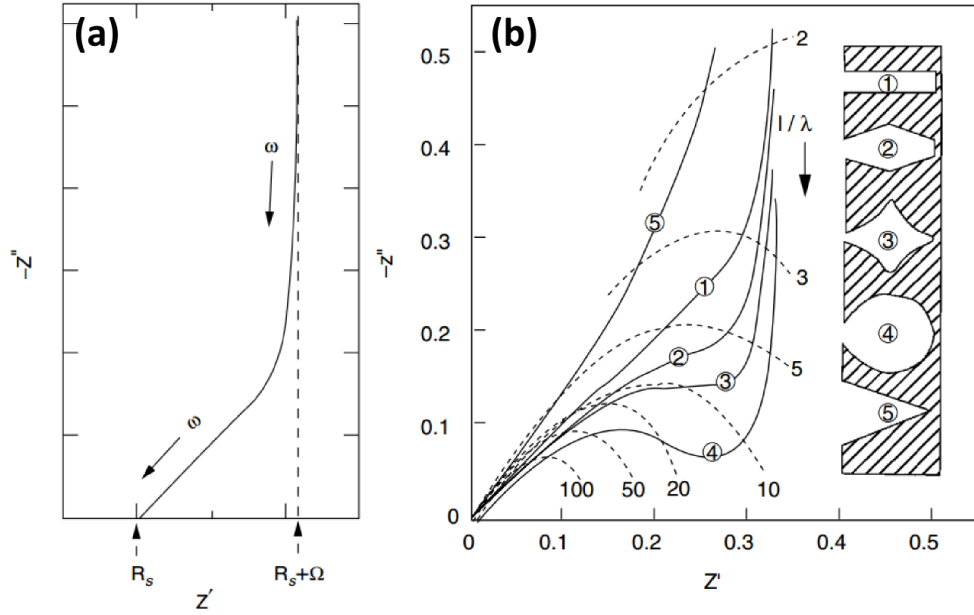


Figura 5.8: (a) Impedancia en el plano complejo para un capacitor de electrodo poroso con una resistencia serie R_s y resistencia distribuida Ω (extraído de referencia [92]). (b) Impedancia de un sistema de electrodo poroso, representada para distintas geometrías y tamaños de poro. El parámetro l corresponde al tamaño de poro y λ a un factor de forma. Extraído de la referencia [127].

un circuito equivalente formado por una red interconectada de circuitos RC paralelo (línea de transmisión), asociándolos físicamente a los procesos en la superficie de la matriz de poros [128, 127]. Este tipo de circuito equivalente da una respuesta como la que se muestra en la Figura 5.8(a). Keiser et al. extendieron el modelo, originalmente planteado para poros cilíndricos, a distintas geometrías de poro mostradas en la Figura 5.8(b). Por otro lado, Song et al. proponen que tanto la tendencia de la fase a un valor menor a -90 grados, como la inclinación en la línea a bajas frecuencias podrían explicarse también considerando la distribución de tamaños de poro en el material [129]. La observación de espectros que se desvían del comportamiento vertical idealizado de la Figura 5.8(a) también puede explicarse incorporando CPE al modelo de Keiser. Si se compara el tipo de espectros obtenidos en este trabajo con los propuestos por Keiser et al., se podrían encontrar similitudes con respecto a la forma del espectro correspondiente al caso 2 de la Figura 5.8(b), que coincide con la geometría conocida para los poros de este tipo de películas mesoporosas.

En nuestro caso optamos por modelar los resultados con dos circuitos RQ paralelo

para obtener una descripción simplificada, intentando separar el comportamiento global de la C asociada al electrodo geométrico, de la posible contribución de la superficie porosa, y analizar el comportamiento con la HR ambiente. Por otro lado, si bien el significado físico del elemento de fase constante no se conoce por completo, se lo ha asociado a rugosidad en las interfaces electrodo-electrolito y a inhomogeneidades en la distribución local de defectos cerca de los bordes de grano para materiales policristalinos [94, 130]. Esta última interpretación sería consistente con los resultados mostrados en el Capítulo 4 que indican la presencia de procesos iónicos y procesos de transporte dependientes de las trampas en el material (SCLC). Este efecto ha sido reportado por ejemplo por Kytin et al. [15], que observan una capacidad dependiente de la frecuencia en películas de TiO_2 porosas, atribuida al efecto de SCLC.

5.3 Conclusiones

En este Capítulo se analizó el comportamiento de la impedancia en PDMP de TiO_2 con electrodos de Ag y sustrato de Si (tipo n), en función de la frecuencia, para distintas áreas y humedad relativa. Se pudo identificar un comportamiento a alta frecuencia para el que la capacitancia parece tener una relación lineal con el área de los electrodos. Ya que los procesos que se observan a alta frecuencia involucran tiempos más cortos, es posible que el comportamiento observado en este rango esté relacionado a la polarización eléctrica de las junturas asociadas a la interfaz Ag/ TiO_2 , por lo cual exhibe una relación lineal con el área y se puede modelar como un capacitor de placas paralelas dando un valor de permitividad razonable para TiO_2 policristalino y poroso, considerándolo en este modelo sencillo como un material homogéneo. Además, esta contribución no parece depender fuertemente de la humedad, lo cual apoya también la idea de que estamos observando solo procesos electrónicos asociados a las interfaces con el metal del electrodo.

Por otro lado, se intentó modelar el comportamiento observado para bajas frecuencias, aunque esto fue difícil debido a la variabilidad observada. De todos modos, se puede concluir que, si se modela esta contribución con un circuito equivalente RQ , se obtiene una capacitancia un orden mayor que la observada para altas frecuencias, y además se observa una variación mucho más grande con la humedad. Esto podría indicar otra evidencia de los procesos iónicos en esta región del espectro, como los que fueron descritos en el Capítulo 3, donde se profundizó en la hipótesis de la migración de vacancias de oxígeno y electrólisis del agua asistida por la presencia de vacancias en el TiO_2 . En relación a esto, podemos destacar que en los análisis presentados en el

Capítulo 4 también se encontraron evidencias de dos escalas de tiempo importantes y diferenciadas en la respuesta eléctrica del sistema (ver por ejemplo la Figura 4.3).

Para expandir y apoyar los resultados mostrados en este Capítulo, sería interesante realizar mediciones de espectroscopía de impedancias a más baja frecuencia, en distintas atmósferas (por ejemplo variando la presión parcial de oxígeno) y controlando la temperatura. De esta manera se podría contribuir al análisis de los orígenes de los distintos procesos evidenciados en el sistema.

Parte II

Nanocompuestos TiO₂-metal

Capítulo 6

Ag NP@TiO₂ mesoporoso

En los Capítulos 3, 4 y 5 se estudiaron las propiedades eléctricas de películas delgadas mesoporosas de TiO₂, vinculándolas con sus propiedades morfológicas y estructurales y analizando la influencia de la humedad ambiente en el sistema. En este Capítulo iniciamos una segunda parte de esta Tesis, donde pasamos a estudiar las propiedades eléctricas de muestras más complejas basadas en las anteriores. En este caso incorporamos nanopartículas (NP) de Ag dentro de las películas de TM y estudiamos los efectos locales de la aplicación de campos eléctricos por medio de CAFM.

Las NP de Ag han sido extensamente estudiadas y son sistemas interesantes debido a sus conocidas propiedades ópticas, electrónicas y antibacteriales, entre otras [131, 132]. Más allá de estas aplicaciones conocidas para las NP de Ag (AgNP), uno de los principales desafíos sigue siendo una incorporación fácil y eficiente en dispositivos electrónicos. Un candidato muy prometedor para superar este desafío son las AgNP sintetizadas dentro de una matriz formada por una película delgada de óxido mesoporoso autoensamblada [18]. Las películas delgadas de óxidos mesoporosos (PDMP) presentan una alta posibilidad de integración en las tecnologías actuales de procesamiento de materiales, debido a su flexibilidad de síntesis sobre sustratos muy diversos y fácil manipulación, alta superficie específica y arreglo ordenado de poros monodispersos [2]. Los sistemas más estudiados son PDMP de SiO₂ y TiO₂, para los cuales existe una amplia variedad de tamaños y arreglos de poros. Si bien la PDMP por sí sola puede encontrar aplicación en muchos campos, como fue discutido en Capítulos anteriores, un avance es la combinación de PDMP con otros nanomateriales que pueden complementar y mejorar las características deseables de una PDMP determinada. En

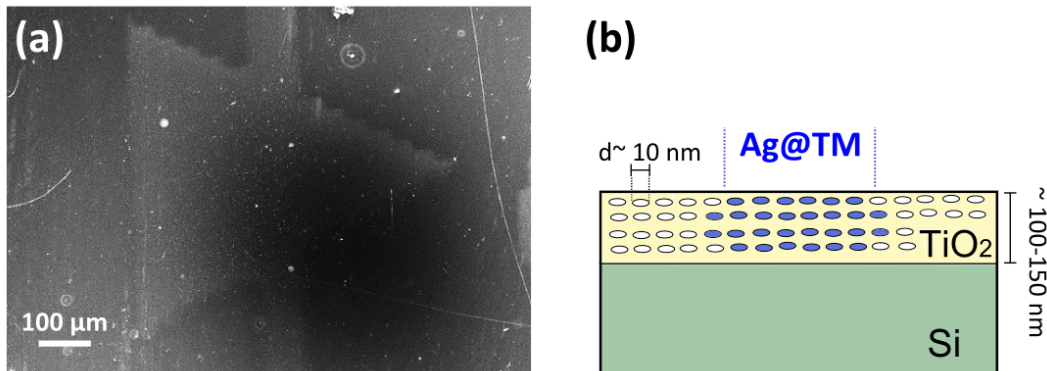


Figura 6.1: (a) Imagen de SEM de la muestra donde se ve la región infiltrada con Ag (triángulo) y la zona de alrededor, que presentan un contraste diferente debido a la diferencia en densidades electrónicas. (b) Esquema de corte transversal de la muestra con las dimensiones correspondientes.

particular, la combinación de PDMP de TiO₂ con AgNP para formar nanocompuestos TiO₂-Ag presenta un interés especial, debido a las interesantes propiedades catalíticas y ópticas, que han sido ampliamente demostradas [20, 42, 40].

Un control preciso del tamaño, forma y posición de las nanopartículas de plata es fundamental para el ajuste de estas funcionalidades. Se han realizado varios estudios sobre la posibilidad de crear y controlar nanoestructuras de plata soportadas en diferentes sustratos mediante el uso de varias técnicas SPM. Algunos ejemplos de esto son la técnica de nanolitografía *dip-pen* [133] y las reacciones electroquímicas de estado sólido generadas por una punta de Microscopía de efecto túnel (STM) [134], o por CAFM [135]. La mayoría de los trabajos generalmente tienen lugar sobre sustratos de óxido no mesoporoso. Sin embargo, también se ha informado sobre el crecimiento y control de nanoestructuras de plata dentro y sobre la superficie de una película de SiO₂ mesoporoso [136, 137]. Estos experimentos se llevaron a cabo en películas mesoporosas de SiO₂ impregnadas con una solución de nitrato de plata, precursor típico para la síntesis de AgNP [40], y las nanoestructuras se crearon dentro de los poros mediante el uso de CAFM.

Como se explicó en el Capítulo 2, una forma eficiente de sintetizar NP de plata dentro de los poros de PDMP de TiO₂ es a través de la fotorreducción UV a partir de una solución precursora, mediante un método litográfico asistido por la actividad fotocatalítica del TiO₂, generando regiones conductoras y no conductoras bien definidas [41]. De esta forma, se fabricaron las muestras estudiadas en este Capítulo, cuyas dimensiones características se encuentran resumidas en la Figura 6.1 (b).

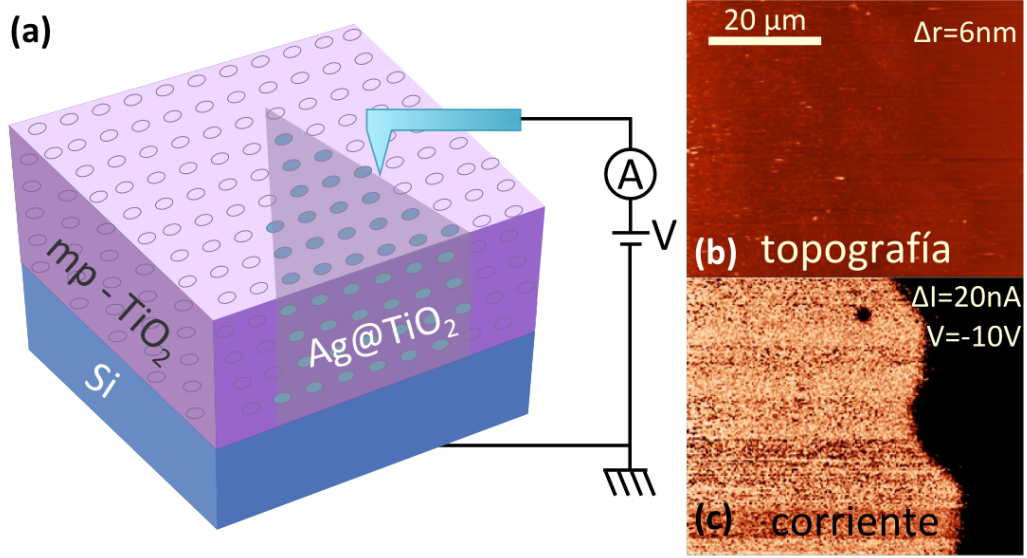


Figura 6.2: Esquema de la configuración eléctrica utilizada para las mediciones de CAFM, junto con una topografía y mapa de corriente correspondientes a un barrido aplicando -10 V en el borde del patrón que define las zonas infiltradas con Ag de las no infiltradas (tamaño de barrido 60x60 μm^2).

6.1 Resultados de CAFM

Se realizaron mediciones de CAFM en las muestras de AgNP@TM con el objetivo de estudiar la conductividad local y los posibles efectos causados por la aplicación de campo eléctrico entre la punta y el sustrato. La Figura 6.2 (a) ilustra la configuración eléctrica utilizada en las mediciones de CAFM, mientras que las Figuras 6.2 (b) y (c) muestran respectivamente una topografía y un mapa de corriente en el borde del patrón infiltrado con Ag, medidos aplicando una tensión de -10 V. Existe un claro contraste en la conducción eléctrica entre las regiones infiltradas con Ag (altamente conductoras) y la matriz mesoporosa de TiO₂ (no conductora), aunque se pueden apreciar pequeñas diferencias en la topografía entre estas regiones. En las Figuras 6.2 (b) y (c) se indica la diferencia entre los valores promedio adentro y afuera de la zona infiltrada, para la rugosidad (Δr) y para la corriente (ΔI).

Se realizó una secuencia de barridos por CAFM aplicando tensiones de diferente polaridad en la región de la muestra infiltrada con Ag. Las Figuras 6.3 (a) y (b) ilustran el procedimiento para este experimento. Primero, se barrieron dos cuadrados separados de 5 x 5 μm^2 con +10 V y -10 V (cuadrados superior e inferior de la Figura 6.3 (a) respectivamente). Este procedimiento, llamado barrido de “escritura” (WS) fue seguido

V_{WS} $I_{RS}(V_{RS} = -5V)$	+10 V	-10 V	0 V
$I_{RS} \text{ (nA)}$	8	0,01	0,7
$\frac{1}{2}RMS \text{ (nA)}$	3	0,01	0,05

Tabla 6.1: Valores promedio de corriente calculados en un área de $5 \times 5 \text{ } \mu\text{m}^2$ dentro de las zonas escritas con el V_{WS} que se indica en cada caso, a partir de la imagen 6.3. El valor $\frac{1}{2}RMS$ corresponde a la mitad del valor cuadrático medio de las muestras, y lo incluimos en esta tabla para tener noción de las fluctuaciones de la corriente a lo largo del área de $5 \times 5 \text{ } \mu\text{m}^2$ donde fue promediada.

por un barrido de “lectura” de -5 V (RS) en una región más grande de $55 \times 55 \text{ } \mu\text{m}^2$ que incluía los cuadrados más pequeños (Figura 6.3 (b)). Las Figuras 6.3 (c) y (d) muestran la topografía y el mapa de corriente obtenidos, medidos en simultáneo con una tensión RS aplicada (V_{RS}) de -5 V, incluyendo las regiones barridas previamente con -10 V (cuadrado inferior) y +10 V (cuadro superior). En la Tabla 6.1 se muestran los valores de corriente promedio calculados en una ventana de $5 \times 5 \text{ } \mu\text{m}^2$ dentro de las zonas virgen (I_0), modificada con -10 V (I_{10}) y modificada con 10 V (I_{10}). Se incluye también el valor $\frac{1}{2}RMS$, correspondiente a la mitad del valor cuadrático medio de los datos promediados, para tener noción de las fluctuaciones de la corriente a lo largo del área de $5 \times 5 \text{ } \mu\text{m}^2$ donde fue calculada. Estas fluctuaciones están asociadas a inhomogeneidades locales en la conducción de la muestra, por las características propias del sistema. Los resultados indican que las propiedades eléctricas locales se ven modificadas después de aplicar un voltaje de WS (V_{WS}) con la punta de AFM. El área barrida con -10 V se vuelve menos conductora, con una diferencia de corriente respecto de la zona virgen de $\Delta I_{-10} = -0,7 \text{ nA}$, mientras que el área barrida con +10 V se vuelve más conductora que la zona circundante ($\Delta I_{10} = 7 \text{ nA}$). Además, se puede apreciar un patrón de conducción muy particular rodeando al área original escrita.

En la Figura 6.4 se pueden observar con más detalle las características de los patrones de conducción eléctrica que aparecen alrededor de la zona barrida, para casos de V_{WS} negativos y positivos. En la Figura 6.4 (a), para V_{WS} negativo, el mapa de corriente muestra un patrón formado por una zona de alta conductividad, que rodea al WS (aislante), seguido inmediatamente de una región de baja conductividad, luego de la cual la corriente vuelve a tener el valor típico para tensiones bajas (-5V) correspondiente a regiones vírgenes. En la Figura 6.4 (b), para V_{WS} positivo, aparece una región de baja conductividad rodeando el WS (conductor), seguido a su vez por un

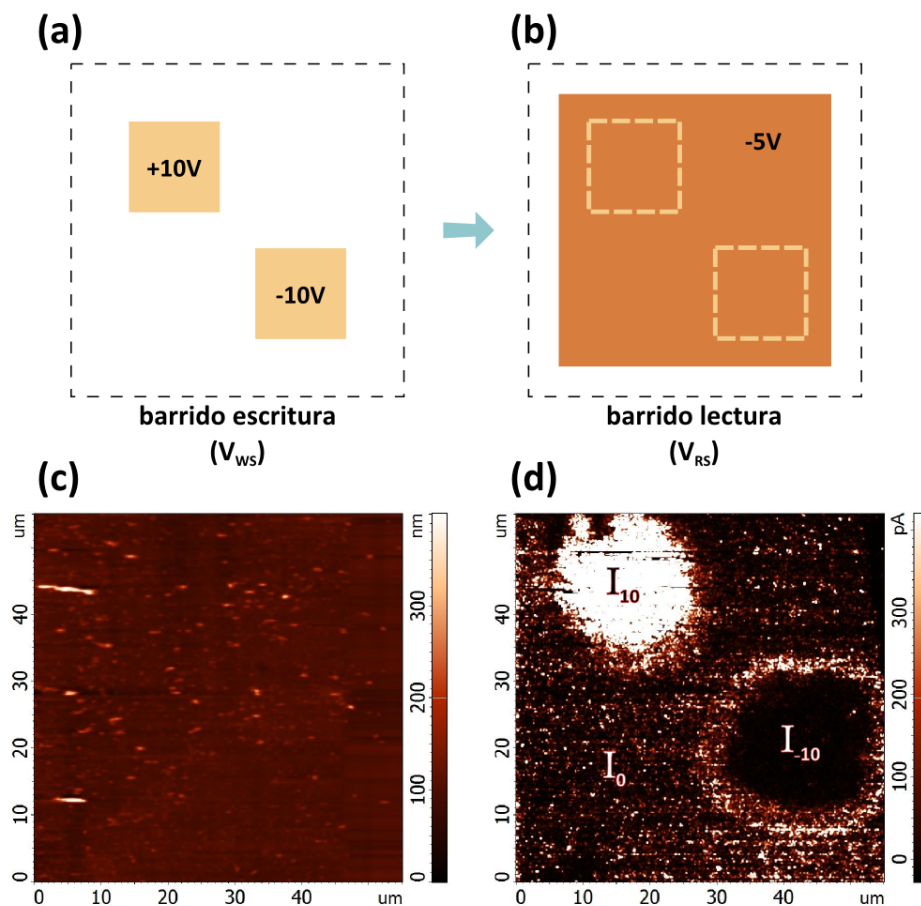


Figura 6.3: Secuencia de barridos de CAFM: dos cuadrados de $5 \times 5 \text{ } \mu\text{m}^2$ cada uno fueron barridos aplicando $+10 \text{ V}$ (superior) y -10 V (inferior). Luego se midió una región de $55 \times 55 \text{ } \mu\text{m}^2$ aplicando -5V , que reveló los efectos locales producidos por los barridos previos. (a) y (b) muestran un esquema de la secuencia, para mayor claridad. (c) Topografía y (d) mapa de corriente del área de $55 \times 55 \text{ } \mu\text{m}^2$ barrido con $V_{\text{RS}} = -5\text{V}$. Velocidad de barrido durante RS: $7 \mu\text{ms}^{-1}$. Se indican I_0 , I_{10} e I_{-10} , las corrientes medidas en la zona virgen, en la zona modificada con 10 V y la zona modificada con -10 V , respectivamente.

anillo de mayor conductividad, luego del cual se alcanza el valor normal de corriente de las zonas vírgenes. Cabe notar que en la Figura 6.4 (b) una imperfección en la máscara, que impidió la exposición a la luz UV durante el proceso de formación de las nanopartículas, dio lugar a algunas regiones aislantes dentro del cuadrado conductor. Por lo tanto, fue posible evidenciar en la micro-escala que estas manchas oscuras, sin contenido de Ag dentro de los poros, no presentan modificación de su conductividad después de los barridos de CAFM en las condiciones exploradas. En ambos casos de la Figura 6.4, los patrones de conducción muestran un área circundante afectada, 5 veces más grande que el área barrida originalmente, y se puede apreciar un patrón radial de tipo dendrítico en la conducción eléctrica. Por lo tanto, estos resultados sugieren fuertemente un proceso de migración y redistribución de las nanopartículas de Ag dentro de la matriz porosa de titania, inducida por la aplicación de V_{WS} .

Con respecto a los parámetros de barrido involucrados en los experimentos descritos anteriormente, es razonable preguntar si el patrón de conductividad resultante solo depende de la magnitud y la polaridad de V_{WS} o también de la velocidad de barrido. La Figura 6.5 muestra el efecto de la velocidad de barrido (v_s) durante el proceso de escritura. Para el mismo V_{WS} (+10 V), un barrido más lento ($2,5\mu\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$) produce patrones extensos y circulares (Figura 6.5 (b)), mientras que un barrido más rápido ($16\mu\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$) produce un patrón donde solo el área barrida se modifica claramente (Figura 6.5 (d)). Por lo tanto, sería posible compensar el efecto del voltaje realizando un barrido más lento. Esto se puede observar comparando las Figuras 6.5 (d) y (f), donde la última se realizó con $V_{WS} = +6\text{V}$ pero $v_s = 9\mu\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$.

Las Figuras 6.6 y 6.7 muestran curvas I-V típicas obtenidas por CAFM para las muestras AgNP@TM. Se realizaron en tres rangos de voltaje diferentes: -10 V a 0V, 0 V a +10 V y -10 V a +10 V, mostrados en las Figuras 6.6 (a) y (b), y en la Figura 6.7 respectivamente. Cada conjunto de curvas se midió en un punto virgen de la muestra, contactando el circuito eléctrico con la punta de CAFM como electrodo superior en la superficie de la muestra y el electrodo inferior del sustrato conectado a tierra. Para todos los casos, las curvas I-V son no lineales e inicialmente todas se comportan irreversiblemente. La respuesta eléctrica se vuelve reversible después de aproximadamente 20 ciclos, lo que sugiere que los procesos involucrados han alcanzado un estado de equilibrio para las correspondientes condiciones experimentales. Además, esta irreversibilidad es una evidencia de la evolución del comportamiento del transporte eléctrico con las sucesivas curvas I-V que claramente dependen de la polaridad del rango de tensión. La conducción eléctrica disminuye para los sucesivos ciclos I-V negativos (-10 V a 0 V, Figura 6.6 (a)) y aumenta con los ciclos positivos (0 V a +10 V, Figura 6.6

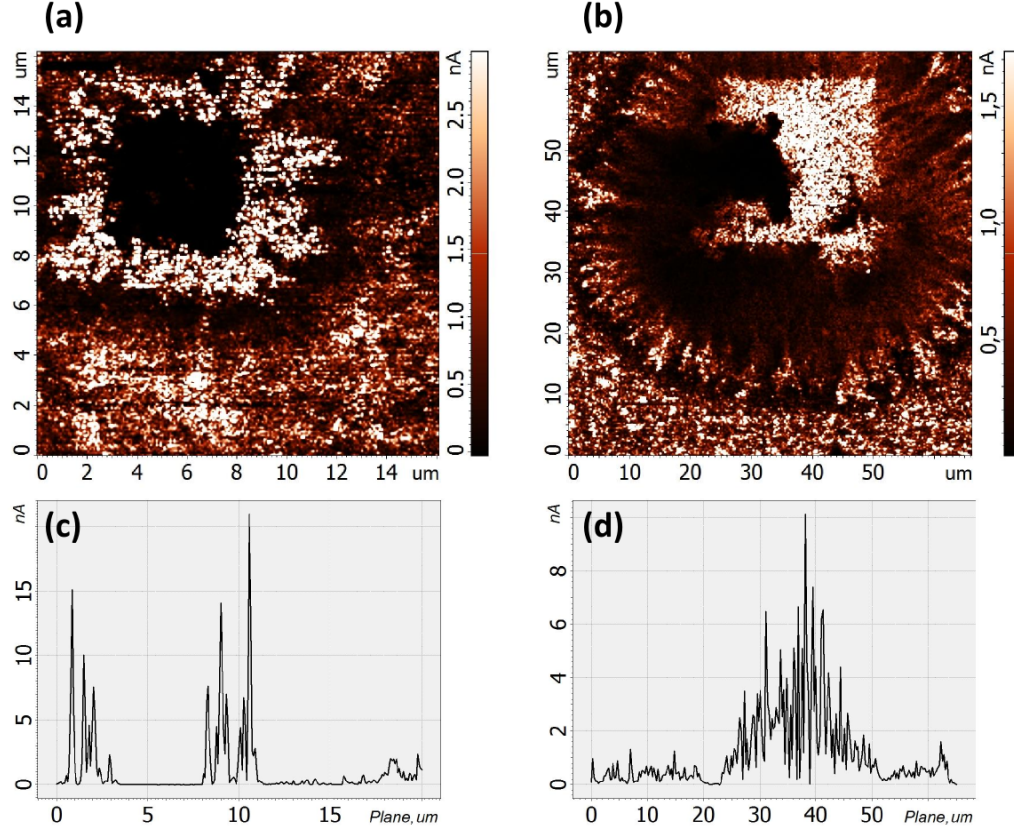


Figura 6.4: Mapas de corriente aplicando $V_{RS} = -4\text{V}$ de (a) una región donde se barrió previamente un cuadrado de $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ con $V_{WS} = -10\text{V}$ a una velocidad de $13\mu\text{ms}^{-1}$, y (b) una región donde se barrió previamente un cuadrado de $25 \times 25 \mu\text{m}^2$ con $V_{WS} = +10\text{V}$ a una velocidad $5\mu\text{ms}^{-1}$. (c) y (d) perfiles horizontales tomados de las Figuras (a) y (b) respectivamente. Las manchas oscuras (no conductoras) dentro de la zona escrita en (b) se deben a una imperfección en la máscara de litografía utilizada durante el método de impregnación con Ag y no están relacionadas al proceso de escritura/lectura por CAFM.

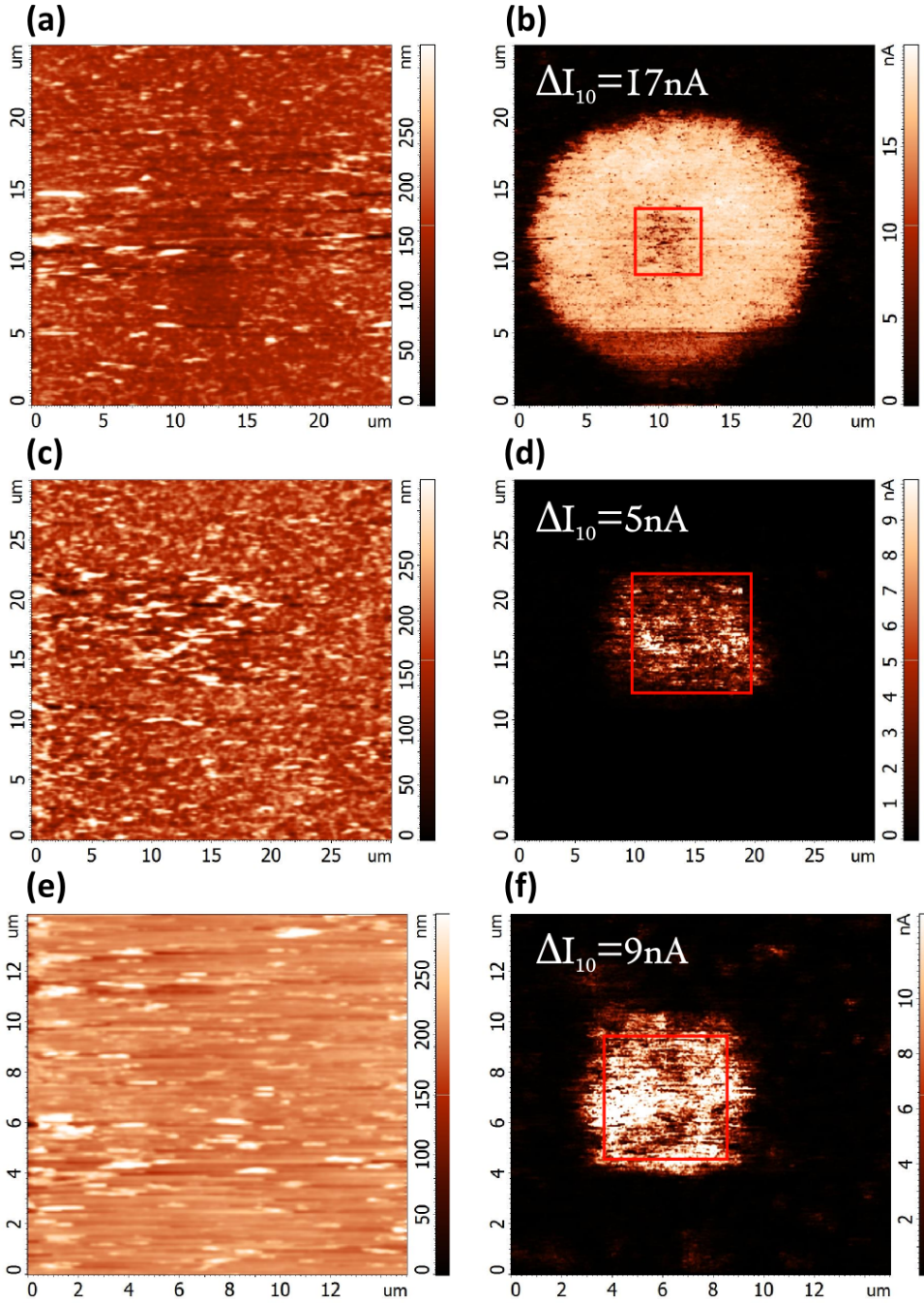


Figura 6.5: Efectos de la velocidad de barrido en el patrón resultante. Todos los mapas de corriente fueron medidos con $V_{RS} = -4V$. (a) Topografía y (b) mapa de corriente en una zona con barrido de escritura de área $5 \times 5 \mu m^2$ y $V_{WS} = +10V$, escrito a velocidad $v_s = 2,5 \mu m s^{-1}$. (c) Topografía y (d) mapa de corriente en una región con barrido de escritura de área $10 \times 10 \mu m^2$, aplicando $V_{WS} = +10V$ a velocidad $v_s = 16 \mu m s^{-1}$. (e) Topografía y (f) mapa de corriente en una zona con barrido de escritura de área $5 \times 5 \mu m^2$, aplicando $V_{WS} = +6V$ a velocidad $v_s = 9 \mu m s^{-1}$. En los mapas de corriente se indican las diferencias de corriente adentro y afuera de la zona modificada, medidas promediando en un área de $5 \times 5 \mu m^2$.

