

**UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID**

FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS



**TESIS DOCTORAL**

**Nanoestructuración de materiales poliméricos con morfología controlada**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR

PRESENTADA POR

**Ignacio Martín-Fabiani Carrato**

Directores

Tiberio Ezquerra Sanz  
Amelia Linares Dos Santos

**Madrid, 2014**

© Ignacio Martín-Fabiani Carrato, 2013

# Nanoestructuración de Materiales Poliméricos con Morfología Controlada

---

Ignacio Martín-Fabiani Carrato

Memoria presentada para optar al título de Doctor en Ciencias Físicas por la Universidad  
Complutense de Madrid

**Directores: Tiberio Ezquerro Sanz y Amelia Linares Dos Santos**  
Octubre de 2013



*“[...] quisiera promover, a modo de epílogo, el merecido homenaje de consideración a la investigación básica; tan tímidamente reconocida en su importancia como pobremente asistida en los momentos cruciales de nuestro determinismo social, Por supuesto que no hemos de descuidar, bajo ningún aspecto, los restantes matices de la investigación. Pero no nos empeñemos en resolver un problema tan absurdo como el de edificar con solidez, pero sin cimientos. Recordemos que las aplicaciones concretas que se logran en un momento dado no son sino destellos espectaculares que jalonan el proceso más oculto, pero imprescindible, de un progreso en la investigación fundamental o básica.”*

*“La Investigación Básica y su Trascendencia”*

*Discurso de recepción en la Real Academia  
Nacional de Farmacia (1974)*

*Alfredo Carrato Ibáñez*



# AGRADECIMIENTOS

---

Al mirar atrás tras más de cuatro años de trabajo y aprendizaje, me viene a la cabeza una lista muy larga de personas a las que agradecer múltiples cosas. En primer lugar quiero dar las gracias a mis directores de tesis, el Prof. Tiberio Ezquerro y la Dra. Amelia Linares, sobre todo por tener siempre tiempo para dedicarme en cualquier momento. Pero también por su trato cercano y su confianza en mí, que es lo que realmente ha hecho que esta tesis salga adelante. Gracias a todos mis compañeros de grupo, tanto presentes como pasados, por proporcionarme un ambiente tan amable y distendido en el trabajo: Aurora, Mari Cruz, Daniel, Alex, Esperanza, José Carlos...y sobre todo mis compañeros de despacho, Michela, Dani, Jaime, Jing y Álvaro. Dentro del Instituto de Estructura de la Materia también tengo mucho que agradecer al Dr. Guillermo Mena y a la Prof. Concha Domingo, por los consejos que me dieron antes y durante esta andadura científica.

También quiero agradecer especialmente a todas las personas que han colaborado en este trabajo, en especial a la Dra. Esther Rebollar y al Dr. Jan Siegel, de los que he aprendido infinidad de cosas y con los que además he pasado buenos ratos. No me olvido tampoco de otros contribuyentes a este trabajo como son la Dra. Rosalía Serna, Fátima Cabello, Margarita Hernández, Mikel Sanz, Nerea Alayo, el Dr. Francesc Pérez-Murano, Anna Szymczyk y el Prof. Zbigniew Roslaniec.

Como parte de mi formación investigadora, he tenido la suerte de realizar dos estancias en Alemania en los grupos de los profesores Günter Reiter y Friedrich Kremer, a los que agradezco la posibilidad de trabajar en sus grupos de investigación. Estas estancias en el extranjero me permitieron conocer gente genial y de lo más variada con la que compartir experiencias: Alessandro, Martin, Franzi, Dave... así como reencontrarme con viejas amistades (Christoph, Björn, Marta...).

No podían faltar mis amigos en los agradecimientos. Van pasando los años y estáis siempre ahí, y eso no tiene precio. ¡¡Que sea por muchos años más!!

He dejado para el final mi familia, a la que le debo todo. Gracias a mis padres por haberme permitido elegir mi camino, quererme y apoyarme siempre. Gracias a mi hermano por cuidarme desde pequeño, y por darme el sobrino más bonito del mundo y una sobrina en la recámara. Gracias a mi abuela, que siempre que le cuento mis historias científicas se le ilumina la cara y me escucha con una sonrisa. Y a mi abuelo, que me ha servido de inspiración a menudo. Gracias también a Ana (sí, ya eres parte de la familia) por aguantarme (sé que no es fácil) y apoyarme incondicionalmente. Gracias a tí esta tesis coincide con uno de los mejores momentos de mi vida.



# ÍNDICE

---

<b>PRÓLOGO</b> .....	1
<b>CAPÍTULO I: INTRODUCCIÓN</b>	
I.1. Materiales poliméricos .....	3
I.2. Nanoestructuración, nanotecnología y materiales poliméricos .....	7
I.2.1. Estructuras superficiales periódicas inducidas por láser .....	8
I.2.2. Litografía por nanoimpresión .....	9
I.2.3. Estructuración con campos ópticos cercanos .....	11
I.2.4. Nanoestructuración por infiltración en fundido en plantillas nanoporosas .....	13
I.3. Dinámica molecular en los materiales poliméricos .....	13
<b>CAPÍTULO II: MATERIALES Y MÉTODOS</b>	
II.1. Materiales .....	17
II.1.1. Poli (trimetilén tereftalato) (PTT) .....	17
II.1.2. Nanotubos de carbono de pared simple (SWCNT) .....	19
II.1.3. Nanocompuestos PTT/SWCNT .....	20
II.1.4. Plantillas porosas de alúmina anódica .....	21
II.2. Métodos .....	22
II.2.1. Dispersión de rayos X .....	22
II.2.1a. Conceptos generales .....	22
II.2.1b. Dispersión de rayos X con radiación sincrotrón .....	24
II.2.1b.i. Radiación sincrotrón .....	24
II.2.1b.ii. Microdifracción de rayos X .....	25
II.2.1b.iii. Dispersión de rayos X en incidencia rasante .....	26
II.2.1c. Modelado y simulación de experimentos GISAXS en nanoestructuras .....	28
II.2.2. Microscopía óptica .....	31
II.2.3. Microscopía de fuerza atómica .....	32
II.2.4. Microscopía electrónica de barrido .....	34
II.2.5. Espectroscopía dieléctrica de banda ancha .....	34
II.2.6. Espectroscopía Raman .....	36
II.2.6a. Espectroscopía Raman amplificada por superficie .....	37

II.2.7. Espectroscopía de fluorescencia .....	38
II.2.8. Elipsometría .....	39

### **CAPÍTULO III: PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS POLIMÉRICAS**

III.1. Preparación de películas poliméricas gruesas (espesor > 10 <sup>3</sup> nm) .....	41
III.2. Preparación y caracterización de películas poliméricas delgadas (espesor < 10 <sup>3</sup> nm) .....	41

### **CAPÍTULO IV: ESTRUCTURA CRISTALINA Y DINÁMICA MOLECULAR EN PTT**

IV.1. Dinámica molecular del poli (trimetilén tereftalato) (PTT) investigada por espectroscopía dieléctrica .....	48
IV.2. Estados previos de cristalización .....	49
IV.3. Desarrollo de la fase cristalina .....	52
IV.3.1. Relajación β de PTT amorfo y semicristalino .....	57
IV.3.1. Relajación α de PTT amorfo y semicristalino .....	59
IV.4. Régimen de alta cristalinidad .....	61

### **CAPÍTULO V: NANOESTRUCTURAS POLIMÉRICAS SUPERFICIALES PERIÓDICAS INDUCIDAS POR IRRADIACIÓN LÁSER (LIPSS)**

V.1. Nanoestructuras LIPSS inducidas por pulsos láser de nanosegundos .....	64
V.1.1. Estudio de la dependencia de las nanoestructuras con los parámetros del láser: fluencia y número de pulsos .....	65
V.1.1.i. Dependencia con el número de pulsos .....	65
V.1.1.ii. Dependencia con la fluencia .....	68
V.1.1.iii. Modelado de patrones GISAXS .....	71
V.1.2. Mecanismo de formación de LIPSS en películas delgadas de PTT empleando pulsos láser de nanosegundos .....	74
V.2. Nanoestructuras LIPSS inducidas por pulsos láser de femtosegundos .....	80
V.2.1. Estudio de la dependencia de las nanoestructuras con los parámetros del láser: longitud de onda, fluencia y número de pulsos .....	80
V.2.1. i. Dependencia con la fluencia y la longitud de onda .....	80
V.2.1. ii. Dependencia con el número de pulsos .....	85
V.2.1. iii. Modelado de patrones GISAXS .....	86
V.2.1. iv. Análisis espectroscópico .....	87
V.2.2. Mecanismo de formación de LIPSS en películas delgadas de PTT	

empleando pulsos láser de femtosegundos .....	90
V.3. Aplicación de nanoestructuras poliméricas como sustratos para espectroscopía Raman amplificada por superficie (SERS).....	93
V.3.1 Recubrimiento con oro de películas delgadas poliméricas soportadas en silicio .....	94
V.3.2. Estudio del efecto SERS .....	99
V.3.3. Mecanismo de deposición de oro sobre sustratos poliméricos nanoestructurados por LIPSS y su influencia en el efecto SERS .....	103
 <b>CAPÍTULO VI: NANOESTRUCTURAS POLIMÉRICAS FABRICADAS MEDIANTE LITOGRAFÍA POR NANOIMPRESIÓN</b>	
VI.1. Fabricación y caracterización morfológica de moldes rígidos de Si con motivos nanométricos.....	106
VI.2. Impresión y caracterización morfológica de nanoestructuras poliméricas .....	110
VI.3. Caracterización en el espacio recíproco de molde y réplica polimérica: influencia de la longitud de las nanoestructuras en los patrones GISAXS .....	112
 <b>CAPÍTULO VII: NANOESTRUCTURACIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS POLIMÉRICAS CON CAMPOS ÓPTICOS CERCANOS</b>	
VII.1. Preparación, irradiación y caracterización de muestras .....	122
VII.2. Influencia de la naturaleza del láser empleado en el proceso de nanoestructuración .....	131
VII.3. Mecanismo de formación de las estructuras .....	134
 <b>CAPÍTULO VIII: NANOESTRUCTURAS POLIMÉRICAS UNIDIMENSIONALES OBTENIDAS POR INFILTRACIÓN EN MEMBRANAS DE ALÚMINA ANODIZADA</b>	
VIII.1. Infiltración por fundido de poli (trimetilén tereftalato) (PTT) en membranas de alúmina anodizada y experimentos de microdifracción de rayos X .....	137
VIII.2. Infiltración por fundido de nanocompuestos de PTT con nanotubos de carbono de pared sencilla (SWCNT) en membranas de alúmina anodizada (AAO) y experimentos de microdifracción de rayos X.....	144
VIII.3. Discusión y modelo: influencia del confinamiento unidimensional y de los nanotubos de carbono SWCNT en el proceso de cristalización .....	145
<b>CAPÍTULO IX: CONCLUSIONES .....</b>	<b>149</b>

BIBLIOGRAFÍA.....	151
LISTA DE PUBLICACIONES GENERADAS DURANTE LA TESIS DOCTORAL .....	162
ABSTRACT .....	164

# PRÓLOGO

---

Bajo coste, durabilidad, ligereza, flexibilidad, funcionalidad, versatilidad...éstas son algunas de las ventajosas propiedades que presentan los materiales poliméricos. Por ello, la fabricación de estructuras a escala nanométrica de estos materiales parece una primera aproximación más que adecuada como base para el desarrollo de nuevas aplicaciones con gran potencial científico y tecnológico. La presente tesis doctoral pretende dar un paso más hacia delante en la aplicación de diferentes técnicas de nanoestructuración a los materiales poliméricos, así como en la comprensión de la física inherente a estos procesos y a las nanoestructuras que resultan tras su aplicación.

En el **Capítulo I** se presenta a los materiales poliméricos, centrándose en sus peculiaridades dinámicas y estructurales, para luego ubicarlos en los campos de la nanociencia y la nanotecnología. Después se describen los principales métodos de nanoestructuración que se emplearán en la tesis.

A continuación, se describen en el **Capítulo II** los diferentes materiales empleados, la preparación de las muestras, y las diversas técnicas experimentales a las que se ha recurrido a lo largo de la tesis.

En el **Capítulo III** se describen los métodos empleados para obtener películas poliméricas, tanto delgadas como gruesas. También se explica la caracterización de las películas delgadas, base de la mayoría de las nanoestructuras poliméricas preparadas en la presente tesis doctoral.

En el **Capítulo IV** se presenta un estudio de la estructura cristalina y la dinámica molecular de películas gruesas de poli (trimetilén tereftalato) (PTT) con diferentes grados de cristalinidad. En él se discute la existencia de un periodo de inducción previo a la cristalización, durante el que se generan mesofases precursoras de los núcleos cristalinos. Además se ha detectado un proceso de alta temperatura en la muestras de grado de cristalinidad más alto, siendo asociado éste a un proceso de polarización interfacial tipo Maxwell-Wagner-Sillars.

El **Capítulo V** describe la posibilidad de fabricar estructuras superficiales periódicas inducidas por láser (LIPSS del inglés *Laser Induced Periodic Surface Structures*) de tamaño nanométrico en películas delgadas poliméricas. En él se describe el método experimental empleado para su obtención así como la caracterización de las nanoestructuras por medio de una combinación de técnicas que proporcionan información en el espacio real y en el recíproco. La variación de los parámetros del láser (fluencia y número de pulsos) permite investigar el valor óptimo de los mismos para la formación de las nanoestructuras LIPSS. Debido a que los mecanismos de

formación de LIPSS empleando pulsos de nanosegundos de duración o femtosegundos son diferentes, se ha dividido el capítulo en dos apartados en función de la duración del pulso láser empleado, más un tercero en el que se describe la aplicación de esas estructuras como sustratos para espectroscopía Raman amplificada por superficie (SERS).

A continuación, en el **Capítulo VI** se describe el método empleado para fabricar nanoestructuras poliméricas mediante la litografía por nanoimpresión (NIL, del inglés *Nanoimprint Lithography*). Este proceso ha involucrado la fabricación de moldes rígidos de silicio con motivos nanométricos y de sus réplicas obtenidas en películas delgadas poliméricas, y su posterior caracterización por medio de una combinación de técnicas que proporcionan información en el espacio real y en el recíproco. El modelado numérico de los patrones de GISAXS tanto de molde como de réplica polimérica permite extraer valiosa información para la interpretación de los patrones experimentales. También es posible evaluar la influencia de la longitud de los motivos en la forma característica de los diagramas, y establecer una comparación con las estructuras generadas por LIPSS estudiadas en el Capítulo V.

La nanoestructuración de películas delgadas poliméricas con campos ópticos cercanos es el tema del **Capítulo VII**. En él se describe la impresión del campo óptico de una microesfera dieléctrica en la superficie de dichas películas mediante la aplicación de un único pulso láser. Ésta es la primera vez que se lleva a cabo este tipo de nanoestructuración en materiales poliméricos. También se incluye el estudio de la influencia de la naturaleza del láser empleado en la nanoestructuración, así como una comparativa con un material inorgánico nanoestructurado de la misma manera.

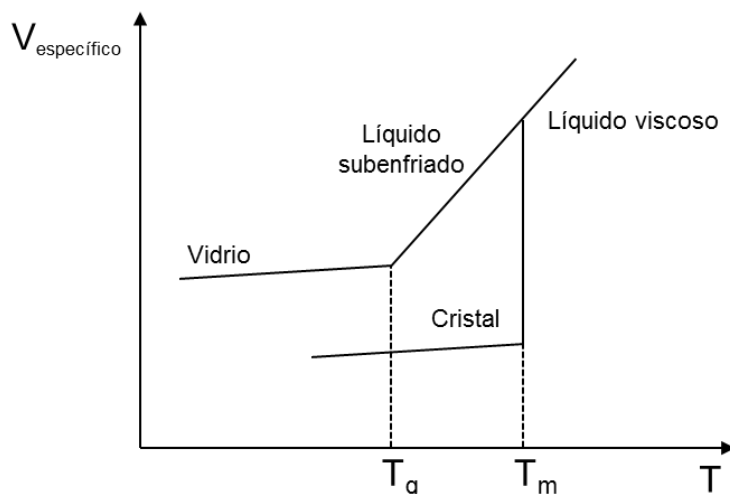
El **Capítulo VIII** contiene un estudio sobre la preparación de nanocilindros poliméricos y sus nanocompuestos con nanotubos de carbono de pared sencilla (SWCNTs). El proceso se ha llevado a cabo mediante infiltración por fundido en las membranas de alúmina anodizada (AAO) descritas en el Capítulo II. Un estudio preciso de sus propiedades estructurales se ha llevado a cabo por medio de microdifracción de rayos X, permitiendo evaluar el efecto del confinamiento unidimensional sobre el proceso de cristalización tanto del polímero como del nanocompuesto, así como la competición entre el confinamiento y el efecto de plantilla de cristalización de los nanotubos de carbono.

Por último, en el **Capítulo IX** se encuentran las principales conclusiones del presente trabajo. Tras él, se encuentra la sección de **Bibliografía** donde se recogen todas las referencias citadas a lo largo de la tesis doctoral, así como una **Lista de las publicaciones generadas durante la tesis doctoral** y un **Abstract** en inglés.

# CAPÍTULO I: INTRODUCCIÓN

## I.1. Materiales poliméricos

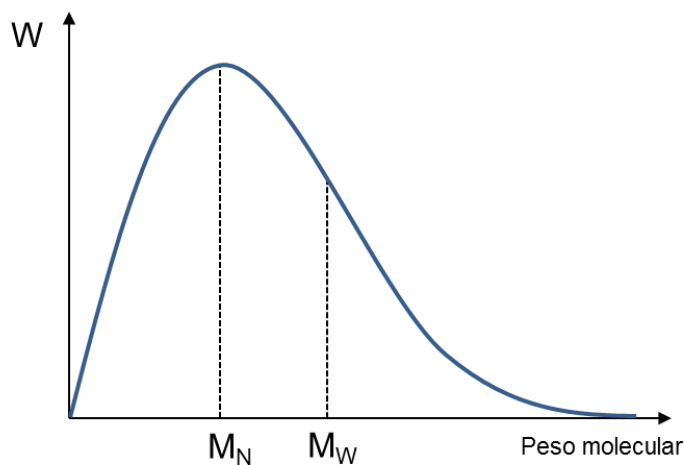
Los polímeros son macromoléculas constituidas por la repetición de unidades monoméricas, unidas entre sí por enlaces covalentes.<sup>1</sup> El número de estas unidades repetitivas puede oscilar desde unas pocas decenas hasta varios centenares, confiriendo a las cadenas poliméricas longitudes de hasta  $10^3 - 10^4$  nm. Aunque la mayoría de los polímeros están basados en la química del carbono, también existen polímeros inorgánicos. Una de las características principales de los polímeros es la presencia de una temperatura de transición vítrea,  $T_g$ , por encima de la cual el polímero pasa de ser un material vítreo, a ser un material viscoso con cierta elasticidad provocada por su alto peso molecular.<sup>2, 3</sup> Es por esto que a los materiales poliméricos por encima de su  $T_g$  se les puede definir como líquidos viscoelásticos. En la transición vítrea se producen variaciones significativas de diversas magnitudes físicas como son el volumen específico, el calor específico, ciertas magnitudes mecánicas, dinámicas, y sus equivalentes acústicas y dieléctricas. En la Fig. I.1 se muestra la variación del volumen específico con la temperatura para un material polimérico.<sup>4</sup> Por debajo de la  $T_g$ , las cadenas se encuentran congeladas en posiciones fijas, mientras que para  $T > T_g$ , el aumento de volumen libre disponible permite el movimiento coordinado de las cadenas poliméricas.