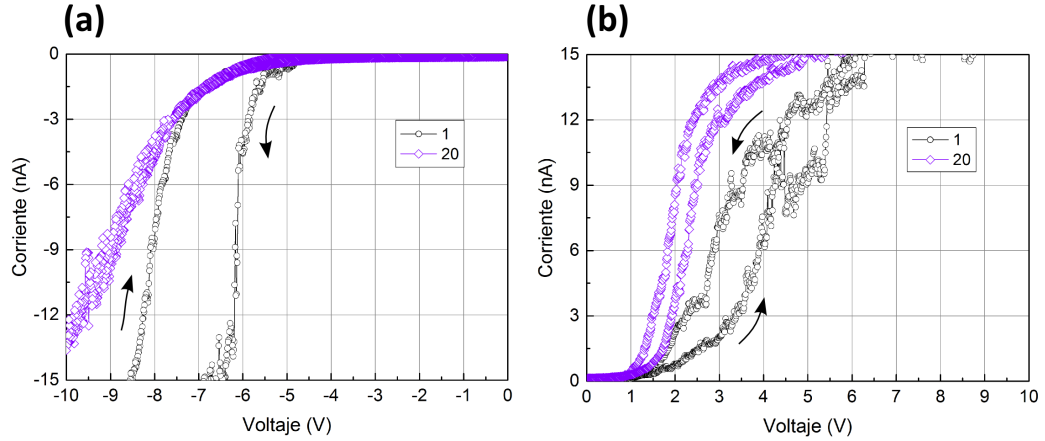


Figura 6.6: Curvas I-V medidas en dos regiones vírgenes de la muestra, correspondientes a ciclos realizados sin alternar la polaridad. (a) Corresponde a 20 ciclos consecutivos entre -10 V y 0 V, y (b) corresponde a 20 ciclos consecutivos realizados entre 0 V y +10 V en otra zona. Para visualizar mejor el efecto se muestran solo la primera y la última curva de la secuencia.

(b)). Este comportamiento es consistente con los resultados descritos anteriormente, donde las regiones se volvieron menos (más) conductoras después de ser barridas con V_{WS} negativo (positivo). En todas las curvas I-V se observa una barrera que depende del estado de la zona bajo prueba (regiones vírgenes o modificadas eléctricamente) y establece condiciones sobre el valor de V_{WS} y V_{RS} para los experimentos de barridos. Además, cuando la polaridad de voltaje se alterna dentro del rango (-10 V a +10 V), observamos la aparición de una respuesta rectificadora conforme aumenta el ciclado (Figura 6.7), lo que favorece el flujo de corriente para voltaje positivo y casi inhibe la corriente de voltaje negativo por encima del décimo ciclo. Esta característica rectificadora se observó anteriormente para el sistema de titania mesoporosa (sin infiltrar con Ag) por CAFM, lo que sugiere que en este punto el transporte eléctrico está controlado principalmente por la barrera Schottky en la interfaz entre la punta de AFM de Pt y la película de titania. Esto fue explicado más en detalle en los Capítulos 3 y 4.

6.2 Efectos en la topografía

A pesar de que la superficie de las muestras tiene una gran rugosidad (en el rango de 20–40 nm RMS) debido al método de infiltración con Ag, pudimos detectar que para V_{WS} negativo la disminución de la conductividad eléctrica está acompañada de un aumento en la rugosidad local del área barrida. Estos efectos en la topografía después

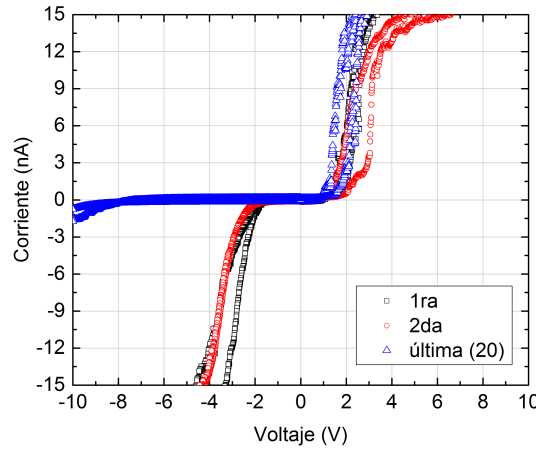


Figura 6.7: Curvas I-V representativas, medidas en un mismo lugar realizando 20 ciclos consecutivos entre -10 V y 10 V. Para visualizar mejor el efecto se muestran la primera, la segunda y la última curva de la secuencia.

de los barridos con voltaje fueron confirmados por SEM (Figura 6.8) y por microscopía óptica de campo oscuro (DF) (Figura 6.9). En particular, en la Figura 6.9 se muestra el borde de la litografía de Ag, lo que demuestra que este efecto solo aparece dentro de la región infiltrada. La punta polarizada negativamente induciría la migración de iones Ag^+ hacia la superficie, formando nanopartículas de Ag, y dando como resultado un incremento notable de la rugosidad del área barrida. Por el contrario, para V_{WS} positivo no se observan cambios en la superficie ni por SEM ni por microscopía óptica.

Como se mostró en el Capítulo 3, sabemos que la HR ambiental es relevante para el comportamiento electroquímico de las películas de titania mesoporosa. También es importante en general para el crecimiento de nanoestructuras de Ag por CAFM, como se ve en las referencias [137] y [135]. Sin embargo, los resultados descritos en este Capítulo para AgNP@TM no parecen ser afectados sustancialmente por la HR del entorno. Esto se muestra en las Figuras 6.10 (a) y (b) que comparan el efecto de $V_{\text{WS}} = -10$ V con 33 % de HR y 51 % de HR, respectivamente.

Con el fin de investigar más a fondo los procesos que ocurren dentro de la película de TiO_2 y en la interfaz TiO_2 -Si, analizamos imágenes de SEM de secciones transversales de la muestra realizadas con un haz de iones enfocado (FIB). A través de esta herramienta, se realizaron cortes transversales en una región virgen y en otra región que había sido modificada con un barrido de $V_{\text{WS}} = -10$ V (Figuras 6.11 (a) y (b) respectivamente). Tanto la superficie como la interfaz TiO_2 -Si aparecen rectas y planas en la zona virgen (Figura 6.11 (a)). Sin embargo, una vez aplicados los -10 V, las regiones

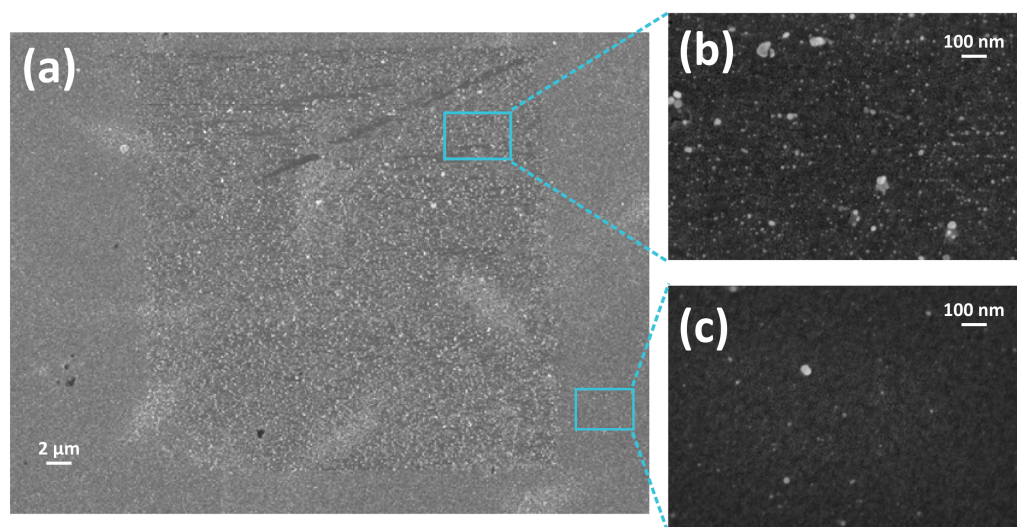


Figura 6.8: (a) Imagen de SEM de la superficie de la muestra en una región donde un cuadrado de $30 \times 30 \mu\text{m}^2$ había sido barrido previamente aplicando -10 V con la punta del AFM. A la derecha, imágenes con mayor aumento (b) dentro y (c) fuera del cuadrado modificado, mostrando la diferencia en la rugosidad de la superficie y los tamaños de partículas observados.

de WS de la película presentaron un gran aumento de la rugosidad superficial y agujeros similares a burbujas en la interfaz entre la película y el sustrato, produciendo una distorsión que se propaga a través de todo el espesor de la película (Figura 6.11 (b)). Estos cambios estructurales son claras consecuencias del alto campo eléctrico aplicado durante el WS.

6.3 Mecanismo propuesto

A partir de los resultados discutidos en las Secciones anteriores, podemos inferir que el campo eléctrico aplicado por la punta CAFM actúa electroquímicamente en el sistema. Se propone una interpretación en términos de los procesos de oxidación-reducción en el sistema Ag-TiO₂ y la migración y redistribución de Ag dentro de la película. En la Figura 6.12 se muestra un esquema de esta interpretación, para (a) polarización catódica y (b) polarización anódica de la punta de AFM.

El efecto principal de V_{WS} negativo es un aumento de la resistencia eléctrica y la rugosidad de la superficie dentro del área barrida (Figuras 6.8 y 6.9), rodeada por un anillo altamente conductor seguido de una zona de “vaciamiento” (Figuras 6.3 (d) y 6.4 (a)). Si bien se supone que toda la plata se redujo a nanopartículas después del proceso

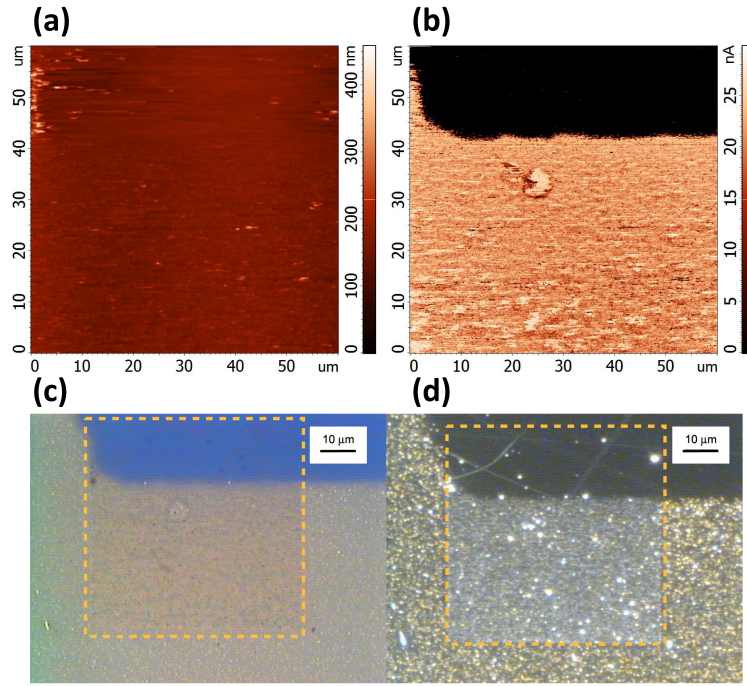


Figura 6.9: (a) Topografía y (b) mapa de corriente en el borde de la litografía, aplicando $V_{ws} = -10\text{ V}$. (c) Imagen de microscopía óptica de campo claro y (d) de campo oscuro, de la superficie de la muestra, incluyendo la región de $60 \times 60\text{ }\mu\text{m}^2$ mostrada en (a) y (b). La zona clara (campo claro) corresponde a la parte de la muestra infiltrada con Ag, y la oscura corresponde a las zonas de titania sin contenido de Ag.

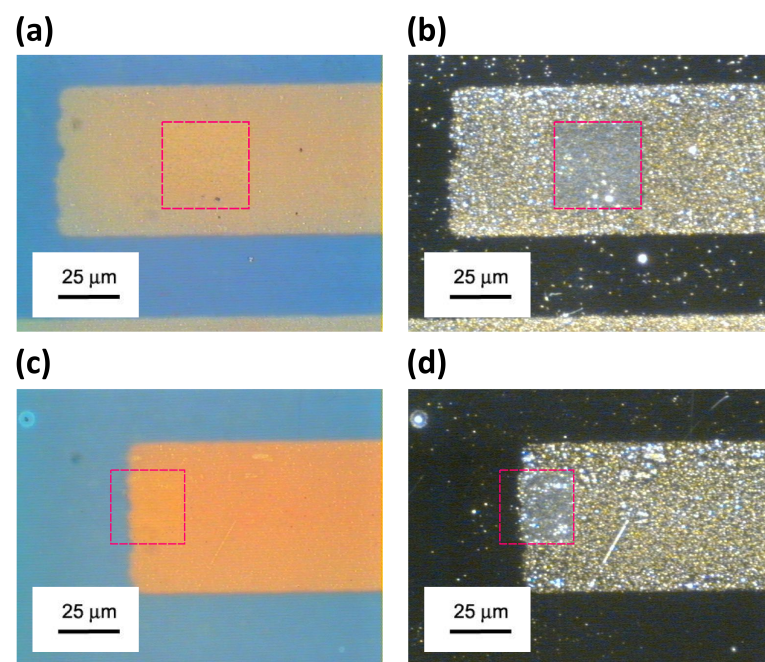


Figura 6.10: Imágenes de microscopía óptica en campo claro (izquierda) y campo oscuro (derecha) comparando el efecto de aplicar $V_{WS} = -10$ V en distintas condiciones de humedad: (a) y (b) para 33 % HR y (c) y (d) para 51 % HR.

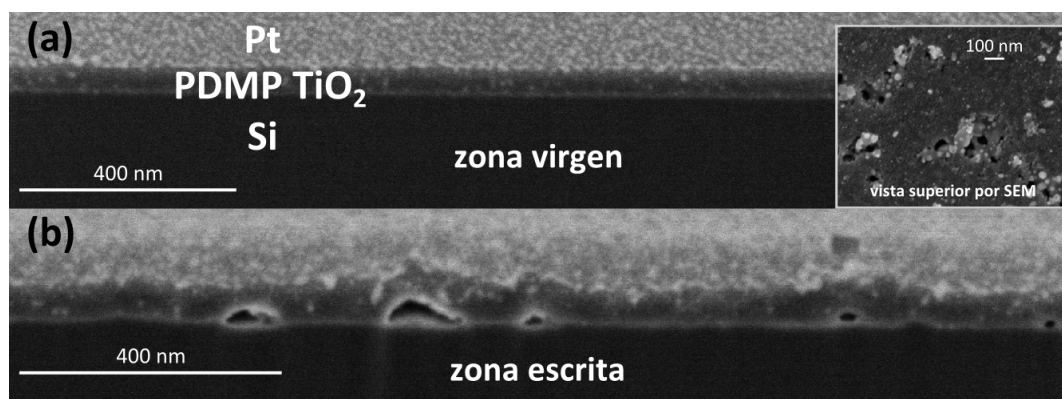


Figura 6.11: Imágenes de SEM de una sección transversal obtenida por FIB de la muestra en dos regiones diferentes. Como parte del procedimiento de FIB, se depositó una capa de Pt en la superficie. La imagen (a) se tomó en una zona virgen de la muestra, mientras que (b) corresponde a un área que fue barrida previamente aplicando $V_{WS} = -10$ V por CAFM. En las zonas modificadas, la película parece levantarse respecto del sustrato por una serie de burbujas, la forma de la superficie aparece distorsionada y con una mayor rugosidad. En cambio, la zona virgen aparece lisa y plana. En el recuadro interior se incluye una vista superior por SEM de una zona barrida con $V_{WS} = -10$ V, en la que también se ven pequeños agujeros, junto con partículas. Imágenes obtenidas por P. Granell (CMNB-INTI).

de fotorreducción UV, se sabe que con esta técnica de infiltración de Ag, queda una cierta cantidad de iones Ag^+ presentes en la muestra [41, 65]. Además, considerando las reacciones en la interfaz TiO_2 -Si (el contraelectrodo), la generación de vacancias de oxígeno (VO^{2+}) en la superficie porosa de la titania podría contribuir a la oxidación de nanopartículas de Ag ($Ag^0 \longrightarrow Ag^+ + e^-$) cerca del ánodo. Por lo tanto, la titania sería una parte necesaria de este proceso. Esto fue apoyado también con experimentos similares en SiO_2 mesoporoso infiltrado con nanopartículas de Ag ($AgNP@SM$), en los cuales no se encontraron cambios en la conducción eléctrica ni en la topografía al realizar los mismos procedimientos. Estos resultados se muestran en la Figura 6.13.

Como consecuencia de la polarización catódica de la punta (Figura 6.12 (a)), los iones de Ag^+ se atraen electrostáticamente y se reducen ($Ag^+ + e^- \longrightarrow Ag^0$) alrededor de la punta. A partir de mediciones de elipsometría espectroscópica en condiciones controladas de humedad, se observó que en un ambiente de humedad relativa del 30 %, el agua adsorbida representa aproximadamente el 10 % del volumen poroso de la película [95]. Esta agua se distribuye laminarmente sobre la superficie, como fue discutido en el Capítulo 3. Esto sería suficiente para favorecer la migración de Ag^+ , ya que la humedad ambiente relativa no parece ser crítica para nuestros experimentos (Figura 6.10) en los

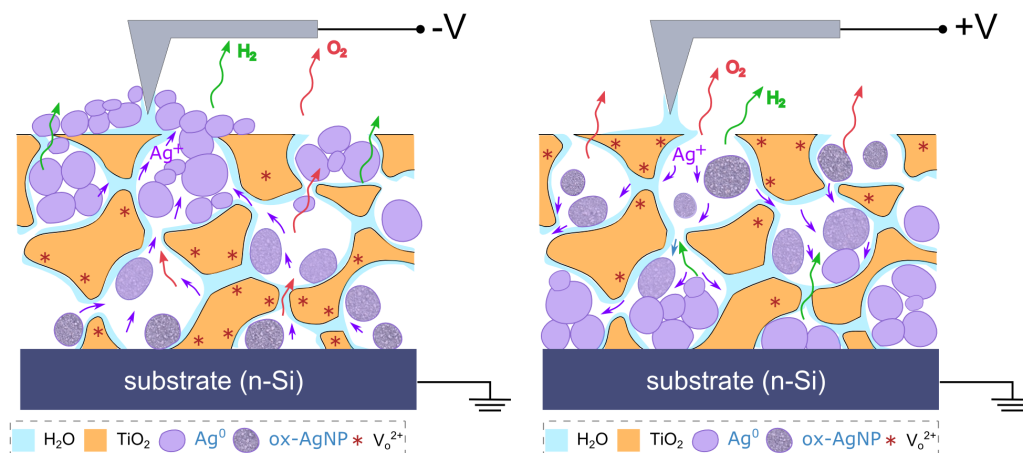


Figura 6.12: Esquema ilustrativo de los posibles escenarios de migración de Ag^+ inducidos por la punta de CAFM polarizada. En este esquema se explica tanto el cambio en conductividad y los patrones observados, como la aparición de partículas y aumento de la rugosidad de la superficie. Notar que la presencia de agua en los poros haría que estos procesos estén acompañados de la oxidación de H_2O en el ánodo y la reducción de H_2O en el cátodo.

rangos de HR explorados, entre 33 % y 51 %.

Por todo lo expuesto en los párrafos anteriores, podemos concluir que el proceso de redistribución de Ag es promovido por la aplicación del campo eléctrico. Al polarizar la punta con tensión negativa, los iones Ag^+ se atraen electrostáticamente, emergen de la matriz de titania y se reducen a nanopartículas de Ag en la superficie barrida (Figura 6.8), mientras que otras nanopartículas de Ag se acumulan debajo y alrededor de esta región (Figura 6.4 (a)). Tanto la reducción de TiO_2 como la oxidación del agua cerca del ánodo ($4\text{OH}^- \rightarrow \text{O}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^-$), dan como resultado la liberación de O_2 a través de la matriz de TM. El efecto del V_{WS} negativo parece ser tan fuerte que todo el espesor de la película se ve afectado (Figura 6.11 (b)). Estas deformaciones similares a burbujas ya han sido reportadas para TiO_2 bajo fuertes campos eléctricos y suelen asociarse a la liberación abrupta de O_2 en la interfaz [99, 138, 139, 113], y podrían tener el mismo origen que el deterioro de los electrodos mostrado en la Figura 4.13. Por lo tanto, el sistema evoluciona hasta que se genera una nueva distribución de Ag^+ acorde a las condiciones experimentales aplicadas. Los caminos conductores entre la punta y el sustrato desaparecen, y el transporte eléctrico se desarrollaría principalmente a través de la matriz de TiO_2 , en serie con una interfaz superior con mayor contenido de Ag debida a esta redistribución. Las consecuencias de este proceso pueden apreciarse de

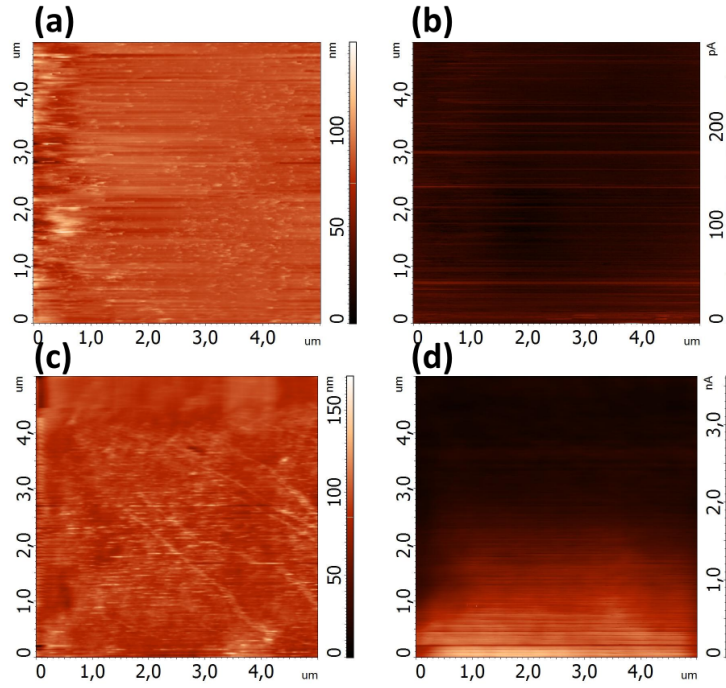


Figura 6.13: Experimentos de barridos consecutivos por CAFM aplicando distintas tensiones, en el sistema AgNP@SM. (a) y (b) muestran una topografía y mapa de corriente en $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ medido a -10 V donde se realizó un barrido previo de $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ a -10 V. (c) y (d) topografía y mapa de corriente en $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ medido a 5 V donde se realizó un barrido previo de $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ a +10 V.

forma más clara en las curvas I-V de las Figuras 6.6 y 6.7.

En el caso contrario, para la polarización positiva (anódica) de la punta (Figura 6.12(b)), las nanopartículas de Ag más cercanas a la superficie de la película se oxidan ($\text{Ag}^0 \longrightarrow \text{Ag}^+ + \text{e}^-$) mientras que la titania se reduce, aumentando la concentración de iones Ag^+ . El agua atrapada en los poros jugaría el rol del electrolito para la difusión de Ag^+ hacia el sustrato y lejos de la punta, generando una redistribución de las NP de Ag. La plata se reduciría ($\text{Ag}^+ + \text{e}^- \longrightarrow \text{Ag}^0$) cerca del cátodo (sustrato), promoviendo el llenado homogéneo de los poros con NP de Ag por debajo y alrededor del área de WS. Este efecto se evidencia por un aumento de la conducción eléctrica dentro de esta región, que se nota especialmente en la Figura 6.5 (b), donde el WS se realizó con una velocidad de barrido muy lenta ($v_s = 2, 50 \mu\text{ms}^{-1}$). La acumulación de NP de Ag cerca del sustrato es consistente con la ausencia de rastros del V_{WS} positivo en la topografía, verificado por AFM, SEM y microscopía óptica (véase, por ejemplo, la Figura 6.5 (a)).

6.4 Bicapas SM/TM con nanopartículas de Ag

En esta Sección se presentan resultados preliminares yendo un paso adelante en la complejidad del diseño de la muestra. Se aplicaron los mismos estudios discutidos en la Sección anterior a otro sistema formado por bicapas SiO₂/TiO₂ mesoporosos (SM/TM), infiltradas con Ag por fotorreducción UV. La ventaja de este método es que se puede infiltrar selectivamente solo la película de TiO₂ aunque esté debajo de la de SiO₂, debido a la actividad fotocatalítica de la titania que asiste al proceso de fotorreducción de Ag, mientras que no sucede lo mismo en el SiO₂ [40, 65, 64]. En la Figura 6.14 se muestran imágenes de SEM de escamas y corte transversal (clivando) de la muestra, antes y después de infiltrar con Ag. Los espesores de cada capa, estimados por SEM y XRR, son de $(30 \pm 10)\text{nm}$ para la capa de SM y $(130 \pm 10)\text{nm}$ para la de TM. También se midió por EDS la proporción Ag/Ti que da para esta muestra $\text{Ag}/\text{Ti} = 0,8$.

Se realizó el mismo procedimiento que fue mostrado en la Figura 6.3, con barridos secuenciales de CAFM aplicando voltajes de +10 V o -10 V, pero no se observaron modificaciones en la conducción de la muestra. Además, por CAFM la muestra parece totalmente aislante. Estos resultados se muestran en la Figura 6.15. En la Figura 6.15 se puede ver que la muestra no conduce para los voltajes y velocidades explorados. Es esperable que esta muestra sea aislante debido a la capa de SiO₂ sin infiltrar con Ag, que impide medir ninguna corriente de origen electrónico en esta configuración de la muestra [47].

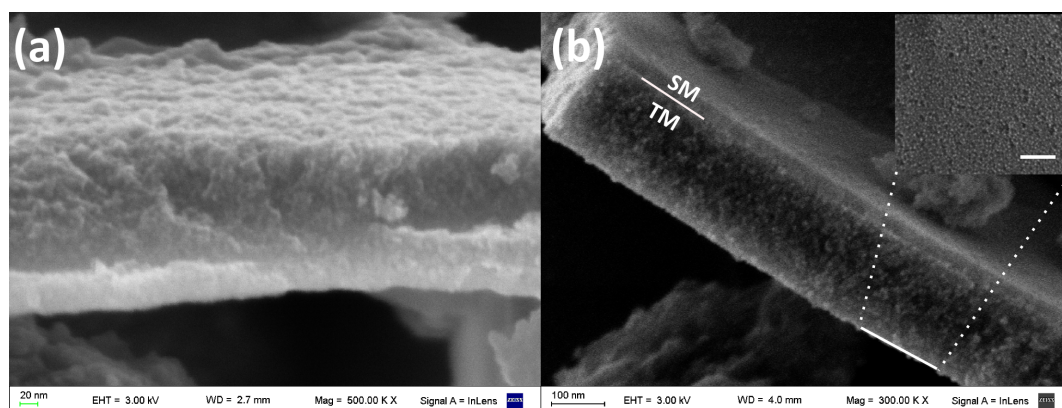


Figura 6.14: Imágenes de corte transversal de la bicapa SM/TM vista por SEM, (a) antes y (b) después de infiltrarla con NP de Ag. En el recuadro interno de (b) se muestra una imagen de la cara inferior de la película de TM con NP de Ag, la barra de la escala tiene 100 nm de longitud.

Para observar mejor si se encontraba alguna modificación en la superficie, se tomaron imágenes de microscopía óptica en campo claro y campo oscuro, que pueden verse en la Figura 6.16. En estas imágenes se observa una acumulación de partículas sobre las regiones barridas por CAFM. En particular, para los casos donde se aplicó -10 V (Figuras 6.16 (b) y (d)) se ve un patrón formado por gran cantidad de partículas en superficie distribuidas de forma más homogénea que en el caso de +10 V. Además se ve la aparición de más partículas alrededor de las zonas barridas por CAFM, que sería posiblemente un efecto extendido de la aplicación de -10 V, similar al observado para las muestras de AgNP@TM, discutido en las Secciones anteriores. En el caso de las regiones donde se aplicó +10 V (Figuras 6.16 (a) y (c)), se observan algunas partículas en la superficie, aunque con una densidad mucho menor que en el caso de -10 V, y se encuentran especialmente en los bordes de la zona barrida. Esto podría deberse a un efecto de barrido mecánico con la punta de partículas que ya hubiera en superficie.

Estos resultados evidencian, de manera preliminar, que fue posible generar la migración de partículas de Ag tras haber aplicado voltajes con la punta del AFM, y este efecto fue suficientemente intenso como para atravesar el espesor de la película de SiO₂, que inicialmente no tenía partículas en su interior, y reducirlas en la superficie de la muestra. Es necesario continuar estos experimentos para apoyar los resultados iniciales y hallar más evidencias del fenómeno observado. Sería importante explorar parámetros como la HR y la evolución temporal de la corriente bajo un estímulo eléctrico ya que esto aportaría a la comprensión de la dinámica de migración de Ag⁺ a través de la capa de SM.

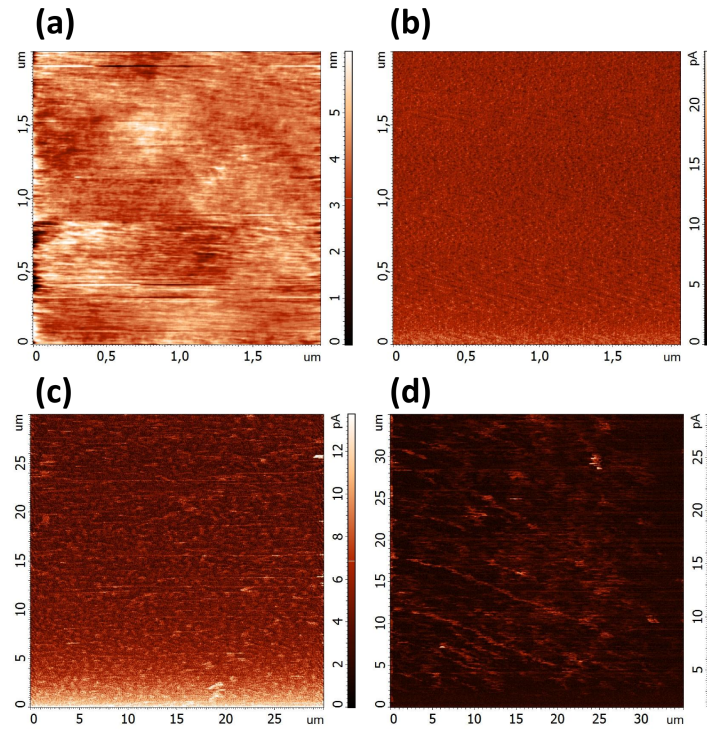


Figura 6.15: Mediciones de CAFM en la muestra Bicapa SM/TM con NP de Ag. (a) Topografía y (b) mapa de corriente correspondiente medidos aplicando -10 V, velocidad de barrido $v = 10 \mu\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$. (c) y (d) muestran mapas de corriente en regiones más grandes, aplicando -10 V y +10 V, en cuadrados de $30 \times 30 \mu\text{m}^2$ y $35 \times 35 \mu\text{m}^2$ respectivamente (velocidades $v = 42 \mu\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ y $v = 35 \mu\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ respectivamente).

Estas muestras son un sistema modelo para estudiar la posibilidad de controlar y conmutar el llenado de NP de Ag de forma selectiva entre una y otra capa de óxido. Los estudios presentados en esta Sección abren la puerta al diseño de nuevas estructuras, con la perspectiva de controlar los parámetros relevantes que ya pudieron ser identificados a partir de los resultados mostrados en las Secciones anteriores sobre el sistema AgNP@TM.

6.5 Conclusiones

En este Capítulo presentamos un estudio del sistema AgNP@TM por CAFM y otras microscopías, y demostramos que es posible modificar la conductividad local de la película dentro de las regiones infiltradas con Ag aplicando un campo eléctrico con una punta de CAFM. El proceso logra una redistribución de las nanopartículas de Ag inducida electroquímicamente dentro de los poros y localizada alrededor de la punta de CAFM. A partir de un análisis detallado de las imágenes FIB-SEM, concluimos que el efecto de la migración de Ag^+ es drástico y produce cambios violentos tanto en las interfaces como dentro de la película. A diferencia de otros trabajos en sistemas mesoporosos con NP de Ag [136, 137], donde se reporta la posibilidad de controlar la formación de nanoestructuras de Ag por aplicación de un campo eléctrico con CAFM, nuestro procedimiento explota las propiedades catalíticas de la titania y se desarrolla dentro de la estructura mesoporosa sin mediación de una solución precursora de NP de Ag. Al no requerir la presencia de la solución precursora, nuestro procedimiento no necesita una etapa posterior de lavado ni otros tratamientos posteriores, como los que se presentan en [136, 137].

Estos resultados motivan el interés en nuevos estudios en el sistema AgNP@TM que puedan dar información sobre otros procesos relevantes al diseño y operación de celdas de memoria basada en interfaces Ag/TiO₂. La posibilidad de manipular la distribución de AgNP y de iones Ag^+ dentro de una matriz de óxido en la nanoescala presenta oportunidades interesantes para el desarrollo de celdas de memoria micro y submicro-métricas [140, 141, 61]. Además, se ha demostrado que la humedad ambiente influye en los mecanismos de migración de iones y formación de filamentos en las celdas de memoria tipo MIM y MIS [142], pudiendo generar cambios en las corrientes y voltajes de operación de la celda. Por lo tanto, más estudios en el sistema AgNP@TM, variando la fracción de llenado de Ag y la HR, podrían proporcionar valiosa información sobre la influencia de la humedad ambiente en la migración de los iones y formación de filamentos en las celdas de memoria tipo MIM o MIS basadas en Ag.

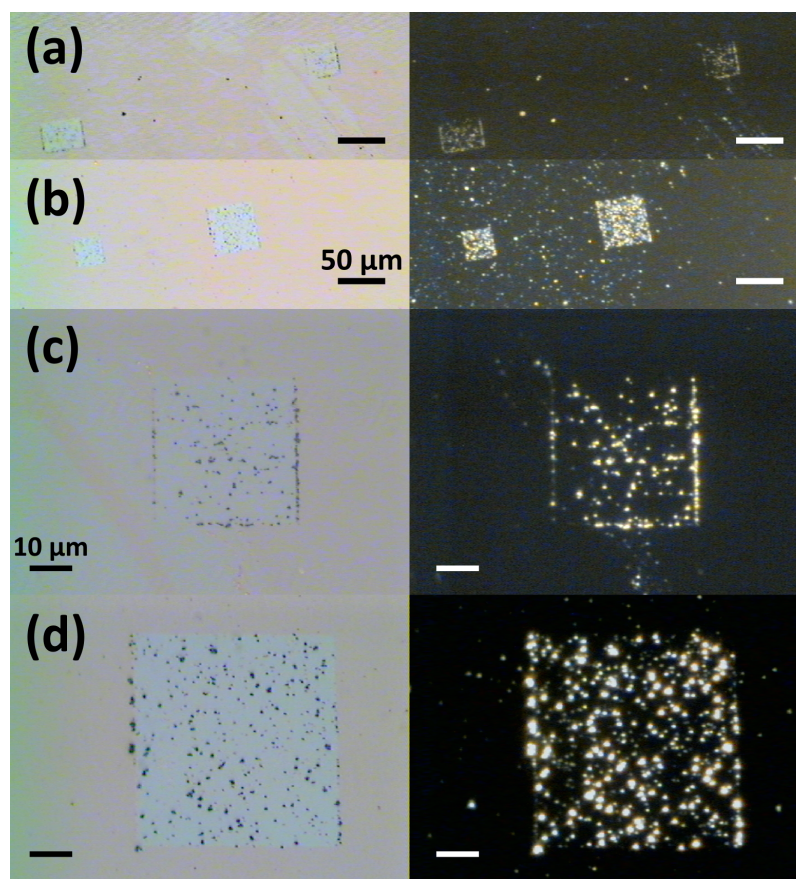


Figura 6.16: Imágenes por microscopía óptica de la superficie de las muestras bicapa SM/TM con NP de Ag, luego de haber realizado experimentos de CAFM a distintos voltajes (Figura 6.15), en campo claro (izquierda) y campo oscuro (derecha). (a) Cuadrados barridos por CAFM aplicando +10 V. (b) Cuadrados barridos por CAFM aplicando -10 V. (c) Ampliación del WS de $35 \times 35 \mu\text{m}^2$ a +10 V. (d) Acercamiento del WS de $50 \times 50 \mu\text{m}^2$ a -10 V.

En resumen, este trabajo combina el método PAMPA de infiltración de plata por fotoreducción [41], con la posibilidad de modificar eléctricamente por CAFM estas estructuras ya sintetizadas con una resolución submicrométrica. Esta investigación es una vía alternativa para la manipulación de nanopartículas, cuyas mejoras e implementación ahora dependen de sintonizar los parámetros externos de control adecuados (es decir, el voltaje de escritura, el tiempo de barrido, etc.) y explorar nuevos parámetros estructurales. Además, esto podría inspirar diseños más complejos y contribuir al desarrollo y la miniaturización de celdas de memoria y otros tipos de dispositivos y sensores eléctricos.

Finalmente, sería interesante continuar el estudio inicial realizado en las bicapas SM/TM, para aportar más evidencias sobre el transporte iónico en estas muestras, así como mayor información sobre los tiempos de difusión y otros parámetros que puedan ser relevantes para entender y controlar los efectos observados. Asimismo, tomando como punto de partida estos resultados, se podría explorar el diseño de nuevas estructuras basadas en bicapas o multicapas SM/TM infiltradas con AgNP, ya que éstas presentan interesantes propiedades que podrían tener relevancia en aplicaciones tecnológicas.

Capítulo 7

Au NP@TiO₂ mesoporoso

Como se comentó en el Capítulo 1, las PDMP infiltradas con nanopartículas de metales nobles son materiales interesantes que presentan posibles aplicaciones en campos tan variados como catálisis, óptica, electrónica y biomedicina. En particular, las NP de oro son las NP metálicas más estables, y presentan aspectos fascinantes como la variedad de estrategias de síntesis que existen dentro de la ciencia de materiales, el comportamiento de partículas individuales, sus propiedades electrónicas, magnéticas y ópticas relacionadas con el tamaño y efectos de confinamiento cuántico, y sus aplicaciones a catálisis y biología [143]. En este Capítulo presentamos un estudio de las propiedades eléctricas locales por SPM en muestras de PDMP de TiO₂ infiltradas con NP de Au (llamadas en adelante AuNP@TM).

Las muestras estudiadas en este Capítulo, fueron fabricadas como se explicó en la Sección 2.1.2, realizando la infiltración con NPs de Au por reducción suave de AuCl₄⁻ en NaBH₄. Las características morfológicas de las muestras se estudiaron por SEM y porosimetría elipsométrica ambiental (PEA). Por CAFM, KPFM y SCM se estudió la topografía, el transporte eléctrico en la dirección perpendicular al plano del sustrato, el potencial de contacto de la superficie y el contraste de capacitancia local. En este capítulo se ejemplifica cómo es posible estudiar las propiedades eléctricas de un material en escala sub-micrométrica mediante distintas técnicas de SPM.

Los resultados mostrados en este Capítulo pertenecen a dos muestras diferentes, con distinto contenido y distribución de NP de Au. En la primera parte, se discuten resultados en muestras con bajo contenido de Au y una distribución no uniforme de las NP. En la segunda parte, se muestran resultados de CAFM en muestras con mayor

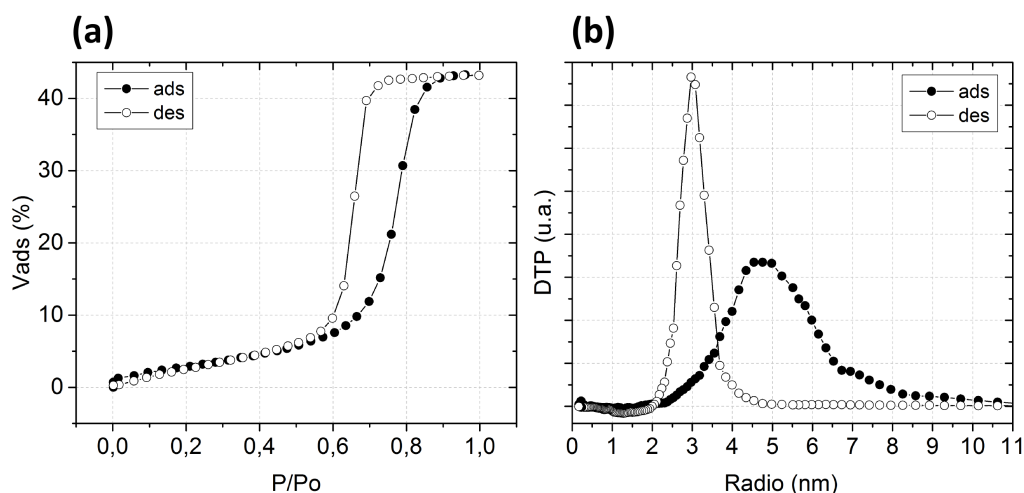


Figura 7.1: (a) Isotermas de adsorción-desorción de agua para las PDMP de TiO_2 usadas en este Capítulo, que luego fueron infiltradas con NP de Au. (b) Distribución de tamaños de poros para las mismas PDMP. En símbolos llenos se indica la rama de adsorción y en símbolos abiertos la de desorción.

contenido de NP de Au y una distribución más homogénea de las mismas.

7.1 Caracterización morfológica

En la Figura 7.1 se muestran las isotermas de adsorción-desorción de agua y la distribución de tamaños de poros, medidas para las PDMP de TiO_2 que luego fueron infiltradas con NP de Au. La porosidad de las PDMP es de 43 %, el diámetro de poros $(10 \pm 1)\text{nm}$ y de cuellos $(6,0 \pm 0,6)\text{nm}$. Por elipsometría se obtuvo también el espesor de estas PDMP, que es de $(150 \pm 10)\text{nm}$. Estas muestras tuvieron un tratamiento térmico de 350° , al igual que las muestras del Capítulo 3, pero se realizaron a una mayor velocidad de extracción de *dip coating*, por lo que son de un espesor mayor que éstas.

Luego de la infiltración con NP Au, se estudiaron las muestras de AuNP@TM por SEM como se ve en las Figuras 7.2 y 7.3. En las imágenes de SEM se puede ver cómo están distribuidas las NP de Au dentro de las películas. En la Figura 7.2 (a) se puede ver un corte transversal (preparando la muestra en escamas) de la película, donde se ve la red interconectada de poros, y algunos puntos brillantes que estarían asociados a zonas donde hay Au (debido al contraste en densidades electrónicas). En la Figura 7.2 (b) se muestra una vista superior de las películas, donde se ven más claramente las

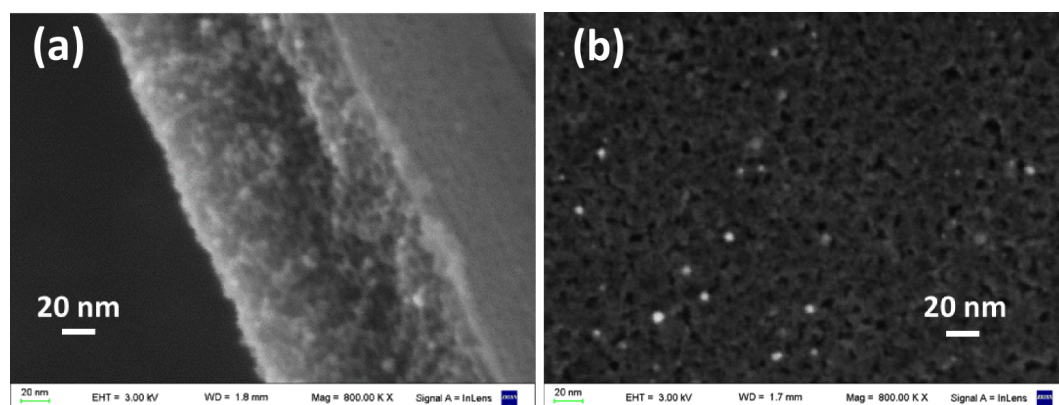


Figura 7.2: Imágenes de SEM de la muestra AuNP@TM, (a) vista de perfil en escamas y (b) vista superior.

NP de Au que emergen a la superficie en algunos lugares.

Por SEM se observaron algunas formaciones donde el contraste parece indicar una acumulación de Au debajo de la superficie, como puede verse en la Figura 7.3 (a), y su respectivo cuadro interior. Para estudiar la composición de las muestras se realizó también EDS, en esta misma zona. En la Figura 7.3 (b) se muestra un mapa de EDS tomado en la zona que se marcó para el recuadro. Claramente se observa la presencia de Au, Ti y O. A diferencia de los casos de Ti y O, la distribución de Au encontrada es inhomogénea. En particular para la región que se indica en la Figura 7.3, se encontró una relación $\text{Au/Ti} = 0,22$.

Preparando las AuNP@TM en forma de escamas, fue posible observar por SEM también la cara inferior de las PDMP, y se observaron patrones circulares de regiones donde los poros estaban totalmente llenos de Au, separados entre sí, como puede verse en la Figura 7.4. Esta distribución particular de las NP de Au podría estar relacionada con inhomogeneidades locales en la accesibilidad de los poros, de la misma naturaleza que las que fueron comentadas en el Capítulo 5. Se ha encontrado un comportamiento similar en resultados de estudios electroquímicos para otros materiales porosos [123, 124, 125, 126].

7.2 Caracterización por SPM

Se estudiaron las muestras por CAFM, KPFM y SCM. Como se detalló en el Capítulo 2, estas técnicas permiten el estudio local de la conductividad, el potencial de superficie (PS) y la capacidad (C) de las muestras, respectivamente. Tanto KPFM co-

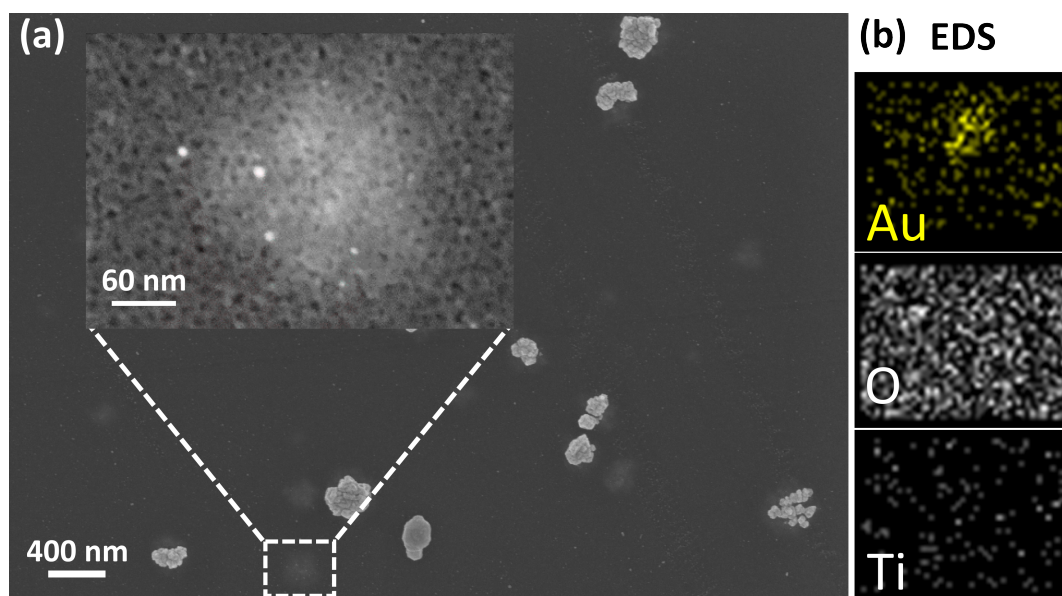


Figura 7.3: (a) Imágenes de SEM de la superficie de la muestra AuNP@TM, en el recuadro se indica una región medida con más magnificación. (b) Mapas de EDS de la muestra medidos en la región rectangular que está marcada en (a), confirmando la composición de Au de las formaciones observadas.

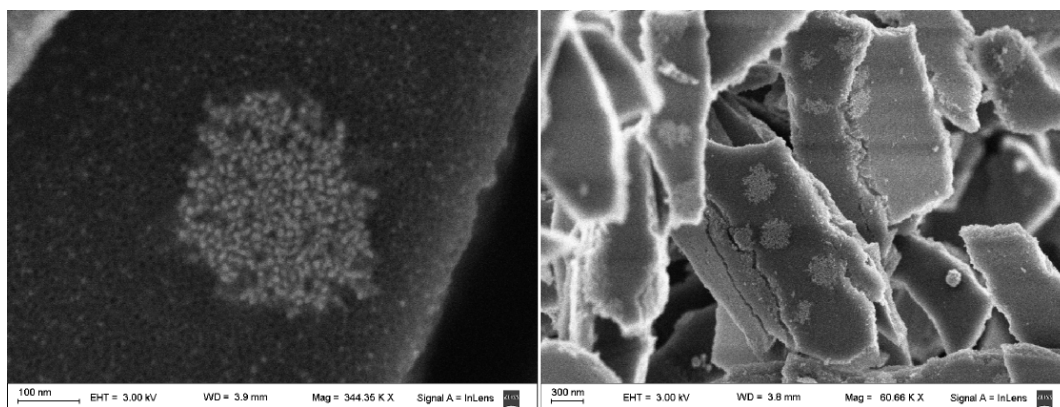


Figura 7.4: Imágenes de SEM de escamas de la muestra AuNP@TM, vistas de la cara inferior (la que estaría en contacto con el sustrato).

mo SCM dan información de contrastes en estos parámetros, y requieren una muestra-patrón calibrada para dar valores absolutos de PS y C. Por lo que la información mostrada en este Capítulo se analiza en términos de contrastes y no en valores absolutos. Las mediciones de KPFM fueron realizadas en el Grupo de Físico-Química de Superficies e Interfaces, con la Dra. Carmen Ocal y la Lic. Laura López, en el Instituto de Ciencia de Materiales de Barcelona (España).

En primer lugar, por CAFM se pudo observar un mapa de conductividad muy inhomogéneo, solamente indicando corriente no nula en pocos puntos, que coinciden siempre con regiones elevadas en la topografía, como puede verse en la Figura 7.5. Asimismo, se realizaron curvas I-V sobre distintas regiones, como se indica en la Figura 7.5 (d), presentando una corriente no nula y característica rectificante sobre las partículas, y mostrando ser aislante afuera de las mismas, dentro de los parámetros explorados. En (c) se muestran curvas I-V obtenidas sobre las regiones elevadas de la topografía.

Las curvas mostradas en las Figuras 7.5 (c) y (d) fueron medidas en distintos equipos AFM, con resolución en corriente y puntas de CAFM diferentes, de distinta constante de fuerza (< 1 N/m en (c) y 5 N/m en (d)). En toda medición eléctrica realizada con CAFM hay que tener en cuenta una resistencia serie dada por el contacto punta-muestra, y se ha demostrado que el valor de ésta depende de la fuerza aplicada. En la referencia [114] se estudió este efecto en detalle, y se lo atribuyen a que al hacer más fuerza con la punta aumenta el área de contacto entre punta-muestra y por ende disminuye la resistencia de contacto.

Como se observa en las Figuras 7.5 (a) y (b), las protuberancias en topografía coinciden con zonas conductoras de la muestra. Dado que en las regiones donde no hay elevaciones, tampoco se observa corriente, podemos pensar que existe una acumulación visible de NPs en la zona, pero esto podría corresponder a un caso de NPs aisladas en la superficie, o a un camino completo hasta el sustrato, como se esquematiza en la Figura 7.8. Está reportado en la literatura que entre el TiO_2 y el Au se forma una barrera Schottky [144], como la que fue discutida para las junturas con Pt en los Capítulos 3 y 4. Esta barrera Au/ TiO_2 es menor que la de Pt/ TiO_2 debido a la diferencia entre funciones trabajo. Por esto, tiene sentido que la tensión a la que se dispara la corriente en el sistema AuNP@TM, de $\sim 4\text{V}$ sea menor que la observada para TM con la punta de Pt, de alrededor de 8V (Figura 3.13 del Capítulo 3). Además, se observa tanto en (c) como en (d) que existe conducción para tensiones negativas, a diferencia del caso de TM sin Au (mostradas en el Capítulo 3). Esto podría estar relacionado con la presencia de AuNP cerca del sustrato (que es el contraelectrodo), por lo que el sistema resultaría más simétrico.

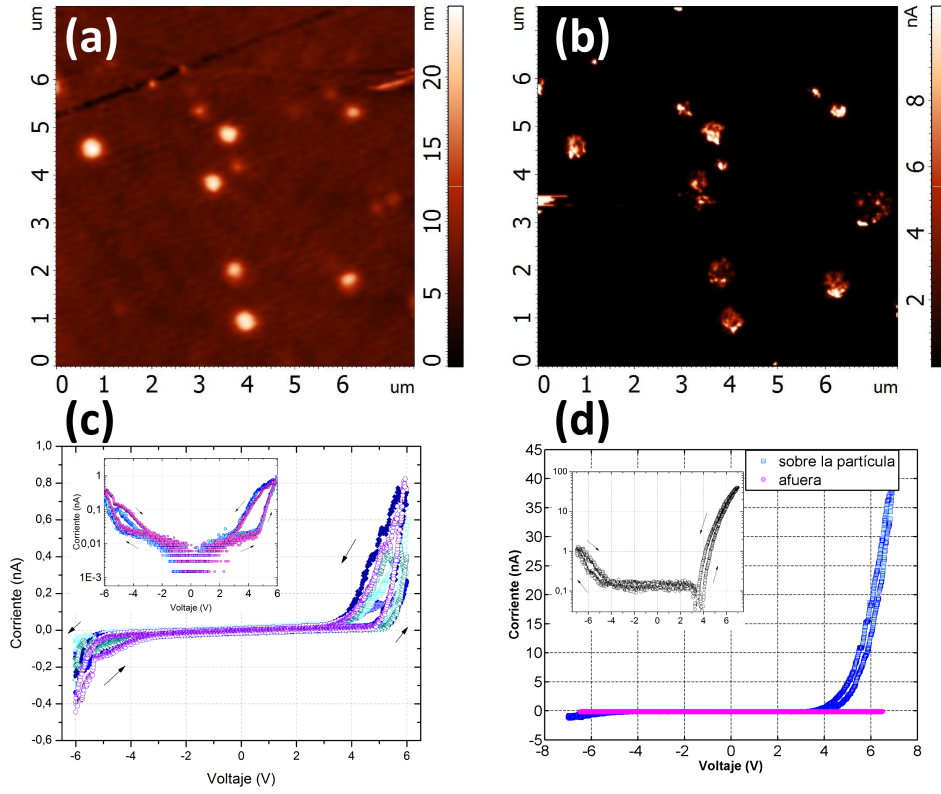


Figura 7.5: (a) Topografía y (b) mapa de corriente aplicando -10V en una zona de $7 \times 7 \mu\text{m}^2$ de la muestra AuNP@TM, medidos por CAFM. (c) Curvas I-V realizadas sobre una de las protuberancias observadas en (a) (cuadro interior en escala logarítmica). (d) Comparación de curvas medidas adentro y afuera de las protuberancias conductoras de (a) y (b) (cuadro interior en escala logarítmica la curva sobre la partícula). Las curvas I-V mostradas en (c) y en (d) fueron medidas en equipos diferentes, con distinta resolución en corriente y puntas de CAFM de distinta constante de fuerza ($< 1 \text{ N/m}$ en (c) y 5 N/m en (d)). Por esto los niveles de corriente son distintos.

En la Figura 7.5 (c) se muestran curvas I-V realizadas sobre una de las partículas que se observan en la Figura 7.5 (b). En los recuadros interiores de las curvas I-V se muestran las correspondientes curvas en escala logarítmica. Es notable que al realizar curvas I-V sobre una partícula, entre -6V y 6V se puede apreciar que las curvas tienen histéresis (se indica con flechas el recorrido de la curva). En este caso, se inicia el ciclo para tensiones positivas en estado de baja conducción y vuelve conduciendo más, pero al pasar a tensiones negativas este proceso se reinicia, empezando nuevamente por una curva de más alta resistencia y volviendo en estado de más baja resistencia. Esto correspondería a una curva I-V tipo “no cruzada” (*“non-crossing”*) ya que al pasar por el origen las curvas no se cruzan. Se han reportado respuestas similares en dispositivos con junturas altamente rectificantes, dispuestas en una configuración enfrentada (como diodos *“back-to-back”*) [145, 146, 147]. De manera preliminar, el comportamiento observado en las curvas I-V podría sugerir la existencia de una conmutación de estados resistivos en un sistema Au/TiO₂/Au en el que los altos campos eléctricos aplicados en cada caso estén generando un movimiento de vacancias de oxígeno hacia uno u otro electrodo [148], dopando la interfaz y convirtiendo los elementos rectificantes en resistencias no lineales como se discute en la referencia [145].

Es posible que la humedad ambiente forme parte de este proceso, ya que la matriz se trata del mismo material estudiado en el Capítulo 3. Sin embargo, no se observaron diferencias significativas en el comportamiento de la muestra, obteniendo resultados de CAFM similares en condiciones ambientales (no controladas) entre 40 y 60 %. No obstante, en estas muestras no se realizó un estudio concreto en función de la HR, como el mostrado en el Capítulo 3.

A continuación se las estudió por Microscopía de Sonda Kelvin (KPFM), técnica a partir de la cual pueden estudiarse contrastes entre los potenciales de superficie (PS) de distintas partes de la muestra, que están relacionadas con la función trabajo (WF) como se explicó en el Capítulo 2. Estos resultados se muestran en la Figura 7.6. En estas mediciones, se estudió por CAFM y KPFM exactamente la misma región de la muestra (aplicando cada modo secuencialmente), por lo que es posible comparar localmente la respuesta en conductividad y PS de la muestra. En las Figuras 7.6 (a) y (c) se puede ver que, como se describió antes, los puntos de alta conductividad en la muestra coinciden con protuberancias en la topografía. Por otro lado, en la Figura 7.6 (b) puede verse que el mapa de PS muestra puntos de mayor PS respecto del entorno, este contraste es en promedio de 30mV. La medición de KPFM se realizó con una altura de segunda pasada de $\Delta h = 50\text{nm}$ y un voltaje AC de $V_{AC} = 300\text{mV}$. Es interesante notar que estas regiones de mayor PS no coinciden con las protuberancias

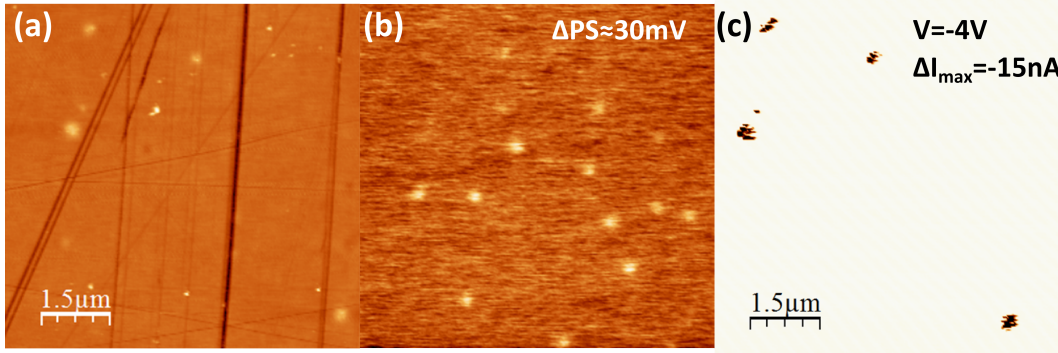


Figura 7.6: (a) Topografía, (b) mapa de potencial de superficie (PS) medido por KPFM y (c) mapa de corriente aplicando un voltaje de -4V, correspondientes a la misma región de la muestra AuNP@TM. Se indica en cada caso la diferencia entre los valores promedio adentro y afuera de las regiones con AuNP, para la medición de PS (ΔPS) y de corriente ($\Delta I_{\max}$). Imágenes obtenidas en colaboración con C. Ocal y L. López-Mir (ICMAB, Barcelona).

en topografía, ni tampoco con los puntos de mayor conductividad en el mapa de CAFM (c). Este mismo experimento se realizó en varias regiones distintas de la muestra y se encontró que se mantenía esta relación entre lo observado por uno y otro modo de SPM.

También se las estudió por Microscopía de Contraste de Capacitancia (SCM), técnica en la cual es posible estudiar el contraste de capacidad entre distintas zonas de la muestra. Para una muestra heterogénea, la señal de contraste de capacitancia es una consecuencia de las variaciones locales en las constantes dieléctricas y espesores de la muestra [149]. En la Figura 7.7 se muestran estos resultados (obtenidos para un $V=5V$ y distancia de segunda pasada $\Delta h = 100nm$), donde se puede destacar la aparición de una zona de menor capacitancia (C) justo sobre las partículas o protuberancias de la muestra, y una zona de mayor C en la zona de alrededor de las protuberancias. En esta imagen también se puede ver que hay una grieta en la película probablemente causada por el proceso de limpieza de la superficie. En esta línea que tiene menor espesor, se observa una mayor C en la región más profunda, consistente con un modelo básico de capacitor plano, en el que la C es inversamente proporcional al espesor del aislante.

De esta manera, parecería ser que tanto por CAFM, KPFM y SCM se observan patrones en la superficie que están relacionados con las islas de Au. No solo esto sino que además podríamos establecer las siguientes relaciones entre los patrones observados por una u otra técnica:

1. Los rasgos que aparecen en CAFM no aparecen en KPFM.

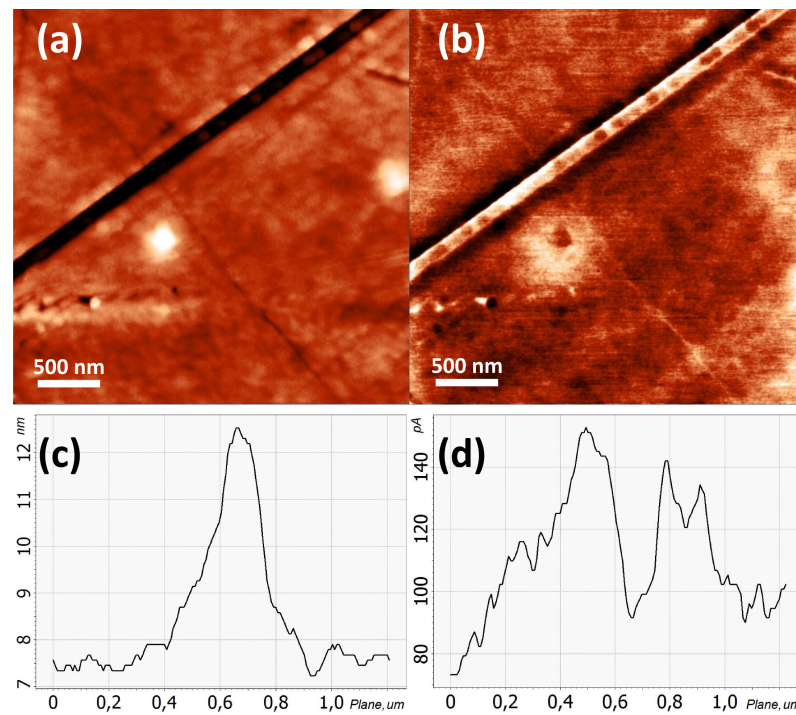


Figura 7.7: Imágenes de SCM de la muestra AuNP@TM. (a) Topografía y (b) contraste de capacitancia. En (c) y (d) se incluyen perfiles tomados a la mitad del patrón circular observado en el centro de las imágenes.

2. Los que aparecen en CAFM siempre correlacionan con la topografía mientras que los de KPFM nunca correlacionan con la misma.
3. Los que aparecen en SCM correlacionan con la topografía. La C parece ser mayor alrededor de las elevaciones en la topografía.

En base a estas observaciones, elaboramos una interpretación que se encuentra esquematizada en la Figura 7.8. En este escenario, estaríamos observando que se forman islas de Au dentro de la PDMP, contactando el sustrato, y sobresaliendo de la superficie. Tendría sentido que las que sobresalen de la superficie se encuentren casi siempre por encima de un camino conductor completo (formado por NPs) que percola hasta el sustrato, y como consecuencia de este nivel de llenado, las NPs emerjan a la superficie siempre en estos casos (Figura 7.8 (c)). Esto coincide con lo que observamos: protuberancias en topografía siempre tienen señal de conducción. En distintas etapas de la síntesis, los patrones de Au como los que se ven en la Figura 7.4 podrían quedar así, o actuar como centros de nucleación para un camino percolativo que termine atravesando todo el espesor de la película. Por otro lado, en los casos observados por KPFM podría darse que las islas de Au se encuentren enterradas en la PDMP, sin llegar a contactar el sustrato ni tampoco la superficie (casos Figura 7.8 (a) o (b)). Por esto tendrían un PS diferente, sin evidenciarse en CAFM ni en topografía. Además, estas observaciones por SPM coincidirían con las observadas en las imágenes de SEM (Figura 7.3) donde se ven regiones que no parecen sobresalir de la superficie claramente como las demás, pero tienen un contraste en densidad electrónica diferente. Para poder ser observadas de esta manera por SEM, debería tratarse de aglomeraciones de NPs cercanas a la superficie. Por otro lado, según se observa en la Figura 7.6 (b), el PS estaría dando mayor para las NPs que para el entorno de TiO_2 . A partir de la ecuación

$$V_{CDP} = \frac{\phi_p - \phi_m}{q} = \frac{\Delta\phi}{q}$$

presentada en la Sección 2.3.3, se deduce que la relación entre funciones trabajo es inversa a la de los PS medidos (manteniendo igual la función trabajo de la punta). Es decir que un PS mayor, implica una función trabajo menor. Considerando que la función trabajo del Au es de $\sim 5 \text{ eV}$ y la del TiO_2 de $\sim 4 \text{ eV}$ [144] esto parecería no tener sentido, sin embargo hay que tener en cuenta que el valor tabulado para el oro es un valor válido en materiales *bulk*.

Al disminuir las dimensiones de los objetos hasta la nanoescala, surgen propiedades electrónicas, magnéticas y ópticas nuevas, relacionadas al confinamiento cuántico. Esto

también es válido para magnitudes como la función trabajo, definida como el mínimo trabajo termodinámico necesario para extraer un electrón de un material y llevarlo a un punto en el vacío inmediatamente adyacente. Este valor, en el caso de las NPs, está demostrado que cambia de acuerdo al tamaño, forma y entorno de las NPs. En la referencia [51] se realizó un estudio en función del tamaño de las NPs y se encontró que para NPs de 10nm de diámetro, (aproximadamente nuestro caso ya que están confinadas por el tamaño de poro), la WF sería de $\sim 3,6\text{eV}$. Esto sería consistente con lo que observamos en estas imágenes, siendo la WF de las AuNP un poco menor que la del TiO_2 que las rodea.

Los patrones particulares observados en la imagen de capacitancia en la Figura 7.7(b) pueden entenderse si se visualiza a las NP formando un camino como el que se indica en el esquema de la Figura 7.8 (c), que sería la única configuración compatible también con que sólo se registre corriente eléctrica exactamente sobre las NPs que emergen a la superficie. Si el camino formado por poros llenos de NPs tiene una forma cónica con una base más ancha, esto implicaría que la distancia entre la punta de AFM y el Au disminuye a medida que la punta se acerca a las NP en superficie, y por ende la C aumenta, hasta llegar a la zona donde las NP emergen a la superficie y contactar al camino conductor, para la cual la C debe disminuir.