**Figura I.1.** Esquema de la variación del volumen específico con la temperatura para un material polimérico.

Se pueden dar diferentes factores estructurales que influyen en la temperatura de transición vítrea, tales como la flexibilidad de la cadena, la presencia de grupos

sustituyentes o ramas laterales en la cadena principal, los enlaces entre cadenas principales por entrecruzamiento, etc. Estos factores pueden dar lugar a impedimentos estéricos, que dificultan los cambios conformacionales de las cadenas. La otra temperatura de especial relevancia en los materiales poliméricos semicristalinos es la temperatura de fusión,  $T_m$ , también representada en la Fig. I.1.<sup>1,4</sup> Por encima de la  $T_m$ , el polímero se comporta como un líquido viscoso con sus cadenas formando una conformación de ovillo desordenada. Al disminuir la temperatura, dentro del rango entre la  $T_g$  y la  $T_m$ , y si no existen impedimentos estéricos que lo eviten, las cadenas poliméricas pueden reorganizarse y dar lugar al proceso de cristalización, observándose una disminución brusca del volumen específico (Fig. I.1). A diferencia de las sustancias de bajo peso molecular, y debido a sus enormes longitudes de cadena, los polímeros no son capaces de cristalizar en su conformación termodinámicamente más estable que sería la formada por cristales con cadenas extendidas. En general, solamente algunos segmentos de cadena son capaces de abandonar la conformación de ovillo del fundido e incorporarse a los cristales en crecimiento. En caso de que los impedimentos estéricos, u otros, no permitan que el proceso de cristalización tenga lugar, el estado desordenado del polímero fundido se puede mantener en el rango de temperatura  $T_g < T < T_m$  formando lo que se denomina un líquido subenfriado. A temperaturas por debajo de la  $T_g$ , este líquido subenfriado dará lugar a un material polimérico amorfo y con movilidad segmental nula. En este caso se habla de vidrio polimérico. Otra de las características más relevantes de los materiales poliméricos es su elevado peso molecular. En general no se puede hablar de un peso molecular único ya que estos materiales suelen presentar una distribución de pesos moleculares como la mostrada en la Fig. I.2.<sup>1</sup>



**Figura I.2.** Distribución de pesos moleculares típica de un material polimérico.

En general, se definen dos tipos de peso molecular,<sup>4</sup> su promedio en número,  $M_N$ , determinado por métodos químicos y físicos, y su promedio en peso,  $M_W$ , determinado por dispersión de luz:

$$\bar{M}_N = \frac{\sum_i n_i M_i}{\sum_i n_i} \quad \text{Ecuación I.1.}$$

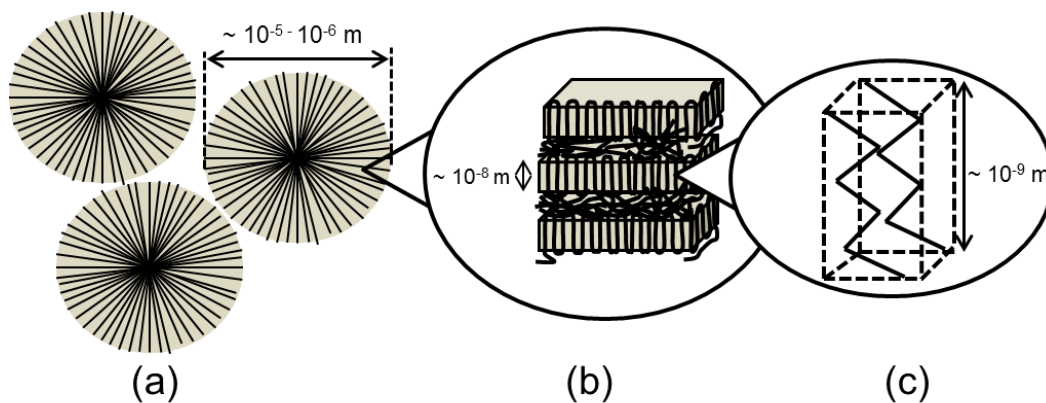
$$\bar{M}_W = \frac{\sum_i n_i M_i^2}{\sum_i n_i M_i} \quad \text{Ecuación I.2.}$$

El cociente de ambas magnitudes permite calcular el índice de polidispersidad, que indica la homogeneidad en la longitud de las cadenas:

$$r = \frac{\bar{M}_W}{\bar{M}_N} \quad \text{Ecuación I.3.}$$

El índice  $r$  es siempre mayor o igual que la unidad.

Como ya se ha mencionado, los materiales poliméricos no son capaces de cristalizar completamente, lo que les otorga una estructura interna única. En la Figura I.3 se recogen las principales formas de organización cristalina de los polímeros, para diferentes escalas de longitud.<sup>1,4</sup>

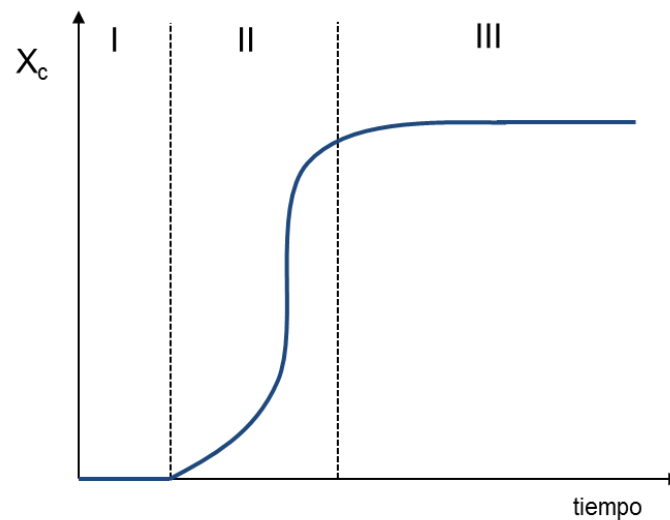


**Figura I.3.** Esquema de la estructura cristalina de un polímero a diferentes escalas espaciales: (a) esferulitas, (b) laminillas cristalinas, y (c) celdilla unidad cristalina.

Las estructuras de mayor tamaño son las esferulitas, que generalmente alcanzan tamaños en el rango entre 0.1 y 100  $\mu\text{m}$  (Fig. I.3a). Pueden ser detectadas por microscopía óptica, gracias a su gran tamaño. La orientación de las cadenas en la esferulita es tal que las cadenas poliméricas se colocan de forma perpendicular al radio de crecimiento de la misma, formando laminillas cristalinas con regiones amorfas intercaladas entre ellas (Fig. I.3b). El reducido tamaño de estas laminillas, de unos 10

nm, hace que no sea posible su visualización por microscopía óptica, teniendo que recurrir a microscopías electrónicas de barrido o transmisión. Estas laminillas suelen tener un espesor correspondiente al de varios monómeros de cadena extendida. Uno de los ejes de la celdilla unidad cristalina (Fig. I.3c), está relacionado con la longitud del monómero.

Dependiendo de las condiciones de cristalización, el grado de orden estructural que el polímero semicristalino posee se puede describir mediante la cristalinidad, calculada bien como la fracción de material cristalino en peso,  $X_c$ , o en volumen,  $\Phi_c$ . En la Fig. I.4 se muestra la evolución típica del grado de cristalinidad durante la cristalización isoterma de un material polimérico, en función del tiempo. Se observan tres zonas claramente diferenciadas en la curva, que presenta una dependencia tipo sigmoideal con el tiempo.<sup>3</sup>



**Figura I.4.** Variación típica de la cristalinidad con el tiempo durante el proceso de cristalización en un material polimérico: (I) periodo de inducción, (II) cristalización primaria y (III) cristalización secundaria.

Primero existe un periodo de inducción, durante el que se forman los núcleos de lo que más tarde serán las estructuras cristalinas. A continuación comienza a tener lugar la denominada cristalización primaria, caracterizada por un rápido aumento de la cristalinidad, durante la que crecen las esferulitas hasta chocar unas con otras y frenar su expansión.<sup>5</sup> En este momento comienza la cristalización secundaria, que está localizada en el interior de las esferulitas.

## I.2. Nanoestructuración, nanotecnología y materiales poliméricos

La nanoestructuración, en el contexto de la nanotecnología, se puede definir como el proceso de fabricación de estructuras funcionales cuyos motivos tienen al menos una de sus dimensiones del orden de  $10^2$  nm o inferior. Estas estructuras presentan un gran interés debido a múltiples aspectos que se describen a continuación. En primer lugar, no resulta sencillo ni fabricarlas ni caracterizarlas, con lo cual tanto su obtención como su caracterización son un reto científico.<sup>6</sup> En segundo lugar, las nanoestructuras se ubican en un rango de longitudes de escala en el cual los efectos cuánticos podrían ser relevantes, como son el efecto túnel y la superconductividad, generalmente ocultos en la materia macroscópica.<sup>7</sup> Además, pueden presentar otros efectos de confinamiento no necesariamente cuánticos, como por ejemplo la cristalización en confinamiento,<sup>8</sup> que afectan significativamente a las propiedades físicas del material. En tercer lugar, la mayoría de los componentes celulares, tales como el aparato de Golgi o la estructura interna de las mitocondrias, son nanoestructuras funcionales cuyo funcionamiento estamos comenzando a conocer.<sup>9</sup> Por último, las nanoestructuras son la base de la nanoelectrónica y la nanofotónica presentes y futuras.<sup>10, 11</sup>

En principio, existen dos tipos de aproximaciones para fabricar nanoestructuras: la llamada *bottom-up* o ascendente y la *top-down* o descendente. Cuando las estructuras son generadas por autoensamblado de bloques tales como copolímeros, micelas, vesículas o partículas, se habla generalmente de aproximación *bottom-up*.<sup>11, 12</sup> Así mismo, también se habla de esta aproximación cuando las nanoestructuras se producen por manipulación individual de átomos, moléculas y objetos moleculares nanoscópicos.<sup>13</sup>

En el caso de la aproximación *top-down*, se parte de un material macroscópico, que es reducido hasta el tamaño deseado mediante diversos mecanismos. Puede asimilarse al proceso de esculpir una escultura sobre un bloque de piedra: se va eliminando el material de las zonas que no nos interesan hasta quedarnos con las estructuras deseadas. Forman parte de la aproximación *top-down* las técnicas de fotolitografía y litografía por haz de electrones (EBL, del inglés *Electron Beam Lithography*), englobadas dentro del grupo de litografía convencional. Estas técnicas se caracterizan por su alto coste y, generalmente, por la exposición de los sustratos a altas dosis de radiación y elevadas temperaturas. Por esto último, recientemente se han ido desarrollando nuevas técnicas litográficas más adecuadas para materiales más frágiles, orgánicos, como la litografía por nanoimpresión (NIL, del inglés *Nanoimprint Lithography*)<sup>14</sup> o la nanoestructuración por infiltración en fundido de plantillas nanoporosas.<sup>15</sup> Además, la aplicación de métodos láser como la generación de estructuras superficiales periódicas inducidas por láser (LIPSS, del inglés *Laser*

*Induced Periodic Surface Structures*),<sup>16</sup> la litografía por interferencia láser (LIL, del inglés *Laser Interference Lithography*),<sup>17</sup> o la impresión de campos ópticos,<sup>18</sup> que se aplica por primera vez a materiales poliméricos en esta tesis, son otras posibles alternativas. Gracias a estas técnicas de estructuración, polímeros funcionales y otros materiales blandos pueden ser integrados en una gran variedad de dispositivos, tales como células fotovoltaicas, diodos emisores de luz o transistores orgánicos y memorias.<sup>19</sup> Sin embargo, para estas aplicaciones los materiales poliméricos presentan una peor eficiencia en comparación con los materiales inorgánicos, en parte debido a la naturaleza de su estructura interna mucho más desordenada. Por tanto, para su uso en aplicaciones, es crítico el control de su micro y nanoestructura, así como el control de la orientación de las cadenas o de los ejes cristalográficos en direcciones específicas, dependiendo de la geometría del dispositivo buscado.<sup>20</sup>

A continuación se describen brevemente los métodos de nanoestructuración aplicados a lo largo de esta tesis a los materiales poliméricos.

### **I.2.1. Estructuras superficiales periódicas inducidas por láser**

Una de las aplicaciones más relevantes de la luz láser es su uso en el procesado de materiales y, más concretamente, en su modificación superficial.<sup>21</sup> Dentro de este campo está incluida la ablación, que tiene lugar cuando la energía del láser empleada excede un determinado valor, conocido como umbral de ablación, por encima del cual tiene lugar la eyección de material y por tanto la evaporación o sublimación de parte del mismo durante el proceso.<sup>16, 22</sup> Sin embargo, también es posible modificar superficies utilizando fluencias (energías por unidad de superficie, en  $J/m^2$ ) por debajo del umbral de ablación, involucrando poca o ninguna pérdida de material, y dando lugar a estructuras periódicas superficiales inducidas por láser (LIPSS, del inglés *Laser Induced Periodic Surface Structures*). La aparición de estructuras LIPSS, generadas por iluminación de superficies sólidas con pulsos láser intensos, fue reportada por primera vez por Birnbaum en una serie de materiales semiconductores irradiados con un láser de rubí.<sup>23</sup> Desde entonces, han sido observadas en la superficie de metales, semiconductores y dieléctricos, empleando diferentes duraciones del pulso láser (desde nanosegundos hasta femtosegundos) y distintas longitudes de onda (desde el ultravioleta hasta el infrarrojo).<sup>24-28</sup>

El periodo  $L$  de las ondas generadas por un haz láser de longitud de onda  $\lambda$  al incidir sobre un material de índice de refracción  $n$  viene dado por:<sup>21</sup>

$$L = \frac{\lambda}{n - \sin\theta} \quad \text{Ecuación I.4.}$$

Donde  $\theta$  es el ángulo de incidencia del láser respecto a la normal a la superficie (ver Fig. I.5). El hecho de que las estructuras generalmente den lugar a una ondulación en torno a la superficie original y no por debajo de ella enfatiza el hecho de que el proceso por el que se generan no involucra ablación del material.

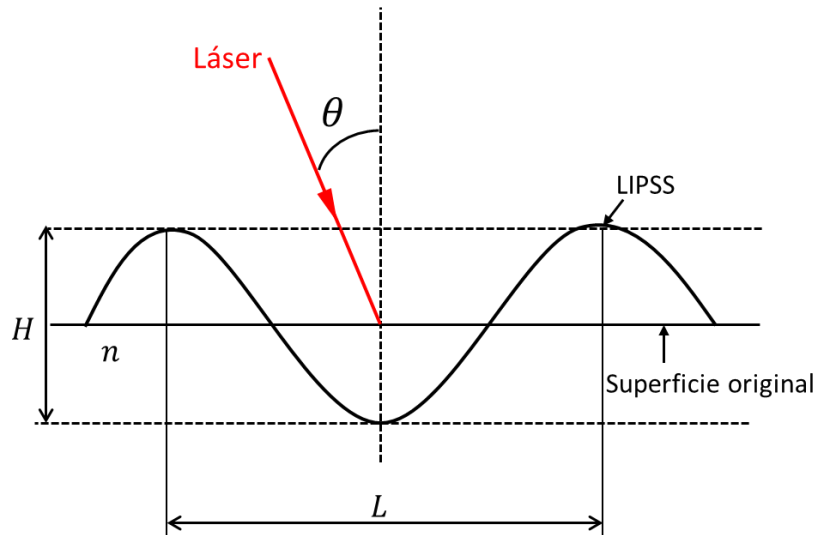


Figura I.5. Esquema de la formación de LIPSS en la superficie de un sólido.

Aunque parece que hay acuerdo en pensar que las LIPSS se generan por un fenómeno de interferencia entre la onda incidente y la dispersada, dando lugar a una modulación de intensidad sobre la superficie del material,<sup>29</sup> el mecanismo de formación es complejo y aún no es entendido completamente. En el caso de LIPSS generadas en superficies poliméricas irradiadas con pulsos láseres de nanosegundos, se han propuesto diferentes procesos como involucrados en el mecanismo de formación, tales como escisión térmica y no térmica de cadenas poliméricas, fusión local superficial, ablación, contracción fotolítica, fotoxidación y transporte y reorganización de material.<sup>26, 30-33</sup> Así mismo, la presencia de rugosidad en superficie original parece jugar un papel clave en la formación de LIPSS.<sup>34</sup>

Las estructuras generadas por este método pueden utilizarse para personalizar distintas propiedades superficiales, tales como la adhesión y fricción,<sup>31, 35</sup> alineamiento celular inducido,<sup>36</sup> alineamiento de cristales líquidos<sup>37</sup> y formación de imágenes coloreadas mediante estructuras superficiales.<sup>38</sup>

## I.2.2. Litografía por nanoimpresión

La búsqueda de nuevas técnicas de litografía alternativas ha llevado a la revisión de algunas de las más antiguas y simples formas de procesamiento de plásticos a macroescala, para investigar su potencial adaptación a la nanofabricación, como el

estampado o el moldeado. A lo largo de la última década se han desarrollado varios métodos para obtener superficies poliméricas micro- y nanoestructuradas empleando moldeado o aproximaciones similares. Entre ellos se pueden distinguir: procesado dependiente de la temperatura (estampado en caliente o litografía por nanoimpresión y moldeado por inyección térmica), fotopolimerización, litografía blanda y procesado basado en el disolvente.<sup>39</sup>

El principio detrás de la litografía por nanoimpresión (NIL, del inglés *Nanoimprint Lithography*) es el siguiente: un molde rígido, con motivos nanométricos en su superficie (Fig. I.6a), es empleado para deformar una capa de polímero depositada sobre un sustrato, bajo unas condiciones de presión (P) y temperatura (T) controladas (Fig. I.6b). El aumento de temperatura reduce la viscosidad del material, haciendo que la presión aplicada de lugar a una redistribución del polímero y éste fluya hacia las cavidades del molde. A continuación, el sistema se enfría y se ‘congela’ el patrón impreso en la película polimérica, obteniéndose así el ‘negativo’ del molde original (Fig. I.6c).

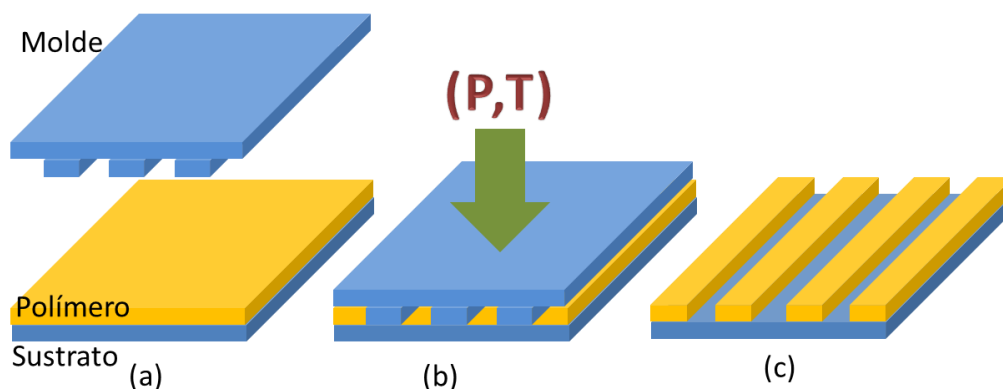


Figura I.6. Esquema del proceso de NIL.

La elección de los parámetros del proceso, tales como espesor de la película, temperatura, presión y tiempo de impresión, son cruciales a la hora de conseguir una impresión adecuada. Se ha demostrado que la temperatura óptima para el proceso de NIL se encuentra 70-80 °C por encima de la  $T_g$  del polímero,<sup>40</sup> para asegurar que la viscosidad del material es lo suficientemente reducida y la impresión puede realizarse a presiones razonables.