Es sabido que el cambio en densidad de portadores eléctricos tiene una correspondencia uno a uno con los mapas de PS [150, 88]. Se encontró reportado en la literatura que es posible observar por KPFM variaciones en el material que estén incluso por debajo de la superficie, dentro de la película, aunque con una profundidad de exploración limitada [151]. Se ha encontrado también reportado que los mapas de contraste de capacitancia, ya que miden una señal proporcional a dC/dz , tienen una sensibilidad mucho mayor a cambios en profundidad. No obstante, la sensibilidad en la medición de C estaría limitada por el tamaño (espesor) del objeto. Para objetos conductores muy delgados, la C equivalente tiende al valor de C en ausencia del objeto (debida a todo el espesor de la película). Sin embargo, la técnica KPFM podría ser más sensible a objetos conductores que estén enterrados pero aún sean cercanos a la superficie.

Realizando cálculos teóricos, en la referencia [152] se demostró que la resolución y precisión de las mediciones de KPFM están definidas por el acoplamiento electrostático entre la punta y diferentes regiones de la superficie que se está midiendo. El potencial obtenido no es exactamente el potencial superficial de la región justo debajo de la punta, sino que es un promedio pesado sobre todos los posibles potenciales de las regiones cercanas, donde los factores de peso son las derivadas de las capacitancias locales. Además, la constante dieléctrica del medio y las variaciones locales en la misma

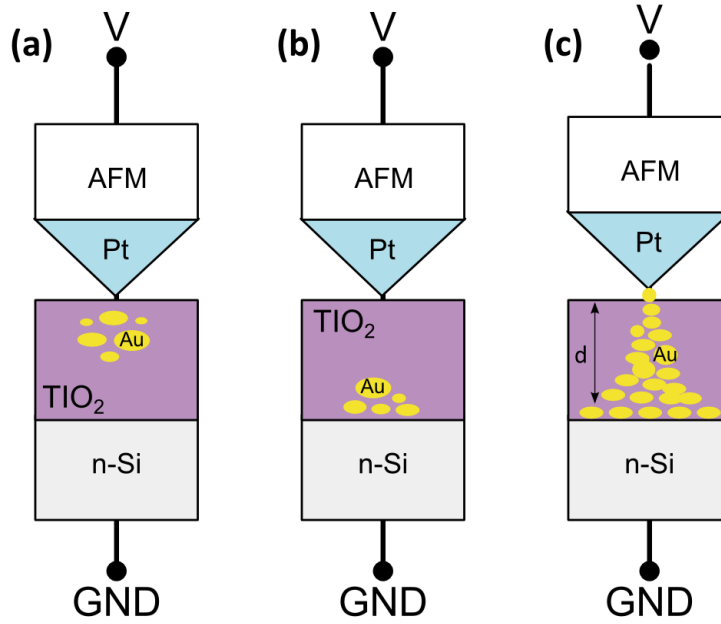


Figura 7.8: Esquema de las posibles distribuciones de AuNP dentro de la PDMP, que pueden relacionarse con los tipos de respuesta observados por SPM y las imágenes de SEM.

influyen en la posibilidad de detectar objetos enterrados a distintas profundidades. En la referencia [153], se modelaron las interacciones entre NPs enterradas en un medio dieléctrico y una punta conductora de AFM, y se encontró que la detectabilidad de los objetos enterrados, por medio de la medición de fuerzas electrostáticas con una punta de AFM, depende fundamentalmente de tres parámetros: la permitividad del medio, el tamaño de la NP y la distancia punta-muestra. Los objetos grandes (mayores a 30 nm) pueden ser detectados a mayores distancias, mientras que objetos de menor tamaño requieren ser medidos a distancias menores de la superficie. Por otro lado, fijando los otros dos parámetros se encuentra que existe un valor óptimo de permitividad dieléctrica ϵ para el cual se obtiene una buena penetración del campo eléctrico: ni demasiado profundo ni demasiado estrecho. A un alto valor de ϵ , el decaimiento del campo es muy importante cerca de la superficie, de modo que el objeto no se detecta. En valores bajos de ϵ , el campo penetra demasiado profundamente dentro del dieléctrico, de manera que el objeto se “ahoga” en el campo eléctrico. También se encontró que a mayores distancias punta-muestra, se requiere ϵ menores para poder detectar las NPs. En el Capítulo 5 se calculó la constante dieléctrica para estas PDMP a partir de mediciones de espectroscopía de impedancia, y se la estimó en ~ 70 . Este valor es

bastante grande comparándolo con los valores estudiados en [153], y como consecuencia se requiere que los objetos que estamos detectando estén cerca de la superficie.

Estas conclusiones también fueron contrastadas experimentalmente en la referencia [151] para nanotubos de carbono (NTC) enterrados en una matriz polimérica. En este estudio encontraron que la resolución espacial decrece con la profundidad de los NTC, que el método detecta preferentemente los NTC cercanos a la superficie, y que la dispersión de las líneas de campo es responsable por la pérdida de resolución lateral para objetos más profundos.

Por todo lo discutido anteriormente, podemos concluir que los patrones observados en las imágenes de KPFM corresponderían a conjuntos de NPs dentro de los poros de la PDMP, enterrados cerca de la superficie (a una distancia menor que la mitad del espesor de la película), sin conexión con el sustrato ni tampoco con la punta del AFM. En particular, se puede descartar la opción de que sean conjuntos de NP que estén en contacto eléctrico con el sustrato debido a que estarían al mismo potencial que éste. A partir de este razonamiento, lo observado correspondería al caso de la Figura 7.8 (a) y no al (b).

Cabe aclarar que cuando esquematizamos el caso de la Figura 7.8 (c), no estamos hablando de un camino tipo filamentario completo de Au hasta el sustrato, ya que su característica I-V sería óhmica y de baja resistencia, sino que se trataría de una serie de interfaces Au-TiO₂, teniendo llenos gran parte de los poros comprendidos entre la cara superior de la PDMP y el sustrato. En este contexto, podemos agregar que Wahlström et al., [154] mostraron mediante cálculos de DFT y mediciones de STM que las vacancias de oxígeno en el TiO₂ pueden también actuar como centros de nucleación para los átomos de Au. Esto podría indicar que la estequiometría del TiO₂ no sólo juegue un papel importante en el transporte eléctrico, como ya fue comentado, sino también en la distribución de Au durante la síntesis.

Los resultados obtenidos por SPM y la esquematización mostrada en la Figura 7.8 fueron comparados con imágenes de SEM y de electrones retrodispersados (*backscattering*), preparando un corte transversal de la muestra. Estos resultados se presentan en la Figura 7.9. En ésta se puede observar no solo la presencia de islas de Au en la superficie, sino que también por *backscattering* se puede ver la formación de regiones con mayor densidad electrónica (probablemente zonas de poros llenos de AuNP) distribuidos en configuraciones similares a las que fueron descritas en la Figura 7.8. Por ejemplo, la Figura 7.9(b) podría corresponderse con una distribución de AuNP como la que se muestra en la Figura 7.8(c), mientras que en la Figura 7.9(d) se pueden apreciar patrones en el espesor de la PDMP que no coinciden con islas de NPAu en la superficie.

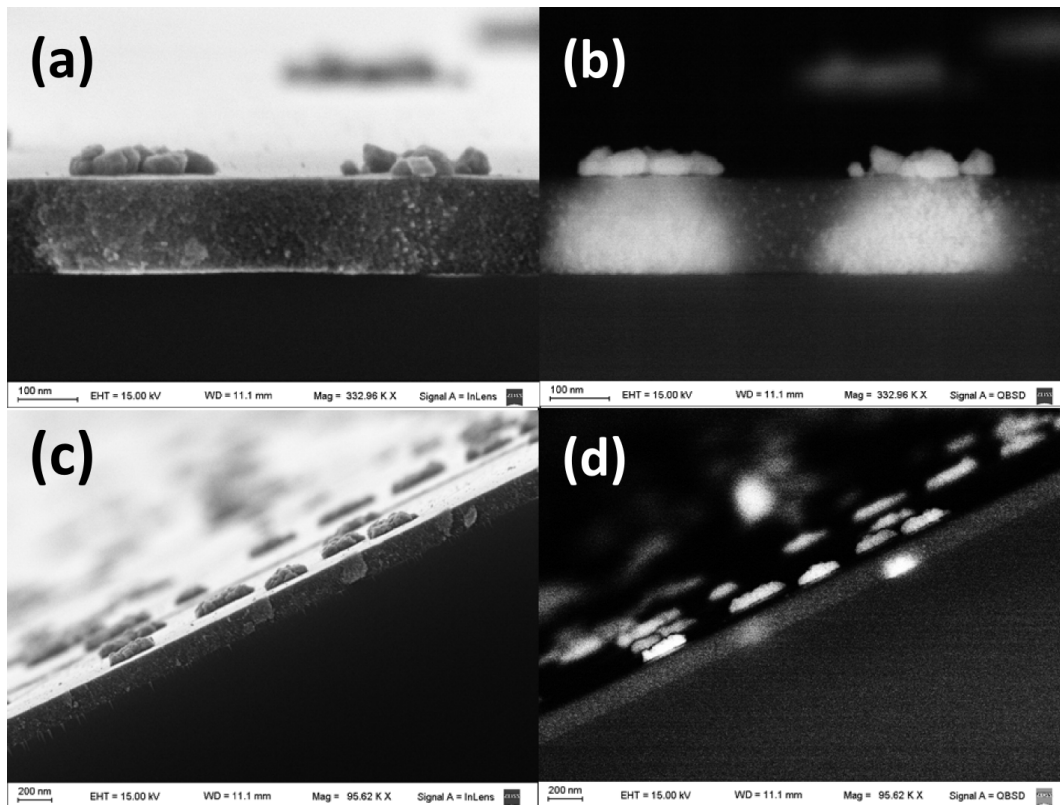


Figura 7.9: Imágenes de SEM (a),(c) e imágenes de electrones retrodispersados (*backscattering*) (b),(d) de un corte transversal de las muestras AuNP@TM.

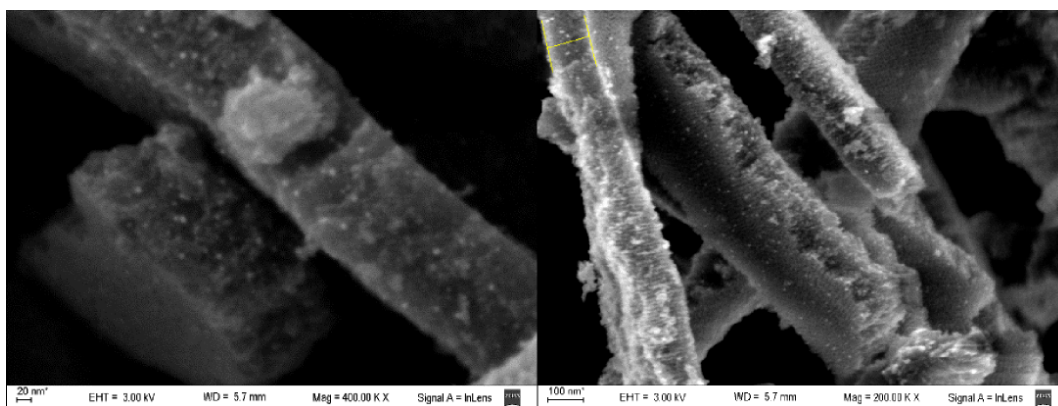


Figura 7.10: Imágenes de SEM de escamas de la muestra AuNP@TM-2 de mayor contenido de Au.

7.3 Efectos de modificación local por CAFM

En una muestra similar pero con mayor contenido de Au (llamada AuNP@TM-2) se realizaron pruebas de barridos secuenciales de CAFM aplicando voltajes, similares a los mostrados en el Capítulo 6 para las muestras de AgNP@TM. Las PDMP utilizadas en este caso tienen un espesor de (110 ± 10) nm medido por SEM y una porosidad típica de un 45 %, con un llenado de aproximadamente 3,6 % de Au en volumen de película (medido por EDS). En la Figura 7.10 se pueden ver dos imágenes de SEM de la muestra AuNP@TM preparada en escamas. En esta se pueden ver las NP como puntos y regiones más brillantes, y se ve que son más pequeñas y están distribuidas más uniformemente que las de las secciones anteriores.

Se realizaron experimentos de barridos secuenciales de CAFM aplicando distintos voltajes, similares a los mostrados en la Figura 6.3 del Capítulo anterior. Aplicando -10V o +10V en regiones pequeñas y realizando barridos más grandes con -5V o 5V se estudió la posibilidad de modificar el transporte localmente en las muestras. En la Figura 7.11 se muestran los resultados de los barridos aplicando tensión negativa. Los resultados indican que la aplicación de tensiones negativas genera una disminución de la conductividad local de la muestra.

En la Figura 7.11 (f) se muestra un perfil de corriente de la imagen (b) de la misma Figura. La Figura 7.11 (e) corresponde a un barrido secuencial aplicando -5V en una zona de $14 \times 14 \text{ } \mu\text{m}^2$ que incluye a los barridos mostrados en (a)-(b) y (c)-(d). En dicha Figura se puede ver que la primera región barrida es la más afectada de todas (donde se aplicó -10V inicialmente), y que, a su vez, los barridos de “lectura” aplicando -5V o +5V afectaron la conductividad de la muestra. Sin embargo, como están superpuestos

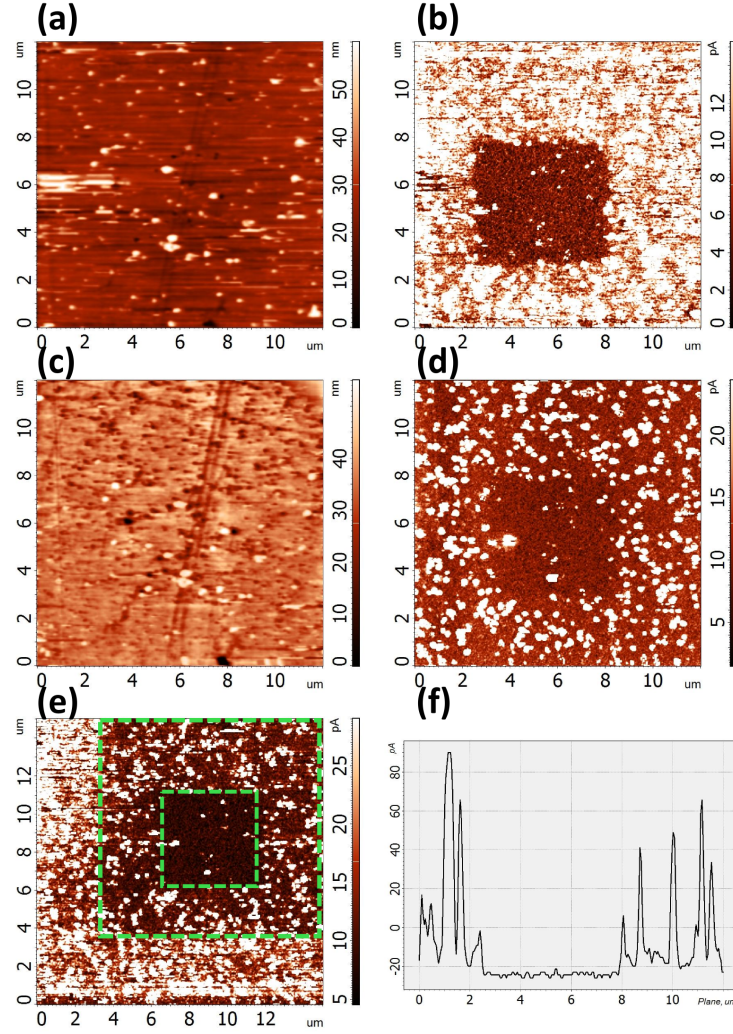


Figura 7.11: Secuencia de barridos de CAFM aplicando tensión en el sistema AuNP@TM-2. (a) Topografía y (b) mapa de corriente aplicando -5V, medido en una zona donde se aplicó previamente -10V en $5 \times 5 \mu\text{m}^2$. (c) Topografía y (d) mapa de corriente aplicando +5V en la misma región. (e) Mapa de corriente aplicando -5V en una zona de $14 \times 14 \mu\text{m}^2$ que incluye a los barridos mostrados en (a)-(b) y (c)-(d). Las regiones modificadas se indican con línea punteada para facilitar su visualización. (f) Perfil de corriente tomado horizontalmente en la Figura (b).

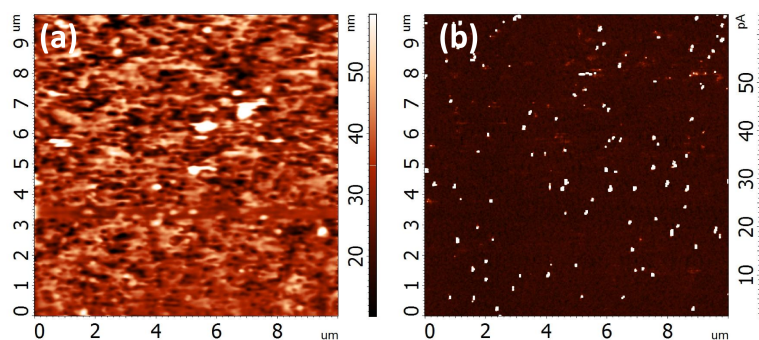


Figura 7.12: (a) Topografía y (b) mapa de corriente aplicando +5V en una zona donde previamente se aplicó +10V en un área de $2 \times 2 \mu\text{m}^2$.

en una misma área, no se puede saber si los efectos se deben al barrido de -5V o al de 5V (o a ambos).

En la Figura 7.12 se muestran mediciones de CAFM realizadas a +5 V en una zona donde se aplicaron +10 V inicialmente en $2 \times 2 \mu\text{m}^2$. En las condiciones exploradas no se evidencia que la aplicación de esta tensión afecte al transporte local. Se exploraron también barridos de lectura aplicando -5 V y -10 V, en los cuales tampoco se observaron efectos causados por la aplicación previa de tensiones positivas.

En los efectos que se observan en la Figura 7.11 podemos descartar la migración del Au ya que éste es un metal noble muy poco reactivo y es muy difícil afectar su morfología y distribución aplicando campos eléctricos, a diferencia del caso de las AgNP discutidas en el Capítulo 6. Tampoco podríamos atribuir esta modificación local de la conducción a la formación de un óxido o contaminación en la superficie, ya que la topografía no parece verse afectada, y además se aprecian algunos puntos conductores dentro de la zona escrita.

Si se compara la respuesta observada en los mapas de corriente aplicando +10V o -10V, con lo observado en las curvas I-V de las Figuras 7.5 (c) y (d), los barridos con tensión parecerían tener el efecto contrario en el caso de V negativo, o no tener ningún efecto en el caso de V positivo. En este sentido, lo observado no podría explicarse únicamente por el mecanismo de movimiento de vacancias de oxígeno que se describió anteriormente. Sin embargo, como se discutió en la Sección 2.3.2, el estímulo al realizar mapas de CAFM y curvas I-V es diferente. Para poder relacionarlo con el comportamiento observado en las curvas I-V haría falta realizar más estudios, ya que podría haber otros parámetros en juego que no fueron tenidos en cuenta. En particular es posible que la humedad juegue un papel importante (estas mediciones fueron realizadas

en $HR > 45\%$), así como la accesibilidad de la película mesoporosa y la distribución y tamaños de las NP de Au, y que estos factores provoquen un comportamiento diferente en este sistema. Se requieren más estudios para poder elaborar una interpretación microscópica de los efectos observados.

7.4 Conclusiones

Podemos concluir que a través de la combinación de distintas técnicas SPM, fue posible identificar y describir la distribución de NPs de Au dentro de la PDMP, ubicadas a distintas profundidades de la película, en función de su respuesta eléctrica tanto en conductividad DC como en capacitancia.

Los resultados de CAFM, KPFM y SCM confirman lo observado por SEM, que mostró que las partículas de Au se distribuyen inhomogéneamente dentro del espesor de la película. Las curvas I-V muestran que hay regiones aislantes entre las partículas. Por KPFM fue posible localizar islas Au dentro de la matriz que no están conectadas eléctricamente al sustrato.

Para fortalecer estos resultados, sería interesante realizar en simultáneo las mediciones de KPFM y SCM (utilizando el método del segundo armónico que fue comentado en la Sección 2.3.3), con el cual se podría correlacionar exactamente los patrones observados por cada técnica.

Por último, en las curvas I-V realizadas sobre las formaciones de Au presentes en la superficie, se observó de manera preliminar un comportamiento compatible con la fenomenología de la conmutación resistiva (*Resistive Switching*). Se especula que podría tratarse de filamentos o “nanodispositivos” formados por una serie de interfaces Au/TiO₂. Estas interfaces estarían distribuidas de modo tal que resultan equivalentes a dos junturas rectificantes dispuestas en una configuración tipo “diodos enfrentados”, produciendo una característica I-V que no se cruza en el origen [145, 146]. La conmutación estaría dada por el movimiento de vacancias de oxígeno de una a otra interfaz provocado por los campos eléctricos aplicados por CAFM. Para confirmar esta interpretación y explorar con mayor profundidad la posibilidad de la conmutación resistiva en estos sistemas, sería importante realizar más experimentos. Asimismo, sería interesante realizar estudios del transporte en función de las condiciones de síntesis, para poder aislar los parámetros relevantes y optimizar el efecto.

Capítulo 8

Patrones nanoestructurados por DXRL

En este Capítulo final de resultados, se presentan experimentos preliminares realizados sobre PDMP de TiO_2 con poros de menor tamaño, fabricados por la técnica de litografía de rayos-X (DXRL, *deep X-ray lithography*) que se describió en la Sección 2.1.3. Éstos se compararon con PDMP de TiO_2 sintetizadas por sol-gel en combinación con el método AEIE y fueron calcinadas a 300°C o 350°C , al igual que las muestras estudiadas a lo largo de toda la Tesis. En ambos casos se utilizó durante la síntesis el surfactante Brij 58 [64], con el cual se obtienen típicamente poros de $\sim 5\text{nm}$.

Como se comentó en el Capítulo 2, la técnica de DXRL permite obtener patrones de una alta relación de aspecto, en un método novedoso que combina la química sol-gel con la física de interacción radiación-materia, al utilizar los mismos precursores de la síntesis sol-gel pero consolidar el óxido utilizando radiación de rayos X de alta intensidad provenientes de una fuente Sincrotron, a través de una máscara litográfica, en lugar del tratamiento térmico típicamente utilizado en la síntesis sol-gel [69]. Esta técnica permite la obtención de nanoestructuras con un *micro-patterning* (micro pilares, pozos, etc) con una alta relación de aspecto, y al mismo tiempo la mesoporosidad ordenada y controlada de las películas por sol-gel. Los nanomateriales obtenidos por esta técnica son únicos y representan una alternativa novedosa para las aplicaciones tecnológicas y su compatibilización en los procesos industriales de semiconductores ya existentes [70].

Las muestras de DXRL fueron fabricadas por las Dras. Cecilia Fuertes, Paula Angelomé y la Lic. Paula Steinberg (Gerencia Química, CAC, CNEA) a través de su colaboración con los Dres. Benedetta Marmiroli y Heinz Amenitsch (TU Graz, Graz,

Muestra	Método	Trat. térmico	Espesor TiO ₂	AgNP
TB350	sol-gel + TT	350° (2hs)	(190 ± 10) nm	no
TB300	sol-gel + TT	300° (2hs)	200 nm*	no
TBX	DXRL	–	(210 ± 10) nm	no
TBXAg	DXRL	–	(210 ± 10) nm	sí
TBX300Ag	DXRL	300° (2hs)	(120 ± 10) nm	sí

Tabla 8.1: Nombre y características básicas de las muestras estudiadas en este Capítulo. Las muestras TBXAg y TBX300Ag fueron infiltradas con NP Ag por fotorreducción siguiendo los pasos detallados en la Sección 2.1.2. *El espesor de estas muestras no fue medido específicamente, pero fueron crecidas en las mismas condiciones que TB350 excepto el tratamiento térmico, con la misma velocidad de extracción de *dip coating* calibrada para obtener películas de $200\text{nm} \pm 20\text{nm}$.

Austria) en la línea de DXRL del Sinctrotrón Elettra (Trieste, Italia).

Adicionalmente, se realizaron experimentos en las mismas PDMP infiltradas con NP de Ag por el método utilizado en el Capítulo 6. En la Tabla 8.1 se resumen las muestras estudiadas en este Capítulo. En todos los casos se utilizó sustrato de Si altamente dopado tipo p.

8.1 Caracterización general

Se realizó una caracterización general comparando estas muestras, analizando morfología (por AFM y SEM), composición (EDS), propiedades mecánicas (curvas de fuerza AFM) y ángulo de contacto.

En la Figura 8.1 se muestran las isothermas de adsorción-desorción de agua para la muestra TB350, junto con la distribución de tamaños de poros, medidas por PEA. A partir de estos datos se obtiene que las PDMP tienen un espesor de $(190 \pm 10)\text{nm}$, poros de diámetro $(4,4 \pm 0,8)\text{nm}$ y cuellos de $(3,2 \pm 0,4)\text{nm}$. La porosidad accesible es de 39 %.

En la Figura 8.2 se puede ver una foto de las muestras de TBX y una imagen de SEM de patrones hexagonales obtenidos por la técnica de DXRL. Por SAXS (Figura 8.2(c)) se confirmó el arreglo de poros en una estructura cúbica tridimensional Im3m. En la Figura 8.2(d) se ve una imagen de TEM de la misma muestra, en la que también se puede apreciar el arreglo de poros interconectados. Para la fabricación de estas muestras se utilizó el mismo precursor de TB (descrito en 2.1.1), luego de depositar las

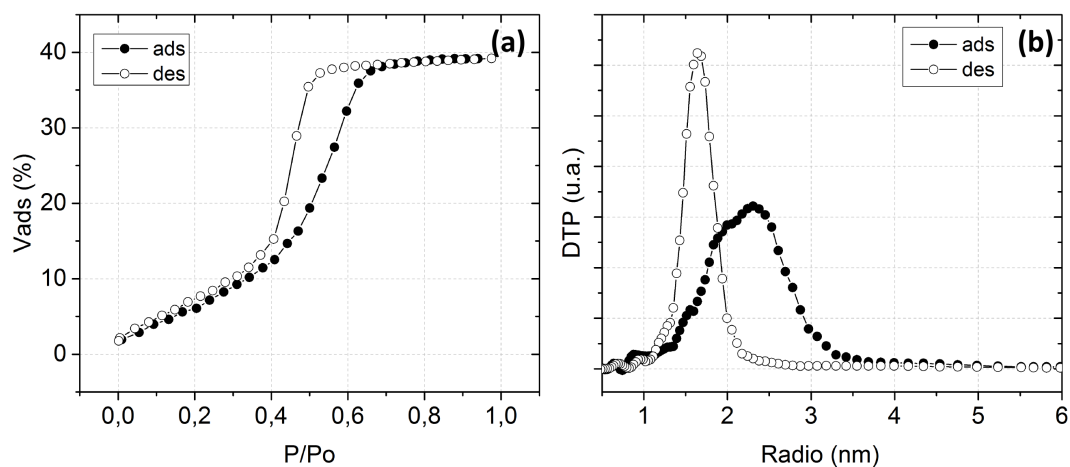


Figura 8.1: (a) Isotermas de adsorción y desorción de agua para la muestra de TB. (b) Distribución de tamaños de poros para la muestra TB.

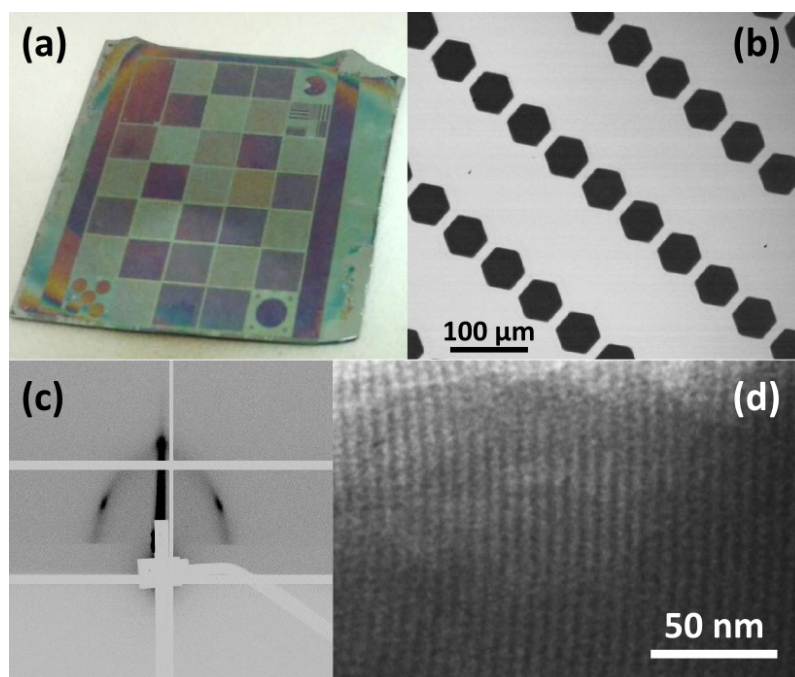


Figura 8.2: Patrones formados por PDMP por DXRL. (a) Imagen de una muestra típica sobre sustrato de Si (tamaño aproximado $2 \times 2 \text{ cm}^2$). (b) Imagen de SEM de los pilares (hexagonales en este caso) formados por PDMP obtenidos por esta técnica. (c) y (d) Imágenes de SAXS y TEM de TBX mostrando la estructura Im3m (SAXS medidos por C. Fuertes, P. Angelomé y P. Steinberg en Elettra, Trieste). Imágenes cortesía de C. Fuertes.

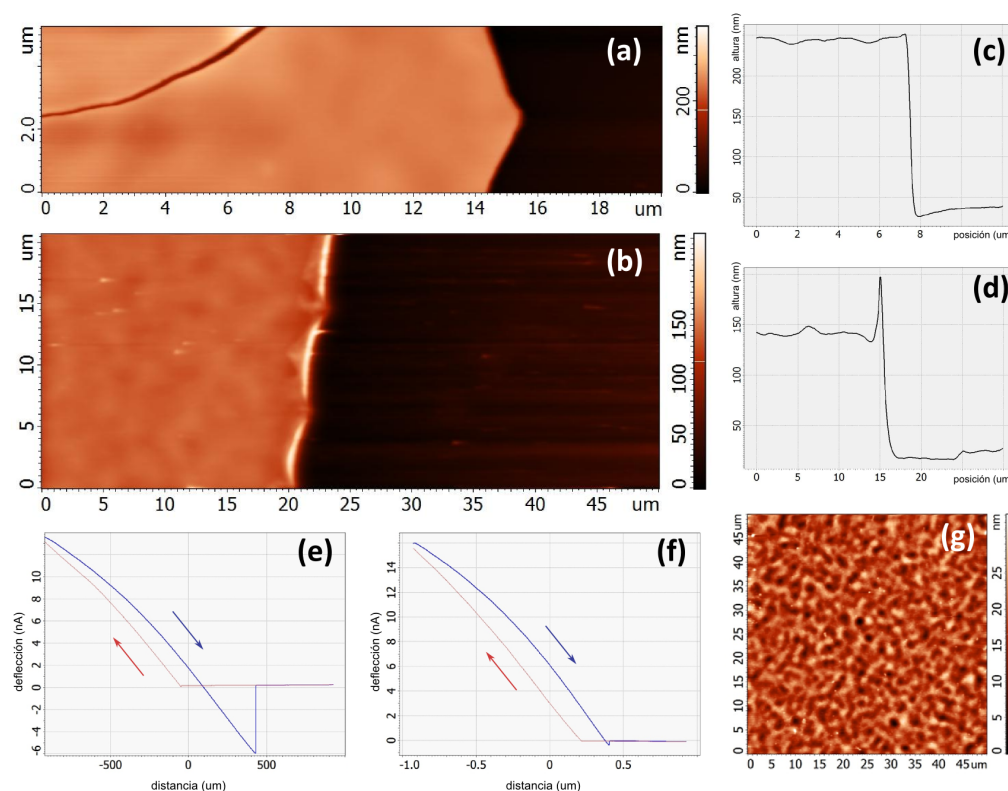


Figura 8.3: Mediciones de AFM topografía y curvas de fuerza en las PDMP por DXRL. (a) Topografía en el borde de un pilar en la muestra TBX, (c) perfil de esta misma topografía. (b) Topografía en el borde de un pilar de la muestra TBX300Ag, (d) perfil de la misma. (e),(f) Curvas de fuerza típicas obtenidas para TBX y TBX300Ag respectivamente, donde las curvas rojas son las de aproximación y las azules las de retracción. (g) Topografía de la superficie de la PDMP en la muestra de TBX.

PDMP en el sustrato por *spin coating* fueron irradiados a través de una máscara de Au con rayos X de energías entre 2 y 20 keV, con una dosis de $1088\text{J}/\text{cm}^2$. Por último fueron reveladas con una solución de 21 ml etilenglicol, 6 ml EtOH y 15 ml de acetona.