La fabricación del molde es el paso más costoso, tanto en materiales como en tiempo, de un proceso de NIL, y por tanto una de sus principales limitaciones de cara a su aplicación industrial.<sup>41</sup> El molde se suele fabricar de un material rígido, silicio por lo general, sobre el que se fabrican las nanoestructuras por un proceso que,

dependiendo del tipo de molde que se quiera preparar, puede involucrar EBL, *lift-off* y grabado iónico reactivo (RIE, del inglés *Reactive Ion Etching*).<sup>39</sup> Previamente a la impresión el molde es sometido a un proceso de silanización, para así prevenir que el polímero se adhiera a la superficie del molde.<sup>42</sup>

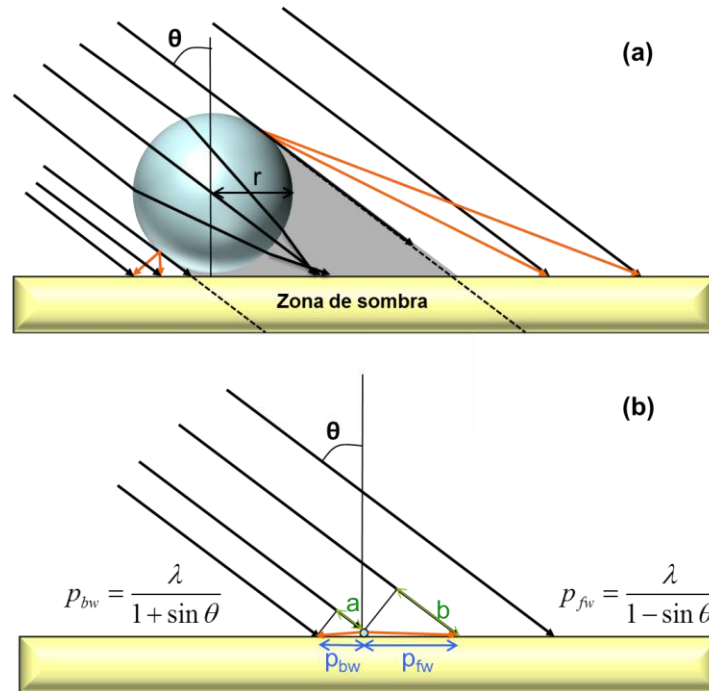
A fecha de hoy, el proceso de NIL se ha llevado a cabo en una gran variedad de materiales poliméricos,<sup>14</sup> incluyendo copolímeros<sup>43</sup> y polímeros conductores.<sup>44</sup> Además, se han realizado importantes avances de cara a la implementación del NIL en la fabricación de dispositivos electrónicos,<sup>45</sup> ópticos,<sup>46</sup> y memorias ferroeléctricas.<sup>47</sup> El control sobre la estructura interna de los materiales generados por NIL determina las prestaciones del dispositivo final, por lo que el estudio de diferentes características de las nanoestructuras como su orientación cristalográfica o sus propiedades ópticas son claves.<sup>20</sup>

### **I.2.3. Estructuración con campos ópticos cercanos**

La posibilidad de superar el límite de difracción impuesto por la longitud de onda de la luz ha sido un tema sujeto a intenso estudio desde hace varios años.<sup>48</sup> El uso de campos ópticos cercanos (ONF, del inglés *Optical Near Field*) parece ser una de las mejores aproximaciones para superar esta barrera, ya que han dado lugar a avances relevantes en microscopía,<sup>49</sup> procesado de materiales,<sup>50</sup> sensores<sup>51</sup> y memorias de cambio de fase.<sup>52</sup> Existen principalmente dos aproximaciones para la caracterización de ONFs, bien mediante visualización directa empleando técnicas como la microscopía óptica de campo cercano<sup>49</sup> o imprimiéndolos en la superficie de un cierto material.<sup>18</sup>

Recientemente, se ha reportado el uso de la intensificación local de campo generada por nanopartículas metálicas,<sup>53</sup> microesferas dieléctricas<sup>54</sup> e incluso la punta de un microscopio de fuerza atómica,<sup>55</sup> como potenciales métodos de nanoestructuración. El campo óptico generado en presencia de una micro- o nanopartícula iluminada por luz láser presenta una distribución espacial que puede ser descrita por la teoría de Mie,<sup>56</sup> y depende de la compleja relación entre las propiedades de la partícula, del haz láser, y del sustrato, producto de la interferencia entre la luz láser incidente y la luz dispersada por la partícula. Como se muestra en la Fig. I.7a, en el campo óptico generado por una microesfera en la superficie del material a estructurar, tras irradiación a un ángulo de incidencia  $\theta$ , se pueden distinguir diferentes regiones. La sombra de la esfera define una zona donde el material no se ve afectado por la irradiación, salvo en la pequeña región donde el haz de luz está focalizado, donde se producirá un proceso intenso de ablación. Las regiones fuera de esta sombra están expuestas a la luz láser incidente, que interfiere con la luz dispersada por la esfera. Este fenómeno de interferencia da lugar a la aparición de máximos y mínimos de intensidad, con periodos menores hacia

atrás que hacia delante. En la vecindad de la esfera, el tamaño y forma de la esfera no puede ser obviado. En cambio, lejos de ella (Fig. 1.7b) puede ser considerada un centro de dispersión puntual, eliminando la dependencia del patrón de interferencia de sus propiedades y dimensiones. En este caso, aplicando las condiciones para la interferencia constructiva  $p_{fw} = b + \lambda$  y  $p_{bw} = a - \lambda$ , se pueden derivar las expresiones que definen el periodo hacia delante (del inglés *forwards, fw*)  $p_{fw} = \lambda/(1-\sin\theta)$  y hacia atrás (del inglés *backwards, bw*)  $p_{bw} = \lambda/(1+\sin\theta)$ .<sup>57</sup>



**Figura 1.7.** Construcción geométrica simplificada del campo óptico generado por la interferencia entre luz incidente con un ángulo  $\theta$  y la luz dispersada por una microesfera dieléctrica de radio  $r$  sobre la superficie de un material. Los esquemas muestran la interferencia constructiva en (a) la vecindad de la esfera y (b) la región del campo óptico lejano, incluyendo las expresiones para el periodo hacia delante  $p_{fw}$  y hacia atrás  $p_{bw}$ .<sup>57</sup>

La impresión de ONFs generados por esferas dieléctricas ha sido llevada a cabo en diversos materiales, tales como silicio,<sup>58</sup> sílice amorfo,<sup>59</sup> alúmina,<sup>60</sup> y  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  (GST).<sup>54</sup> En el caso del GST, se ha demostrado que la impresión tiene lugar por la amortización local, inducida por láser, generando contraste óptico<sup>18</sup> y topográfico.<sup>54</sup> El rango de materiales que han sido utilizados en estructuración por ONF no es muy amplio, y aún no se ha reportado su aplicación en materiales poliméricos.

#### I.2.4. Nanoestructuración por infiltración en fundido en plantillas nanoporosas

Una de las técnicas más utilizadas para la obtención de estructuras poliméricas unidimensionales es la infiltración de polímero o disoluciones del mismo en plantillas de alúmina porosa. Beneficiándose del desarrollo de las plantillas de alúmina anódica (AAO, del inglés *Anodic Aluminum Oxide*) con distribución ordenada de poros,<sup>61</sup> Steinhart y colaboradores desarrolló un nuevo método de obtención de nanotubos poliméricos a partir de polímeros fundidos.<sup>62</sup> Este método se basa en la diferencia de energía superficial entre fundidos y disoluciones poliméricas, que presentan energías menores que  $75 \text{ erg/cm}^2$  a temperaturas ordinarias, frente a la elevada energía superficial de la AAO.<sup>63, 64</sup> Dependiendo de diferentes factores como la temperatura de infiltración, tamaño del poro y coeficiente de esparcimiento del sistema AAO/polímero, se puede obtener un mojado completo o parcial.<sup>65</sup> Bajo estas condiciones de geometría restringida e intensa interacción con las paredes de los poros, la cristalización del polímero tiene lugar de diferente forma a como se desarrollaría en ausencia de dichos factores. De hecho, se ha demostrado que bajo confinamiento unidimensional es posible suprimir el crecimiento esferulítico, dando lugar a fenómenos de cristalización completamente novedosos.<sup>65-68</sup> Además, la posibilidad de fabricar conjuntos de nanocilindros poliméricos da pie a nuevas perspectivas en campos como el de las células fotovoltaicas.<sup>69</sup>

#### I.3. Dinámica molecular en los materiales poliméricos

En ausencia de perturbaciones, las agrupaciones de carga (átomos, iones moléculas) presentes en un material están dispuestas de tal forma que presentan un momento dipolar global nulo. Aunque muchas moléculas tengan momento dipolar permanente, la disposición de las mismas a lo largo del material hace que, en el equilibrio, se compensen y el momento dipolar total sea nulo. Si se aplica un campo eléctrico externo esta situación de equilibrio se ve perturbada, ya que se produce un desplazamiento relativo de las cargas positivas en la dirección del campo y de las negativas en la dirección contraria, dando lugar a un momento dipolar inducido. A nivel molecular, el estudio de la reorientación dipolar tras la aplicación de un campo externo puede proporcionar valiosa información sobre la dinámica molecular de la muestra bajo estudio.<sup>70</sup> En el caso de la aplicación de un campo eléctrico externo a un material dieléctrico, la polarización no se alcanza de manera inmediata, si no que requiere un tiempo prolongado, tras el cual se alcanza el valor máximo de la constante dieléctrica que llamaremos  $\epsilon_s$ . Por otra parte, inmediatamente después de la aplicación del campo eléctrico, se observa un valor de la constante dieléctrica menor, denominado  $\epsilon_\infty$ . Entre estos dos valores, la constante dieléctrica presenta una dependencia temporal, que

derivaremos a continuación. Supongamos que se aplica un campo eléctrico alterno con la forma:

$$\vec{E}(\omega) = \vec{E}_0 \cos \omega t \quad \text{Ecuación I.5}$$

Donde  $E_0$  es la amplitud del campo y  $\omega$  su frecuencia angular. La polarización generada por este campo será también alterna. Si la frecuencia es suficientemente alta, el proceso de orientación de los dipolos irá retrasado con respecto al campo eléctrico externo, con lo que aparecerá un cierto desfase  $\delta$  entre ambas magnitudes, expresado matemáticamente en el vector desplazamiento eléctrico de la siguiente forma:

$$\vec{D}(\omega) = \vec{D}_0 \cos(\omega t - \delta) \quad \text{Ecuación I.6}$$

Que puede reescribirse como:

$$\vec{D}(\omega) = \vec{D}_1 \cos \omega t + \vec{D}_2 \sin \omega t \quad \text{Ecuación I.7}$$

$$\vec{D}_1(\omega) = \vec{D}_0 \cos \delta \quad \vec{D}_2(\omega) = \vec{D}_0 \sin \delta \quad \text{Ecuación I.8}$$

Y que permite definir dos permitividades dieléctricas:

$$\varepsilon'(\omega) = \frac{\vec{D}_1}{\varepsilon_0 \vec{E}_0} \quad \varepsilon''(\omega) = \frac{\vec{D}_2}{\varepsilon_0 \vec{E}_0} \quad \text{Ecuación I.9}$$

Que pueden agruparse en la permitividad dieléctrica compleja:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon'(\omega) - i\varepsilon''(\omega) \quad \text{Ecuación I.10}$$

La teoría de Debye postula que, para un campo externo aplicado como el de la Ec. I.5, la dependencia de  $\varepsilon^*$  en el material puede expresarse de la siguiente manera:

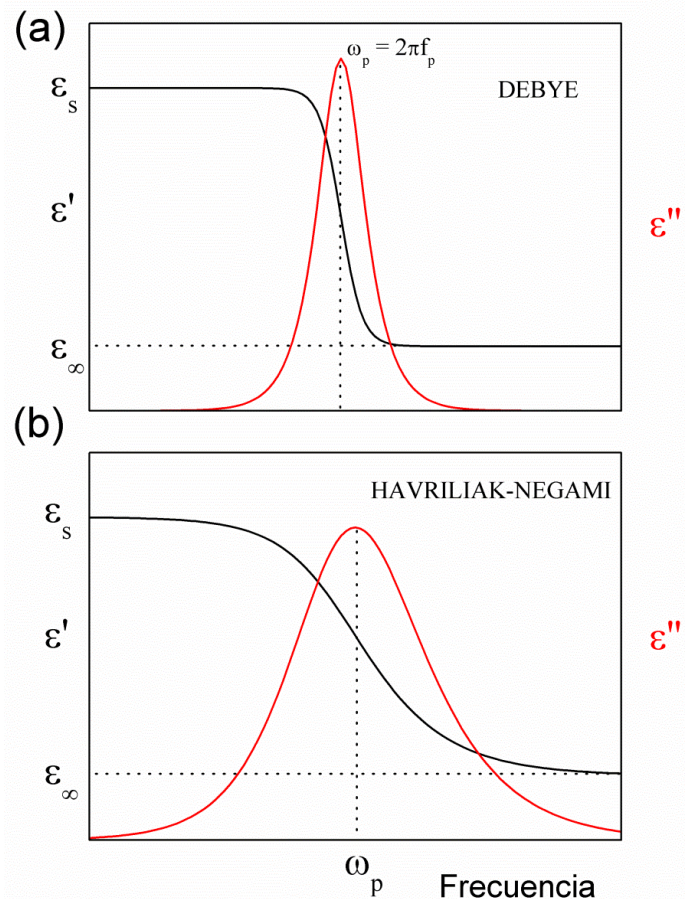
$$\varepsilon^* = \frac{\vec{D}}{\varepsilon_0 \vec{E}_0} = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + i\omega\tau} \quad \text{Ecuación I.11}$$

Esta ecuación se puede separar en componentes real e imaginaria:

$$\varepsilon' = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s + \varepsilon_\infty}{1 + \omega^2\tau^2} \quad \text{Ecuación I.12}$$

$$\varepsilon'' = \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + \omega^2\tau^2} \quad \text{Ecuación I.13}$$

La dependencia de  $\varepsilon'$  y  $\varepsilon''$  con la frecuencia según las ecuaciones de Debye se muestra en la Fig. I.8a. En un proceso tipo Debye, el máximo en pérdidas dieléctricas se produce para  $\omega\tau = 1$ , que se corresponde con un valor crítico de la frecuencia  $\omega_{\text{máx}} = 1/\tau$ .



**Figura I.8.** Dependencia de las componentes real (línea negra) e imaginaria (línea roja) de la permitividad dieléctrica compleja con la frecuencia del campo eléctrico externo aplicado para (a) un proceso tipo Debye y (b) un proceso Havriliak-Negami.

La diferencia entre el valor de la permitividad a baja y alta frecuencia se denomina esfuerzo dieléctrico o intensidad dieléctrica, y está relacionada con el número de dipolos involucrados en el proceso de relajación:

$$\Delta\varepsilon = \varepsilon_s - \varepsilon_\infty \quad \text{Ecuación I.14}$$

En la mayoría de los sistemas, y más en concreto los polímeros, la dependencia de  $\varepsilon''$  con la frecuencia suele responder a una curva más ancha y en ocasiones asimétrica, desviándose del modelo propuesto por Debye. Esto aparece, en primera aproximación, debido a que la heterogeneidad molecular da lugar a una función de distribución de tiempos de relajación.<sup>70</sup> El modelo fenomenológico más general para describir este tipo de curvas no ideales se basa en la ecuación de Havriliak-Negami,<sup>71</sup> que amplía el rango de aplicación de la ecuación de Debye al incluir dos parámetros que permiten variar la forma de la relajación:

$$\varepsilon^* = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{[1 + (i\omega\tau_{HN})^b]^c} \quad \text{Ecuación I.15}$$

Cuando  $b = c = 1$ , la ecuación de Havriliak-Negami se reduce a la de Debye (Ec. I.13), y de nuevo tenemos un proceso de relajación estrecho y simétrico en el dominio de

frecuencias. En caso de que  $c = 1$  y  $b \neq 1$ , la Ec. I.15 se transforma en una ecuación de Cole-Cole<sup>72</sup> y cuando  $c \neq 1$  y  $b = 1$  pasa a convertirse en una ecuación de Cole-Davidson.<sup>73</sup> En el caso de la función Havriliak-Negami, el tiempo de relajación promedio  $\langle \tau \rangle$  se relaciona con la frecuencia a la que se produce el máximo de pérdidas dieléctricas  $F_{m\acute{a}x}$ , y presenta la siguiente dependencia con los parámetros  $b$  y  $c$ :

$$\langle \tau \rangle = \frac{1}{2\pi F_{m\acute{a}x}} = \tau_{HN} \left[ \text{sen} \frac{b\pi}{2+2c} \right]^{-1/b} \left[ \text{sen} \frac{bc\pi}{2+2c} \right]^{1/b} \quad \text{Ecuación I.16}$$

En la Fig. I.8b se encuentra representada la variación de  $\epsilon'$  y  $\epsilon''$  para una función de Havriliak-Negami. Como se puede observar, se trata de un proceso mucho más ancho que el correspondiente a una función de Debye, con una clara asimetría en la cola de altas frecuencias.

En materiales poliméricos se puede distinguir entre relajaciones que se manifiestan a temperaturas por encima de la temperatura de transición vítrea  $T_g$  y aquellas que se detectan por debajo de la misma. Como ya se ha mencionado, por encima de la  $T_g$  el aumento de volumen libre permite el movimiento cooperativo de las cadenas poliméricas. La relajación más común por encima de  $T_g$  es la denominada relajación  $\alpha$  o segmental, que puede involucrar el movimiento cooperativo de varios segmentos de cadena.<sup>74</sup> En el caso de los polímeros semicristalinos la dinámica molecular no necesariamente coincide con la observada en los polímeros amorfos, observándose una movilidad mucho más heterogénea en diferentes zonas de la fase amorfa.<sup>75</sup> Este hecho se debe a las restricciones de movimiento que imponen los cristales y que puede dar lugar a la denominada fase amorfa rígida (RAP, del inglés *Rigid Amorphous Phase*). La RAP representa una región de fase amorfa con una movilidad altamente restringida, localizada principalmente en las zonas amorfas en el interior de los apilamientos de laminillas cristalinas.<sup>76</sup> A pesar de las restricciones dinámicas que se dan por debajo de la  $T_g$  en el estado vítreo de un polímero aún existe cierta movilidad, caracterizada por procesos de relajación en los cuales un enlace molecular fluctúa en el espacio restringido que determinan las moléculas vecinas ubicadas a su alrededor.<sup>70</sup>

# CAPÍTULO II: MATERIALES Y MÉTODOS

---

## II.1. Materiales

### II.1.1. Poli (trimetilén tereftalato) (PTT)

El poli (trimetilén tereftalato) (PTT) es un poliéster aromático semicristalino, perteneciente a la misma familia que otros poliésteres tereftálicos más populares como el poli (etilén tereftalato) (PET) o el poli (butilén tereftalato) (PBT).<sup>\*</sup> La diferencia principal respecto a éstos es el número de carbonos en su cadena alifática, tres en el caso del PTT (ver Fig. II.1), lo que le confiere propiedades peculiares.

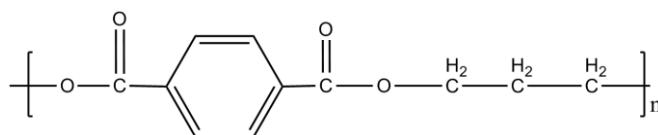


Figura II.1. Estructura química del poli (trimetilén tereftalato) (PTT).

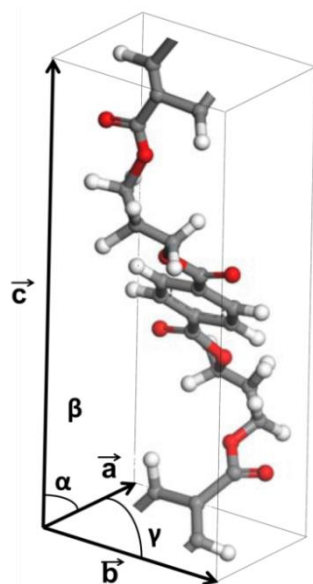
Su síntesis se produce mediante la policondensación de 1,3-propanediol (PDO) y dimetil tereftalato (DMT) o ácido tereftálico. Aunque se sintetizó por primera vez en 1941,<sup>77</sup> no fue hasta décadas después cuando empezó a gozar del favor de la industria. En los años 90 se descubren nuevas rutas de síntesis para el PDO,<sup>78</sup> demasiado costoso hasta entonces, y diferentes compañías deciden comercializar el PTT como producto: Shell lo manufactura como Corterra, DuPont como Sorona etc. Como punto de partida para describir las propiedades del PTT, podemos empezar parafraseando a los empleados de Shell en la presentación de su producto Corterra:<sup>79</sup> *“...having the stain resistance and low static electricity generation of a polyester and the resiliency and bulk of nylons”*. Es decir, combina la resistencia al manchado y la baja electricidad estática de los poliésteres con la resiliencia (trabajo externo realizado para deformar un material hasta su límite elástico) y textura de los nailons. Estas características le han convertido en un material muy empleado en la industria de la fibra.<sup>80</sup> La razón de todas estas ventajas reside en su estructura química. Su cadena

---

<sup>\*</sup> Poli (trimetilén tereftalato), poli (etilén tereftalato) y poli (butilén tereftalato) son nombres comunes utilizados para designar los polímeros cuya nomenclatura según la CAS (Chemical Abstract Service) es: Poli(oxi-1,3-propanediiloxicarbonilo-1,4-fenilenocarbonilo), Poli(oxi-1,2-etanodiiloxicarbonilo-1,4-fenilenocarbonilo) y Poli(oxi-1,4-butanodiiloxicarbonilo-1,4-fenilenocarbonilo) respectivamente.

alifática actúa como un espaciador elástico, otorgándole una recuperación elástica significativamente mejor que la de PET y PBT,<sup>81</sup> en el caso de la comparación con este último también debido al número impar de metilenos en la cadena alifática del PTT.. La flexibilidad de dicho segmento de cadena también implica una baja temperatura de transición vítrea<sup>82</sup> (en torno a 42° C), que permite su tinción a temperaturas bajas. Se pueden encontrar en la bibliografía estudios variados acerca de sus propiedades termodinámicas,<sup>82</sup> eléctricas<sup>83</sup> o su cinética de cristalización,<sup>84</sup> así como su estabilidad térmica y cinética de descomposición<sup>85</sup>.

En cuanto a su estructura cristalina, resultados de diferentes grupos de investigación coinciden en afirmar que el PTT cristaliza en el sistema triclinico, siendo excelente el acuerdo en los parámetros de la celdilla unidad.<sup>86-88</sup> Dicha celdilla cristalina contiene dos monómeros, como se muestra en la Fig. II.2. De cara al análisis de los resultados en esta tesis, se han empleado los parámetros proporcionados por Wang et al.,<sup>87</sup> obtenidos mediante la combinación de resultados de difracción de rayos X y difracción de electrones. Los valores concretos de estos parámetros están recogidos en la Tabla II.1.



**Figura II.2.** Estructura molecular del poli (trimetilén tereftalato) (PTT) y la celdilla unidad cristalina asociada.

a (nm)	b (nm)	c (nm)
0.46	0.61	1.86
$\alpha$ (°)	$\beta$ (°)	$\gamma$ (°)
97.5	92.1	110

**Tabla II.1.** Parámetros de la celda unidad del PTT según Wang et al.<sup>87</sup>

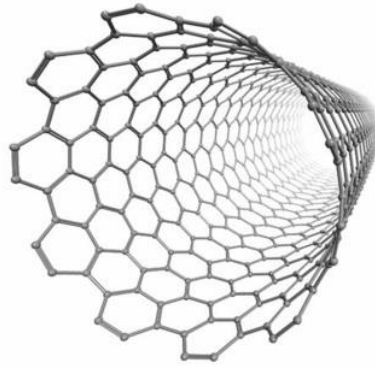
Además, su índice de refracción relativamente alto y bajas pérdidas ópticas en la región que abarca desde el visible hasta el infrarrojo le convierten en un material atractivo como candidato para aplicaciones en optoelectrónica<sup>89</sup> y nanofotónica.<sup>90, 91</sup> El PTT empleado en esta tesis fue sintetizado por el método de policondensación en dos pasos descrito en la bibliografía,<sup>92</sup> en el grupo del Prof. Z. Roslaniec, del Departamento de Ciencia de Materiales e Ingeniería de la *West Pomeranian University of Technology, Szczecin*, (Polonia). Su peso molecular, determinado por cromatografía de exclusión por tamaños, es  $M_n = 31294$  g/mol, con una polidispersidad  $M_w/M_n = 2.22$ . Su temperatura de transición vítrea y punto de fusión son, respectivamente,  $T_g = 44^\circ\text{C}$  y  $T_m = 229^\circ\text{C}$ , determinadas por calorimetría diferencial de barrido. Estas propiedades se resumen en la Tabla II.2.

$M_n$ (g/mol)	$M_w/M_n$	$T_g$ ( $^\circ\text{C}$ )	$T_m$ ( $^\circ\text{C}$ )
31.294	2.22	44	229

**Tabla II.2.** Propiedades del poli (trimetilén tereftalato) investigado.

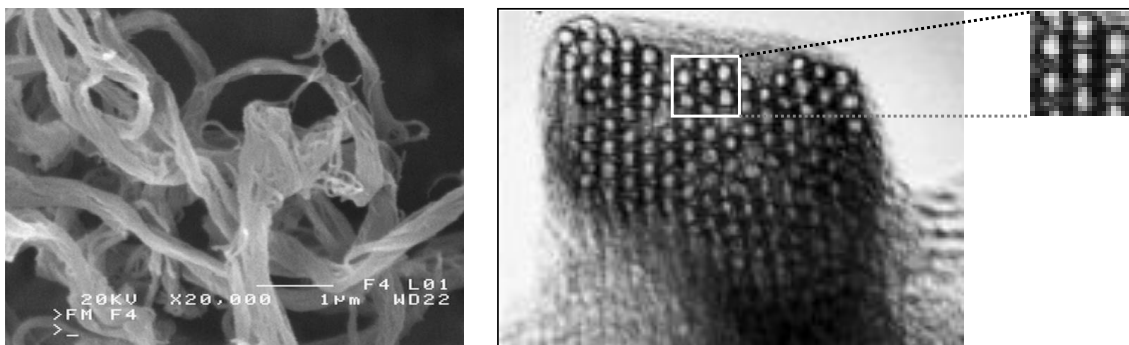
### II.1.2. Nanotubos de carbono de pared simple (SWCNT)

Aunque la mayoría de la bibliografía atribuye a Iijima<sup>93</sup> el descubrimiento de los nanotubos de carbono, es justo reconocer que fueron visualizados por primera vez en los años 50 por Radushkevich et al.<sup>94</sup> Sin embargo, también es cierto que fue a partir de la publicación de Iijima en la revista *Nature* cuando comenzó a crecer el interés científico e industrial por este tipo de materiales, debido a sus excepcionales propiedades eléctricas, mecánicas y térmicas.<sup>95</sup> Los nanotubos son una forma alotrópica del carbono. Están formados por una o varias láminas de grafeno enrolladas formando un cilindro o varios cilindros concéntricos, como se muestra en la Fig. II.3. En lo que respecta a esta tesis, se han empleado nanotubos de carbono de pared sencilla, o SWCNTs (del inglés *Single Wall Carbon Nanotubes*), es decir, formados por una única lámina de grafeno. Fueron sintetizados por la compañía CNI Technology Co. (Texas, USA) por el método HiPco (del inglés *High-Pressure carbon monoxide synthesis*), que permite obtener nanotubos con un elevado grado de pureza y una distribución de tamaños estrecha.<sup>96</sup>



**Figura II.3.** Estructura de los nanotubos de carbono de pared simple (SWCNT).

Estos nanotubos de carbono tienen una longitud de varias micras, y su diámetro oscila entre 0.6 y 1.4 nm, según demuestran medidas de espectroscopia Raman.<sup>97</sup> Como consecuencia del método de preparación los nanotubos de carbono tipo SWCNT se organizan en agregados micrométricos (Fig. II.4a). Dentro de estos agregados los nanotubos se encuentran autoensamblados en manojos que forman una estructura hexagonal que se mantiene debido a interacciones tipo van der Waals (Fig. II.4b).



(a)

(b)

**Figura II.4.** (a) Micrografía de microscopía electrónica de barrido (SEM) de los nanotubos de carbono tipo SWCNT (HiPco) utilizados en esta tesis.<sup>98</sup> (b) Micrografía de microscopía electrónica de transmisión (TEM) de un manojito de nanotubos SWCNT (HiPco) de  $\approx 1.5$  nm en diámetro mostrando el autoensamblado hexagonal característico.<sup>99</sup>

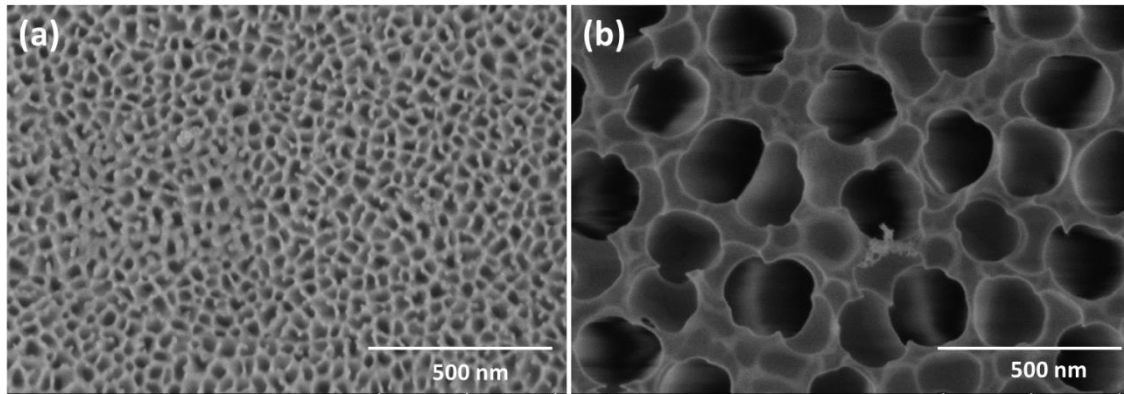
### II.1.3. Nanocompuestos PTT/SWCNTs

El estudio de materiales compuestos de matriz polimérica y nanotubos de carbono ha sido objeto de interés de diversos trabajos científicos y tecnológicos, ya que la introducción de la fase dispersa (nanotubos) hace que, en general, algunas propiedades del compuesto mejoren respecto a las de la matriz polimérica.<sup>95</sup> En el caso de los SWCNTs, se ha demostrado que actúan como plantillas nucleantes en el

proceso de cristalización, dando lugar a estructuras tipo shish-kebab.<sup>100, 101</sup> En este trabajo de tesis doctoral se han investigado materiales compuestos de PTT con SWCNTs sintetizados mediante mezcla “in situ” durante el proceso de policondensación en dos pasos de la matriz polimérica de PTT<sup>92,97, 102, 103</sup> La síntesis se realizó en el grupo del Prof. Z. Roslaniec, del Departamento de Ciencia de Materiales e Ingeniería de la *West Pomeranian University of Technology, Szczecin*, (Polonia). Este método de síntesis permite optimizar la dispersión de los nanotubos de carbono en la matriz polimérica sin tener que recurrir a la funcionalización de los nanotubos.<sup>103</sup> La concentración en peso de SWCNTs elegida fue de un 0.5%, la máxima alcanzable preparando los nanocompuestos por este método.

#### II.1.4. Plantillas porosas de alúmina anódica

Las plantillas porosas de alúmina anódica (AAO, del inglés *Anodic Aluminium Oxide*) son películas porosas de óxido de aluminio (alúmina,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) amorfo crecido sobre aluminio metálico mediante un proceso de anodización.<sup>62</sup> Dicha reacción consiste en la oxidación del metal en presencia de un electrolito y bajo una diferencia de potencial aplicado.<sup>104</sup> Por lo general, la fabricación de estas plantillas se lleva a cabo utilizando el procedimiento de anodización en dos pasos.<sup>61</sup> Se lleva a cabo una primera anodización, en la que se genera una película de alúmina con poros completamente desordenados y con una ancha distribución de diámetros. Después esta capa es eliminada, pero no sin dejar marcas en la superficie del metal, que servirán como puntos de nucleación de los poros que crecerán en la segunda anodización. De esta forma, la nueva capa crecida en la segunda anodización presenta orden de largo alcance según una disposición de los poros en una red hexagonal. Para la presente tesis doctoral se han empleado plantillas porosas desordenadas de AAO, es decir, generadas durante la primera anodización. Este tipo de plantillas porosas ya han sido empleadas con éxito para la infiltración de polímeros.<sup>65, 66</sup> Fueron compradas a la empresa Whatman Inc. en forma de discos de 13 mm de diámetro y 60  $\mu\text{m}$  de grosor. Las plantillas de AAO, caracterizadas por microscopía electrónica de barrido (SEM, del inglés *Scanning Electron Microscopy*), muestran un diámetro medio de poro en torno a 25 nm (Fig. II.5a) en la cara superior, aumentando su valor con la profundidad del poro hasta aproximadamente 200 nm en la cara inferior (Fig. II.5b). Previamente a las infiltraciones, las plantillas fueron inmersas en hexano en baño de ultrasonidos para su limpieza.



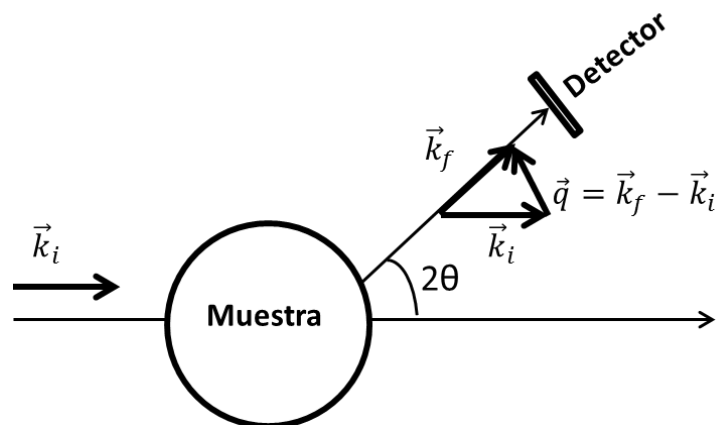
**Figura II.5.** Imágenes SEM de las plantillas desordenadas de AAO empleadas. (a) Cara superior: diámetro medio del poro en torno a 25 nm. (B) Cara inferior: diámetro medio del poro en torno a 200 nm.

## II.2. Métodos

### II.2.1. Dispersión de rayos X

#### II.2.1a. Conceptos generales

Los rayos X son radiación electromagnética cuya longitud de onda se ubica entre 0.01 y 10 nm, es decir, del mismo orden de magnitud que los espaciados interatómicos en una estructura cristalina. Por tanto, las estructuras cristalinas pueden actuar como redes de difracción al ser irradiadas con luz de dichas longitudes de onda, en experimentos tales como el planteado en la Fig. II.6.



**Figura II.6** Esquema de un experimento de dispersión de rayos X.

En ella se representa el vector de dispersión  $\vec{q}$ , que se expresa como la diferencia entre los vectores de onda de la radiación incidente,  $\vec{k}_i$  y de la dispersada  $\vec{k}_f$  con un ángulo  $2\theta$ :

$$\vec{q} = \vec{k}_f - \vec{k}_i \quad \text{Ecuación. II.1.}$$

En el caso de que la radiación dispersada tenga la misma energía que la incidente tendremos dispersión elástica. Es decir, el fotón no ha transferido energía a la red cristalina, simplemente ha cambiado de dirección afectado por la densidad electrónica del material irradiado. En ese caso el módulo del vector de onda se mantiene constante:

$$|\vec{k}_f| = |\vec{k}_i| = \frac{2\pi}{\lambda} \quad \text{Ecuación. II.2.}$$

Donde  $\lambda$  es la longitud de onda de la radiación incidente. Operando se puede llegar a la expresión que relaciona el módulo de  $\vec{q}$  con el ángulo de dispersión  $2\theta$ :

$$q = \frac{4\pi}{\lambda} \text{sen}\theta \quad \text{Ecuación. II.3.}$$

Para que se produzca interferencia constructiva es necesario que  $\vec{q}$  coincida con un vector de la red recíproca cristalina, definido como:

$$\vec{q} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^* \quad \text{Ecuación. II.4.}$$

Donde  $\vec{a}^*$ ,  $\vec{b}^*$  y  $\vec{c}^*$  son los vectores unitarios de la red recíproca, y (h,k,l) los denominados índices de Miller, una terna de números enteros que define una familia de planos cristalográficos paralelos.<sup>105</sup> En este caso se produce el fenómeno de la difracción dando lugar a máximos de intensidad dispersada (máximos de Bragg) para valores los valores particulares de q que cumplen la condición de difracción (Ec. II.2) y que corresponden a distancias  $d_{hkl}$  entre los planos cristalográficos con índices de Miller (h,k,l):

$$q = \frac{2\pi}{d_{hkl}} \quad \text{Ecuación. II.5.}$$

Haciendo uso de la ley de Bragg,  $2d\text{sen}\theta = \lambda$  es posible obtener información acerca de estructuras en diferentes escalas de longitudes variando el vector de dispersión es decir modificando el ángulo de dispersión (Ec. II.3). Se define como difracción de rayos X a alto ángulo (WAXS, del inglés *Wide Angle X-Ray Scattering*), aquella que ocurre para valores  $2\theta > 2-3^\circ$ . En este caso, estaremos estudiando las distancias entre planos cristalográficos de la celdilla unidad, y por tanto accedemos a las distancias atómicas de la materia cristalina que la define. En cambio, se define como difracción de rayos X a bajo ángulo (SAXS, del inglés *Small Angle X-Ray Scattering*), aquella que ocurre para  $2\theta < 1^\circ$ . En este caso, se accede a estructuras espaciales entre 10 y 1000

veces más grandes que las observadas por WAXS. Concretamente, en el caso de polímeros semicristalinos, podemos explorar las propiedades y la distribución de las laminillas de la fase cristalina.<sup>1, 106</sup>

### II.2.1b. Dispersión de rayos X con radiación sincrotrón

Debido a la necesidad de investigar la nanoestructuración en polímeros confinados en las distintas dimensiones que se ha acometido en esta tesis doctoral, fue necesario recurrir a instalaciones de luz sincrotrón para realizar experimentos de dispersión de rayos X en condiciones de microdifracción, de incidencia rasante a ángulo bajo (GISAXS, del inglés *Grazing Incidence Small Angle X-Ray Scattering*) y a ángulo alto (GIWAXS, del inglés *Grazing Incidence Wide Angle X-Ray Scattering*).

#### II.2.1b.i. Radiación Sincrotrón

La creciente necesidad de fuentes de rayos X cada vez más potentes y versátiles ha hecho que los primeros tubos de rayos catódicos empleados por Röntgen en 1895 hayan sido superados hasta dar lugar a las actuales fuentes de radiación sincrotrón de tercera generación.<sup>107-109</sup> Un sincrotrón es un acelerador de partículas cargadas (electrones o positrones generalmente), cuya finalidad es la generación de radiación con un espectro continuo de longitudes de onda. Un esquema correspondiente a una instalación sincrotrón se puede encontrar en la Fig. II.7.

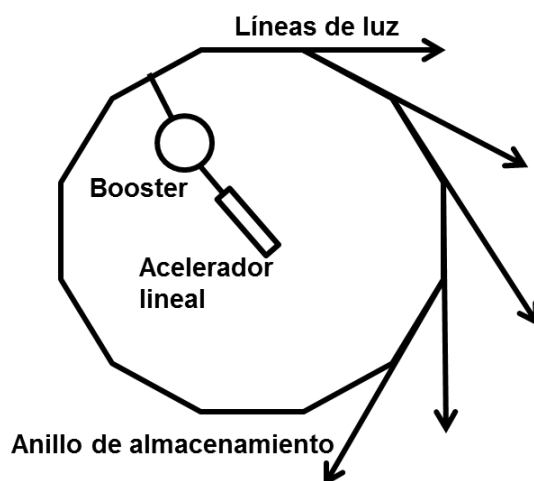


Figura II.7. Figura esquemática de un sincrotrón.