En la Figura 8.3 se muestran mediciones de AFM topografía y curvas de fuerza de las muestras TBX y TBX300Ag. En (a) y (b) se puede ver la topografía en el borde de un pilar obtenido por DXRL, en las muestras TBX y TBX300Ag respectivamente. A partir de estas mediciones se obtiene un espesor de $(210 \pm 10)\text{nm}$ para TBX y $(120 \pm 10)\text{nm}$ para TBX300Ag, luego del tratamiento térmico (los errores reflejan las fluctuaciones locales en el espesor, que son mucho mayores que el error instrumental del AFM). En las Figuras 8.3 (e) y (f) se muestran curvas de fuerza típicas (deflección vs. distancia) obtenidas para TBX y TBX300Ag respectivamente, medidas en las mismas condiciones de HR (53 %) y con la misma punta (constante elástica 3 N/m). Estas

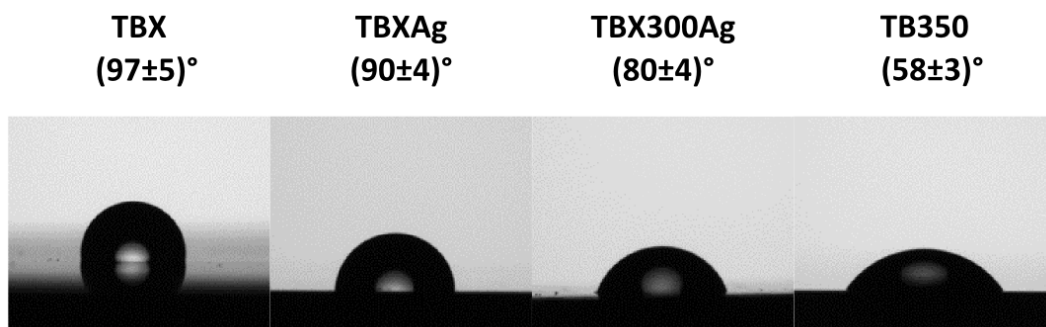


Figura 8.4: Comparación del ángulo de contacto en las distintas muestras estudiadas.

curvas tienen pendientes de $19 \text{ nA}/\mu\text{m}$ (TBX) y $14 \text{ nA}/\mu\text{m}$ (TBX300Ag) en la curva de aproximación (curvas rojas), y se ve una diferencia notable en la curva de retracción (curvas azules). En general, en las curvas de fuerza medidas por AFM se distinguen dos regiones: de contacto y no contacto, como se mostró en la Sección 2.3.1 (ver Figura 2.7). El comportamiento en la curva de retracción en la región de no-contacto, está asociado generalmente a las fuerzas de adhesión provocadas por características propias de los materiales, y/o por las fuerzas capilares de la capa de agua que puede existir sobre las superficies [155]. En el caso de tener diferencias entre las curvas de aproximación y retracción, el área entre las mismas en la región de no-contacto (donde la deflexión es cero) es proporcional al trabajo de las fuerzas de adhesión actuando entre punta y muestra. En las Figuras 8.3 (e) y (f) se observa que la diferencia entre dichas áreas es ~ 50 veces más grande en TBX que en TBX300Ag, indicando que en la primera la adhesión es mucho más importante. Por otro lado, las diferencias en la pendiente y forma de la curva de retracción en la región de contacto pueden asociarse a deformaciones plásticas en el material [155]. En cuanto a las propiedades mecánicas relativas a la dureza, si bien éstas no pueden extraerse de las curvas de fuerza mostradas en la Figura 8.3, en la referencia [156] se puede encontrar un análisis detallado de la evolución de las propiedades mecánicas de PDMP de TiO_2 utilizando el surfactante Brij 58 estudiadas por nanoindentación, en el que observan un incremento de la dureza con el tratamiento térmico cuando se utilizan sustratos de Si.

Cabe aclarar que, si bien las mediciones fueron realizadas sobre la muestra TBX300Ag, es decir, con tratamiento térmico a 300°C y luego infiltración con NP de Ag, las diferencias encontradas tanto en el espesor como en la adhesión son consecuencia del tratamiento térmico y no de la presencia de AgNP. La contracción del espesor como función del tratamiento térmico ha sido ampliamente estudiada como puede verse en

las referencias [157, 156], y está asociada a una contracción uniaxial del arreglo poroso en la dirección perpendicular al sustrato. Es de esperar entonces que la contracción del espesor esté acompañada de variaciones en las propiedades mecánicas del material, como se da en este caso con la dureza.

Se realizaron mediciones de ángulo de contacto en las muestras comparadas en este Capítulo, que pueden verse en la Figura 8.4. Si bien las diferencias entre TBX y TBXAg no son significativas, como era de esperar se observa que con el tratamiento térmico se reduce el ángulo de contacto. Sin embargo, la muestra TB350 obtenida por el método tradicional es claramente la menos hidrofóbica de todas. Comparando la muestra TBX300Ag y la TBX se puede ver que la primera es menos hidrofóbica por lo que la capa de agua adsorbida en la superficie debería influir más en TBX300Ag que en TBX durante la medición de AFM, si esta fuera la principal responsable de la fuerte adhesión observada en la Figura 8.3 (e). Sin embargo el comportamiento es inverso, por lo que esto apoya la idea de que las diferencias entre las curvas de fuerza están asociadas a los cambios provocados en la PDMP por el tratamiento térmico. Es probable que en el proceso de DXRL no se logre eliminar completamente el surfactante, por lo que las muestras calcinadas podrían ser químicamente diferentes, y esta diferencia en la adhesión estaría relacionada a propiedades intrínsecas de las muestras (por su composición).

En la Figura 8.5 se comparan las topografías de la superficie de las muestras TB300, TB350 y TBX, que presentan una rugosidad RMS de 0,8nm y 0,3nm, y 1,9nm respectivamente. En las topografías se ve claramente que las muestras de TBX sin tratamiento térmico tienen una superficie más irregular que las tradicionales TB300 y TB350. En la Figura 8.3 (g) también se puede ver esta característica de la superficie en mayores escalas, de $50 \times 50 \mu\text{m}^2$. Esto podría deberse al propio proceso de DXRL, o al hecho de que fueron depositadas por *spin coating*, a diferencia de las muestras de TB300 y TB350 que fueron realizadas por *dip coating*.

Se caracterizó por EDS la composición de las muestras fabricadas por DXRL, los resultados se muestran en la Tabla 8.2. Se detectó en TBX una cantidad apreciable de Cl, siendo la fracción $\text{Cl}/\text{Ti} = 0,05$. Esto podría indicar que todavía no se logró remover la totalidad del Cl presente en el precursor TiCl_4 a través del proceso de irradiación y revelado utilizados. La muestra de TBXAg presenta Cl en una proporción levemente menor, de 0,02, mientras que en la muestra TBX300Ag directamente no fue posible cuantificar la presencia de Cl (siendo inferior a 0,003). Esto podría deberse a que durante el proceso de DXRL las reacciones de hidrólisis y condensación sean incompletas y no se termine de eliminar el Cl. Dado que el tratamiento térmico ayuda

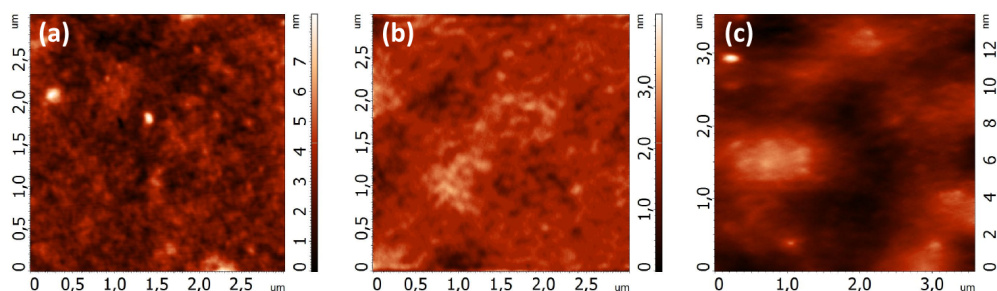


Figura 8.5: Mediciones de AFM topografía de las muestras TB300 (a), TB350 (b) y TBX (c).

Muestra	Cl/Ti	Ag/Ti
TBX	0,05	0
TBXAg	0,02	1,6
TBX300Ag	<0,003	0,96

Tabla 8.2: Comparación de las fracciones de Cl/Ti y Ag/Ti medidos en las muestras de DXRL medidas por EDS.

a acelerar estas reacciones, esto explicaría el cambio en el contenido de Cl para las muestras sin tratar y tratadas térmicamente. En cuanto a la muestra TBXAg, dado que la técnica de EDS es semicuantitativa no podemos confirmar si la disminución aparente es real o se trata de una subestimación dada por la falta de estadística. Por otro lado se comprobó que fue posible fotorreducir Ag tanto en TBX como en TBX300.

8.2 Transporte local por CAFM

Se estudiaron las muestras por curvas I-V y curvas de corriente en función del tiempo (I-t) aplicando voltaje fijo, medidas por CAFM con una punta con recubrimiento de Pt. En la Figura 8.6 se comparan las curvas I-t para tensión fija de -8V. Se incluye también una curva medida con la punta del AFM levantada, a modo de referencia del offset de corriente que puede haber en cada caso.

El comportamiento de las muestras calcinadas y no calcinadas es claramente diferente. Tanto TB350 como TBX300Ag presentan corrientes 1 o 2 órdenes mayores que las muestras sin calcinar. También se ve una evidente diferencia entre las muestras infiltradas con Ag y las que no fueron infiltradas. La corriente medida en la muestra TBX300Ag presenta un pico cuando se aplica el voltaje y luego decrece con el tiempo. En el caso de TBXAg la corriente aumenta con el tiempo al aplicar -8V. Ambas

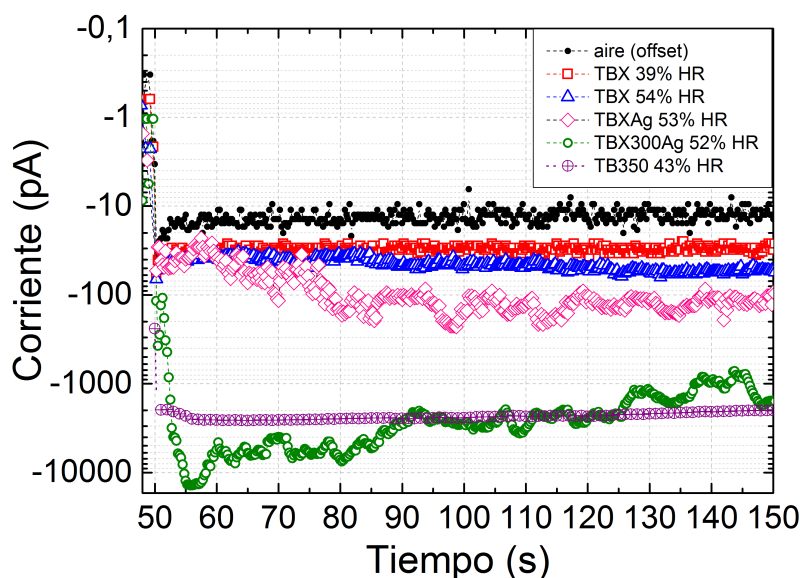


Figura 8.6: Mediciones de corriente en función del tiempo comparadas para las distintas muestras estudiadas, aplicando -8V en $t=50$ s.

muestras con AgNP tienen una evolución más irregular de la corriente que las muestras no infiltradas, con fluctuaciones de 200-500 pA. Es probable que la difusión de iones Ag^+ en estos casos esté contribuyendo apreciablemente al transporte eléctrico, como se discutió en el Capítulo 6, y tanto el aumento de conductividad como las fluctuaciones con el tiempo se asocian a esto. La corriente en la muestra TBX300Ag es incluso un orden mayor que en TB350 inicialmente, seguramente debido a la presencia de Ag, pero con el tiempo decae.

Por otra parte, se observa el mismo efecto descrito en el Capítulo 3 al aumentar la humedad relativa para las muestras de TBX, comparando los casos de HR 39 % y 54 %, en el que las corrientes son mayores para mayor HR del ambiente. No solo esto, sino que la corriente aumenta con el tiempo solo en el caso de HR 54 %, como también se observó en el caso de TiO_2 con poros de $\sim 10\text{nm}$ (Figura 3.14).

En la Figura 8.7 (a) se muestran las curvas I-V típicas obtenidas para los distintos sistemas comparados en este Capítulo, medidas entre -10V y 10V. Se incluye también como referencia una curva I-V de la muestra TM del Capítulo 3 en atmósfera de HR 53 % (referida en este Capítulo como TF350). Más allá de la variabilidad inherente a estos sistemas, se puede ver que las curvas I-V tienen características similares, probablemente dominadas por el comportamiento de la barrera Pt/ TiO_2 , como se discutió en Capítulos anteriores. Sin embargo, la muestra TB350 presentó un comportamiento

distinto, que es mostrado por separado en la Figura 8.7 (b). En este caso se observa una transición abrupta en $-5,2$ V (V_{SET}) a un estado de menor resistencia. Tanto la forma como el sentido de circulación de estas curvas son compatibles con el fenómeno de conmutación resistiva [56, 26], habitualmente atribuido a la formación y ruptura total o parcial de filamentos conductores formados por vacancias de oxígeno.

En una zona de $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ se realizó una grilla de curvas I-V en 25 puntos en la muestra TB350, que exhibían este comportamiento, y se extrajo de cada curva I-V el voltaje V_{SET} y se lo graficó en un mapa 2D para poder asociarlo a la topografía. Una parte de la región de $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ había sido barrida previamente por CAFM aplicando -10V , mientras que el resto de la región era virgen. En la Figura 8.8 se muestra la topografía de $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ junto con el mapa de V_{SET} obtenido a partir de las curvas I-V. Es importante notar, al analizar esta imagen, que el área de contacto entre la punta y la muestra es de aproximadamente $50 \times 50 \text{ nm}^2$, y las curvas I-V fueron espaciadas por una distancia de $2 \mu\text{m}$ entre sí, por lo que se asignó el mismo valor a cada cuadrado de $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ pero la curva I-V se realizó en el centro de cada cuadrado. Al comparar el mapa de V_{SET} con la topografía, se puede ver alguna correlación, en particular para la zona donde hay una partícula en la superficie se ve claramente que la tensión necesaria para la conmutación en ese caso es mayor. Comparando las zonas que tenían tratamiento previo a -10V y las que no, puede verse una sutil diferencia dando V_{SET} menores en la región tratada y V_{SET} mayores en las zonas vírgenes. Para cuantificar esto se calculó el valor medio de V_{SET} adentro y afuera de la zona tratada a -10V (excluyendo la medición sobre la partícula). Como resultado de este análisis, se obtuvo $V_{\text{SET}}^{\text{OUT}} = (5,1 \pm 0,3)\text{V}$ afuera y $V_{\text{SET}}^{\text{IN}} = (4,3 \pm 0,1)\text{V}$ adentro. Se puede concluir que los valores de la zona interna tienen menos dispersión que la externa y además los intervalos no se solapan, es decir que el V_{SET} adentro es menor que el de afuera. Por esta razón podemos pensar que el tratamiento previo a -10V influyó en las propiedades locales del transporte eléctrico. Este análisis se trata de un estudio preliminar que podría ser extendido y repetido para analizar localmente otras muestras o esta misma, e incluso podría correlacionarse con un perfil de defectos, ya que en la literatura está ampliamente reportado que la tensión de ruptura y de V_{SET} están relacionadas con el contenido y distribución de defectos de oxígeno en el TiO_2 [105, 99].

El comportamiento diferente en las muestras de TB350 respecto de las estudiadas en el Capítulo 3 podría atribuirse a que estas muestras presenten una menor cristalinidad. Si bien a lo largo de este trabajo no se realizó un estudio específico por DRX, se sabe que las dimensiones obtenidas para la cristalita de anatasa en las PDMP moldeadas con Brij 58 tienen dimensiones menores que $4\text{-}5 \text{ nm}$, al estar restringidas por el espesor

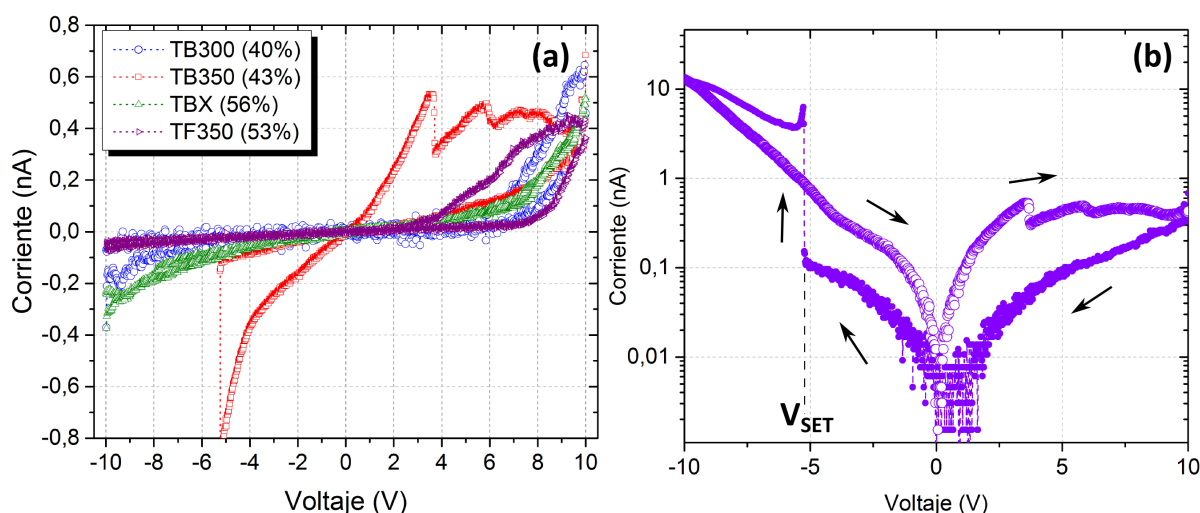


Figura 8.7: (a) Curvas I-V en distintos sistemas comparados en este Capítulo. Para tener referencia, se incluye una curva I-V de la muestra TM del Capítulo 3 en HR 53 %, referenciada como TF350 por el surfactante utilizado (F127). Se indica entre paréntesis la HR en cada caso. (b) Curva I-V típica obtenida para TB350 en escala logarítmica.

de la pared. El tratamiento térmico evita el colapso de la estructura mesoporosa incluso cuando el óxido tiene paredes delgadas y poros pequeños, preservando la alta porosidad y el arreglo poroso [156]. Es sabido que las propiedades eléctricas y la fenomenología de la conmutación resistiva dependen fuertemente de los defectos en el TiO_2 por lo que al tener menor cristalinidad podría haber más disponibilidad de defectos y vacancias de oxígeno para favorecer este comportamiento [158]. En este sentido, también podría implicar que las otras muestras estudiadas necesitaran un tratamiento a tensiones y/o corrientes mayores (en valor absoluto) para hacerle lo que se conoce como proceso de inicialización o *forming* [138, 26] para obtener una distribución de vacancias que dé origen a los filamentos responsables de la conmutación. Existen numerosos trabajos en los que se observa este comportamiento con tensiones de *forming* mucho mayores que las tensiones exploradas en este trabajo [113, 115, 58, 59].

8.3 Conclusiones

En este Capítulo se presentó un estudio preliminar de PDMP por el método sol-gel + AEIE tradicional consolidadas por calcinación, y patrones de PDMP por DXRL, en ambos casos utilizando Brij 58 como agente moldeante. Los resultados mostrados en este Capítulo son preliminares, y en particular para el caso de PDMP por DXRL

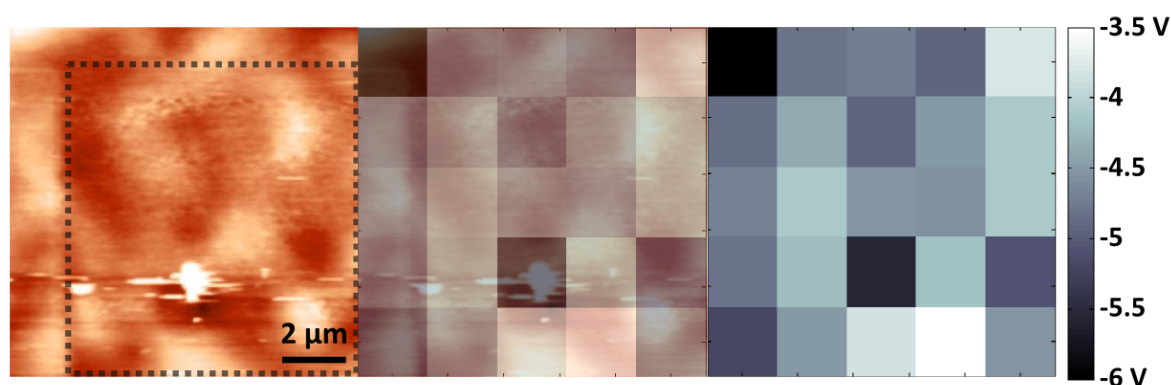


Figura 8.8: Topografía y mapa de V_{SET} correspondiente, realizado relevando la tensión de SET (marcado en Figura 8.7 (b)) en 25 curvas I-V realizadas en cada punto. La Figura central corresponde a una superposición de ambas. En (a) se indica con líneas punteadas la región donde previamente se aplicó -10V.

abren la puerta para una serie de estudios que pueden realizarse sobre estos novedosos sistemas, cuyas propiedades en diversos aspectos todavía no se comprenden del todo [69].

En las muestras de TBX se observó una fuerte contracción del espesor al realizar el tratamiento térmico a 300°C, además de evidenciarse en las mediciones de EDS la presencia de Cl en TBX sin tratamiento térmico. Estos resultados sugieren que el óxido en las PDMP fabricadas con estas condiciones por DXRL no estaría del todo consolidado, estando presente todavía el Cl del precursor y probablemente parte del surfactante. Asimismo, las mediciones de ángulo de contacto indican que el TBX sin tratamiento térmico es mucho más hidrofóbico que las muestras calcinadas.

Fue posible infiltrar Ag por fotorreducción UV en las muestras TBX con y sin tratamiento térmico. Se estudiaron las diferencias en la conductividad local entre estas y las muestras sin contenido de Ag, y se comprobó un comportamiento análogo al obtenido en el Capítulo 6 para PDMP con poros de mayor tamaño y AgNP dentro de los poros. También se pudo observar de forma preliminar un comportamiento similar de la corriente con la HR ambiente en las muestras TBX.

Comparando las curvas I-V cualitativamente se observan similitudes en el comportamiento eléctrico de los sistemas TB300, TBX y TF350 (estudiada en el Capítulo 3). En el caso de TB350 se observó un comportamiento distinto que podría atribuirse al fenómeno de conmutación resistiva. En base a una serie de curvas I-V medidas en una región de la muestra TB350 se intentó analizar una posible correlación entre las ten-

siones V_{SET} donde se produce la transición al estado conductor, y la localización en la topografía, asimismo asociándolo también a zonas vírgenes y zonas donde previamente se aplicó una tensión de -10V. De modo preliminar se pudo cuantificar esta diferencia, encontrándose que la tensión V_{SET} es menor en la zona tratada a -10V. Se especula que este comportamiento podría deberse a la formación y ruptura de filamentos conductores compuestos por vacancias de oxígeno, y que en las otras muestras estudiadas a lo largo de esta Tesis no se observó, o bien debido a diferencias en la composición de la muestra, o a que las tensiones exploradas no resultaron las óptimas para generar la conmutación. Existen estudios previos en películas delgadas de TiO_2 no mesoporosas, fabricadas también por sol-gel [113] que muestran que es posible bajo ciertas condiciones observar este fenómeno en dispositivos macroscópicos de Ag. Estos resultados abren la perspectiva de continuar un estudio más detallado de la conmutación resistiva en estos sistemas, con la posibilidad que brinda la técnica de CAFM de correlacionar la topografía con las propiedades eléctricas locales.

Capítulo 9

Conclusiones generales y perspectivas

En este trabajo de Tesis se abordó el estudio de sistemas formados por óxidos mesoporosos desde sus propiedades de transporte eléctrico, centrándose principalmente en TiO_2 , y nanocompuestos TiO_2 -metal formados por películas delgadas mesoporosas de TiO_2 con nanopartículas de Ag o Au en el interior de los poros. A pesar de haber sido estudiados frecuentemente en el marco de sus aplicaciones a celdas solares, pseudocapacitores y sensores, etc., los mecanismos físicos que ocurren en estos materiales porosos altamente ordenados y accesibles no han sido analizados en detalle, en particular en lo que respecta al transporte de carga eléctrica. En la literatura se encuentran numerosos trabajos sobre las propiedades ópticas, fotocatalíticas, y electroquímicas de estos materiales, en muchos casos, combinados con otros como es el caso de las celdas solares sensibilizadas con tintas (celdas de Grätzel), infiltradas con polímeros fotoconductores, o en interacción con distintos electrolitos [159, 13]. Habitualmente estos trabajos son abordados desde una perspectiva química, y no abundan los análisis desde la física del estado sólido en los mismos sistemas. Con la perspectiva de poder aplicar estos materiales al diseño de nuevos dispositivos, los estudios presentados en esta Tesis buscan aportar a sus posibles desarrollos intentando identificar similitudes y diferencias entre el comportamiento de las PDMP de TiO_2 , teniendo en cuenta sus características particulares, y otros dispositivos basados en el óxido de titanio, que ha sido extensamente estudiado en el contexto de dispositivos MIM y memorias resistivas, en aplicación a celdas solares y dispositivos optoelectrónicos, entre otros [160, 26, 24].

Se realizó un estudio profundo de la conductividad local y otros parámetros eléctricos (potencial de superficie, contraste de capacitancia), y las interacciones con las

condiciones de humedad relativa del entorno de la muestra. Se trabajó también con dispositivos basados en estas PDMP, depositando electrodos de Ag y Pt sobre las mismas y midiendo el transporte eléctrico a través de curvas I-V con distintos protocolos y espectroscopía de impedancias. A partir de estas mediciones se intentó dilucidar los distintos mecanismos de conducción y otros procesos electroquímicos que ocurren dentro de las muestras y su interacción con el agua adsorbida sobre la superficie accesible.

En la primera parte de esta Tesis se trabajó en PDMP de TiO_2 y sus interacciones con la humedad ambiente en términos de sus propiedades eléctricas. Se midieron las propiedades locales por CAFM (mostradas en el Capítulo 3) y las propiedades eléctricas de dispositivos con electrodos macroscópicos (Capítulos 4 y 5) basados en las PDMP de TiO_2 . En todos los casos las mediciones fueron realizadas controlando la HR del entorno de la muestra y se pudo observar efectos muy importantes en las propiedades eléctricas a causa de la misma. Para los análisis se tuvo además en cuenta los procesos propios del óxido de titanio desde la perspectiva de teoría de sólidos. En particular, se pudo medir la permitividad relativa del material, y se identificaron posibles mecanismos de transporte eléctrico a partir del análisis de las características I-V. En estos estudios se observó que las junturas metal-semiconductor jugaron un papel fundamental, ya que todas las interfaces metal-óxido analizadas (Pt/TiO_2 , Ag/TiO_2 y Au/TiO_2) exhiben la formación de una barrera Schottky. También se analizó el rol de las vacancias de oxígeno, tanto en su creación como en su migración y distribución dentro del óxido. Estos procesos demostraron ser de gran importancia para explicar los efectos de modificación local de la conducción generada por los campos eléctricos aplicados por CAFM. Además de estas consideraciones, fue importante incluir en el análisis otros aspectos particulares debidos a la mesoporosidad. Fue necesario tener en cuenta las reacciones de electrólisis del agua adsorbida en la superficie porosa de la titania, y su contribución al transporte, para explicar la mayoría de los fenómenos observados en condiciones ambientales. En particular, estos procesos se combinan en el contexto del TiO_2 ya que las vacancias de oxígeno son sitios activos para la disociación del agua.

Se puede plantear como perspectiva, para fortalecer estos resultados, la realización de experimentos similares en sistemas con distinto tamaño y distribución de poros, así como también la exploración sistemática de otros parámetros como el espesor de la película y la composición de los electrodos, en el caso de los dispositivos. Finalmente un estudio importante en cuanto a mecanismos de transporte sería realizar curvas I-V en función de la temperatura, ya que esto podría arrojar mayor información sobre los procesos observados.

En la segunda parte de esta Tesis, se trabajó en PDMP incorporando NP metálicas

en su interior. En el caso de las PDMP con nanopartículas de Ag, presentadas en el Capítulo 6, se encontró la posibilidad de modificar localmente la conductividad y la topografía por CAFM aplicando tensión con la punta del AFM. Mediante distintos experimentos concluimos que existe una fuerte migración y redistribución de iones Ag^+ en la muestra, facilitada por la estructura porosa de gran accesibilidad. El proceso mostró ser irreversible dentro de las condiciones de medición, sin embargo una prueba de concepto realizada en bicapas de $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ demostró la posibilidad de que esta migración atravesase ambas películas mesoporosas solamente aplicando el campo eléctrico necesario. Creemos que a partir de más experimentos en bicapas o multicapas, explotando la posibilidad de síntesis selectiva de AgNP en el TiO_2 y la litografía electroquímica realizada por CAFM podría ser posible generar la migración en condiciones controladas, y conmutar entre distintos estados resistivos con la perspectiva de demostrar capacidades de memoria en la nanoescala. Para este proceso, y en virtud de todos los resultados mostrados en esta Tesis, podemos especular que tanto la accesibilidad transversal y lateral [42], como la humedad relativa del ambiente [161] podrán jugar un papel fundamental en las condiciones de conmutación entre los distintos estados, y deberán ser tenidas en cuenta en los experimentos propuestos.

En el caso de las PDMP infiltradas con AuNP, presentadas en el Capítulo 7, se ejemplificó el gran potencial de las Microscopías de barrido por sonda para medir y controlar las propiedades eléctricas locales. A través de las técnicas de KPFM y SCM se pudo obtener información tridimensional de la muestra: se logró la localización en profundidad de las nanopartículas de Au en la película mesoporosa y una estimación de la morfología y distribución de las mismas dentro del espesor de la película. Se contrastó también estos resultados con mediciones de SEM que mostraron una excelente correlación con lo observado por SPM. Además se encontró un comportamiento altamente no lineal e irreversible en las características I-Vs de regiones AuNP- TiO_2 localizadas, con posibles indicios del fenómeno de conmutación resistiva. Estas observaciones sugieren la posibilidad de fabricar nano-celdas de memoria utilizando las PDMP como matrices de óxido, si se logra controlar de manera óptima la infiltración con AuNP para lograr caminos conductores diferenciados. Queda como perspectiva la profundización del estudio del transporte y de la posibilidad de conmutación resistiva en este tipo de sistemas.

Finalmente los resultados preliminares presentados en el Capítulo 8 representan el inicio de una nueva línea de estudio, ya que se trata de materiales muy novedosos cuyos procesos físicos y químicos se desconocen en gran medida. En base a los incipientes resultados obtenidos podemos especular que sus propiedades de transporte eléctrico po-

drían ser distintas de las muestras calcinadas debido a las particularidades del proceso al que son sometidas durante la técnica de DXRL.

En términos generales hemos mostrado que la combinación de las técnicas utilizadas en este trabajo tiene gran potencial para analizar las propiedades eléctricas a diferentes escalas de películas delgadas mesoporosas. Será interesante aprovechar esta sinergia en los diversos experimentos propuestos y perspectivas discutidas a lo largo de la Tesis, como caminos futuros a seguir para aportar a la comprensión y el desarrollo de tecnologías basadas en esta clase de nanomateriales.

Publicaciones a las que dio origen esta Tesis

—. *3D Electrochemical Lithography in Mesoporous TiO_2 Thin Films*, M.M. Linares Moreau, L.P. Granja, M.C. Fuertes, E. D. Martínez, V. Ferrari, P.E. Levy, G. J.A.A. Soler-Illia. *Journal of Physical Chemistry C* 119, 52 (2015).

—. *Propiedades eléctricas dependientes de la humedad en películas delgadas mesoporosas de TiO_2 estudiadas por CT-AFM*, Mercedes Linares Moreau, Leticia Granja, María Cecilia Fuertes, Eduardo Martínez, Pablo Levy, Galo Soler-Illia. *Proceedings del XIV Congreso Internacional de Metalurgia y Materiales, SAM/CONAMET 2014*. Compilador: R. Arce. 1ra edición (2015).

Agradecimientos

Muchas personas e instituciones contribuyeron a este trabajo desde distintos lugares, tanto académicos como no académicos. En estos párrafos intentaré no olvidarme de mencionar a ninguna. A todos y todas ustedes les dedico estas palabras, organizadas en un gradiente algo desprolijo de lo académico a lo más personal, a pesar de que a veces las ayudas vienen mezcladas y en distintos envases y contextos.

En primer lugar quiero agradecer a mis directores, Leticia y Pablo, por todo su esfuerzo, por haberme guiado y enseñado con paciencia y dedicación a lo largo de todos estos años. Agradezco especialmente el apoyo de Leticia en estos últimos años, que siempre me guió pero también me dejó crecer por mi cuenta, lo cual valoro enormemente.

A Cecilia, que fue una “codirectora postiza” por toda su ayuda en el laboratorio de química, por haberme enseñado la síntesis y las técnicas de elipsometría entre otras, por las múltiples discusiones y siempre tener una excelente predisposición. A Edu Martínez que fue muy importante al final de mi licenciatura y al principio de este doctorado, tanto por las muestras que fabricó como por todas las discusiones sobre estos sistemas de las que aprendí mucho. A todo el grupo de Química de Nanomateriales, incluyendo miembros pasados y presentes, por haber compartido su espacio y equipos conmigo a pesar de ser una “infiltrada” (y ocasionalmente invitarme a sus pic-nics especiales). En particular a Paulita Steinberg por su ayuda este último año en mis mediciones y análisis de último momento mientras escribía la tesis.