El proceso comienza en el cañón de electrones, donde altos voltajes aplicados a un cátodo metálico producen pulsos de electrones que son dirigidos al acelerador lineal. En el acelerador lineal los electrones entran en una cavidad de radiofrecuencia que los agrupa en paquetes y los acelera. Después, son introducidos en el acelerador

circular o *booster*, donde adquieren la energía final, del orden del GeV, antes de ser transferidos al anillo de almacenamiento, por cuyo interior circulan en condiciones de alto vacío ( $<10^{-9}$  Pa). En las secciones anguladas los electrones son desviados de su trayectoria por potentes imanes (*bending magnets*), y al cambiar de dirección dan lugar a la emisión de radiación electromagnética, conocida como luz sincrotrón. Ésta es debida al efecto *Bremsstrahlung* o radiación de frenado de los electrones.<sup>110</sup> Las pérdidas energéticas tras dichas emisiones se van compensando con el paso de los electrones por cavidades de radiofrecuencia donde vuelven a ser acelerados. La radiación emitida producida por el efecto de los imanes en las secciones anguladas se puede incrementar insertando otro tipo de imanes en los sectores rectos (*insertion devices*) que potencian ciertas características de la luz.<sup>107-109, 111</sup>

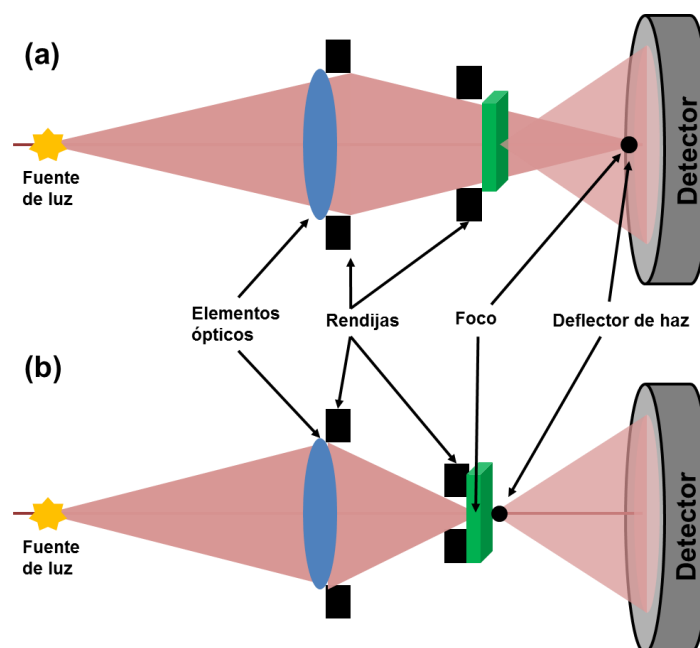
En resumen, el interés por la luz sincrotrón reside en sus peculiares propiedades:

- Espectro continuo de emisión, que abarca desde el infrarrojo hasta los rayos X duros.
- Alta intensidad (brillo), debido a las velocidades relativistas y el número de partículas orbitando. Esto permite la observación de procesos dinámicos en tiempo real, mejorando la relación señal-ruido.
- Alta colimación angular, también debida a la alta velocidad de los electrones, y su focalización y trayectoria en el plano de la órbita.
- Polarización lineal en el plano de la órbita, lo que permite obtener información extra en el caso de un material anisótropo, simplemente variando el ángulo de incidencia.
- Estructura temporal en forma de pulsos, que permite estudiar procesos de excitación de corta duración.

### II.2.1b.ii. Microdifracción de rayos X

Combinando el elevado brillo de la luz sincrotrón con avances recientes en la óptica de focalización de rayos X es posible obtener haces de luz sincrotrón con diámetros en torno a 1  $\mu\text{m}$  o menores. Estos haces estrechos permiten realizar experimentos de difracción en zonas muy localizadas de la muestra, así como barridos a lo largo de una zona determinada determinando la estructura con resolución espacial micrométrica sobre la muestra. La posibilidad de recoger simultáneamente la intensidad dispersada a ángulo alto y bajo hace que los experimentos realizados con esta técnica proporcionen una información estructural en las distintas longitudes de escala relevantes en los sistemas poliméricos nanoestructurados.<sup>66, 112</sup> En las líneas de sincrotrón, una de las diferencias entre la difracción habitual y la microdifracción es que en la primera la focalización del haz se realiza en el detector, mientras que en

microdifracción la focalización se suele realizar en la muestra. Esto facilita a la medida mayor resolución espacial en distintos puntos de la muestra.<sup>109</sup> La Fig. II.8 muestra un esquema del sistema óptico de ambas disposiciones.



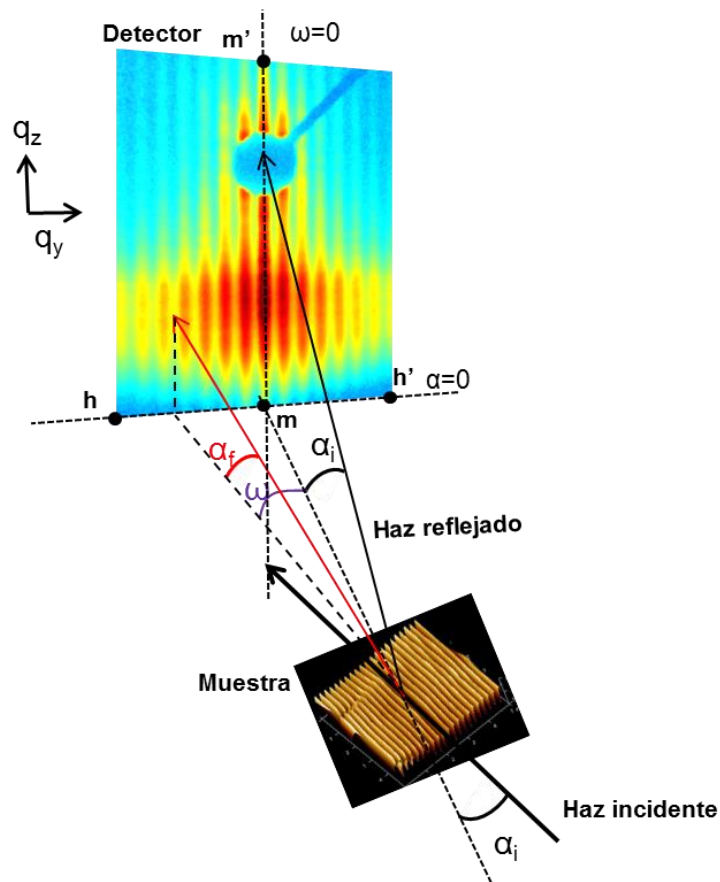
**Figura II.8.** Esquema del sistema óptico utilizado en una cámara estándar SAXS/WAXS (a) y una de microdifracción (b).<sup>109</sup>

Para la realización de los experimentos de difracción de rayos X que se presentan en esta tesis se recurrió a la línea de microfoco ID13 en la European Synchrotron Radiation Facility (ESRF) en Grenoble, Francia. Se usó un haz de  $1 \mu\text{m}$  de diámetro y una longitud de onda  $\lambda = 0.10 \text{ nm}$ , utilizando un detector FReLoN CCD con un área de detección de  $100 \times 100 \text{ mm}^2$  y un tamaño de píxel  $51.47 \times 50.7 \mu\text{m}^2$  para la adquisición de datos y el software FIT2D<sup>113</sup> para su análisis.

### II.2.1b.iii. Dispersión de rayos X en incidencia rasante

Los experimentos de dispersión de rayos X en incidencia rasante (GIS por sus siglas en inglés *Grazing Incidence Scattering*) permiten la caracterización de películas de espesor submicrométrico, y son los adecuados para la caracterización precisa de superficies nanoestructuradas.<sup>114</sup> Aquí se sustituye la técnica de transmisión habitual (Fig. II.6) por una de reflexión en incidencia rasante, siendo por tanto especialmente sensible a las características superficiales de la muestra. Además, variando ligeramente el ángulo de incidencia se puede variar la penetración del haz incidente en

la muestra que se investiga permitiendo en principio la investigación variaciones estructurales con el espesor.<sup>115</sup>



**Figura II.9.** Esquema de un experimento de dispersión de rayos X en incidencia rasante (GIS).  $\alpha_i$  y  $\alpha_f$  son los ángulos de incidencia y salida del haz de rayos X, respectivamente, y  $\omega$  horizontal medido desde el meridiano ( $mm'$ ). La línea  $mm'$  sobre el detector es la intersección del plano de dispersión (vertical) definido por el haz incidente y reflejado. La línea  $hh'$  es el horizonte, definido como la intersección entre el plano de la muestra y el plano del detector.

Como se muestra en la Fig. II.9., en un experimento de dispersión de rayos X en incidencia rasante se hace incidir el haz de fotones de manera que éste forma un ángulo de incidencia  $\alpha_i$  cercano a cero (del orden del ángulo crítico del material, en polímeros  $\alpha_c \approx 0.15^\circ$ )<sup>109</sup> con el plano de la muestra. El haz reflejado es absorbido por un elemento de plomo (*beam stop*) que protege el detector. Lo mismo se hace con el haz directo. La intensidad dispersada por la muestra es recogida por el detector. Cuando el detector está alejado de la muestra el ángulo de dispersión máximo recogido por aquél es pequeño. En esta situación se habla de dispersión a bajo ángulo (GISAXS). En este estudio se han utilizado distancias muestra-detector del orden de los 2 metros. Si se acerca el detector a la muestra, a distancias de varios centímetros, aumenta el ángulo sólido de dispersión máximo recogido por el detector y entonces se

habla de dispersión a ángulo alto (GIWAXS). Las características principales de un patrón de GISAXS (Fig. II.9) son su reflexión especular (para un ángulo  $\omega = 0$ ) y el denominado pico de Yoneda, situado en torno al ángulo crítico del material y considerado un fenómeno asociado con la reflexión total (onda evanescente).<sup>116</sup> La información obtenida en estos experimentos se puede interpretar en función de los dos vectores de dispersión ortogonales:

$$q_z = \frac{2\pi}{\lambda} (\text{sen}\alpha_i + \text{sen}\alpha) ; q_y = \frac{2\pi}{\lambda} \text{sen}\omega \text{cos}\alpha \quad \text{Ecuación II.7}$$

Los vectores de dispersión  $q_z$  y  $q_y$  proporcionan información acerca de correlaciones estructurales perpendiculares y paralelas al plano de la muestra, respectivamente. Correlaciones laterales entre objetos situados sobre la superficie de la muestra pueden dar lugar a la aparición de intensidad dispersada fuera del meridiano (línea  $mm'$ ), y llegar a generar máximos relacionados con máximos de correlación (Fig. II.9).

Los experimentos de dispersión de rayos X en incidencia rasante presentados en esta tesis se llevaron a cabo en la línea BW4 del anillo DORIS del *Hamburger Synchrotronstrahlungslabor* (HASYLAB) situado en el Deutsches Elektronen-Synchrotron (DESY) en Hamburgo (Alemania), empleando una longitud de onda de  $\lambda = 0.14$  nm y una cámara MARR CCD de  $2048 \times 2048$  píxeles (tamaño de píxel  $79.1 \times 79.1 \mu\text{m}^2$ ) para la adquisición de datos. Para el análisis de datos se empleó el software FIT2D.<sup>113</sup> Información detallada sobre la disposición de la línea BW4 se puede encontrar en la bibliografía<sup>117</sup> (GIWAXS) y <sup>118</sup> (GISAXS).

### II.2.1c. Modelado y simulación de experimentos GISAXS en nanoestructuras

Con el objetivo de alcanzar una comprensión lo más completa posible de las nanoestructuras estudiadas, se ha explorado en esta tesis la posibilidad de simular numéricamente los diagramas de GISAXS mediante modelos estructurales. Para esto se ha recurrido al software IsGISAXS desarrollado por el Prof. R. Lazzari.<sup>119</sup> Este programa permite modelar una nanoestructura como un conjunto de motivos geométricos, ordenados según una cierta red, y simular el patrón de GISAXS correspondiente. Varios grupos de investigación han trabajado con este programa aplicado a nanoestructuras con resultados satisfactorios.<sup>109, 119</sup> Sin embargo, el uso de este programa implica unas ciertas hipótesis acerca de la naturaleza de las nanoestructuras, que se consideran a continuación.

En general, la intensidad dispersada de rayos X es proporcional a la sección eficaz de dispersión, definida como sigue:

$$\frac{d\Sigma}{d\Omega}(\vec{q}) = \frac{N}{\Delta\Omega N_s I_0} \quad \text{Ecuación II.8}$$

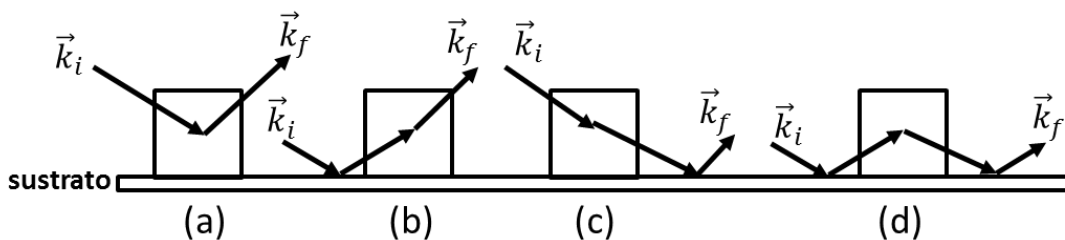
Donde  $\vec{q}$  es el vector de dispersión, N el número de fotones dispersados por unidad de ángulo sólido  $\Delta\Omega$  para una intensidad incidente  $I_0$ , y  $N_s$  el número de centros de dispersión.<sup>119, 120</sup>

La aproximación local monodispersa supone que el sistema está formado por dominios monodispersos que interfieren de forma incoherente entre sí. La función de correlación entre partículas puede variar de un dominio a otro. En otras palabras, cada partícula está rodeada de otras partículas de la misma forma y tamaño, de manera que esa forma y tamaño van variando a lo largo de la muestra, pero con una longitud de onda espacial menor que la longitud de coherencia del haz. El asumir esta aproximación nos permite reescribir la sección eficaz de una forma más práctica para el cálculo:

$$\frac{d\Sigma}{d\Omega}(\vec{q}) = \langle |F|^2 \rangle S(\vec{q}) \quad \text{Ecuación II.9}$$

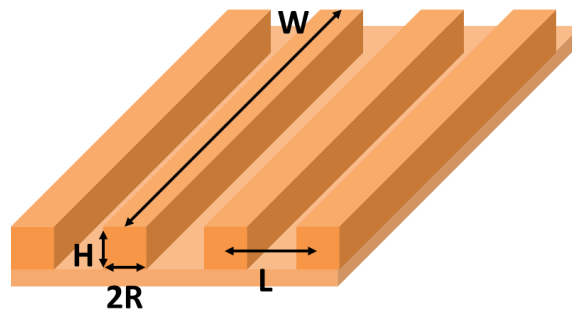
Donde F es el factor de forma definido como la transformada de Fourier de la densidad electrónica del motivo de dispersión, y  $S(\vec{q})$  es la función de interferencia, que está relacionada con la transformada de Fourier de la función de autocorrelación de la distancia partícula-partícula.

Para calcular el factor de forma F, recurrimos a una segunda aproximación, la aproximación de Born de ondas distorsionadas o DWBA (del inglés *Distorted Wave Born Approximation*). Esta aproximación considera, además de la posibilidad de que la luz se disperse solamente por el motivo (aproximación de Born, Fig. II.10a), el caso en que haya una reflexión previa en el sustrato (Fig. II.10b), una reflexión a posteriori (Fig. II.10c) o ambas (Fig. II.10d).



**Figura II.10.** Esquema de las cuatro contribuciones al factor de forma consideradas en la DWBA, en el caso de una isla soportada sobre un sustrato.

Debido a la naturaleza de las nanoestructuras estudiadas en los capítulos V y VI de esta tesis, y al objeto de simular sus patrones GISAXS, se ha asumido que consisten esencialmente de paralelepípedos soportados sobre un sustrato. El paralelepípedo básico está caracterizado por su longitud  $W$ , anchura  $2R$  y altura  $H$  (Fig. II.11.). Así mismo se ha tenido en cuenta que  $R$  y  $H$  pueden presentar cierta variación a lo largo de la muestra, considerando su valor como el valor central de distribuciones gaussianas del orden de  $\frac{\sigma_R}{R} \sim \frac{\sigma_H}{H} \sim 0.1$ .



**Figura II.11.** Esquema del modelo utilizado en simulación de nanoestructuras con el software IsGISAXS.<sup>119</sup>

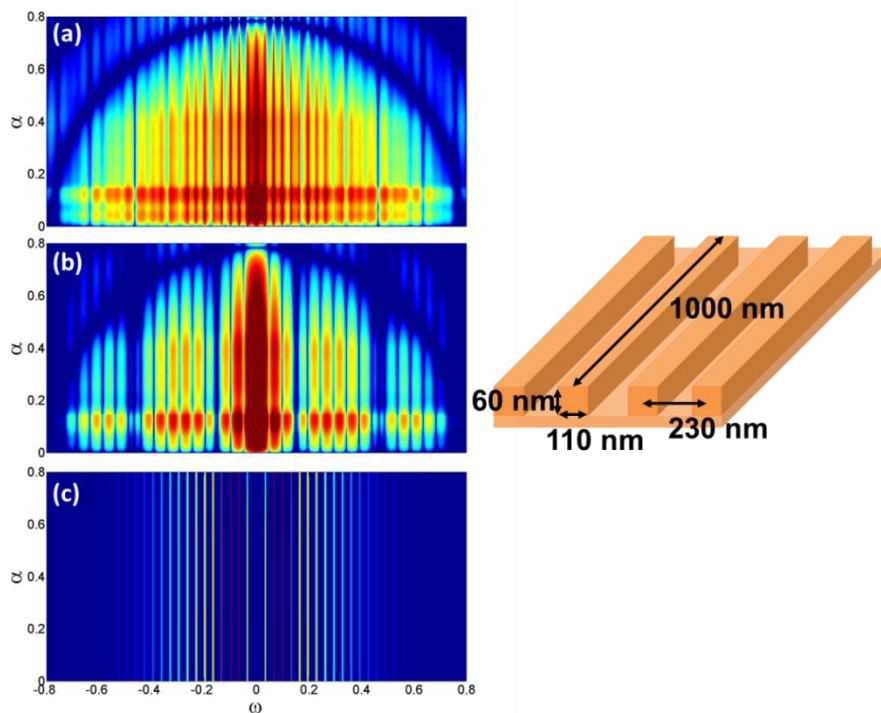
Para el cálculo de la función de interferencia se ha supuesto que los motivos están dispuestos en una red paracristalina unidimensional, donde la posibilidad de encontrar un motivo a una distancia  $L$  es definido por una función de probabilidad gaussiana:

$$p(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{(x-L)^2}{2\sigma^2}\right] \quad \text{Ecuación II.10}$$

Donde  $g = \sigma/L$  es el parámetro de distorsión paracristalina,<sup>121</sup> que determina el grado de orden estructural de la muestra, siendo  $g = 0$  en el caso de una red cristalina perfecta en la que todos los motivos están colocados a una distancia  $L$  unos de otros. A medida que el desorden estructural aumenta hablaremos de una red paracristalina caracterizada por un valor de  $g$  que también aumenta.

En la Fig. II. 12a se muestra un ejemplo de patrón de GISAXS obtenido por simulación para unos valores geométricos específicos, así como las contribuciones individuales del factor de forma (Fig. II.12b) y la función de interferencia (Fig. II.12c) correspondientes. El máximo central en el patrón de difracción proviene de la contribución del factor de forma (Fig. II.12a), que también aporta una serie de franjas verticales en la dirección del ecuador. La función de interferencia refleja los efectos de

la difracción, que presenta intensas líneas a ángulos que cumplen la ley de Bragg, correspondiendo a órdenes consecutivos de la periodicidad de la red,  $L$ .



**Figura II.12.** (a) Patrón de GISAXS simulado mediante el software IsGISAXS y las contribuciones al mismo del (b) factor de forma y (c) la función de interferencia.

Siguiendo la notación habitual en rayos X para el índice de refracción  $n = 1 - \delta + i\beta$ , los valores utilizados en las simulaciones fueron  $\delta = 6.08 \times 10^{-6}$  y  $\beta = 1.4 \times 10^{-7}$  en caso del silicio, y  $\delta = 3.3 \times 10^{-6}$  y  $\beta = 5.1 \times 10^{-9}$  en el caso del PTT.

### II.2.2. Microscopía óptica

La microscopía óptica se basa en la amplificación de la luz transmitida a través de la muestra a caracterizar, o reflejada en ella, por medio de un sistema de lentes que permite obtener su imagen aumentada. La resolución  $s$  de la microscopía óptica convencional depende la longitud de onda de la luz utilizada,  $\lambda$ , y la apertura del objetivo,  $A$ :

$$s = \frac{\lambda}{A} \quad \text{Ecuación II.11}$$

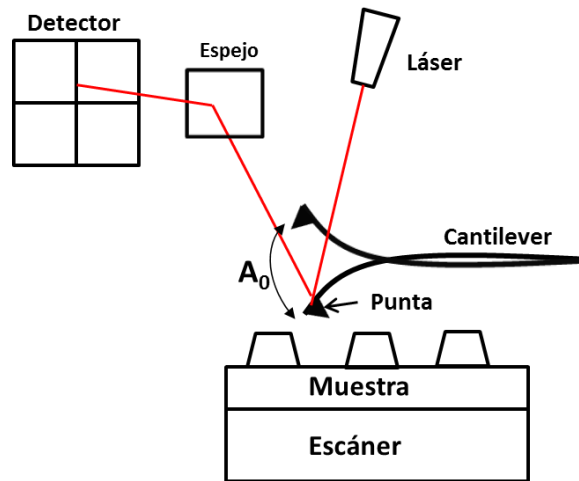
A la vista de la Ecuación II.11, y considerando las longitudes de onda de la luz visible, la máxima resolución posible en microscopía óptica convencional es de unos  $0.5 \mu\text{m}$ .

Por ello, con el tiempo se ha producido el desarrollo de diferentes técnicas de microscopía óptica que permiten resoluciones mejores (menores), como la microscopía óptica de campo cercano,<sup>49</sup> que permite visualizar imágenes con resolución nanométrica.

Para la caracterización óptica de las muestras de la presente tesis doctoral se empleó un microscopio Nikon Eclipse en geometría de reflexión, utilizando una longitud de onda de iluminación de 460nm, un objetivo de alta magnificación (100x, apertura numérica 0.90) y una lente Barlow que permite incrementar el número de aumentos un factor 1.5. Las medidas se realizaron en el instituto de Óptica Daza de Valdés, IO-CSIC.

### **II.2.3. Microscopia de fuerza atómica**

La invención del microscopio de fuerza atómica (AFM, del inglés *Atomic Force Microscopy*) por Binnig y Rohrer en 1986 extendió el rango de materiales que podían ser caracterizados por microscopías de sonda de barrido considerablemente.<sup>122</sup> El funcionamiento de este nuevo microscopio estaba basado en las fuerzas intermoleculares entre la punta y la muestra, desapareciendo así la necesidad de que la muestra a caracterizar fuera conductora, como ocurría en la microscopía de efecto túnel (STM, del inglés *Scanning Tunneling Microscopy*).<sup>123</sup> En AFM la sonda empleada es una pequeña punta montada en una palanca, que recorre la superficie de la muestra. La fuerza entre la superficie de la muestra y la punta depende principalmente de la distancia de separación entre ellas, siendo atractiva cuando están suficientemente separadas, y repulsiva cuando se acercan. Para mantener dicha fuerza constante, un escáner piezoeléctrico varía la distancia de separación punta-muestra mediante un sistema de retroalimentación, y monitorizando la señal de control podemos obtener información acerca de la topografía de la muestra y generar una imagen. La resolución obtenida en este tipo de imágenes depende de la morfología de la superficie de la muestra y del radio de curvatura de la punta, siendo posible alcanzar resolución atómica.<sup>124</sup>



**Figura II.13.** Esquema del funcionamiento del AFM durante el modo de contacto intermitente.

De entre los diferentes modos de operación del AFM, en el caso de materiales poliméricos el más empleado es el de contacto intermitente o *tapping*, ya que permite la caracterización de materiales blandos o elásticos sin dañarlos.<sup>125</sup> En este modo la punta vibra a su frecuencia resonante mediante la actuación de un piezoelectrico, provocando un movimiento de vaivén en la palanca (Fig. II.13). Esta vibración es registrada como una señal sinusoidal en el fotodetector al que llega la luz de un láser previamente alineado con el extremo superior de la palanca que soporta la punta. Cuando la sonda está alejada de la muestra, antes de iniciar la medida, vibra con una amplitud  $A_0$  denominada amplitud libre. Al acercar la sonda, ésta entra en contacto con la superficie de la muestra durante cada periodo de oscilación, y el valor de amplitud de su vibración se reduce a un nuevo valor  $A_{sp}$ . Dicho valor es seleccionado por el usuario del microscopio, en función del rango de fuerza que se quiera aplicar sobre la superficie durante la medida. Manteniendo constante el valor de la amplitud durante el barrido, y dejando que el sistema de control varíe la distancia punta-muestra, es posible obtener imágenes topográficas de la superficie de la muestra. Simultáneamente a la imagen de altura es posible obtener una imagen de fase, midiendo el desfase entre la oscilación de la onda en el detector y la del piezoelectrico que provoca esa oscilación. Este desfase es muy sensible a las propiedades del material estudiado, permitiendo obtener información acerca de variaciones en la composición o propiedades mecánicas.<sup>126</sup>

Las medidas de AFM presentadas en esta tesis doctoral se realizaron en el Instituto de Estructura de la Materia (IEM-CSIC), empleando un microscopio Multimode 8 de

Bruker equipado con un controlador Nanoscope V. El modo de operación fue en todos los casos el de contacto intermitente.

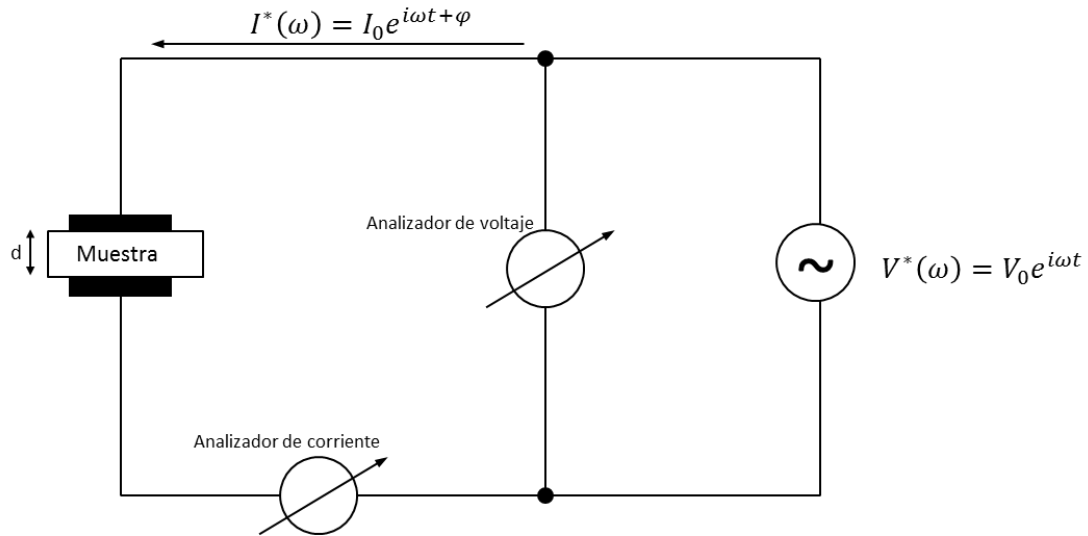
#### II.2.4. Microscopía electrónica de barrido

En la microscopía electrónica de barrido (SEM, del inglés *Scanning Electron Microscopy*) un haz de electrones, enfocado sobre la superficie de la muestra, recorre el área de interés. Los electrones son generados por un filamento (de tungsteno generalmente) y acelerados hasta energías del orden de los KeV mediante una diferencia de potencial entre el filamento y el ánodo. Después atraviesan una serie de lentes magnéticas y aperturas, que condensan y enfocan el haz sobre la muestra. Las interacciones elásticas e inelásticas de los electrones primarios del haz con los átomos de la muestra dan lugar a la emisión de electrones secundarios (SE, del inglés *Secondary Electrons*), electrones retrodispersados (BSE, del inglés *Back-Scattered Electrons*) y rayos X característicos, que son recogidos por detectores especiales y convertidos en imágenes. En el caso de los materiales poliméricos, al ser aislantes en su mayoría, para evitar la acumulación de carga estática y el daño irreversible de la muestra deben emplearse bajos voltajes de aceleración y tiempos de exposición cortos.<sup>127</sup> Las imágenes de SEM incluidas en esta tesis fueron adquiridas en el Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros (ICTP-CSIC). Se empleó un microscopio Hitachi S8000 trabajando a un voltaje de 0.5 KeV.

#### II.2.5 Espectroscopia Dieléctrica de Banda Ancha

Como ya se explicó en la introducción, la Espectroscopia Dieléctrica de Banda Ancha estudia procesos de reorientación dipolar y desplazamientos iónicos en una muestra sometida a un campo eléctrico externo, abarcando así fenómenos que se encuentran en el rango de  $10^{-3}$  Hz hasta  $10^{10}$  Hz en frecuencia.<sup>128, 129</sup> En este tipo de experimentos, una muestra de espesor  $d$  se sitúa entre las dos placas plano-paralelas de un condensador de área  $A$  (Figura II.14), al que se le aplica una diferencia de potencial sinusoidal de frecuencia  $\omega/2\pi$ :

$$V^*(\omega) = V_0 e^{i\omega t} \quad \text{Ecuación II.12}$$



**Figura II.14.** Esquema experimental de una medida de espectroscopía dieléctrica.

Esto hace que por la muestra circule una intensidad con igual frecuencia pero desfasada un ángulo  $\varphi$  con respecto al voltaje aplicado:

$$I^*(\omega) = I_0 e^{i\omega t + \varphi} \quad \text{Ecuación II.13}$$

Por tanto, combinando información acerca de la diferencia de potencial proporcionada por el analizador de voltaje en serie con la muestra, y la proveniente del analizador de corriente situado en serie con la misma, es posible conocer el valor de la impedancia compleja del circuito recurriendo a la Ley de Ohm en corriente alterna:

$$Z^*(\omega) = \frac{V^*(\omega)}{I^*(\omega)} = \frac{V_0 e^{i\omega t}}{I_0 e^{i\omega t + \varphi}} \quad \text{Ecuación II.14}$$

Una vez conocida la impedancia podemos hallar la permitividad dieléctrica:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon'(\omega) - i\varepsilon''(\omega) = \frac{1}{i\omega Z^*(\omega) C_0} \quad \text{Ecuación II.15}$$

Donde  $C_0 = \frac{\varepsilon_0 A}{d}$  es el valor de la capacidad del condensador vacío y  $\varepsilon_0$  la permitividad dieléctrica del vacío.

Para las medidas presentadas en esta tesis se utilizó un espectrómetro dieléctrico de banda ancha Alpha de la casa Novocontrol, cubriendo un rango de frecuencias entre  $10^{-3}$  Hz y  $10^7$  Hz. Las medidas se llevaron a cabo en el Instituto de Estructura de la Materia (IEM-CSIC).

## II.2.6. Espectroscopía Raman

La interacción de la radiación electromagnética con la materia puede generar transiciones vibracionales en sus moléculas a través de la absorción o la dispersión de la radiación.<sup>130</sup> Si la energía incidente es equivalente a la diferencia entre el estado fundamental  $E_0$  y uno de sus niveles vibracionales, se produce un fenómeno de absorción, ubicado generalmente en la región infrarroja del espectro electromagnético (Fig. II.15).

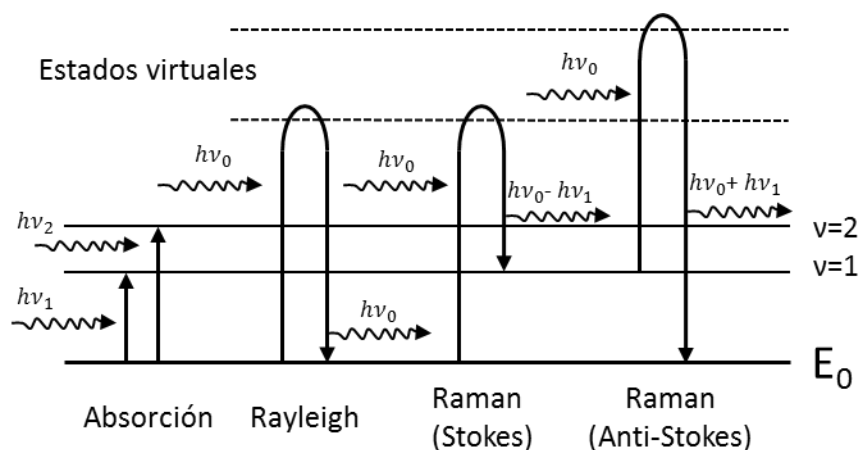


Figura II. 15 Diferentes transiciones posibles en espectroscopía vibracional.

En caso de que se produzca dispersión tenemos tres casos posibles. Al iluminar el material con radiación monocromática de frecuencia  $\nu_0$  e intensidad  $I_0$  (generalmente luz láser), una pequeña porción de la radiación es dispersada. El campo eléctrico de la radiación genera una distorsión momentánea de la distribución electrónica de las moléculas, generando estados polarizados. Estos estados no son estados cuánticos reales de la molécula, sino que son estados inestables (su tiempo de vida medio es de  $10^{-14}$  s), y se denominan estados virtuales. La mayoría de la radiación dispersada tiene la misma energía que la incidente, ya que no ha habido interacción entre la radiación y la molécula y por tanto es una dispersión elástica que se denomina dispersión Rayleigh.

En cambio, si se da lugar una cierta interacción radiación-materia, la energía de la radiación dispersada ya no es la misma que la de la original, y es la equivalente a una transición vibracional  $h\nu_1$ . En este caso tenemos un fenómeno inelástico, que se denomina dispersión Raman, en honor a su descubridor C.V. Raman.<sup>131</sup> Si la energía de la radiación dispersada es menor que la de la incidente, las bandas correspondientes en el espectro aparecen desplazadas hacia el rojo, y son las líneas

denominadas Stokes. Si por el contrario la energía dispersada es mayor que la inicial, tenemos líneas denominadas Anti-Stokes.

### II.2.6a. Espectroscopía Raman amplificada por superficie

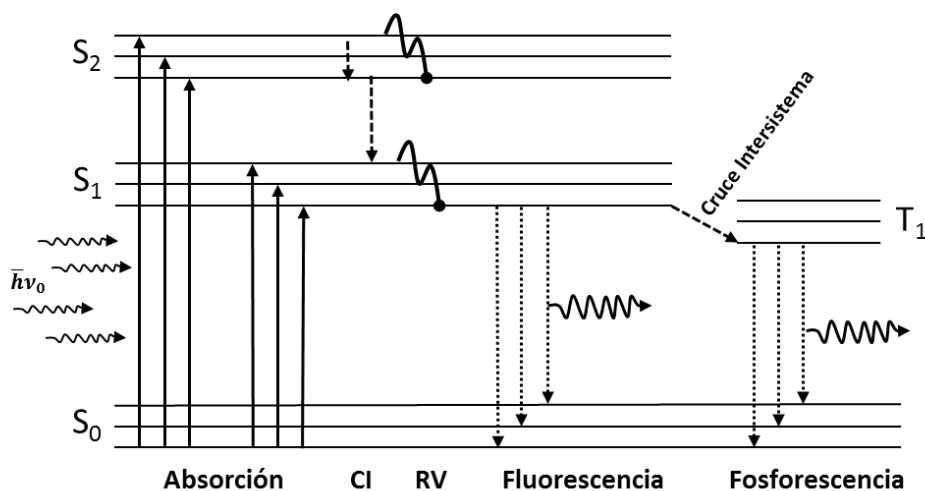
Es importante reseñar que el efecto Raman es muy débil. Su intensidad es  $10^{-6}$  veces menor que la de la dispersión Rayleigh, y más de  $10^{-10}$  veces menos intensa que la intensidad de la radiación incidente. Por ello, se ha recurrido a técnicas que traten de aumentar su sensibilidad, como es la Espectroscopía Raman Amplificada por Superficie (SERS, del inglés *Surface-Enhanced Raman Spectroscopy*). El efecto SERS fue descubierto, pero no reconocido como tal, por Fleischmann *et al.*<sup>132</sup> cuando detectaron un aumento de intensidad de las bandas Raman de la piridina al estar ésta adsorbida sobre un electrodo de plata rugoso. Este aumento de intensidad se explica en la bibliografía o bien como un efecto de amplificación electromagnética, o de amplificación química o una combinación de ambos según el material, pero es la teoría electromagnética la que cuenta con más apoyo por parte de la comunidad científica.<sup>133</sup> Los metales albergan un gas de electrones, provenientes de la banda de conducción y confinados a la red por los iones metálicos positivos. Sin embargo, en la superficie los electrones sólo experimentan la atracción de los iones que se encuentran en el interior del metal, de forma que la densidad de electrones se extiende una distancia considerable desde la superficie y tienen cierta libertad de movimiento en la dirección lateral a lo largo de ella. Cuando un haz de luz interactúa con estos electrones comienzan a oscilar de forma colectiva a lo largo de la superficie, originando los llamados plasmones superficiales.<sup>105</sup> Estos plasmones superficiales tienen una frecuencia de resonancia característica, que depende del metal y la naturaleza de la superficie, a la que se absorbe y dispersa energía más eficientemente. En el caso del oro y la plata dicha frecuencia se encuentra en el rango visible, lo que hace a estos metales adecuados para su uso con láseres en el infrarrojo cercano y el visible. Para que además de la absorción de luz se tenga dispersión es necesaria una oscilación perpendicular, que se consigue generando rugosidad en la superficie.<sup>134</sup> En este sentido, se han publicado varios trabajos estudiando el uso de nanoestructuras periódicas como sustratos para SERS, que se caracterizan por ser más reproducibles que las superficies corrugadas electroquímicamente.<sup>135, 136</sup>

Para las medidas de espectroscopía Raman y SERS presentadas en esta tesis se ha utilizado un micro-espectrofotómetro Raman InVia de la casa Renishaw, operando en geometría de back-scattering. El espectrofotómetro está equipado con una cámara CCD y tres láseres diferentes con diferentes longitudes de onda de excitación: 325 y 442 nm (HeCd), 532 nm (Nd:YAG), y 785 nm (láser de diodo). El tamaño del haz, de

tan sólo 1  $\mu\text{m}$ , permitió realizar barridos sobre las muestras estudiadas y caracterizar zonas muy localizadas de las mismas. Los experimentos se llevaron a cabo en el Instituto de Estructura de la Materia (IEM-CSIC).

### II.2.7. Espectroscopía de fluorescencia

Otro tipo de espectroscopía molecular es la espectroscopía electrónica. En este caso, se estudian las transiciones electrónicas que tienen lugar cuando una molécula absorbe radiación. La naturaleza de dicha absorción es función de la distribución electrónica en la molécula, y generalmente se trata de absorciones intensas, localizadas en la región ultravioleta-visible del espectro.<sup>130</sup> La absorción de luz provoca el paso de electrones a estados excitados que, tras un proceso de relajación vuelven a su estado fundamental. Esta relajación puede tener lugar de forma no radiativa, por medio de transiciones vibracionales, o involucrar la emisión de energía en forma de radiación electromagnética. El diagrama de Jablonski (Fig. II.16) resume los posibles desenlaces tras la generación de estados singletes excitados por la absorción de radiación,  $S_1$ ,  $S_2$ . El paso de los estados excitados de mayor energía al primer singlete excitado,  $S_1$ , se puede producir por procesos no radiativos, como la conversión interna (conversión entre estados de la misma multiplicidad) o procesos de relajación vibracional.



**Figura II.16.** Diagrama de Jablonski de los procesos de absorción y relajación en el espectro ultravioleta-visible. Se representan los niveles energéticos correspondientes al estado singlete fundamental,  $S_0$ , y los singletes excitados  $S_1$  y  $S_2$ .  $T_1$ , estado excitado triplete; CI conversión interna; RV relajación vibracional.

El segundo paso, la desexcitación del singlete excitado de menor energía,  $S_1$ , el estado fundamental  $S_0$ , puede tener lugar de diferentes maneras:

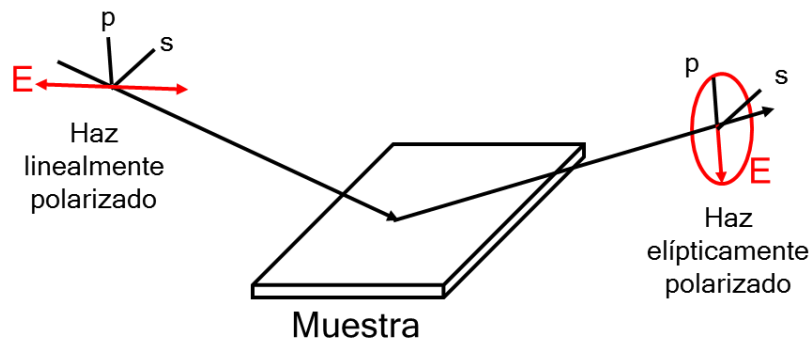
- Ocurrencia de una reacción química, formándose nuevas especies o radicales

- Emisión de un fotón de luz, en la escala de tiempos entre un microsegundo y un picosegundo tras la formación del primer estado singlete. En este caso se habla de emisión por fluorescencia.
- Pérdida de energía mediante un proceso no radiactivo (conversión interna, relajación vibracional), o bien por cruce intersistema, cambiando el espín del electrón de un estado singlete a un triplete  $T_1$ .
- Este estado triplete puede desexcitarse emitiendo un fotón, pero en la escala de tiempos entre microsegundos y minutos, mayor que la implicada en el caso de fluorescencia. Si se da este tipo de proceso se denomina emisión por fosforescencia.