A Pablo Granell por las mediciones de FIB-SEM. A Fernando Gomez Marlasca, por enseñarme todo lo que sé de LabVIEW y muchas cosas de electrónica. A Wilson y Miguel por la ayuda con el setup en la Probe Station. En particular a Néstor, Fernando y Miguel porque usé a lo largo de la tesis algunos de los programas de control de equipos que ellos hicieron. A Joaquín Sacanell por la ayuda con las mediciones de espectroscopía de impedancia. A C. Acha por el acceso al sputtering de Pt. Al Centro de Microscopías Avanzadas, en especial a Silvio porque a veces se quedaba un rato más después de turno para sacar esas imágenes hermosas de SEM.

A Carmen y Laura y todo el grupo de PCSI-ICMAB, por recibirme y enseñarme mucho de lo que sé sobre técnicas de AFM y SPM, con su excelente predisposición

hicieron de mi estancia en Barcelona una experiencia muy enriquecedora.

A la Universidad pública argentina, laica y gratuita. A la UBA, Instituto Sabato-UNSAM y a CONICET, gracias a los cuales tuve la oportunidad de formarme y seguir una carrera científica. Al Departamento de Materia Condensada en CNEA que fue mi hogar por más de 7 años.

A mis compañeros de oficina, de antes y de ahora. A Daf por las charlas de la vida, los mates y consejos. A Lalo, Yessi, Vicky, Faber y Kathe, por la compañía cotidiana. A Cynthia por toda su ayuda y consejos, y por los mates entre medición y medición. A Javier y Alejandra, por los infaltables almuerzos y anécdotas.

A Mariano, por su ayuda en sala limpia y las innumerables discusiones de ciencia, por aprender juntos y por la enorme amistad. A Dofi y Iani, cómo describir la gigantesca mezcla de amistad, consejos sentimentales, ayuda logística, discusiones de química y hasta correcciones de cartas académicas: un polirubro inmenso. A Es-importante. Juli, Fede, Marian, Sabri, Gaby, Fer, Pablo, Mariana, Andrés, Nahuel, Ari, Mario, Ioni, PP, NA y JJ: Increíbles personas que me acompañaron a lo largo de la carrera y del doctorado, y espero me sigan acompañando siempre. Mención de honor al grupo de terapia-académica que armamos en 2017! Sin su ayuda, apoyo y consejos, no hubiese podido atravesar todas las difíciles etapas de este doctorado ;).

A mi familia, mis papás Quique y Lucy y mis hermanas Lola y Pachu: por acompañarme siempre, por enseñarme y apoyarme. Por enseñarme a ponerle amor a lo que hago, por apoyarme siempre incondicionalmente en todos mis proyectos y en los caminos por los que me llevó la vida. Agradezco mucho su paciencia en este último tiempo, en el que tuve que alejarme y estar muy poco disponible durante la escritura de esta tesis, y escribo estas palabras contenta de saber que ya se termina.

Por último, a Toshi, mi compañero de aventuras: por el amor, por escucharme con fascinación, por esperarme siempre, por la enorme paciencia que tuviste en este difícil proceso. No tengo palabras para describir lo agradecida que estoy por tenerte al lado mío, y estoy segura de que lo que nos espera valdrá la pena este esfuerzo. Allá vamos!

Bibliografia

- [1] C. J. Brinker, Y. Lu, A. Sellinger, and H. Fan, "Evaporation-induced self-assembly: Nanostructures made easy," *Advanced Materials*, vol. 11, no. 7, pp. 579–585, 1999.
- [2] P. Innocenzi and L. Malfatti, "Mesoporous thin films: properties and applications," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 42, pp. 4198–4216, 2013.
- [3] G. J. A. A. Soler-Illia, P. C. Angelomé, M. C. Fuertes, A. Calvo, A. Wolosiuk, A. Zelcer, M. G. Bellino, and E. D. Martínez, "Mesoporous hybrid and nanocomposite thin films. a sol-gel toolbox to create nanoconfined systems with localized chemical properties," *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, vol. 57, pp. 299–312, Mar 2011.
- [4] G. J. A. A. Soler-Illia, P. C. Angelomé, M. C. Fuertes, D. Grosso, and C. Boissiere, "Critical aspects in the production of periodically ordered mesoporous titania thin films," *Nanoscale*, vol. 4, pp. 2549–2566, 2012.
- [5] X. Chen and S. S. Mao, "Titanium dioxide nanomaterials: synthesis, properties, modifications, and applications," *Chemical reviews*, vol. 107, no. 7, pp. 2891–2959, 2007.
- [6] U. Diebold, "The surface science of titanium dioxide," *Surface Science Reports*, vol. 48, no. x, pp. 53–229, 2003.
- [7] R. Könenkamp and R. Henninger, "Recombination in nanophase TiO₂ films," *Applied Physics A*, vol. 58, no. 1, pp. 87–90, 1994.
- [8] F. Cao, G. Oskam, P. C. Searson, J. M. Stipkala, T. A. Heimer, F. Farzad, and G. J. Meyer, "Electrical and optical properties of porous nanocrystalline TiO₂ films," *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 99, no. 31, pp. 11974–11980, 1995.
- [9] F. Cao, G. Oskam, G. J. Meyer, and P. C. Searson, "Electron transport in porous nanocrystalline TiO₂ photoelectrochemical cells," *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 100, no. 42, pp. 17021–17027, 1996.
- [10] R. Könenkamp, "Carrier transport in nanoporous TiO₂ films," *Physical Review B*, vol. 61, no. 16, p. 11057, 2000.

- [11] R. Könenkamp and I. Rieck, “Electrical properties of schottky diodes on nanoporous TiO_2 films,” *Materials Science and Engineering: B*, vol. 69-70, pp. 519 – 521, 2000.
- [12] D. B. Dimitrov, J. Koprinarova, J. Pazov, and C. Angelov, “Conductivity of micro-porous magnetron-sputtered thin TiO_2 films,” *Vacuum*, vol. 58, pp. 344–350, 2000.
- [13] A. Walcarius and A. Kuhn, “Ordered porous thin films in electrochemical analysis,” *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, vol. 27, no. 7, pp. 593–603, 2008.
- [14] H. J. Snaith and M. Grätzel, “Electron and hole transport through mesoporous TiO_2 infiltrated with Spiro-MeOTAD,” *Advanced Materials*, vol. 19, no. 21, pp. 3643–3647, 2007.
- [15] V. Kytin, T. Dittrich, F. Koch, and E. Lebedev, “Injection currents and effect of negative capacitance in porous TiO_2 ,” *Applied Physics Letters*, vol. 79, no. 1, pp. 108–110, 2001.
- [16] A. Wypych, I. Bobowska, M. Tracz, A. Opasinska, S. Kadlubowski, A. Krzywania-Kaliszewska, J. Grobelny, and P. Wojciechowski, “Dielectric properties and characterisation of titanium dioxide obtained by different chemistry methods,” *Journal of nanomaterials*, vol. 2014, 2014.
- [17] T. Brezesinski, J. Wang, J. Polleux, B. Dunn, and S. H. Tolbert, “Templated nanocrystal-based porous TiO_2 films for next-generation electrochemical capacitors,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 131, no. 5, pp. 1802–1809, 2009.
- [18] P. C. Angelomé and M. C. Fuertes, *Metal Nanoparticle–Mesoporous Oxide Nanocomposite Thin Films*, pp. 1–27. Cham: Springer International Publishing, 2016.
- [19] D. Rodríguez-Fernández, P. C. Angelomé, G. J. A. A. Soler-Illia, and L. M. Liz-Marzán, “Multilayered materials comprising mesoporous thin films and metal nanoparticles,” *Particle & Particle Systems Characterization*, vol. 34, no. 5, pp. 1600428–n/a, 2017. 1600428.
- [20] A. Wolosiuk, N. G. Tognalli, E. D. Martínez, M. Granada, M. C. Fuertes, H. Troiani, S. A. Bilmes, A. Fainstein, and G. J. A. A. Soler-Illia, “Silver

- nanoparticle-mesoporous oxide nanocomposite thin films: A platform for spatially homogeneous sers-active substrates with enhanced stability,” *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 6, no. 7, pp. 5263–5272, 2014. PMID: 24621107.
- [21] S. Ramanathan, *Thin Film Metal-Oxides: Fundamentals and Applications in Electronics and Energy*. New York: Springer, 2010.
- [22] K. M. Reddy, S. V. Manorama, and A. R. Reddy, “Bandgap studies on anatase titanium dioxide nanoparticles,” *Materials Chemistry and Physics*, vol. 78, no. 1, pp. 239 – 245, 2003.
- [23] G. Samsonov, *The Oxide Handbook*. IFI Data Base Library, Springer US, 2013.
- [24] X. Chen and A. Selloni, “Introduction: Titanium dioxide (TiO₂) nanomaterials,” *Chemical Reviews*, vol. 114, no. 19, pp. 9281–9282, 2014. PMID: 25294394.
- [25] O. Bikondoa, C. L. Pang, R. Ithnin, C. A. Muryn, H. Onishi, and G. Thornton, “Direct visualization of defect-mediated dissociation of water on TiO₂(110),” *Nature Materials*, vol. 5, pp. 189–192, 2006.
- [26] K. Szot, M. Rogala, W. Speier, Z. Klusek, a. Besmehn, and R. Waser, “TiO₂—a prototypical memristive material,” *Nanotechnology*, vol. 22, p. 254001, 2011.
- [27] M. C. Fuertes, M. P. Barrera, and J. Plá, “Sorption and optical properties of sol-gel thin films measured by X-Ray Reflectometry and Ellipsometric Porosimetry,” *Thin Solid Films*, vol. 520, no. 15, pp. 4853–4862, 2012.
- [28] J. Li, H.-F. Zhang, G.-Q. Shao, B.-L. Wu, and S.-X. Ouyang, “Negative differential resistance: Another banana?,” *EPL (Europhysics Letters)*, vol. 108, no. 2, p. 27005, 2014.
- [29] IUPAC, “Manual of symbols and terminology,” *Pure Applied Chemistry*, vol. 31, p. 578, 1972.
- [30] G. Cao, *Nanostructures & Nanomaterials: Synthesis, Properties & Applications*. EngineeringPro collection, Imperial College Press, 2004.
- [31] J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. Kresge, K. D. Schmitt, C. T. W. Chu, D. H. Olson, E. W. Sheppard, S. B. McCullen, J. B. Higgins, and J. L. Schlenker, “A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 114, no. 27, pp. 10834–10843, 1992.

- [32] Y. Ren, Z. Ma, and P. G. Bruce, “Ordered mesoporous metal oxides: synthesis and applications,” *Chem. Soc. Rev.*, vol. 41, pp. 4909–4927, 2012.
- [33] D. Gu and F. Schüth, “Synthesis of non-siliceous mesoporous oxides,” *Chemical Society Reviews*, vol. 43, no. 1, pp. 313–344, 2014.
- [34] G. J. A. A. Soler-Illia, C. Sanchez, B. Lebeau, and J. Patarin, “Chemical strategies to design textured materials: from microporous and mesoporous oxides to nanonetworks and hierarchical structures,” *Chemical reviews*, vol. 102, no. 11, pp. 4093–4138, 2002.
- [35] M. E. Davis, “Ordered porous materials for emerging applications,” *Nature*, vol. 417, no. 6891, p. 813, 2002.
- [36] E. Lim, C. Jo, and J. Lee, “A mini review of designed mesoporous materials for energy-storage applications: from electric double-layer capacitors to hybrid supercapacitors,” *Nanoscale*, vol. 8, no. 15, pp. 7827–7833, 2016.
- [37] D. Astruc, F. Lu, and J. R. Aranzaes, “Nanoparticles as recyclable catalysts: The frontier between homogeneous and heterogeneous catalysis,” *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 44, no. 48, pp. 7852–7872, 2005.
- [38] A. Schätz, O. Reiser, and W. J. Stark, “Nanoparticles as semi-heterogeneous catalyst supports,” *Chemistry - A European Journal*, vol. 16, no. 30, pp. 8950–8967, 2010.
- [39] L. M. Liz-Marzán, “Tailoring surface plasmons through the morphology and assembly of metal nanoparticles,” *Langmuir*, vol. 22, no. 1, pp. 32–41, 2006. PMID: 16378396.
- [40] M. C. Fuertes, M. Marchena, M. C. Marchi, A. Wolosiuk, and G. J. A. A. Soler-Illia, “Controlled deposition of silver nanoparticles in mesoporous single- or multi-layer thin films: From tuned pore filling to selective spatial location of nanometric objects,” *Small*, vol. 5, no. 2, pp. 272–280, 2009.
- [41] E. D. Martínez, M. G. Bellino, and G. J. A. A. Soler-Illia, “Patterned production of silver-mesoporous titania nanocomposite thin films using lithography-assisted metal reduction,” *ACS Applied Materials and Interfaces*, vol. 1, no. 4, pp. 746–749, 2009.

-
- [42] E. D. Martínez, L. Granja, M. G. Bellino, and G. J. A. A. Soler-Illia, “Electrical conductivity in patterned silver-mesoporous titania nanocomposite thin films: towards robust 3D nano-electrodes,” *Physical chemistry chemical physics : PCCP*, vol. 12, pp. 14445–14448, 2010.
- [43] M. Ohring, *Materials Science of Thin Films*. Elsevier Science, 2001.
- [44] A. Jonsson, *Charge Transport in Transition Metal Oxide Thin Films and Electrochromic Devices*. PhD thesis, Faculty of Science and Technology, Uppsala University, 3 2002. Tesis de Doctorado en Física.
- [45] J. G. Simmons, “Conduction in thin dielectric films,” *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 4, pp. 613 – 657, 1971.
- [46] J. G. Simmons, “Transition from electrode-limited to bulk-limited conduction processes in metal-insulator-metal systems,” *Physical Review*, vol. 166, pp. 912 – 920, 1968.
- [47] S. M. Sze and K. K. Ng, *Physics of Semiconductor Devices*. New York: Wiley & Sons Inc., 2008.
- [48] B. Van Zeghbroeck, *Principles of semiconductor devices*. Colorado University, 2004.
- [49] A. Rose, “Space-charge-limited currents in solids,” *Physical Review*, vol. 97, pp. 1538 – 1544, 1955.
- [50] J. Frenkel, “On pre-breakdown phenomena in insulators and electronic semiconductors,” *Physical Review*, vol. 54, no. 8, pp. 647–648, 1938.
- [51] Y. Zhang, O. Pluchery, L. Caillard, A.-F. Lamic-Humblot, S. Casale, Y. J. Chabal, and M. Salmeron, “Sensing the charge state of single gold nanoparticles via work function measurements,” *Nano Letters*, vol. 15, no. 1, pp. 51–55, 2015. PMID: 25485557.
- [52] D. M. Adams, L. Brus, C. E. Chidsey, S. Creager, C. Creutz, C. R. Kagan, P. V. Kamat, M. Lieberman, S. Lindsay, R. A. Marcus, *et al.*, “Charge transfer on the nanoscale: current status,” *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 107, no. 28, pp. 6668–6697, 2003.

- [53] Y. Liu, Y. Wang, and R. O. Claus, “Layer-by-layer ionic self-assembly of au colloids into multilayer thin-films with bulk metal conductivity,” *Chemical Physics Letters*, vol. 298, no. 4-6, pp. 315–319, 1998.
- [54] A. Zabet-Khosousi and A.-A. Dhirani, “Charge Transport in Nanoparticle Assemblies,” *Chemical Reviews*, vol. 108, no. 10, pp. 4072–4124, 2008.
- [55] A. R. West, *Solid State Chemistry and its Applications*. Wiley, 1987.
- [56] A. Sawa, “Resistive switching in transition metal oxides,” *Materials Today*, vol. 11, pp. 28–36, 2008.
- [57] J. Borghetti, G. S. Snider, P. J. Kuekes, J. J. Yang, D. R. Stewart, and R. S. Williams, “‘memristive’ switches enable ‘stateful’ logic operations via material implication,” *Nature*, vol. 464, pp. 873–876, 2010.
- [58] J. J. Yang, M. D. Pickett, X. Li, D. A. A. Ohlberg, D. R. Stewart, and R. S. Williams, “Memristive switching mechanism for metal/oxide/metal nanodevices,” *Nature Nanotechnology*, vol. 3, pp. 429–433, 2008.
- [59] G. Hwan Kim, J. Ho Lee, J. Yeong Seok, S. Ji Song, J. Ho Yoon, K. Jean Yoon, M. Hwan Lee, K. Min Kim, H. Dong Lee, S. Wook Ryu, *et al.*, “Improved endurance of resistive switching TiO₂ thin film by hourglass shaped magnéli filaments,” *Applied Physics Letters*, vol. 98, no. 26, p. 262901, 2011.
- [60] D.-H. Kwon, K. M. Kim, J. H. Jang, J. M. Jeon, M. H. Lee, G. H. Kim, X.-S. Li, G.-S. Park, B. Lee, S. Han, M. Kim, and C. S. Hwang, “Atomic structure of conducting nanofilaments in TiO₂ resistive switching memory,” *Nature Nanotechnology*, vol. 5, p. 148, 2010.
- [61] J. J. Yang, I. H. Inoue, T. Mikolajick, and C. S. Hwang, “Metal oxide memories based on thermochemical and valence change mechanisms,” *MRS bulletin*, vol. 37, no. 2, pp. 131–137, 2012.
- [62] E. L. Crepaldi, G. J. A. A. Soler-Illia, D. Grosso, F. Cagnol, F. Ribot, and C. Sanchez, “Controlled formation of highly organized mesoporous titania thin films: From mesostructured hybrids to mesoporous nanoanatase TiO₂,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 125, no. 32, pp. 9770–9786, 2003. PMID: 12904043.

-
- [63] C. Brinker and G. Scherer, *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*. Elsevier Science, 2013.
- [64] M. C. Fuertes, *Materiales funcionales multiescala basados en películas de óxidos mesoporosos*. PhD thesis, Instituto Sabato, Universidad Nacional de General San Martín (UNSAM), 3 2009. Tesis de Doctorado en Ciencia y Tecnología, mención Materiales.
- [65] E. D. Martínez, *Películas delgadas nano-compuestas (nanopartícula metálica/matriz mesoporosa) con aplicaciones en espectroscopía Raman amplificada por superficies*. PhD thesis, Instituto de Investigación e Ingeniería Ambiental, Universidad Nacional de General San Martín (UNSAM), 3 2013. Tesis de Doctorado en Ciencia y Tecnología, mención Química.
- [66] P. Angelomé, M. Fuertes, and G. Soler-Illia, “Multifunctional, multilayer, multiscale: Integrative synthesis of complex macroporous and mesoporous thin films with spatial separation of porosity and function,” *Advanced Materials*, vol. 18, no. 18, pp. 2397–2402, 2006.
- [67] M. C. Fuertes, F. J. López-Alcaraz, M. C. Marchi, H. E. Troiani, V. Luca, H. Míguez, and G. J. A. A. Soler-Illia, “Photonic crystals from ordered mesoporous thin-film functional building blocks,” *Advanced Functional Materials*, vol. 17, no. 8, pp. 1247–1254, 2007.
- [68] I. L. Violi, *Films delgados mesoporosos de óxidos metálicos nanocristalinos con aplicaciones en dispositivos fotovoltaicos y catálisis*. PhD thesis, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires (UBA), 3 2015. Tesis de Doctorado en Química.
- [69] P. Innocenzi, L. Malfatti, B. Marmiroli, and P. Falcaro, “Hard X-rays and soft-matter: processing of sol-gel films from a top down route,” *Journal of sol-gel science and technology*, vol. 70, no. 2, pp. 236–244, 2014.
- [70] P. Falcaro, L. Malfatti, L. Vaccari, H. Amenitsch, B. Marmiroli, G. Greci, and P. Innocenzi, “Fabrication of advanced functional devices combining soft chemistry with x-ray lithography in one step,” *Advanced Materials*, vol. 21, no. 48, pp. 4932–4936, 2009.
- [71] S. Franssila, *Introduction to Microfabrication*. Wiley, 2010.

- [72] P. Kelly and R. Arnell, “Magnetron sputtering: a review of recent developments and applications,” *Vacuum*, vol. 56, no. 3, pp. 159–172, 2000.
- [73] E. H. Nicollian, J. R. Brews, and E. H. Nicollian, *MOS (metal oxide semiconductor) physics and technology*. Wiley New York et al., 1982.
- [74] A. R. Clarke and C. N. Eberhardt, *Microscopy Techniques for Materials Science*. Cambridge: Woodhead Publishing Limited, 2002.
- [75] D. Williams and C. Carter, *Transmission Electron Microscopy: A Textbook for Materials Science*. Cambridge library collection, Springer, 2009.
- [76] H. G. T. y W.A. McGahan, *Ellipsometry and reflectometry. A user’s guide*. Wiley, 1999.
- [77] C. Boissiere, D. Grosso, S. Lepoutre, L. Nicole, A. B. Bruneau, and C. Sanchez, “Porosity and mechanical properties of mesoporous thin films assessed by environmental ellipsometric porosimetry,” *Langmuir*, vol. 21, no. 11, pp. 12362–12371, 2005.
- [78] M. R. Baklanov, K. P. Mogilnikov, V. G. Polovinkin, and F. N. Dultsev, “Determination of pore size distribution in thin films by ellipsometric porosimetry,” *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena*, vol. 18, no. 3, pp. 1385–1391, 2000.
- [79] G. Binnig, C. F. Quate, and C. Gerber, “Atomic force microscope,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 56, pp. 930–933, Mar 1986.
- [80] V. L. Mironov, *Fundamentals of Scanning Probe Microscopy*. Nizhniy Novgorod: The Russian Academy of Sciences, Institute of Physics of Nanostructures, 2004.
- [81] P. Eaton and P. West, *Atomic Force Microscopy*. Oxford University Press, 2010.
- [82] S. V. Kalinin, R. Shao, and D. A. Bonnell, “Local phenomena in oxides by advanced scanning probe microscopy,” *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 88, no. 5, pp. 1077–1098, 2005.
- [83] B. Terris, J. Stern, D. Rugar, and H. Mamin, “Contact electrification using force microscopy,” *Physical Review Letters*, vol. 63, no. 24, p. 2669, 1989.

-
- [84] P. Eyben, M. Xu, N. Duhayon, T. Clarysse, S. Callewaert, and W. Vander-vorst, "Scanning spreading resistance microscopy and spectroscopy for routine and quantitative two-dimensional carrier profiling," *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena*, vol. 20, no. 1, pp. 471–478, 2002.
- [85] A. Olbrich, B. Ebersberger, and C. Boit, "Conducting atomic force microscopy for nanoscale electrical characterization of thin SiO₂," *Applied physics letters*, vol. 73, no. 21, pp. 3114–3116, 1998.
- [86] M. Nonnenmacher, M. O Boyle, and H. K. Wickramasinghe, "Kelvin probe force microscopy," *Applied physics letters*, vol. 58, no. 25, pp. 2921–2923, 1991.
- [87] W. Melitz, J. Shen, A. C. Kummel, and S. Lee, "Kelvin probe force microscopy and its application," *Surface science reports*, vol. 66, no. 1, pp. 1–27, 2011.
- [88] C. Maragliano, S. Lilliu, M. Dahlem, M. Chiesa, T. Souier, and M. Stefancich, "Quantifying charge carrier concentration in ZnO thin films by scanning kelvin probe microscopy," *Scientific reports*, vol. 4, p. 4203, 2014.
- [89] B. Bhushan and A. V. Goldade, "Kelvin probe microscopy measurements of surface potential change under wear at low loads," *Wear*, vol. 244, no. 1, pp. 104 – 117, 2000.
- [90] P. Girard, "Electrostatic force microscopy: principles and some applications to semiconductors," *Nanotechnology*, vol. 12, no. 4, p. 485, 2001.
- [91] Y. Martin, D. W. Abraham, and H. K. Wickramasinghe, "High-resolution capacitance measurement and potentiometry by force microscopy," *Applied Physics Letters*, vol. 52, no. 13, pp. 1103–1105, 1988.
- [92] J. Barsoukov and J. R. Macdonald, eds., *Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications*. John Wiley & Sons, Inc., 2005.
- [93] J. R. Macdonald, "Note on the parameterization of the constant-phase admittance element," *Solid State Ionics*, vol. 13, no. 2, pp. 147 – 149, 1984.
- [94] M. S. Abouzari, F. Berkemeier, G. Schmitz, and D. Wilmer, "On the physical interpretation of constant phase elements," *Solid State Ionics*, vol. 180, no. 14, pp. 922 – 927, 2009.

- [95] E. G. Solveyra, E. d. l. Llave, V. Molinero, G. J. A. A. Soler-Illia, and D. A. Scherlis, “Structure, dynamics, and phase behavior of water in tio_2 nanopores,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 117, no. 7, pp. 3330–3342, 2013.
- [96] R. Schaub, P. Thostrup, N. Lopez, E. Laegsgaard, I. Stensgaard, J. K. Nørskov, and F. Besenbacher, “Oxygen vacancies as active sites for water dissociation on rutile $\text{TiO}(2)(110)$,” *Physical review letters*, vol. 87, no. I, p. 266104, 2001.
- [97] Y. He, A. Tilocca, O. Dulub, A. Selloni, and U. Diebold, “Local ordering and electronic signatures of submonolayer water on anatase TiO_2 (101),” *Nature Materials*, vol. 8, p. 585, 2009.
- [98] N. Yang, S. Doria, A. Kumar, J. H. Jang, T. M. Arruda, A. Tebano, S. Jesse, I. N. Ivanov, A. P. Baddorf, E. Strelcov, S. Licoccia, A. Y. Borisevich, G. Balestrino, and S. V. Kalinin, “Water-mediated electrochemical nano-writing on thin ceria films,” *Nanotechnology*, vol. 25, no. 7, p. 075701, 2014.
- [99] J. Kwon, A. A. Sharma, J. A. Bain, Y. N. Picard, and M. Skowronski, “Oxygen vacancy creation, drift, and aggregation in TiO_2 -based resistive switches at low temperature and voltage,” *Advanced Functional Materials*, vol. 25, no. 19, pp. 2876–2883, 2015.
- [100] M. Setvin, M. Schmid, and U. Diebold, “Aggregation and electronically induced migration of oxygen vacancies in tio_2 anatase,” *Phys. Rev. B*, vol. 91, p. 195403, May 2015.
- [101] Y. Kim, J. H. J. Jang, S.-J. S. Park, S. Jesse, L. Donovan, A. Y. Borisevich, W. Lee, and S. V. Kalinin, “Local probing of electrochemically induced negative differential resistance in TiO_2 memristive materials,” *Nanotechnology*, vol. 24, p. 085702, 2013.
- [102] K. Kobayashi, Y. Tomita, and S. Yoshida, “Nanometer-Scale Patterning of Oxygen Molecules Adsorbed on TiO_2 Surface by an Atomic Force Microscope with a Conductive Cantilever,” *Nano Letters*, vol. 2, pp. 925–927, 2002.
- [103] L. Zhang, H. Xu, Z. Wang, H. Yu, X. Zhao, J. Ma, and Y. Liu, “Oxygen-concentration effect on p-type CuAlOx resistive switching behaviors and the nature of conducting filaments,” *Applied Physics Letters*, vol. 104, no. 9, p. 093512, 2014.

-
- [104] M. K. Yang, J.-W. Park, T. K. Ko, and J.-K. Lee, “Bipolar resistive switching behavior in ti/MnO₂/pt structure for nonvolatile memory devices,” *Applied Physics Letters*, vol. 95, no. 4, p. 042105, 2009.
- [105] J. J. Yang, J. Borghetti, D. Murphy, D. R. Stewart, and R. S. Williams, “A family of electronically reconfigurable nanodevices,” *Advanced Materials*, vol. 21, pp. 3754–3758, 2009.
- [106] G. Ketteler, S. Yamamoto, H. Bluhm, K. Andersson, D. E. Starr, D. F. Ogletree, H. Ogasawara, A. Nilsson, and M. Salmeron, “The nature of water nucleation sites on TiO₂(110) surfaces revealed by ambient pressure X-ray photoelectron spectroscopy,” *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 111, no. 23, pp. 8278–8282, 2007.
- [107] H. B. Michaelson, “The work function of the elements and its periodicity,” *Journal of Applied Physics*, vol. 48, no. 11, pp. 4729–4733, 1977.
- [108] A. Orendorz, J. Wüsten, C. Ziegler, and H. Gnaser, “Photoelectron spectroscopy of nanocrystalline anatase TiO₂ films,” *Applied Surface Science*, vol. 252, pp. 85–88, 2005.
- [109] D. S. Jeong, H. Schroeder, and R. Waser, “Mechanism for bipolar switching in a Pt/tio₂/Pt resistive switching cell,” *Phys. Rev. B*, vol. 79, p. 195317, May 2009.
- [110] M. I. Velasco, M. B. Franzoni, E. A. Franceschini, E. Gonzalez Solveyra, D. Scherlis, R. H. Acosta, and G. J. A. A. Soler-Illia, “Water confined in mesoporous TiO₂ aerosols: Insights from nmr experiments and molecular dynamics simulations,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 121, no. 13, pp. 7533–7541, 2017.
- [111] S. H. Khan, G. Matei, S. Patil, and P. M. Hoffmann, “Dynamic solidification in nanoconfined water films,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 105, p. 106101, Aug 2010.
- [112] A. Novikov, “Experimental measurement of work function in doped silicon surfaces,” *Solid-State Electronics*, vol. 54, no. 1, pp. 8–13, 2010.
- [113] N. Ghenzi, *Caracterización eléctrica y modelado de memorias no volátiles basadas en óxidos*. PhD thesis, Instituto Sabato, Universidad Nacional de General San Martín (UNSAM), 3 2014. Tesis de Doctorado en Ciencia y Tecnología, mención Física.

- [114] B. Singh, D. Varandani, and B. R. Mehta, “Effect of conductive atomic force microscope tip loading force on tip-sample interface electronic characteristics: Unipolar to bipolar resistive switching transition,” *Applied Physics Letters*, vol. 103, no. 5, p. 051604, 2013.
- [115] D. S. Jeong, *Resistive switching in Pt/TiO₂/Pt*. PhD thesis, Faculty of Georesources and Materials Engineering of the RWTH, Aachen University, 8 2008. Tesis de Doctorado en Ingeniería.
- [116] N. Ramanan, B. Lee, and V. Misra, “Ald gate dielectrics for improved threshold voltage stability in algan/gan mos-hfets for power applications,” *Semiconductor Science and Technology*, vol. 30, no. 12, p. 125017, 2015.
- [117] S. K. Kim, W.-D. Kim, K.-M. Kim, C. S. Hwang, and J. Jeong, “High dielectric constant TiO₂ thin films on a ru electrode grown at 250°C by atomic-layer deposition,” *Applied Physics Letters*, vol. 85, no. 18, pp. 4112–4114, 2004.
- [118] C. Acha, “Graphical analysis of current-voltage characteristics in memristive interfaces,” *Journal of Applied Physics*, vol. 121, no. 13, p. 134502, 2017.
- [119] J. H. Werner and H. H. Güttler, “Barrier inhomogeneities at schottky contacts,” *Journal of applied physics*, vol. 69, no. 3, pp. 1522–1533, 1991.
- [120] J. Eriksson, M. H. Weng, F. Roccaforte, F. Giannazzo, S. Leone, and V. Raineri, “Toward an ideal Schottky barrier on 3 C-SiC,” *Applied Physics Letters*, vol. 95, no. 8, p. 081907, 2009.
- [121] J.-J. Huang, C.-W. Kuo, W.-C. Chang, and T.-H. Hou, “Transition of stable rectification to resistive-switching in Ti/TiO₂/Pt oxide diode,” *Applied Physics Letters*, vol. 96, no. 26, p. 262901, 2010.
- [122] M. Takeuchi, T. Itoh, and H. Nagasaka, “Dielectric properties of sputtered TiO₂ films,” *Thin Solid Films*, vol. 51, no. 1, pp. 83–88, 1978.
- [123] P. Y. Steinberg, *Control estructural de películas delgadas mesoporosas de TiO₂ y su efecto sobre el transporte y la reactividad en ambientes confinados*. PhD thesis, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires (UBA), 3 2018. Tesis de Doctorado en Química.