En la presente tesis doctoral, se midieron los espectros de emisión de fluorescencia de diferentes tipos de muestras, excitando a una longitud de onda fija y barriendo con el monocromador de emisión en un amplio rango las longitudes de onda de la luz dispersada. Para la adquisición de estos espectros se empleó un microespectrómetro Raman (Renishaw InVia 0310-02), equipado con una cámara CCD y tres láseres diferentes con diferentes longitudes de onda de excitación: 325 y 442 nm (HeCd), 532 nm (Nd:YAG), y 785 nm (láser de diodo). Los experimentos se llevaron a cabo en el Instituto de Estructura de la Materia (IEM-CSIC).

### II.2.8. Elipsometría

La elipsometría es una técnica óptica no destructiva, que se basa en el cambio de polarización que sufre la luz al reflejarse en un medio. Dicho cambio proporciona información valiosa relacionada con las propiedades ópticas del material, tales como índice de refracción, espesor, composición, rugosidad etc.<sup>137</sup> Generalmente, si el haz incidente se encuentra linealmente polarizado, el haz reflejado presentará polarización elíptica (Fig. II.17).



**Figura II.17.** Cambio de polarización de un haz de luz tras reflejarse en una superficie.

El estado de polarización de la luz incidente puede descomponerse en una componente s, que oscila perpendicular al plano de incidencia y paralela al plano de la muestra, y una componente p, que oscila paralela al plano de incidencia.<sup>57</sup> Las amplitudes de las componentes s y p tras la reflexión, y normalizadas a su valor inicial, se denotan como  $r_s$  y  $r_p$ , respectivamente. En una medida elipsométrica se trabaja con el coeficiente de reflexión complejo  $\rho$ , definido como el cociente de  $r_p$  sobre  $r_s$  y caracterizado por una componente de amplitud  $\Psi$  y una diferencia de fase  $\Delta$ :

$$\rho = \frac{r_p}{r_s} = \tan\Psi e^{i\Delta} \quad \text{Ecuación II.16}$$

En esta tesis se ha utilizado la elipsometría para la medida de espesores de películas delgadas. Se ha considerado un índice de refracción para el PTT en torno a 1.6, modelizado por una ecuación de Cauchy en función de la longitud de onda  $\lambda$ :

$$n(\lambda) = A + \frac{B}{\lambda^2} + \frac{C}{\lambda^4} \quad \text{Ecuación II.17}$$

Donde A, B y C son parámetros a ajustar para obtener el índice de refracción del material.

Las medidas de elipsometría presentadas en esta tesis fueron llevadas a cabo en el Instituto de Óptica Daza de Valdés, IO-CSIC. Se utilizó un elipsómetro espectroscópico en un rango de longitudes de onda entre 400 y 800 nm, para evitar la transparencia del Si utilizado como sustrato para las películas. Se midió a dos ángulos, 60 y 70°.

# CAPÍTULO III: PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS POLIMÉRICAS

## III.1. Preparación de películas poliméricas gruesas (espesor $> 10^3$ nm)

Se prepararon películas gruesas de PTT y del nanocompuesto PTT/SWCNT por termomoldeo, en una prensa Collins. Para este proceso se coloca una cantidad seleccionada de muestra en el interior de un marco de cobre envuelto en Kapton<sup>®</sup>, para así evitar la adherencia del material a las placas de la prensa. Los materiales fueron fundidos 2 minutos a 255°C bajo 5 bares de presión y después 2 minutos a la misma temperatura pero aumentando la presión hasta 15 bares. Tras estos dos pasos, las películas así preparadas fueron enfriadas bruscamente introduciéndolas de forma inmediata en un baño de agua con hielo. Previamente a la preparación de las películas, los materiales fueron secados a vacío, a una temperatura de 100°C durante 24 horas, para evitar la aparición de burbujas de aire en el proceso de termomoldeo provocadas por trazas de agua adsorbidas en las muestras. Las películas resultantes presentan un espesor en torno a 200 micras.

## III.2. Preparación y caracterización de películas poliméricas delgadas (espesor $< 10^3$ nm)

Como muestras modelo para la nanoestructuración, se prepararon películas delgadas de PTT por el método de *spin-coating*,<sup>138</sup> sobre sustratos de silicio. Este método consiste en la deposición de un cierto volumen de disolución de polímero sobre un sustrato mientras éste se encuentra rotando con una determinada velocidad angular  $\omega_a$  (Fig. III.1a). El disolvente empleado es generalmente volátil, y se evapora rápidamente (Fig. III.1b), dejando una película delgada polimérica adherida al sustrato (Fig. III.1c).

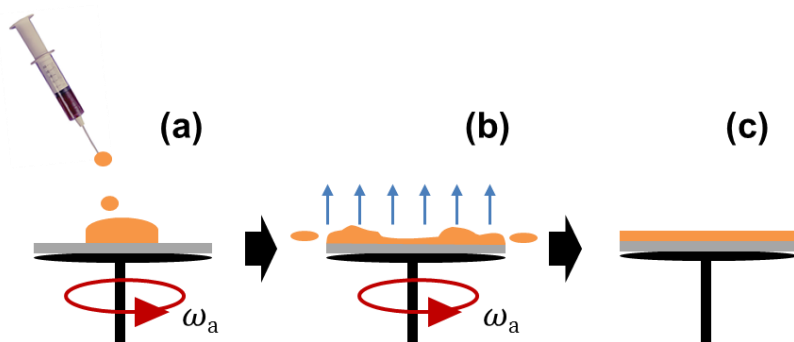
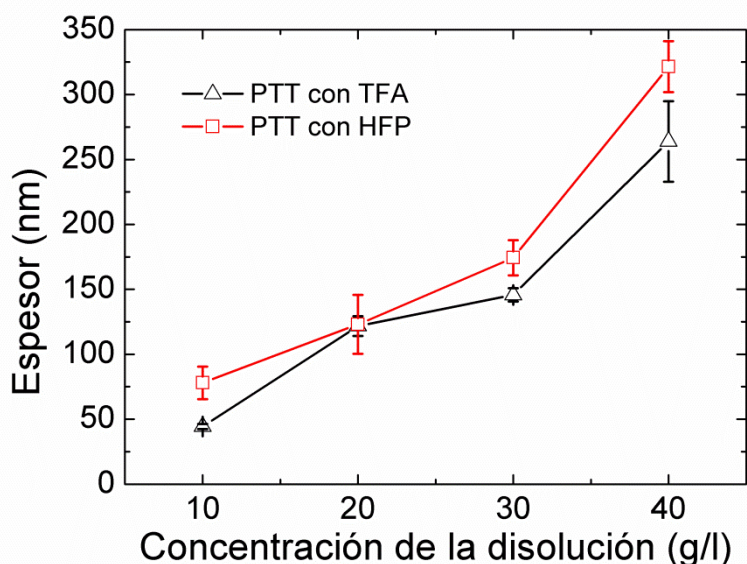


Figura III.1. Proceso de preparación de una película delgada por spin-coating.

Para esta tesis doctoral, se usaron sustratos pulidos de silicio cristalino obtenidos a partir de obleas adquiridas en Wafer World Inc. (Florida, EEUU) cuya superficie libre corresponde a los planos 100 del cristal de silicio. Los sustratos fueron limpiados previamente mediante inmersión sucesiva en acetona e isopropanol, y secados con flujo de nitrógeno. La velocidad de rotación del sustrato fue de 2380 rpm, mantenida durante 30 s, tras la deposición de 0.1 ml de disolución sobre el sustrato, para facilitar la evaporación del disolvente. Para elucidar el disolvente más apropiado en nuestro caso, se prepararon películas delgadas utilizando disoluciones de PTT en ácido trifluoroacético (TFA) o hexafluoropropanol (HFP), con diferentes grados de concentración de la disolución. El espesor de las películas resultantes medido por elipsometría, junto con su error calculado en base a la inhomogeneidad, está representado en la Figura III.2. En el rango de concentración estudiado, las películas preparadas con HFP son más gruesas en general y menos homogéneas que las preparadas con TFA. Por este motivo, para esta tesis se han utilizado películas delgadas de PTT utilizando disoluciones en TFA, con una concentración de 20 g/l. Este valor de la concentración fue elegido para obtener una película suficientemente delgada, continua y homogénea minimizando los efectos de ruptura de la película que pueden aparecer cuando el espesor de la película polimérica disminuye (*dewetting*).<sup>139-</sup>

141

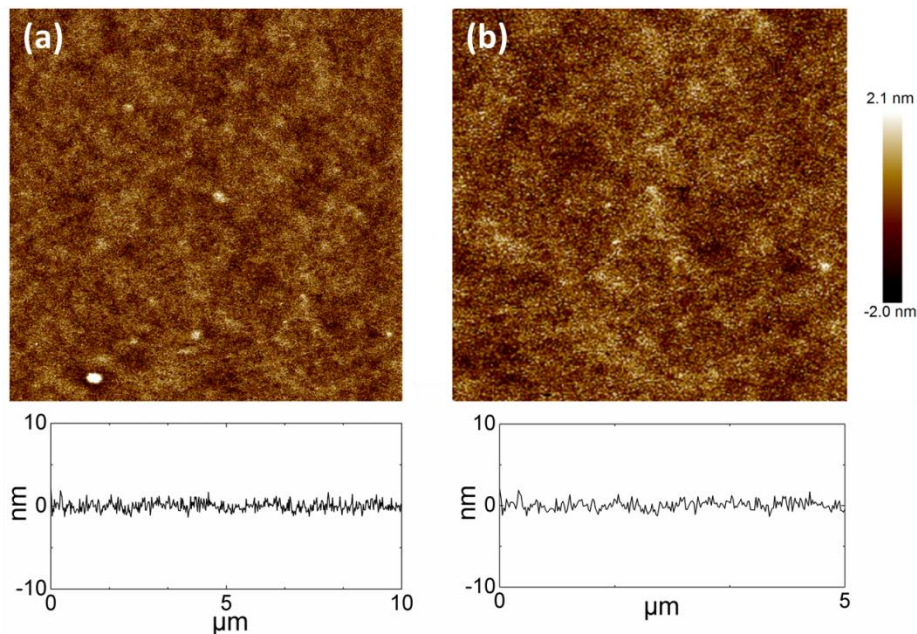


**Figura III.2.** Dependencia del espesor de las películas delgadas de PTT, medido por elipsometría, con la concentración de la disolución empleada.

Las películas delgadas de PTT obtenidas en las condiciones elegidas (20 g/l) presentan una morfología muy homogénea, como revelan las imágenes obtenidas por AFM (Fig. III.3.). De estas imágenes se pueden derivar valores de rugosidad calculada como la media aritmética de las desviaciones de altura en la imagen respecto del plano medio de la misma:

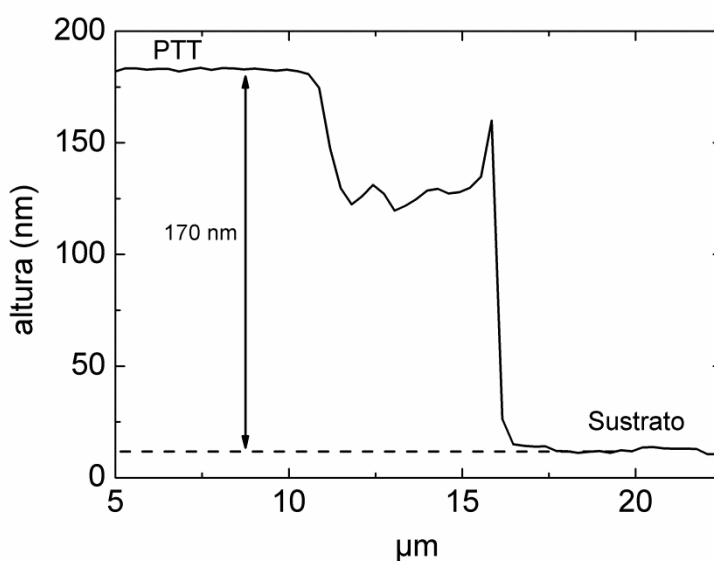
$$R = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |z_i| \quad \text{Ecuación II.12}$$

Donde  $z_i$  es la altura de un píxel determinado,  $i$ , y  $n$  el número de píxeles totales de la imagen. Los valores de rugosidad obtenidos en nuestro caso están en torno a un nanómetro ( $R = 1.1 \pm 0.5 \text{ nm}$ ), indicando que se trata de superficies muy poco rugosas.



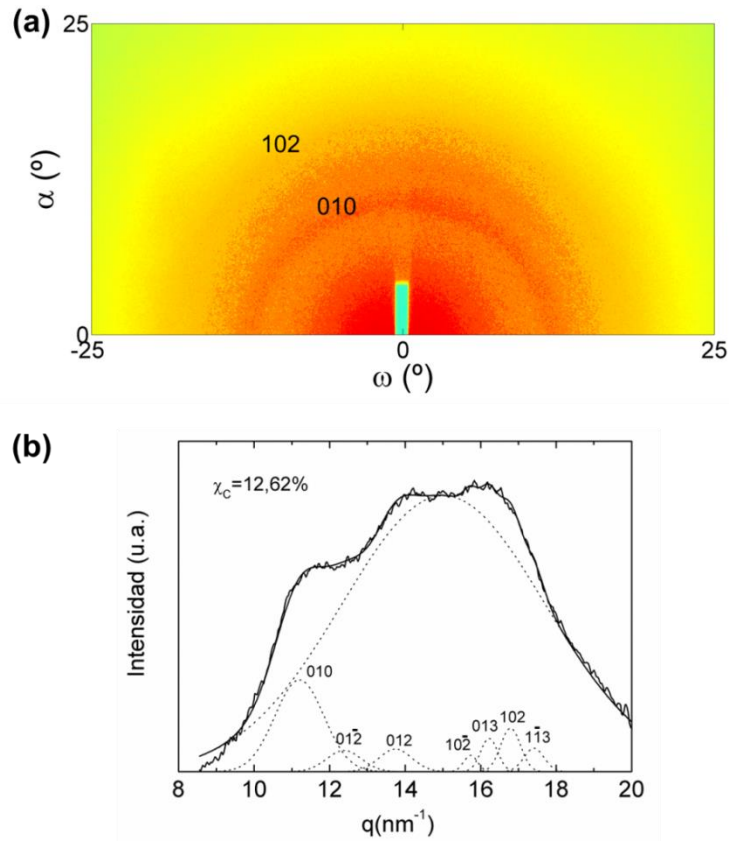
**Figura III.3.** Imágenes de topografía de AFM de películas delgadas de PTT obtenidas por spin-coating sobre silicio, empleando una disolución de 20 g/l. Se presentan áreas de (a)  $10 \times 10 \mu\text{m}^2$  y (b)  $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ . Debajo se muestran perfiles de altura correspondientes a una línea horizontal de las imágenes de topografía.

Se determinó también el espesor de las películas por AFM, midiendo el escalón formado entre la película delgada y el sustrato de silicio tras realizar un corte en la película con una cuchilla (ver Fig. III.4.). El valor promedio de tres medidas diferentes del espesor resultó ser  $147 \pm 25 \text{ nm}$ , que está en concordancia con el medido por elipsometría.



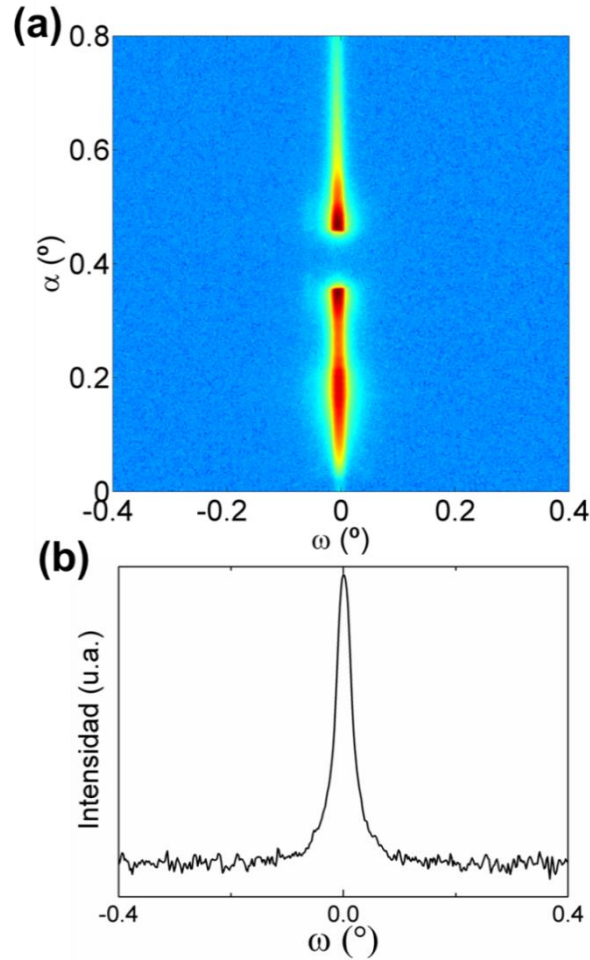
**Figura III.4.** Perfil de altura del escalón formado entre una película delgada de PTT y el sustrato de Si sobre el que está soportada, tras realizar un corte con una cuchilla.

Aunque la morfología observada de las películas de PTT no presenta signos de cristalización, el patrón de difracción que se obtiene de las mismas por GIWAXS revela anchos anillos de intensidad difractada, indicadores de la presencia de una pequeña cristalinidad (Fig. III.5a). Tras la sustracción de la intensidad de fondo, mediante integración azimutal es posible obtener un perfil de intensidad en función del vector de dispersión  $q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin\theta$  (Fig.III.5b). Este perfil nos permite realizar una separación de las reflexiones presentes, que están de acuerdo con las calculadas para la celda unidad triclinica del PTT,<sup>87</sup> y estimar un grado de cristalinidad  $\chi_c^{WAXS} = 13 \pm 3 \%$  para la película delgada de PTT. Considerando la falta de orientación cristalina, evidenciada por la intensidad constante de los anillos de Bragg, es posible atribuir esta pequeña cristalinidad a la formación de núcleos cristalinos durante el proceso de evaporación del disolvente.



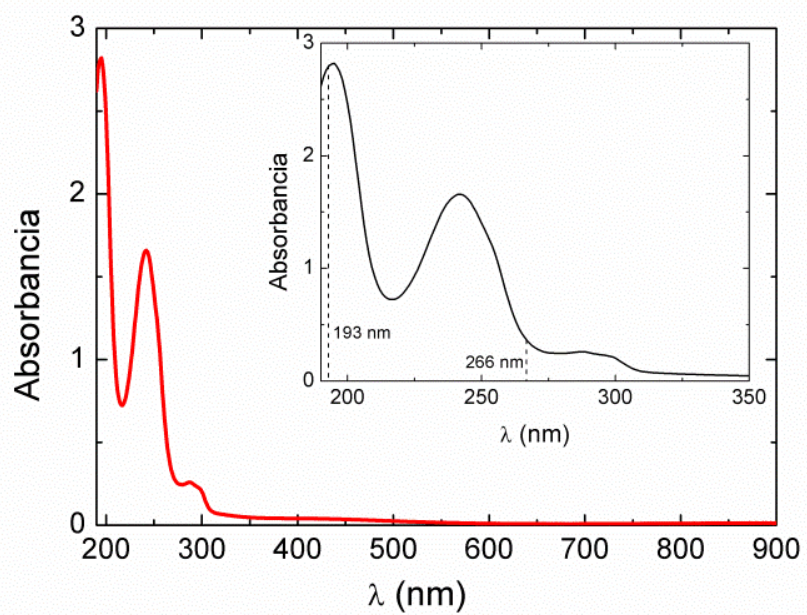
**Figura III.5.** Experimento GIWAXS de una película delgada de PTT preparada, empleando una disolución de ácido trifluoroacético de 20 g/l: (a) Patrón de GIWAXS y (b) perfil de intensidad corregido en función del vector de dispersión  $q$ , mostrando la descomposición de picos en componentes de acuerdo con las reflexiones esperadas para la celda unidad triclinica del PTT.<sup>87</sup>

Para tener una caracterización estructural completa de las películas delgadas se realizaron experimentos de GISAXS de las mismas (Fig. III.6). La intensidad proveniente de la muestra se concentra en el meridiano, mostrando un único máximo especular de reflexión en el origen de  $\omega$ . Este patrón es indicativo de una superficie sin correlaciones espaciales entre elementos en su superficie, es decir, sin estructurar.<sup>115</sup>



**Figura III.6.** Experimento GISAXS de una película delgada de PTT, empleando una disolución de ácido trifluoroacético de 20 g/l: (a) Patrón de GISAXS y (b) perfil de intensidad a un ángulo fijo de salida,  $\alpha = 0.2^\circ$ .