-
- [124] O. Fontaine, C. Laberty-Robert, and C. Sanchez, "Sol-gel route to zirconia-Pt-nanoelectrode arrays 8 nm in radius: their geometrical impact in mass transport," *Langmuir*, vol. 28, no. 7, pp. 3650–3657, 2012.
- [125] D. Lantiat, V. Vivier, C. Laberty-Robert, D. Grosso, and C. Sanchez, "Gold nanoelectrode arrays and their evaluation by impedance spectroscopy and cyclic voltammetry," *ChemPhysChem*, vol. 11, no. 9, pp. 1971–1977, 2010.
- [126] C. Amatore, J. M. Savéant, and D. Tessier, "Charge transfer at partially blocked surfaces: a model for the case of microscopic active and inactive sites," *Journal of electroanalytical chemistry and interfacial electrochemistry*, vol. 147, no. 1-2, pp. 39–51, 1983.
- [127] H. Keiser, K. Beccu, and M. Gutjahr, "Evaluation of the pore structure of porous electrodes from impedance measurements," *Electrochimica Acta*, vol. 21, no. 8, pp. 539–543, 1976.
- [128] R. De Levie, "On porous electrodes in electrolyte solutions: I. capacitance effects," *Electrochimica Acta*, vol. 8, no. 10, pp. 751–780, 1963.
- [129] H.-K. Song, Y.-H. Jung, K.-H. Lee, and L. H. Dao, "Electrochemical impedance spectroscopy of porous electrodes: the effect of pore size distribution," *Electrochimica Acta*, vol. 44, no. 20, pp. 3513–3519, 1999.
- [130] J. Bisquert, "Analysis of the kinetics of ion intercalation: Ion trapping approach to solid-state relaxation processes," *Electrochimica Acta*, vol. 47, no. 15, pp. 2435–2449, 2002.
- [131] M. Rai, A. Yadav, and A. Gade, "Silver nanoparticles as a new generation of antimicrobials," *Biotechnology Advances*, vol. 27, no. 1, pp. 76 – 83, 2009.
- [132] M. Rycenga, C. M. Cobley, J. Zeng, W. Li, C. H. Moran, Q. Zhang, D. Qin, and Y. Xia, "Controlling the synthesis and assembly of silver nanostructures for plasmonic applications," *Chemical Reviews*, vol. 111, no. 6, pp. 3669–3712, 2011. PMID: 21395318.
- [133] B. A. Nelson, W. P. King, A. R. Laracuenta, P. E. Sheehan, and L. J. Whitman, "Direct deposition of continuous metal nanostructures by thermal dip-pen nanolithography," *Applied Physics Letters*, vol. 88, no. 3, p. 033104, 2006.

- [134] F. C. Simeone, C. Albonetti, and M. Cavallini, “Progress in micro-and nano-patterning via electrochemical lithography,” *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 113, pp. 18987–18994, 2009.
- [135] E. Silva-Pinto, A. P. Gomes, C. B. Pinheiro, L. O. Ladeira, M. a. Pimenta, and B. R. a. Neves, “Controlled growth and positioning of metal nanoparticles via scanning probe microscopy,” *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids*, vol. 25, no. 6, pp. 3356–3358, 2009.
- [136] S. Bakhti, S. Biswas, C. Hubert, S. Reynaud, F. Vocanson, and N. Destouches, “Switchable silver nanostructures controlled with an atomic force microscope,” *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 118, no. 14, pp. 7494–7500, 2014.
- [137] C. Hubert, H. Amrani, M. A. Khan, F. Vocanson, and N. Destouches, “Electrical growth of metallic nanoparticles in mesoporous silica films using atomic force microscopy,” *Applied Physics Letters*, vol. 100, no. 24, p. 241605, 2012.
- [138] J. J. Yang, F. Miao, M. D. Pickett, D. A. A. Ohlberg, D. R. Stewart, C. N. Lau, and R. S. Williams, “The mechanism of electroforming of metal oxide memristive switches,” *Nanotechnology*, vol. 20, p. 215201, 2009.
- [139] K. Szot, W. Speier, G. Bihlmayer, and R. Waser, “Switching the electrical resistance of individual dislocations in single-crystalline SrTiO_3 ,” *Nature Materials*, vol. 5, p. 312, 2006.
- [140] D. Liu, H. Cheng, X. Zhu, G. Wang, and N. Wang, “Analog memristors based on thickening/thinning of ag nanofilaments in amorphous manganite thin films,” *ACS applied materials & interfaces*, vol. 5, no. 21, pp. 11258–11264, 2013.
- [141] I. Valov, E. Linn, S. Tappertzhofen, S. Schmelzer, J. Van den Hurk, F. Lentz, and R. Waser, “Nanobatteries in redox-based resistive switches require extension of memristor theory,” *Nature communications*, vol. 4, p. 1771, 2013.
- [142] T. Tsuruoka, K. Terabe, T. Hasegawa, I. Valov, R. Waser, and M. Aono, “Effects of moisture on the switching characteristics of oxide-based, gapless-type atomic switches,” *Advanced Functional Materials*, vol. 22, no. 1, pp. 70–77, 2012.
- [143] M.-C. Daniel and D. Astruc, “Gold nanoparticles: assembly, supramolecular chemistry, quantum-size-related properties, and applications toward biology, catalysis, and nanotechnology,” *Chemical reviews*, vol. 104, no. 1, pp. 293–346, 2004.

-
- [144] N. Szydło and R. Poirier, “I-V and C-V characteristics of Au/TiO₂ schottky diodes,” *Journal of Applied Physics*, vol. 51, no. 6, pp. 3310–3312, 1980.
- [145] C. Quinteros, R. Zazpe, F. Marlasca, F. Golmar, F. Casanova, P. Stoliar, L. Hueso, and P. Levy, “HfO₂ based memory devices with rectifying capabilities,” *Journal of Applied Physics*, vol. 115, no. 2, p. 024501, 2014.
- [146] R. Zazpe, M. Ungureanu, F. Golmar, P. Stoliar, R. Llopis, F. Casanova, D. F. Pickup, C. Rogero, and L. E. Hueso, “Resistive switching dependence on atomic layer deposition parameters in HfO₂-based memory devices,” *Journal of Materials Chemistry C*, vol. 2, no. 17, pp. 3204–3211, 2014.
- [147] Q. Miao, M. Zeng, Z. Zhang, X. Lu, J. Dai, X. Gao, and J.-M. Liu, “Self-assembled nanoscale capacitor cells based on ultrathin BiFeO₃ films,” *Applied Physics Letters*, vol. 104, no. 18, p. 182903, 2014.
- [148] I. Marri and S. Ossicini, “Oxygen vacancy effects on the schottky barrier height at the Au/TiO₂ (110) interface: A first principle study,” *Solid State Communications*, vol. 147, no. 5-6, pp. 205–207, 2008.
- [149] M. J. Cadena, R. Misiego, K. C. Smith, A. Avila, B. Pipes, R. Reifenberger, and A. Raman, “Sub-surface imaging of carbon nanotube–polymer composites using dynamic afm methods,” *Nanotechnology*, vol. 24, no. 13, p. 135706, 2013.
- [150] M. Kumar and T. Som, “Structural defect-dependent resistive switching in cu-o/si studied by kelvin probe force microscopy and conductive atomic force microscopy,” *Nanotechnology*, vol. 26, no. 34, p. 345702, 2015.
- [151] O. A. Castañeda-Urbe, R. Reifenberger, A. Raman, and A. Avila, “Depth-sensitive subsurface imaging of polymer nanocomposites using second harmonic kelvin probe force microscopy,” *ACS nano*, vol. 9, no. 3, pp. 2938–2947, 2015.
- [152] H. O. Jacobs, P. Leuchtman, O. J. Homan, and A. Stemmer, “Resolution and contrast in kelvin probe force microscopy,” *Journal of Applied Physics*, vol. 84, no. 3, pp. 1168–1173, 1998.
- [153] R. Arinero, C. Riedel, and C. Guasch, “Numerical simulations of electrostatic interactions between an atomic force microscopy tip and a dielectric sample in presence of buried nano-particles,” *Journal of Applied Physics*, vol. 112, no. 11, p. 114313, 2012.

- [154] E. Wahlström, N. Lopez, R. Schaub, P. Thostrup, A. Rønnau, C. Africh, E. Lægsgaard, J. Nørskov, and F. Besenbacher, “Bonding of gold nanoclusters to oxygen vacancies on rutile TiO_2 (110),” *Physical review letters*, vol. 90, no. 2, p. 026101, 2003.
- [155] H.-J. Butt, B. Cappella, and M. Kappl, “Force measurements with the atomic force microscope: Technique, interpretation and applications,” *Surface science reports*, vol. 59, no. 1-6, pp. 1–152, 2005.
- [156] D. F. Lionello, P. Y. Steinberg, M. M. Zalduendo, G. J. Soler-Illia, P. C. Angelomé, and M. C. Fuertes, “Structural and Mechanical Evolution of Mesoporous Films with Thermal Treatment: The Case of Brij 58 Templated Titania,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 121, no. 40, pp. 22576–22586, 2017.
- [157] D. Grosso, G. J. d. A. A. Soler-Illia, E. L. Crepaldi, F. Cagnol, C. Sinturel, A. Bourgeois, A. Brunet-Bruneau, H. Amenitsch, P. A. Albouy, and C. Sanchez, “Highly porous TiO_2 anatase optical thin films with cubic mesostructure stabilized at 700°C ,” *Chemistry of Materials*, vol. 15, no. 24, pp. 4562–4570, 2003.
- [158] R. Waser, R. Dittmann, G. Staikov, and K. Szot, “Redox-based resistive switching memories - nanoionic mechanisms, prospects, and challenges,” *Advanced Materials*, vol. 21, no. 25-26, pp. 2632–2663, 2009.
- [159] M. Grätzel, “Dye-sensitized solar cells,” *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, vol. 4, no. 2, pp. 145–153, 2003.
- [160] U. Bach, D. Lupo, P. Comte, J. Moser, F. Weissörtel, J. Salbeck, H. Spreitzer, and M. Grätzel, “Solid-state dye-sensitized mesoporous TiO_2 solar cells with high photon-to-electron conversion efficiencies,” *Nature*, vol. 395, no. 6702, p. 583, 1998.
- [161] M. M. L. Moreau, L. P. Granja, M. C. Fuertes, E. D. Martínez, V. Ferrari, P. E. Levy, and G. J. A. A. Soler-Illia, “Three-Dimensional Electrochemical Lithography in Mesoporous TiO_2 Thin Films,” *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 119, no. 52, pp. 28954–28960, 2015.

Three-Dimensional Electrochemical Lithography in Mesoporous TiO_2 Thin Films

M. M. Linares Moreau,^{†,‡} L. P. Granja,^{*,†} M. C. Fuertes,^{‡,§} E. D. Martínez,^{||} V. Ferrari,^{†,‡} P. E. Levy,[†] and G. J. A. A. Soler-Illia^{§,⊥}

[†]Departamento de Física de la Materia Condensada, Gerencia de Investigación y Aplicaciones, Centro Atómico Constituyentes, Comisión Nacional de Energía Atómica, Av. Gral. Paz 1499, 1650, San Martín, Buenos Aires, Argentina

[‡]Instituto Sabato, Universidad Nacional de General San Martín, Centro Atómico Constituyentes, Comisión Nacional de Energía Atómica, 1650, San Martín, Buenos Aires, Argentina

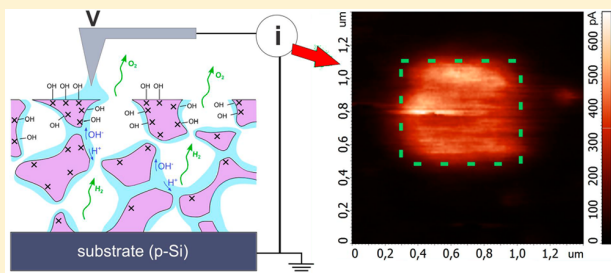
[§]Gerencia de Química, Centro Atómico Constituyentes, Comisión Nacional de Energía Atómica, Av. Gral. Paz 1499, 1650, San Martín, Buenos Aires, Argentina

^{||}Laboratorio de Bajas Temperaturas-Instituto de Nanociencia y Nanotecnología (INN), Gerencia de Física, Centro Atómico Bariloche, Comisión Nacional de Energía Atómica, Av. Bustillo 9500, 8400, S. C. de Bariloche, Río Negro Argentina

[⊥]Instituto de Nanosistemas, Universidad Nacional de General San Martín, Av. 25 de Mayo y Francia, 1650, San Martín, Buenos Aires, Argentina

Supporting Information

ABSTRACT: Electrochemical processes at water–titania interfaces in TiO_2 thin films were studied using conducting-tip atomic force microscopy. Mesoporous titania thin films were prepared by sol–gel synthesis from molecular precursors with the addition of surfactants to induce the formation of a porous structure. We found that both three-dimensional local resistance and topography are significantly and irreversibly changed in the submicrometer range by applying a constant bias voltage, with water playing a fundamental role in this process. The mesoporous structure enhances these effects due to the highly water accessible porous titania surface, which can be easily tuned by changing the synthesis procedure. Our findings are important in the development and performance of titania-based electronic microdevices and could pave the way toward the design of new electrochemical lithography methods.



INTRODUCTION

Titanium dioxide has attracted wide interest over decades due to its great variety of physical properties with actual and potential applications in catalysis, solar cells, protective coatings, gas sensors, and electronic devices.¹ Within this scenario, surface science has focused its interest in understanding, improving, and exploiting the surface and interface properties of titania, where oxygen atoms (or equivalently oxygen vacancies) play a fundamental role.² Oxygen vacancies are also key for the photocatalytic behavior of titania in water molecules dissociation.³ Regarding applications in electronic devices, TiO_2 has become a prototypical memristive material⁴ whose characteristics arise directly from the electrode metal–oxide interface, and the mechanisms involved are mainly electrochemical, electrothermal/thermochemical, pure electronic, and structural transformations. Moreover, the electric response of TiO_2 is strongly dependent on the fabrication technique, i.e., the sample morphology (crystallinity, grain boundaries, defects, microporosity, stoichiometry, etc.),⁴ and it is well-known that the porosity, and more specifically the accessible porosity, is critical for the physical properties of TiO_2

films.^{5,6} However, microporosity and the interaction with environmental parameters, such as humidity and atmospheric pressure, have not yet been seriously considered as sources of the lack of reproducibility during the electronic device performance testing.

In the last decades, great progress has been made on developing new nanofabrication techniques based on scanning probe microscopies (SPM).⁷ Within this framework, redox tip–sample interactions have prompted the study of the electrochemical processes occurring at the tip–sample interface. In particular, when SPM experiments are performed in ambient conditions, these redox processes are usually mediated by a water meniscus.⁸ These studies gave rise to an electrochemical lithography (EL) whose peculiar characteristic is the use of the substrate as the reactive layer to “write” through the thickness of the film.^{9,10} As a result, localized changes in the physical properties can be patterned within a homogeneous medium

Received: September 27, 2015

Revised: November 27, 2015

Published: December 2, 2015

without morphological modifications. In this way, EL emerges as a candidate for the so-called “third way” for nanofabrication, previously proposed for multifunctional oxides.¹¹

In the case of titania, electrical and electrochemical surface properties have already been studied using several SPM techniques.^{12–14} In particular, for conducting-tip atomic force microscopy (CAFM) experiments carried out in O₂ atmosphere, local resistance increment, and topographic protrusions were reported when positive bias voltage was applied to the tip. To explain these results, the authors propose that non stoichiometric TiO₂ transforms to the stoichiometric insulating state by oxygen absorption at the surface.^{13,15}

Mesoporous oxides, obtained using a combination of the sol–gel method and the self-assembly of surfactants, are materials with a high surface area, controlled porosity, and an ordered array of pores that can be tuned in the 2–20 nm diameter range.¹⁶ When these materials are processed as thin films, they present a variety of applications, ranging from sensors to supercapacitors and biodevices.¹⁷ The quality of the mesoporous films, which present a very low rugosity, makes them ideal to be incorporated in microdevice fabrication. Moreover, the pores can be filled with different species (solvents, organic molecules, nanoparticles, etc.) in order to tune the properties of the materials.¹⁸ When TiO₂ mesoporous films deposited on silicon substrates are thermally treated at temperatures higher than 300 °C, they present anatase nanocrystalline structure. Thus, TiO₂ mesoporous thin films are particularly interesting because they combine the properties of titania-based materials with a very accessible and controlled pore structure.¹⁹

In this work, we present CAFM experiments performed in controlled environmental relative humidity (RH) conditions on mesoporous TiO₂ (MT) thin films. Test experiments were also carried out in non-mesoporous TiO₂ (NMT) and mesoporous SiO₂ (MS) thin films. In the case of the MT films, we found that the electric conduction can be locally increased in an area scanned with an applied bias voltage. This effect possibly involves a titania-mediated water electrolysis along with a superficially reduced TiO₂. Interestingly, we observed that the film topography is also modified for high RH values, suggesting that some products of the water electrolysis might be adsorbed at the reduced titania surface. The mesoporous structure was exploited to enhance the local electrochemical processes at the water–titania interfaces. In this way, combining CAFM with the mesoporous structure, we were able to change the inner electrical properties of the film at the submicrometric scale, inspiring new tridimensional EL methods in a simple alternative way to the traditional top-down or bottom-up approaches for device fabrication.

■ EXPERIMENTAL METHODS

Synthesis of Sol–Gel Thin Films. Mesoporous oxide thin films were synthesized following the sol–gel route in combination with the evaporation induced self assembly strategy (EISA).¹⁵ For the case of mesoporous TiO₂, Pluronic F127 was added to an ethanolic solution of TiCl₄ (Merck), and then water was incorporated to promote hydrolysis of the Ti precursor. The molar ratio TiCl₄/F127/H₂O/EtOH used was 1:0.005:10:40. The solution was heated up to 32 °C and was dip coated at a withdrawal speed of 1.0 mm·s^{−1} in a humidity controlled environment of 35% RH. Non-mesoporous titania films were made in the same way but in the absence of surfactants and deposited at 40 °C in dry conditions (~20%

RH). SiO₂ mesoporous films were synthesized using tetraethoxysilane (TEOS, Merck) as the oxide precursor and F127 as template; the solution molar ratio TEOS/F127/H₂O/EtOH used was 1:0.005:10(HCl 0.004):40. This solution was aged for 24 h before the film deposition on the substrate to obtain an ordered mesopores structure.

In all cases, silicon p-type (boron-doped) was used as substrate, and after deposition the films were kept for 24 h in a chamber at 50% RH, to promote stabilization of the mesostructure, then submitted to 60 °C for 24 h, 130 °C for 24 h, and finally calcined at 350 °C for 2 h.²⁰ This thermal treatment ensures the complete removal of the F127 surfactant.^{21,22} After this treatment, the films were washed with acetone and immersed for 2 h in an ethanol/water 1:1 v/v mixture under strong agitation in order to remove any residue from the surfactant decomposition. The films were finally dried at 130 °C.

After the thermal treatment at 350 °C, NMT films could retain some porosity due to the sol–gel process. An additional thermal treatment at 650 °C during 15 min was performed to reduce this porosity and obtain a more dense material.⁵

Materials Characterization. Ellipsometric porosimetry (EP), 2D-SAXS, and electron microscopy were used to structurally characterize the thin films. Water adsorption–desorption isotherms (at 25 °C) were measured by EP (SOPRA GESSA). This experimental technique is very powerful for micro- and mesopores characterization of supported porous thin films.^{23,24} The experimental device is based on the coupling of a pressure controlled chamber and a spectroscopic ellipsometer. Film thickness and refractive index values are obtained from the ellipsometric parameters Ψ and Δ under nitrogen flux containing variable water vapor quantities; P/P_0 is varied from 0 to 1 (P_0 being the saturation water vapor at 25 °C and P the vapor pressure measured). Water volume adsorbed at each P/P_0 value is determined by modeling the refractive index obtained according to a three component (water–air–oxide) effective medium approximation. Adsorption–desorption isotherms are then plotted using the water volume adsorbed by the porous film at each P/P_0 . Modeling these results, it is also possible to obtain the pores sizes distribution (PSD) of the mesostructure.

CAFM images were acquired with a Solver Pro NT-MDT Scanning Probe Microscope. Electric current and topography were simultaneously scanned with a Pt coated Si tip in contact mode. Scans were performed applying a constant bias voltage (V) between the nanoscale tip (curvature radio ca. 35 nm) and the sample substrate²⁵ with $V = \pm 10$ V. The silicon substrate was contacted with silver paint to a conductive sample holder electrically grounded. The relative humidity was monitored and controlled by applying a soft dry air flow over the sample inside the microscope chamber. All the CAFM experiments were carried out for RH < 50% in order to avoid water condensation on the sample surface that would affect the AFM performance.

■ RESULTS AND DISCUSSION

The porous accessibility and the mesostructure of our films were characterized by EP. Figure 1 compares the water adsorption–desorption isotherms of the MT, MS, and NMT films. Capillary condensation occurs first in the MS film for RH values between 60% and 70% and second in the MT for RH between 65% and 80%. In both cases there is a residual microporosity (due to the sol–gel process) that is full of adsorbed water at low RH values before the occurrence of the

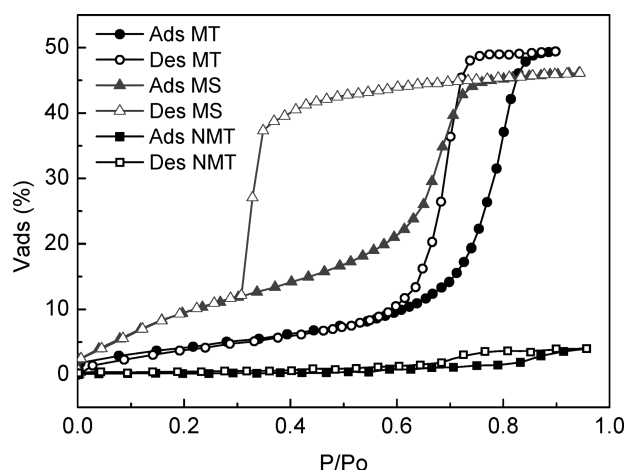


Figure 1. Water adsorption–desorption isotherms (V_{ads} is the percentage of the porous volume filled with water, P_0 is the saturation water vapor at 25 °C, and P is the vapor pressure measured) of a mesoporous TiO_2 (MT), a mesoporous SiO_2 (MS), and a non-porous TiO_2 (NMT) films. Full and open symbols denote the adsorption branches and desorption branches, respectively.

capillary condensation. The NMT film has a very low porosity due to the flash thermal treatment at high temperatures, and pores have very little amount of adsorbed water for RH values lower than 70%. Table 1 summarizes the structural character-

Table 1. Structural Data of the Mesoporous and Non-porous Titania (MT and NMT) and Mesoporous Silica (MS) Thin Films^a

film	porosity (%)	D_{pores} (nm)	D_{necks} (nm)	thickness (nm)
MT	49 ± 5	8.7 ± 0.5	5.7 ± 0.5	150 ± 10
NMT	4.0 ± 0.5	-----	-----	34 ± 3
MS	46 ± 5	6.5 ± 0.5	2.3 ± 0.2	90 ± 5

^aResults obtained using ellipsometric porosimetry. Pores and necks diameters (D_{pores} and D_{necks} , respectively) extracted from the pores sizes distribution (PSD) are displayed for the mesoporous films (see SI for more detailed structural information).

ization obtained from EP for the MT, NMT, and MS films. Note that the water porous accessibility is about 50% for both mesoporous films in contrast with 4% for NMT. The structural information for MT and MS is complemented with 2D-SAXS, from which it can be calculated that the mesopore structure is contracted nearly 50% in the direction perpendicular to the substrate and that the periodic arrangement of pores resembles a cubic $Im3m$ structure. (More details about the structural characterization of the films are presented at the SI.)

In the following, we address the effects of the humidity on the surface properties of the mesoporous TiO_2 film using CAFM. We focus our study on the changes in the conduction and the topography of the scanned area by applying a bias voltage in different controlled environmental humidity conditions. Regarding the electric behavior, we observed that the magnitude of the current increases with RH for $V > 0$, while no current was measured for $V < 0$, independently of RH. We identified three regimes depending on the environmental conditions: $\text{RH} > 40\%$, $30\% < \text{RH} < 40\%$, and $\text{RH} < 30\%$.

The typical behavior obtained for $\text{RH} > 40\%$ is shown in Figure 2. Initially, a square region of 500 nm × 500 nm was

scanned with an applied voltage of either −10 V or +10 V. In both cases, this procedure was followed by a second scan with +10 V into a larger area of 1.4 μm × 1.4 μm. The electric current images (Figure 2b,d) show that there is a reduction of the local resistance in the previously scanned region of 500 nm × 500 nm. Regarding topography, only the area where a positive voltage was applied is modified (Figure 2c), while in the negative bias case, it remains the same (Figure 2a).

In the intermediate RH regime, no surface modification was found when several consecutive areas were scanned in different bias voltage conditions (Figure 3a,c). However, the conduction enhancement effect is still present for both polarities. It is remarkable that it is not possible to erase the conduction effect alternating the electric polarities (Figure 3d). Even more, the conduction increases with the successive scans, as can be seen in Figure 3b,d. The effect is irreversible and remains for several hours after being performed. When measuring with −10 V, the modified conductive region cannot be distinguished due to the low current level observed. (The effects of alternating V or using different V for writing and reading actions, as well as the spatial resolution and time evolution of the patterns, are shown in detail in the SI).

For $\text{RH} < 30\%$ there was no measurable current during the CAFM scan for the bias voltage range explored (shown at SI). Consequently, neither topography nor conductive effects appear.

Control experiments were carried out on mesoporous SiO_2 and non-mesoporous TiO_2 films (details in the SI). Neither of these samples exhibit traces of the successive scans at the topography and current images. For NMT, the magnitude of the current increases with the relative humidity for $\text{RH} > 30\%$ and $V > 0$, but electric conduction disappears after drying off the air inside the AFM chamber, and no current was measured for $V < 0$, independently of the RH conditions. In the MS case, no electric conduction was obtained for all RH and voltage conditions considered.

In the case of MT and NMT films, the presence of a Schottky barrier for the Pt– TiO_2 interface at the tip–sample contact²⁶ has to be considered. This rectifier junction is forward polarized when a positive bias is applied, allowing electrons to flow from the TiO_2 film into the tip. Under a reverse bias voltage, when the tip is negatively polarized, the electron transport is strongly reduced. The CAFM results described above are consistent with the non-linear and asymmetric current–voltage response expected for the mentioned Schottky barrier (see SI, for current–voltage curves and further discussion). A considerable tip–sample contact resistance appears as a consequence of this barrier, and the bias voltage is effectively applied to the series resistance of the tip–sample contact and the film thickness. As a result, the real voltage drop at the film is lower than the nominal bias voltage during the experiment, so an applied voltage above 6 V is necessary to obtain an electric current flow through the MT film (see SI).

In order to discuss the possible mechanisms involved in the CAFM results for the MT films, we have considered three main parallel conduction channels contributing to the electric current between the tip and the substrate: (i) the TiO_2 film itself where the conduction mainly develops through oxygen vacancies and defects, (ii) the water layer adsorbed on the TiO_2 pores connecting the surface of the film with the Si substrate, and (iii) the water– TiO_2 interface inside the pores.

On one hand, our results show that the electric properties are strongly dependent on both the environmental humidity and

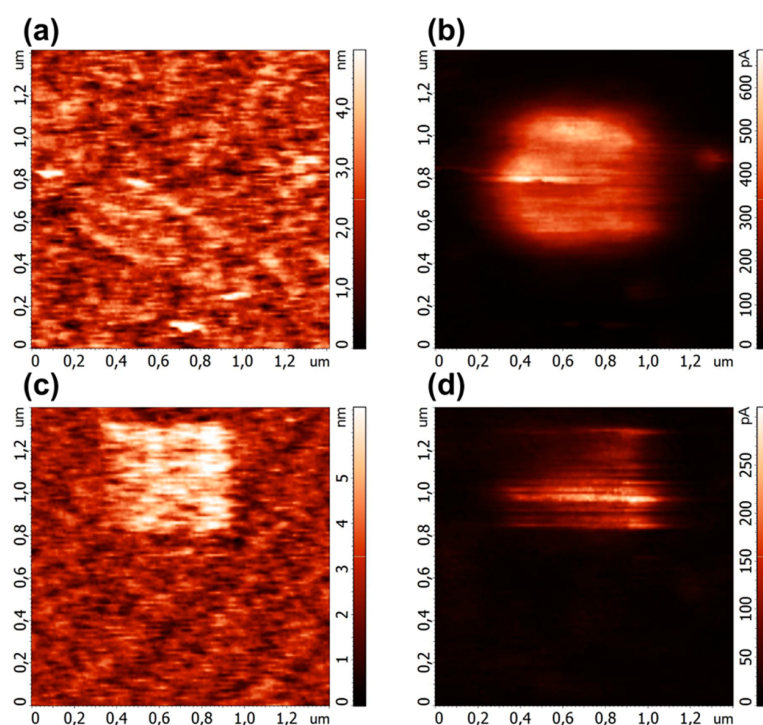


Figure 2. Topographic (left) and electric current (right) images of a mesoporous TiO_2 film in a $1.4 \mu\text{m} \times 1.4 \mu\text{m}$ area for 50% RH and a constant bias of 10 V, where a $500 \text{ nm} \times 500 \text{ nm}$ area had been previously scanned applying either -10 V (a,b) and $+10 \text{ V}$ (c,d).

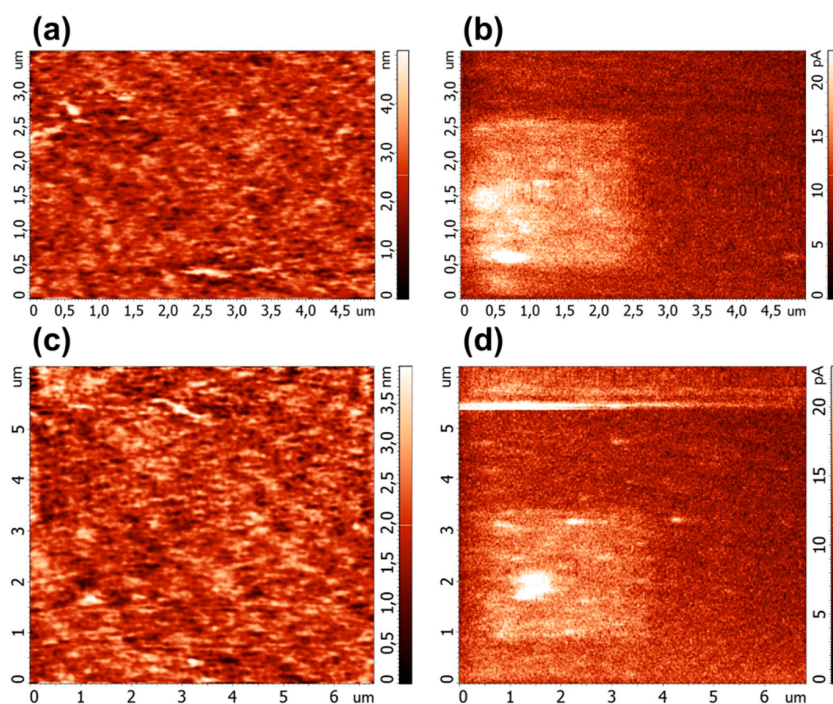


Figure 3. Topographic (left) and current (right) images of a mesoporous TiO_2 film for 38% RH. (a,b) First, a $500 \text{ nm} \times 500 \text{ nm}$ area was scanned; second, the scanning area was enlarged to $2 \mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$, and third, to $5 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$. For the three cases $+10 \text{ V}$ bias voltage was applied while scanning. (c,d) First, a $500 \text{ nm} \times 500 \text{ nm}$ area was scanned with -10 V , followed by a $3 \mu\text{m} \times 3 \mu\text{m}$ applying $+10 \text{ V}$, then by a $5 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$ with -10 V , and finally by a $7 \mu\text{m} \times 7 \mu\text{m}$ applying $+10 \text{ V}$.

the porosity of the films, suggesting that the transport through the TiO_2 material is not dominating the electric current. On the other hand, it can be seen from Figure 1 that capillary

condensation becomes important above 60% RH in both mesoporous systems, namely, MT and MS, but the presence of water inside the pores is still significant for lower RH values.

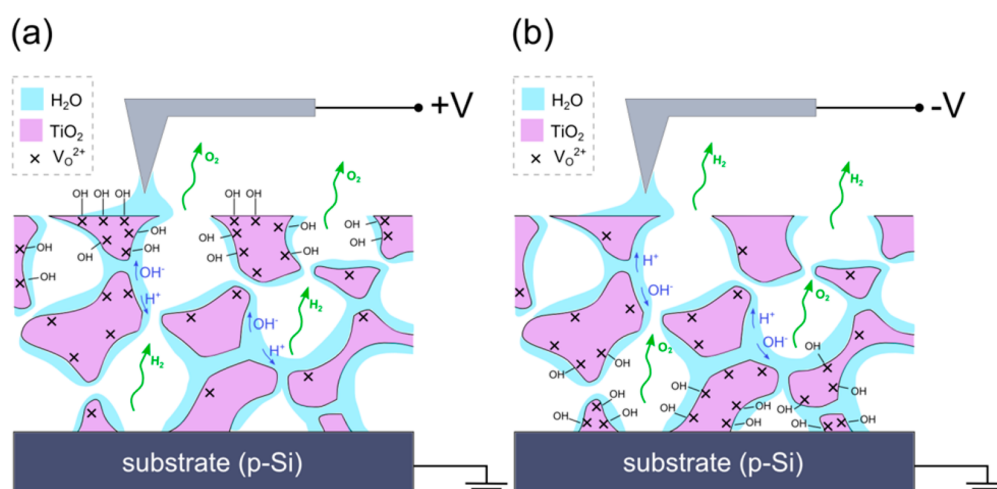


Figure 4. Schematics of the mechanism involved in the tip–sample system under positive (a) and negative (b) bias. Crosses indicate oxygen vacancies ($V_{O^{2+}}$), mostly formed when the TiO_2 is under electrical stress for either polarization. In both cases, the ionic products of water electrolysis (OH^- , H^+) contribute to a non purely electronic conduction, and some OH^- ions are adsorbed at oxygen vacancy sites. This latter process is enhanced at the surface for positive bias, thus contributing to the observed change in the topographic images (features in this illustration are not to scale).

However, for the MS case, no electric conduction was observed in the CAFM results at any RH. From this fact, we can assume that the current measured in high RH conditions for TiO_2 films should not arise simply by water electrolysis inside the pores between the CAFM tip and the silicon substrate.

The different RH regimes observed for the MT film seem to be related to the different structural phases of the water confined in the pores, as it is known that the interaction of water with TiO_2 surfaces is around three times stronger than SiO_2 .²⁷ Using molecular dynamics simulations, in ref 27, the structure of the water confined in TiO_2 pores was studied as a function of the water filling fraction. The authors found that, before capillary condensation occurs, the water filling develops by forming a homogeneous water layer on the titania pore surface. From Figure 1, we can deduce that our experiments were carried out in the water layered phase for the highest RH conditions. Therefore, the increase of the conduction might be originated by the electrochemical reduction of the titania surface, which in turn favors a dissociation of water molecules, suggesting that the main electric transport mechanism in MT films is the titania-assisted water electrolysis at the TiO_2 –water interface inside the pores. The mechanism involved in water–titania interactions has already been explored both experimentally and theoretically, demonstrating that defects associated with oxygen vacancies are active sites for water molecule dissociation and OH^- groups adsorption.^{3,28,29}

The effects shown in Figures 2 and 3, which were not observed for the NMT in the same RH and bias voltage conditions, are enhanced and become measurable by combining the strong applied electric field at the AFM tip and the highly accessible titania pores surface. In the presence of an electric field, oxygen vacancies might be created at the surface due to electrochemical reactions^{4,30} or migrate and redistribute through the oxide.^{31–33} CAFM experiments on n-type TiO_2 samples display an increase of the electric resistance on the obtained patterns giving rise to field-assisted adsorption of oxygen molecules.^{14,15} These articles propose that the scanned surface would be oxidized during the CAFM procedure. In other words, non stoichiometric titania would

locally transform to the stoichiometric insulating state. Within this scenario, our results would suggest that the presence of oxygen vacancies at the initial state is very low in the MT films. Therefore, our films are majorly stoichiometric TiO_2 , and most of the oxygen vacancies would be created by CAFM induced electrochemical reactions. Figure 4 schematizes the role of the electric polarization of the AFM tip for the mechanisms involved in the EL described.

When the tip is positively charged, oxygen ions are attracted becoming O_2 and consequently oxygen vacancies appear at the TiO_2 surface. The whole process is completed with the water electrolysis products (H^+ , OH^- , O_2), generating ions that would contribute to a non purely electronic conduction (see Figure 4a). At the highest RH values, the adsorption of either OH^- or H_2O at the positively charged oxygen vacancies results in the modification of the topography observed in Figure 2c.²⁶ These results are in agreement with similar experiments reported on CeO_2 films by Yang et al.¹⁰ where the topography is structurally modified due to protons being pulled away from the surface and into the bulk with the consequent hydroxide formation.

When the tip is negatively charged, the electrochemical process is similar, but the geometry of the system is reversed, and most oxygen vacancies would appear at the surfaces of the pores, which are closer to the substrate (see Figure 4b). In this case, far from an erasing effect, the change of polarity between successive scans would produce an accumulative decrease of the local resistance (as shown in Figure 3d). Thus, for negative bias voltages, the local electrical properties of the MT film are modified in the scanned area without any trace on the topography.

CONCLUSIONS

We have shown the local probing of electrochemically modified mesoporous TiO_2 thin films. Unlike usual SPM experiments, where the effects are localized on the upper surface, we were able to control the electric properties inside the volume of the film below the scanned area by exploiting the mesoporous structure. Our experiments strongly suggest that the effect

might develop at the water–TiO₂ interface inside the pores, where the whole process would result from the electrochemically reduced MT surface combined with titania-assisted water electrolysis. Thus, our results highlight the relevance of the structural characteristics of the TiO₂ films, directly related with the fabrication technique, and the effects of the environmental interactions at the titania surface on the electrical response of titania-based devices.

Furthermore, we demonstrated that in mesoporous TiO₂ thin films it is possible to modify the buried electrical conduction properties, either with or without changes on the topography, by simply adjusting the proper humidity and bias voltage conditions. Therefore, our findings could inspire novel nanofabrication methods through the development of electrochemical lithography techniques, with the additional advantage of working at ambient conditions.

■ ASSOCIATED CONTENT

■ Supporting Information

The Supporting Information is available free of charge on the ACS Publications website at DOI: 10.1021/acs.jpcc.5b09418.

- (I) Structural characterization of the mesoporous films,
- (II) additional CAFM characterization of the MT films,
- (III) CAFM characterization of the NMT and MS films,
- and (IV) current–voltage characteristics of MT at the CAFM experiments (PDF)

■ AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author

*E-mail: granja@tandar.cnea.gov.ar.

Notes

The authors declare no competing financial interest.

■ ACKNOWLEDGMENTS

The authors gratefully acknowledge financial support received from CONICET (PIP 00044CO, PIP00362), ANPCyT (PICT 2012-2087), UNSAM, and ABTLuS (for access to SAXS2–LNLS beamline). Dr. P. Bozzano and G. Zbihlei (CNEA) are thanked for the TEM images. L.P.G., M.C.F., V.F., P.L., and G.J.A.A.S. are CONICET staff members.

■ REFERENCES

- (1) Chen, X.; Selloni, A. Titanium Dioxide Nanomaterials. *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 9281–10216.
- (2) Diebold, U. The Surface Science of Titanium Dioxide. *Surf. Sci. Rep.* **2003**, *48*, 53–229.
- (3) Bikondoa, O.; Pang, C. L.; Ithnin, R.; Muryn, C. A.; Onishi, H.; Thornton, G. Direct Visualization of Defect-Mediated Dissociation of Water on TiO₂ (110). *Nat. Mater.* **2006**, *5*, 189–192.
- (4) Szot, K.; Rogala, M.; Speier, W.; Klusek, Z.; Besmehn, A.; Waser, R. TiO₂ - a Prototypical Memristive Material. *Nanotechnology* **2011**, *22*, 254001–254022.
- (5) Fuertes, M. C.; Barrera, M. P.; Plá, J. Sorption and Optical Properties of Sol-Gel Thin Films Measured by X-Ray Reflectometry and Ellipsometric Porosimetry. *Thin Solid Films* **2012**, *520*, 4853–4862.
- (6) Dimitrov, D. B.; Koprinarova, J.; Pazov, J.; Angelov, Ch. Conductivity of Micro-Porous Magnetron-Sputtered Thin TiO₂ Films. *Vacuum* **2000**, *58*, 344–350.
- (7) García, R.; Martínez, R. V.; Martínez, J. Nano-Chemistry and Scanning Probe Nanolithographies. *Chem. Soc. Rev.* **2006**, *35*, 29–38.
- (8) Weeks, B. L.; Vaughn, M. W.; DeYoreo, J. J. Direct Imaging of Meniscus Formation in Atomic Force Microscopy Using Environmental Scanning Electron Microscopy. *Langmuir* **2005**, *21*, 8096–8098.
- (9) Simeone, F. C.; Albonetti, C.; Cavallini, M. Progress in Micro- and Nanopatterning via Electrochemical Lithography. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 18987–18994.
- (10) Yang, N.; Doria, S.; Kumar, A.; Jang, J. H.; Arruda, T. M.; Tebano, A.; Jesse, S.; Ivanov, I. N.; Baddorf, A. P.; Strelcov, E.; Licoccia, S.; Borisevich, A. Y.; Blestrino, G.; Kalinin, S. V. Water-mediated Electrochemical Nano-writing on Thin Ceria Films. *Nanotechnology* **2014**, *25*, 075701.
- (11) Mathur, N.; Littlewood, P. Nanotechnology: The third way. *Nat. Mater.* **2004**, *3*, 207–209.
- (12) Yurtsever, A.; Sugimoto, Y.; Abe, M.; Morita, S. NC-AFM Imaging of the TiO₂ (110)-(1 × 1) Surface at Low Temperature. *Nanotechnology* **2010**, *21*, 165702–165709.
- (13) Boxley, C. J.; White, H. S.; Gardner, C. E.; Macpherson, J. V. Nanoscale Imaging of the Electronic Conductivity of the Native Oxide Film on Titanium Using Conducting Atomic Force Microscopy. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 9677–9680.
- (14) Kim, Y.; Jang, J. H.; Park, S.-J.; Jesse, S.; Donovan, L.; Borisevich, A. Y.; Lee, W.; Kalinin, S. V. Local Probing of Electrochemically Induced Negative Differential Resistance in TiO₂ Memristive Materials. *Nanotechnology* **2013**, *24*, 085702–085710.
- (15) Kobayashi, K.; Tomita, Y.; Yoshida, S. Nanometer-Scale Patterning of Oxygen Molecules Adsorbed on TiO₂ Surface by an Atomic Force Microscope with a Conductive Cantilever. *Nano Lett.* **2002**, *2*, 925–927.
- (16) Brinker, C. J.; Lu, Y.; Sellinger, A.; Fan, H. Evaporation-Induced Self-Assembly: Nanostructures Made Easy. *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 579–585.
- (17) Innocenzi, P.; Malfatti, L. Mesoporous Thin Films: Properties and Applications. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 4198–4216.
- (18) Soler-Illia, G. J. A. A.; Angelomé, P. C.; Fuertes, M. C.; Calvo, A.; Wolosiuk, A.; Zelcer, A.; Bellino, M. G.; Martínez, E. D. Mesoporous Hybrid and Nanocomposite Thin Films. A Sol-Gel Toolbox to Create Nanoconfined Systems with Localized Chemical Properties. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2011**, *57*, 299–312.
- (19) Soler-Illia, G.; Angelomé, P. C.; Fuertes, M. C.; Grosso, D.; Boissiere, C. Critical Aspects in the Production of Periodically Ordered Mesoporous Titania Thin Films. *Nanoscale* **2012**, *4*, 2549–2566.
- (20) Angelomé, P. C.; Fuertes, M. C.; Soler-Illia, G. J. A. A. Multifunctional, Multilayer, Multiscale: Integrative Synthesis of Complex Macro and Mesoporous Thin Films with Spatial Separation of Porosity and Function. *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 2397–2402.
- (21) Crepaldi, E. L.; Soler-Illia, G. J. de A. A.; Grosso, D.; Cagnol, F.; Ribot, F.; Sanchez, C. Controlled Formation of Highly Organized Mesoporous Titania Thin Films: From Mesoporous Hybrids to Mesoporous Nanoanatase TiO₂. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 9770–9786.
- (22) Soler-Illia, G. J. A. A.; Angelomé, P. C.; Cecilia Fuertes, M.; Grosso, D.; Boissiere, C. Critical Aspects in the Production of Periodically Ordered Mesoporous Titania Thin Films. *Nanoscale* **2012**, *4*, 2549.
- (23) Baklanov, M. R.; Mogilnikov, K. P.; Polovinkin, V. G.; Dultsev, F. N. Determination of Pore Size Distribution in Thin Films by Ellipsometric Porosimetry. *J. Vac. Sci. Technol., B: Microelectron. Process. Phenom.* **2000**, *18*, 1385–1391.
- (24) Boissiere, C.; Grosso, D.; Lepoutre, S.; Nicole, L.; Bruneau, A. B.; Sanchez, C. Porosity and Mechanical Properties of Mesoporous Thin Films Assessed by Environmental Ellipsometric Porosimetry. *Langmuir* **2005**, *21*, 12362–12371.
- (25) Martínez, E. D.; Granja, L.; Bellino, M. G.; Soler-Illia, G. J. A. A. Electrical Conductivity in Patterned Silver–Mesoporous Titania Nanocomposite Thin Films: Towards Robust 3D Nano-Electrodes. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 14445–14448.
- (26) Yang, J. J.; Borghetti, J.; Murphy, D.; Stewart, D. R.; Williams, R. S. A Family of Electronically Reconfigurable Nanodevices. *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 3754–3758.

- (27) Gonzalez Solveyra, E.; de la Llave, E.; Molinero, V.; Soler-Illia, G.; Scherlis, D. A. Structure, Dynamics and Phase Behavior of Water in TiO_2 Nanopores. *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 3330–3342.
- (28) Schaub, R.; Thostrup, P.; Lopez, N.; Lægsgaard, E.; Stensgaard, I.; Nørskov, J.; Besenbacher, F. Oxygen Vacancies as Active Sites for Water Dissociation on Rutile TiO_2 (110). *Phys. Rev. Lett.* **2001**, *87*, 266104.
- (29) He, Y.; Tilocca, A.; Dulub, O.; Selloni, A.; Diebold, U. Local Ordering and Electronic Signatures of Submonolayer Water on Anatase TiO_2 (101). *Nat. Mater.* **2009**, *8*, 585–589.
- (30) Yang, J. J.; Miao, F.; Pickett, M. D.; Ohlberg, A. A.; Stewart, D. R.; Lau, C. N.; Williams, R. S. The Mechanism of Electroforming of Metal Oxide Memristive Switches. *Nanotechnology* **2009**, *20*, 215201.
- (31) Kwon, J.; Sharma, A. A.; Bain, J. A.; Picard, Y. N.; Skowronski, M. Oxygen Vacancy Creation, Drift, and Aggregation in TiO_2 -Based Resistive Switches at Low Temperature and Voltage. *Adv. Funct. Mater.* **2015**, *25*, 2876–2883.
- (32) Setvin, M.; Schmid, M.; Diebold, U. Aggregation and Electronically Induced Migration of Oxygen Vacancies in TiO_2 Anatase. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **2015**, *91*, 195403.
- (33) Kwon, D.; Kim, K. M.; Jang, J. H.; Jeon, J. M.; Lee, M. H.; Kim, G. H.; Li, X. S.; Park, G. S.; Lee, B.; Han, S.; Kim, M.; Hwang, C. S. Atomic Structure of Conducting Nanofilaments in TiO_2 Resistive Switching Memory. *Nat. Nanotechnol.* **2010**, *5*, 148–153.

Tópico: S4. Materiales porosos nanoestructurados

Propiedades eléctricas dependientes de la humedad en películas delgadas mesoporosas de TiO₂ estudiadas por CT-AFM

Mercedes Linares Moreau^{a,b}, Leticia Granja^a, María Cecilia Fuertes^{b,c}, Eduardo Martínez^c, Pablo Levy^a, Galo Soler-Illia^c

^a Departamento de Materia Condensada, Gerencia de Investigación y Aplicaciones, CAC-CNEA, Av. Gral. Paz 1499 – CP 1650 San Martín, Buenos Aires, Argentina.

^b Instituto Sabato, UNSAM-CNEA, Av. Gral. Paz 1499-CP 1650 San Martín, Buenos Aires, Argentina

^c Gerencia de Química, CAC-CNEA, Av. Gral. Paz 1499 – CP 1650 San Martín, Buenos Aires, Argentina.

Preferencia de presentación (oral o póster): oral

Tópico: S4. Materiales porosos nanoestructurados**Propiedades eléctricas dependientes de la humedad en películas delgadas mesoporosas de TiO₂ estudiadas por CT-AFM****Mercedes Linares Moreau^{a,b}, Leticia Granja^{a,*}, María Cecilia Fuertes^{b,c}, Eduardo Martínez^c, Pablo Levy^a, Galo Soler-Illia^c**^a Departamento de Materia Condensada, Gerencia de Investigación y Aplicaciones, CAC-CNEA, Av. Gral. Paz 1499 – CP 1650 San Martín, Buenos Aires, Argentina.^b Instituto Sabato, UNSAM-CNEA, Av. Gral. Paz 1499-CP 1650 San Martín, Buenos Aires, Argentina^c Gerencia de Química, CAC-CNEA, Av. Gral. Paz 1499 – CP 1650 San Martín, Buenos Aires, Argentina.

*Dirección de correo electrónico: granja@tandar.cnea.gov.ar

ABSTRACT

Mesoporous TiO₂ films present a great potential for application in many fields, such as catalysis, optics, sensing, biomaterials and energy conversion. The study of their morphological and electrical transport properties in different ambient conditions is a necessary step in order to enable their possible technological applications. In this context, the characterization of their local properties by means of the Conductive Tip Atomic Force Microscopy (CT-AFM) technique arises as an interesting tool to understand the role of water in the transport mechanism in this system.

Titania thin films were prepared by sol-gel synthesis from molecular precursors with the addition of surfactants to induce the formation of a mesoporous structure, with monodisperse pores 9 nm in diameter. Both mesoporous and non-mesoporous TiO₂ films were studied, characterizing their morphology by Scanning Electron Microscopy and Ellipsometric Porosimetry. Topography and electric transport in the direction perpendicular to the film were studied by CT-AFM; these measurements were carried out in controlled humidity conditions. In this work, we show that in the case of the mesoporous film it is possible to modify the local electrical resistance and topography by application of a bias voltage during the CT-AFM scan. Comparing these results with the ones obtained for the non mesoporous TiO₂ sample, we can determine that this effect strongly depends on the presence of water inside the pores during the experiment.

Keywords: Mesoporous titania, sol-gel, AFM, electrical properties.

RESUMEN

Las películas mesoporosas de TiO₂ presentan un gran potencial de aplicación en varios campos, tales como catálisis, óptica, fabricación de sensores, biomateriales y conversión de energía, entre otros. El estudio de sus propiedades morfológicas y eléctricas en distintas condiciones ambientales constituye un paso previo necesario para las posibles aplicaciones tecnológicas. En este sentido resulta interesante la caracterización de sus propiedades locales por medio de la técnica de microscopía de fuerza atómica con punta conductora (CT-AFM).

Se fabricaron películas delgadas de TiO₂ por sol-gel utilizando precursores moleculares y surfactantes para inducir la formación de una estructura mesoporosa ordenada, con poros monodispersos de 9 nm de diámetro. Se estudiaron películas mesoporosas y no mesoporosas de TiO₂, que fueron caracterizadas estructuralmente por microscopía electrónica de barrido y elipsoporosimetría ambiental. Mediante CT-AFM se estudió la topografía y el transporte eléctrico en la dirección perpendicular al plano de la película; estas mediciones se realizaron en condiciones de humedad controlada. En este trabajo se muestra que, en el caso de la película mesoporosa, es posible modificar localmente la resistencia eléctrica y la topografía mediante barridos de CT-AFM con diferentes voltajes. Comparando los resultados con los obtenidos para películas no mesoporosas de TiO₂ se pudo determinar que este efecto depende fuertemente de la presencia de agua dentro de los poros durante el experimento.

Palabras Clave: Titania mesoporosa, sol-gel, AFM, propiedades eléctricas.

1. Introducción

Los óxidos mesoporosos de metales de transición tienen una amplia variedad de aplicaciones que surgen principalmente de explotar sus propiedades electrónicas y magnéticas, y que se centran en aprovechar su gran área específica, lo cual hace posible la utilización de pequeñas

cantidades de material para producir efectos significativos. En particular, el TiO₂ es un material muy estudiado por sus propiedades fotocatalíticas, su gran estabilidad química, y su biocompatibilidad. Los films mesoporosos de este óxido son muy atractivos por sus aplicaciones ópticas, en membranas, en fotocatalisis, en sensores ópticos y de gases, y en conversión de energía, entre otras. [1,2]

En este trabajo se sintetizaron y caracterizaron películas delgadas

mesoporosas y no mesoporosas de TiO_2 . La topografía y el transporte eléctrico se midieron localmente por medio de la técnica de microscopía de fuerza atómica con punta conductora (CT-AFM), en función de la humedad ambiente. Las propiedades de sorción de agua de las películas se determinaron mediante elipsoporosimetría ambiental (EPA).

2. Experimental

2.1. Síntesis de los films

Los óxidos mesoporosos se sintetizaron por *dip coating* utilizando el método sol-gel en combinación con el autoensamblado de surfactantes [3,4]. Se utilizó un agente moldeante para producir micelas que se convertirán en poros luego de un tratamiento térmico (calcinación). El tamaño de poros y el arreglo de poros obtenido dependen del surfactante utilizado. En este trabajo, se utilizó Pluronic® F127 como surfactante para obtener TiO_2 mesoporoso. Nos referiremos de aquí en adelante a estas películas como TF. Una solución de TiCl_4 :F127:H₂O:EtOH 1:0.005:10:40 molar se calentó a 32°C y se depositó el film por *dip coating* sobre un sustrato de Si tipo p, a una velocidad de extracción de 1.0 mm/s en un ambiente de humedad relativa (HR) controlada de 35%. El film se sometió a un tratamiento de estabilización en una cámara de HR controlada de 50% durante 30 min, y luego se trató térmicamente a 60°C por 30 min, a 130°C por 30 min, y a 350°C por 2 h (rampa de 1°C/min). Las películas no mesoporosas de TiO_2 (llamadas NMT) fueron realizadas siguiendo el mismo proceso pero omitiendo la adición del surfactante, y depositadas a 40°C en condiciones de baja humedad (20%). Para minimizar la porosidad obtenida debido al proceso sol-gel en este sistema, se realizó un tratamiento térmico adicional de 15 min a 650°C [5].

2.2. Técnicas de caracterización

Las películas fueron caracterizadas estructuralmente por EPA. Se obtuvieron isothermas de adsorción y desorción de agua, a partir de las cuales fue posible calcular la porosidad de los films, así como la distribución de tamaño de los poros [5,6]. Estas mediciones se realizaron con un equipo SOPRA GES5A con una cámara de presión de vapor de agua controlada [7]. Los espesores se determinaron por elipsometría espectroscópica (SOPRA GES5A).

Las mediciones de microscopía de fuerza atómica con punta conductora (CT-AFM) fueron realizadas con un equipo NT-MDT Solver Pro. La topografía y la corriente eléctrica fueron adquiridas simultáneamente barriendo un área en modo contacto utilizando una punta de Si con recubrimiento conductor de Pt de radio de curvatura de 35 nm [8]. Para todas las mediciones se conectó el sustrato a tierra, aplicando un voltaje a la punta durante los barridos. La humedad relativa fue controlada durante los experimentos, aplicando un flujo suave de N_2 sobre la muestra dentro de la cámara del AFM. Dado que la calidad de las mediciones de topografía en AFM depende de las condiciones de humedad ambiente, todos los experimentos se realizaron manteniendo la humedad por debajo de 50%.

3. Resultados y discusión

En la Fig. 1 se presentan las isothermas de adsorción-desorción de agua de una película de TF, comparadas con las correspondientes a una película no mesoporosa de TiO_2 . Los films mesoporosos poseen isothermas con

histéresis, en las cuales se diferencia una presión de condensación capilar durante la adsorción, y una presión de evaporación capilar durante la desorción. Las presiones de condensación y evaporación dependen del tamaño de poros y cuellos entre poros, respectivamente, y de la hidrofiliidad del film, cuantificada mediante la medición del ángulo de contacto.

La película porosa tiene una porosidad de $(49 \pm 5) \%$ con diámetros de poro de $(8,7 \pm 0,5) \text{ nm}$ y cuellos entre poros de $(5,7 \pm 0,5) \text{ nm}$. Existe una microporosidad residual que se llena de agua a baja HR (de 10 a 60%); en este sistema ocurre la condensación capilar para valores de HR por encima de 80%. El espesor de estas películas, obtenido por elipsometría, es de $(150 \pm 10) \text{ nm}$. La película NMT tiene una porosidad muy baja de $(4,0 \pm 0,5) \%$. El espesor de estas películas es de $(34 \pm 3) \text{ nm}$.

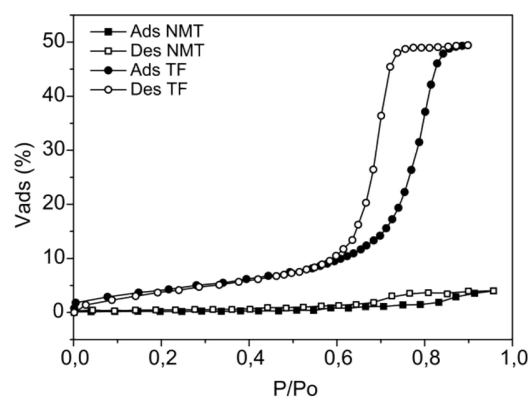


Figura 1. Isothermas de adsorción y desorción de una película porosa de TiO_2 (TF) y una película no porosa de TiO_2 (NMT). Los símbolos negros representan las ramas de adsorción y los blancos las de desorción.

Se realizaron mediciones de CT-AFM aplicando voltajes y midiendo corriente y topografía sobre ambas muestras, TF y TNM, a diferente humedad ambiente. En base a los experimentos realizados sobre la muestra de TF, se pudieron separar tres regímenes de comportamiento: para $\text{HR} < 30\%$ (baja), $30\% < \text{HR} < 40\%$ (intermedia) y $\text{HR} > 40\%$ (alta).

En las películas de TF se encontró que para valores de HR alta existe conducción y modificación local de la resistencia al aplicar voltaje, así como una modificación de la topografía sólo en el caso de aplicar voltaje positivo. En la Fig. 2 se muestran resultados de CT-AFM medidos sobre la película de TF en condiciones de humedad alta (50%) aplicando 10V durante la medición y adquiriendo simultáneamente topografía y corriente eléctrica. En estos experimentos, se había realizado previamente un barrido en un área de $500 \text{ nm} \times 500 \text{ nm}$ aplicando -10V (Fig. 2 (a) y (b)) o +10V (Fig. 2(c) y (d)). Se puede observar un aumento de la conducción dentro de la zona que fue sometida previamente al campo eléctrico. Esta modificación, en el caso de haber aplicado +10V, tiene asociado un aumento del relieve en $\sim 5 \text{ nm}$ en la topografía. En el caso de haber aplicado -10V no se observa modificación en la topografía. En la Fig. 3 se muestra que la corriente promedio aumenta con la humedad, para un voltaje fijo de 10V. Acompañando esta dependencia, para el régimen de HR intermedia sólo se observa modificación local de la resistencia, sin cambios en la topografía para ninguna polaridad, y para humedad baja no se registra corriente para ninguna polaridad.

En la Fig. 4 se muestran mediciones realizadas sobre la película de TNM en una secuencia análoga a la presentada en la Fig. 2, para una humedad ambiente de 41%, donde se observa que no se ha producido ninguna modificación local en conducción ni en topografía. Para $V < 0$ estas muestras no presentan conducción eléctrica en ninguna condición de HR, mientras que para $V > 0$ la magnitud de la corriente se incrementa con la HR, al igual que en la película de TF.

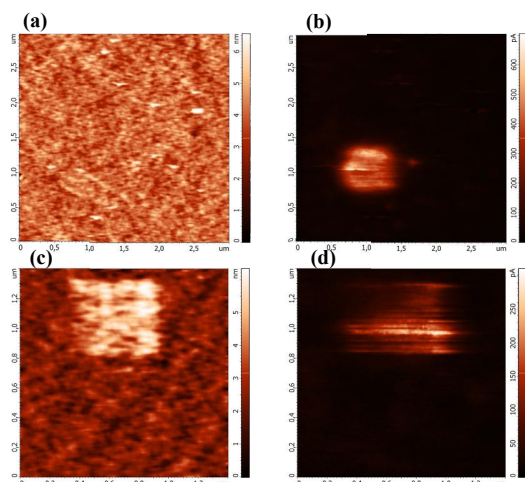


Figura 2. Topografía y mapa de corriente medidos a 50% HR y aplicando 10V en dos regiones de la película de TF en las cuales se realizó previamente un barrido de 500 nm x 500 nm aplicando -10V ((a) y (b)) y +10V ((c) y (d)).

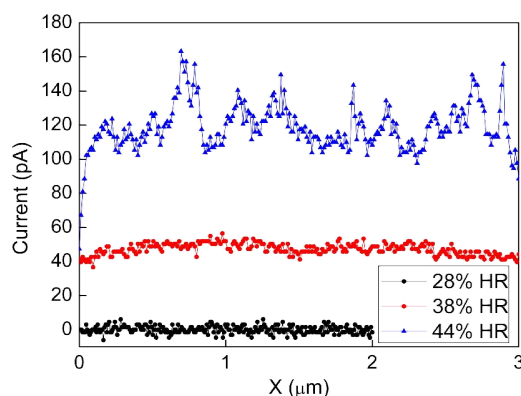


Figura 3. Gráfico comparativo de tres perfiles de corriente medidos por CT-AFM sobre la muestra de TF, en áreas de $3 \mu\text{m} \times 3 \mu\text{m}$ aplicando 10V para distintas condiciones de HR.

Se puede analizar el transporte eléctrico del sistema punta-muestra en términos de tres caminos de conducción en paralelo: el film de TiO_2 (principalmente a través de defectos y vacancias de oxígeno), electrólisis de la capa de agua depositada sobre la superficie del TiO_2 y la interfaz $\text{H}_2\text{O-TiO}_2$ en sí misma. Teniendo en cuenta que sólo aparece una corriente apreciable en el sistema en presencia de humedad, se puede decir que la conducción a través del TiO_2 no es la dominante. Por otro lado, experimentos similares en películas de SiO_2 mesoporosas [9] demostraron que este sistema no conduce incluso en condiciones de alta humedad. De esto se deduce que la interfaz $\text{H}_2\text{O-TiO}_2$ estaría jugando un rol

fundamental en la conducción, sugiriendo que el mecanismo de conducción estaría dominado por procesos combinados de electrólisis del agua asistida por el TiO_2 y producción de vacancias de oxígeno en el óxido.

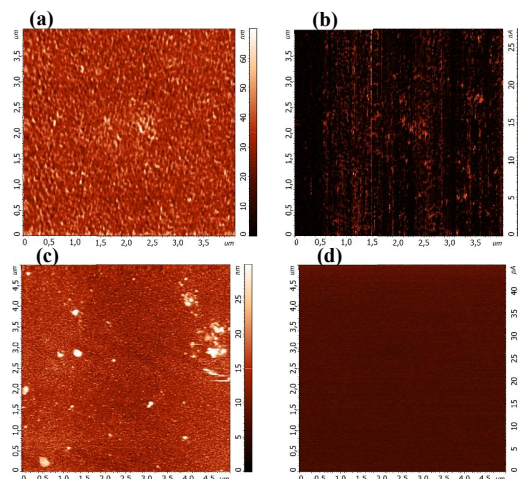


Figura 4. Imágenes de topografía y corriente en una muestra de TNM para humedad relativa de 41% aplicando 10V ((a) y (b)) y -10V ((c) y (d)), en dos áreas que incluyen una región de $1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$ previamente barrida aplicando 10 V y -10 V respectivamente.

Con respecto a la modificación de la superficie inducida por la aplicación de voltaje, se han reportado resultados similares en experimentos de CT-AFM sobre monocristales de TiO_2 tipo-n en diferentes atmósferas, proponiendo que la superficie se modifica por la adsorción de moléculas de O_2 en la superficie [10]. Eso es coherente con la desaparición de la conducción con los sucesivos barridos de CT-AFM en atmósfera de O_2 , sugiriendo que las vacancias de oxígeno y el intercambio de oxígeno en la superficie del óxido juega un papel importante en la conducción.

Sin embargo, para los sistemas estudiados en este trabajo no es posible determinar aún cuál es la especie que se adsorbe al aplicar tensión para HR alta, siendo posibles candidatos tanto las moléculas de H_2O como sus productos electrolíticos (OH^- , H^+ , etc).

4. Conclusiones

En este trabajo se realizaron mediciones de CT-AFM en películas mesoporosas de TiO_2 de 150 nm de espesor, con poros de 9 nm y porosidad de 50% y en películas no mesoporosas de 30 nm de espesor y porosidad de 4%, en diferentes condiciones de humedad ambiente. Además, para la película mesoporosa en condiciones de alta humedad, es posible modificar localmente las propiedades de transporte de la muestra y la topografía. Los resultados obtenidos sugieren fuertemente que los procesos electroquímicos que se dan en la interfaz $\text{TiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ son los que dominan los mecanismos de transporte eléctrico, y consecuentemente, la modificación de la conducción y la topografía.

Agradecimientos

Los autores agradecen a la ANPCyT (PICT 2087 y 2008-1345). Leticia Granja, María Cecilia Fuertes, Galo Soler-Illia y Pablo Levy son investigadores del CONICET.

REFERENCIAS

- [1] E. L. Crepaldi, G. J. A. A. Soler-Illia, D. Grosso, F. Ribot, F. Cagnol, C. Sanchez, *Journal of the American Chemical Society* **125** (2003) 9770.
- [2] G. J. A. A. Soler-Illia, P. C. Angelomé, M. C. Fuertes, D. Grosso, C. Boissiere, *Nanoscale* **4** (2012) 2549-2566.
- [3] C. J. Brinker, Y. Lu, A. Sellinger, H. Fan, *Advanced Materials* **11** (1999) 579-585.
- [4] C. J. Brinker, G. W. Scherer, *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*. Elsevier (1990).
- [5] M. C. Fuertes, M. P. Barrera, J. Plá, *Thin Solid Films* **520** (2012) 4853-4862.
- [6] M. C. Fuertes, S. Colodrero, G. Lozano, A. R. González-Elipe, D. Grosso, C. Boissière, C. Sánchez, G. J. A. A. Soler-Illia, H. Míguez, *Journal of Physical Chemistry C* **112** (2008) 3157-3163.
- [7] C. Boissiere, D. Grosso, S. Lepoutre, L. Nicole, A. B. Bruneau, C. Sánchez, *Langmuir* **21** (2005) 12362-12371.
- [8] E. D. Martínez, L. Granja, M. G. Bellino, G. J. A. A. Soler-Illia, *Physical Chemistry Chemical Physics* **12** (2010) 14445-14448.
- [9] M. Linares Moreau, L. Granja, M. C. Fuertes, E. Martínez, P. Levy, G.J.A.A. Soler-Illia, trabajo en preparación (2014).
- [10] K. Kobayashi, Y. Tomita, S. Yoshida, *Nanoletters* **2** (2002) 925-927.