Dada la relevancia de las propiedades ópticas del PTT en esta tesis, se midió el espectro de absorbancia de películas delgadas de este material depositadas sobre cuarzo. La medida se llevó a cabo en un espectrofotómetro UV-Vis Perkin-Elmer U/V Lambda 16, con una pieza de cuarzo como referencia para la medida de la intensidad incidente. La absorbancia se calculó según  $A = \log \frac{I_0}{I}$ , siendo  $I_0$  la intensidad incidente e  $I$  la intensidad transmitida tras atravesar la muestra. Del espectro, que se muestra en la Fig. III.7, se desprende que las películas delgadas de PTT absorben en el rango ultravioleta cercano ( $190 < \lambda \text{ (nm)} < 400$ ) del espectro, siendo la absorbancia casi nula en el resto del rango de longitudes de onda estudiado.



**Figura III.7.** Espectro de absorción de las películas delgadas de PTT. La gráfica insertada presenta una magnificación de la zona del espectro ultravioleta.

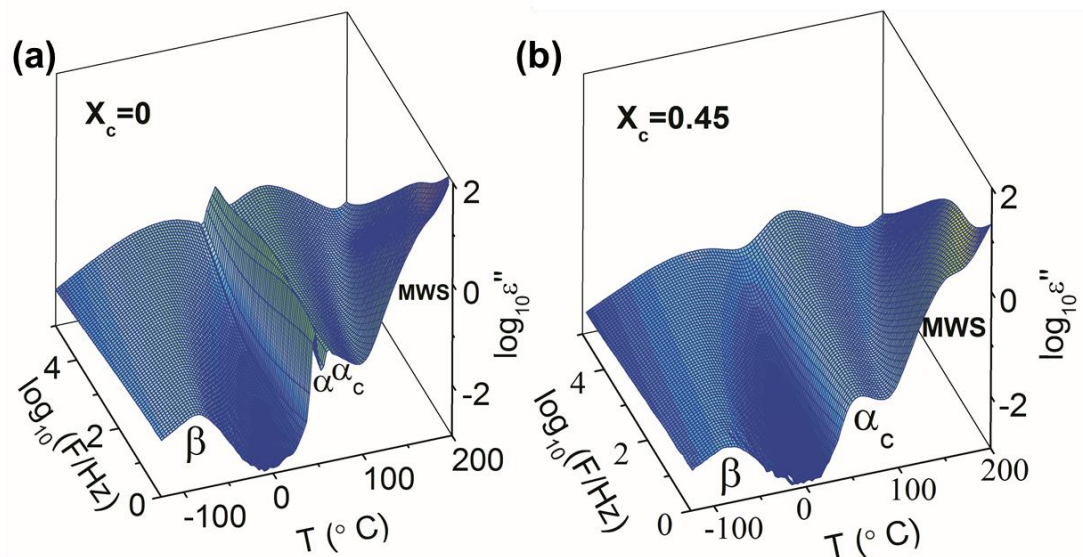
# CAPÍTULO IV: ESTRUCTURA CRISTALINA Y DINÁMICA MOLECULAR EN PTT

---

En este capítulo se describe la estructura cristalina y la dinámica molecular de películas gruesas de PTT con diferentes grados de cristalinidad, por medio de dispersión de rayos X y espectroscopía dieléctrica.

## IV.1. Dinámica molecular del poli (trimetilén tereftalato) (PTT) investigada por Espectroscopía Dieléctrica

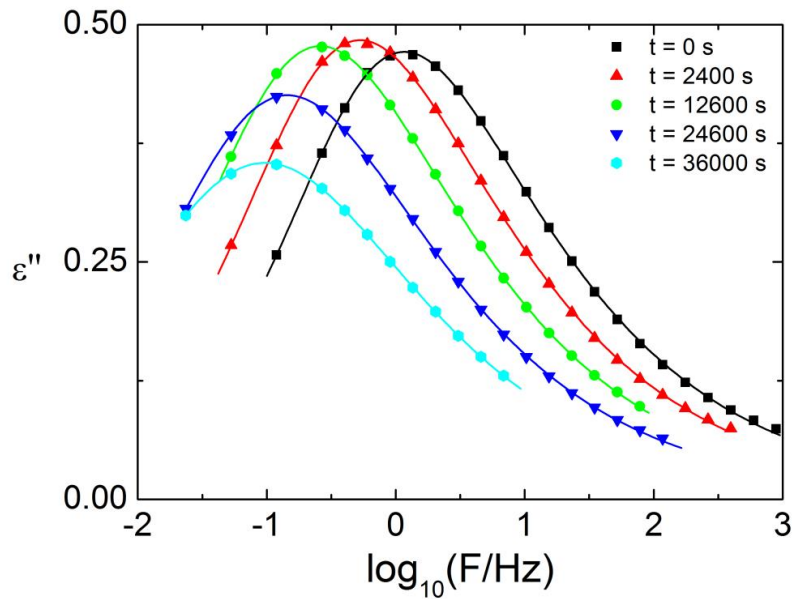
En la Fig. IV.1 se muestra el espectro de pérdidas dieléctricas en función de la frecuencia y la temperatura para una muestra de PTT inicialmente amorfa y otra semicristalina con alto grado de cristalinidad ( $X_c = 0.45$ ). El espectro dieléctrico del PTT muestra dos procesos de relajación diferentes en acuerdo con estudios previos.<sup>142-144</sup> El PTT inicialmente amorfo (Fig. IV.1a) presenta un proceso ancho a baja temperatura, denominado relajación  $\beta$ , asociada a dinámica local.<sup>144, 145</sup> A temperaturas por encima de la temperatura de transición vítrea,  $T_g$ , aparece una relajación mucho más intensa, la relajación  $\alpha$ , que está relacionada con la dinámica segmental.<sup>75</sup> A medida que la temperatura aumenta, se observa un repentino descenso en el factor de pérdidas dieléctricas,  $\epsilon''$ , generado por el inicio del proceso de cristalización. En este caso, la relajación  $\alpha$  pasa a denominarse  $\alpha_c$  para indicar que los movimientos segmentales tienen lugar en un entorno semicristalino. En el caso de la muestra semicristalina (Fig. IV.1b), las relajaciones  $\beta$  y  $\alpha_c$  son mucho menos intensas que en la muestra amorfa, y aparece un intenso tercer proceso a alta temperatura. Éste último será asociado más adelante con un proceso de polarización interfacial tipo Maxwell-Wagner-Sillars (MWS), generado por la acumulación de carga en la frontera entre regiones amorfas y cristalinas.<sup>70</sup>



**Figura IV.1.** Logaritmo del factor de pérdidas dieléctricas,  $\epsilon''$ , en función de la temperatura y la frecuencia para una muestra de PTT (a) inicialmente amorfa y (b) semicristalina con alta cristalinidad ( $X_c = 0.45$ ).

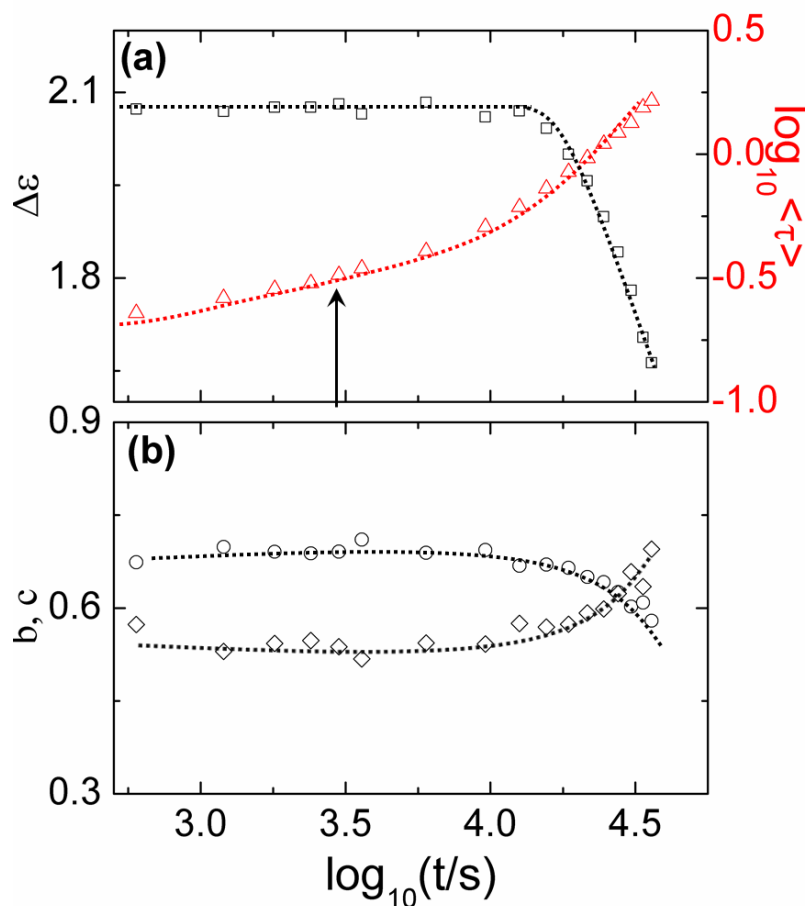
#### IV.2. Estados previos de cristalización

Estudios recientes llevados a cabo en PTT han propuesto que, previamente a la nucleación de cristales, tiene lugar una densificación local del material al alinearse entre sí las cadenas poliméricas.<sup>146, 147</sup> Para verificar esta propuesta se ha empleado la espectroscopía dieléctrica para el estudio de la cristalización isoterma del PTT en tiempo real a diferentes temperaturas de cristalización cercanas a la temperatura de transición vítrea,  $T_g$ . La Fig. IV.2. muestra la evolución temporal de la relajación  $\alpha$  a una temperatura de cristalización  $T_c = 45$  °C para una película gruesa de PTT inicialmente amorfa. Como se puede observar, la relajación  $\alpha$  primero se desplaza hacia frecuencias más bajas a medida que el tiempo de cristalización aumenta, para luego ir disminuyendo su intensidad. Las líneas continuas representan el ajuste de los datos experimentales según la ecuación de Havriliak-Negami (Ec. I.15).



**Figura IV.2.** Curvas de pérdidas dieléctricas para la relajación  $\alpha$  de una muestra de PTT inicialmente amorfo durante un experimento de cristalización isoterma a  $T_c = 45$  °C. Las líneas continuas representan el ajuste de los datos experimentales a la Ec. I.15.

En la Fig. IV.3. se presenta la evolución temporal de la intensidad dieléctrica y el tiempo de relajación medio (Fig. IV.3a), así como de los parámetros de forma (Fig. IV.3b). Se observa que la intensidad dieléctrica,  $\Delta\epsilon$ , permanece constante durante las primeras fases del experimento, para luego disminuir bruscamente a medida que el tiempo pasa. Los parámetros de forma exhiben un comportamiento similar. Tras un *plateau* inicial, en el que la relajación  $\alpha$  puede describirse como un proceso asimétrico ( $c \neq 1$ ) y relativamente estrecho ( $b \approx 0.7$ ), ésta se ensancha y se hace más simétrica al aumentar el tiempo. En experimentos de cristalización con espectroscopía dieléctrica, el inicio del proceso de cristalización se manifiesta por un descenso súbito de la intensidad dieléctrica, acompañado por un aumento del tiempo de relajación medio, una transición de la relajación  $\alpha$  de asimétrica a simétrica y un ensanchamiento de la misma.<sup>75, 143</sup> En el caso que nos ocupa, el *plateau* inicial en  $\Delta\epsilon$  define el periodo de inducción previo a la cristalización, donde no cambian con el tiempo ni la forma ni la intensidad de la relajación  $\alpha$ . Tras un cierto periodo de tiempo, se detecta una disminución del valor de  $\Delta\epsilon$ , acompañado por un ensanchamiento y aumento de la simetría de la relajación, indicando el inicio de la cristalización. El hecho más sorprendente es el aumento progresivo del tiempo de relajación promedio durante el periodo de inducción.

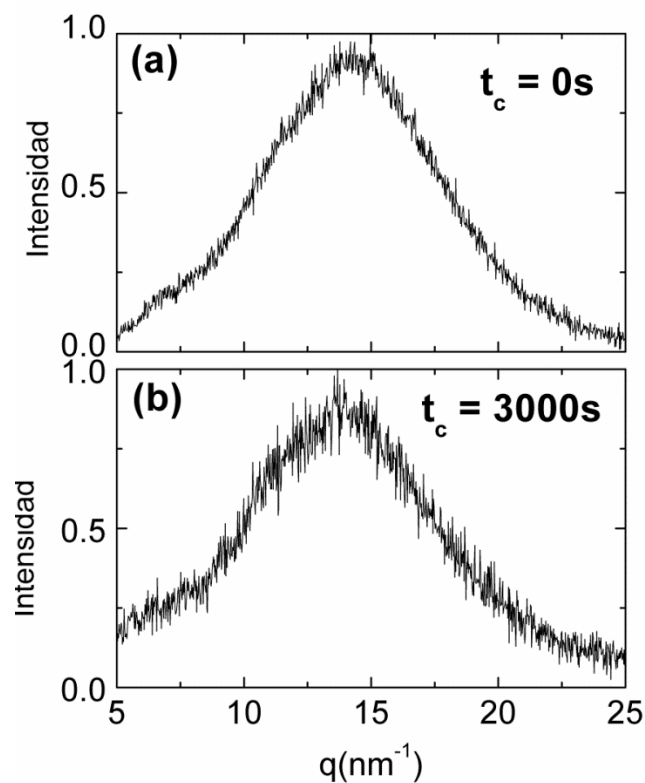


**Figura IV.3.** Parámetros obtenidos mediante el ajuste a la ecuación de Havriliak-Negami (Ec. I.15) de las curvas dieléctricas obtenidas experimentalmente para los estados previos de cristalización de una muestra de PTT inicialmente amorfa a  $T_c = 45^\circ\text{C}$ . (a) Intensidad dieléctrica,  $\Delta\epsilon$  (□), y tiempo de relajación promedio  $\langle \tau \rangle$  (Δ). (b) Parámetros de ensanchamiento simétrico, b (○), y asimétrico, c (◇). Todos los parámetros están representados en función del tiempo de cristalización. La flecha indica el tiempo de cristalización al que se tomaron los patrones WAXS de la Fig. IV.4. Las líneas punteadas son guías visuales.

Con objeto de verificar el estado estructural de la muestra durante el periodo de inducción, se llevaron a cabo experimentos de dispersión de rayos X a alto ángulo (WAXS). En la Fig. IV.4 se presentan los patrones WAXS (difractogramas) del PTT inicialmente amorfo y tras 3000 s (indicado con una flecha en la Fig. IV.3a) a  $T_c = 45^\circ\text{C}$ . El patrón WAXS medido durante el periodo de inducción demuestra que la muestra inicial es esencialmente amorfa y que durante el proceso de inducción la cristalinidad no aumenta de manera significativa.

La existencia de cambios estructurales en PTT durante el periodo de inducción previo a la nucleación cristalina ha sido observada con anterioridad por espectroscopía de

fluorescencia<sup>146</sup> y dispersión de rayos X.<sup>147</sup> Se ha propuesto que estos cambios durante el periodo de inducción involucran la formación de dímeros, en los que sus anillos aromáticos se alinean de forma paralela. Estos dímeros evolucionan posteriormente convirtiéndose en núcleos cristalinos que pueden crecer en fases posteriores del proceso de cristalización. Por tanto, los experimentos dieléctricos en PTT presentados en esta sección demuestran que durante los estados previos a la cristalización tienen lugar cambios estructurales de naturaleza no cristalina, compatibles con la dimerización propuesta en los estudios previos. Estos cambios provocan una ralentización de la dinámica segmental caracterizada por un aumento del tiempo de relajación medio de los segmentos de cadena.



**Figura IV.4.** Patrones WAXS de (a) PTT inicialmente amorfo y (b) muestra de PTT tras 3000 s a  $T_c = 45\text{ }^\circ\text{C}$

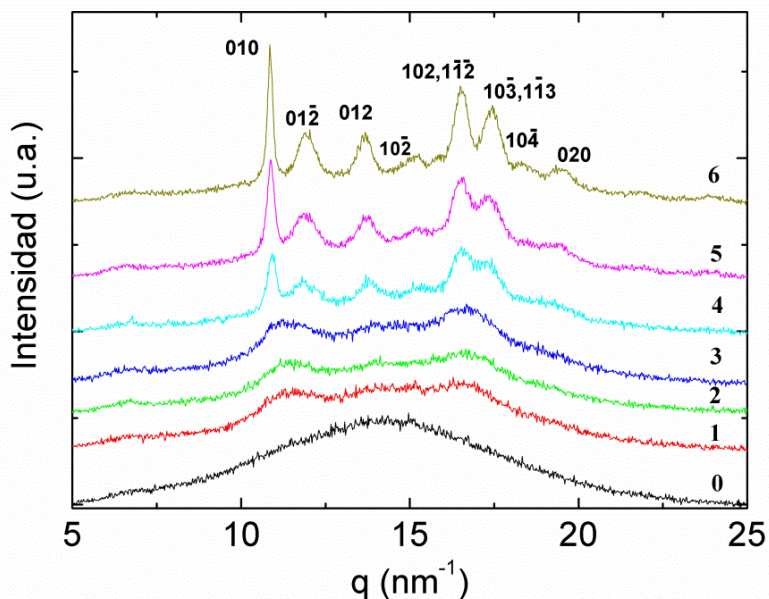
### IV.3. Desarrollo de la fase cristalina

Para poder comprender en profundidad el proceso de cristalización del PTT, tanto a nivel estructural como de dinámica molecular, se llevaron a cabo cristalizaciones controladas de las películas gruesas de PTT. Se prepararon muestras con diferentes grados de cristalinidad mediante tratamientos térmicos bajo vacío a temperaturas de cristalización  $T_c$  determinadas (Tabla IV.1).

Muestra	$T_c$ (°C)	$X_c^{WAXS}$	$L_B$ (nm)	$l_c$ (nm)	$l_a$ (nm)	$X_{cL}$	$L_c^M$ (nm)	$L_c^m$ (nm)
0	-	0.00	-	-	-	-	-	-
1	45	0.15	-	-	-	-	-	-
2	50	0.18	5.74	2.80	2.80	0.5	5.6	5.2
3	55	0.20	5.59	3.39	2.11	0.61	5.5	5.0
4	150	0.38	6.90	4.00	2.40	0.62	6.4	5.6
5	175	0.40	7.49	4.93	2.37	0.67	7.3	6.2
6	200	0.45	8.33	5.13	2.77	0.65	7.9	7.0

**Tabla IV.1.** Descripción de las muestras de PTT estudiadas en este capítulo: temperatura de cristalización ( $T_c$ ), grado de cristalinidad calculado por WAXS ( $X_c^{WAXS}$ ), largo espaciado determinado por SAXS ( $L_B$ ) y espesor de las regiones cristalina y amorfa,  $l_c$  y  $l_a$  respectivamente. Grado de cristalinidad lineal ( $X_{cL}$ ). Largo espaciado correspondiente al primer máximo de la función de correlación ( $L_c^M$ ). Largo espaciado correspondiente a la posición del primer mínimo de la función de correlación ( $L_c^m$ ).

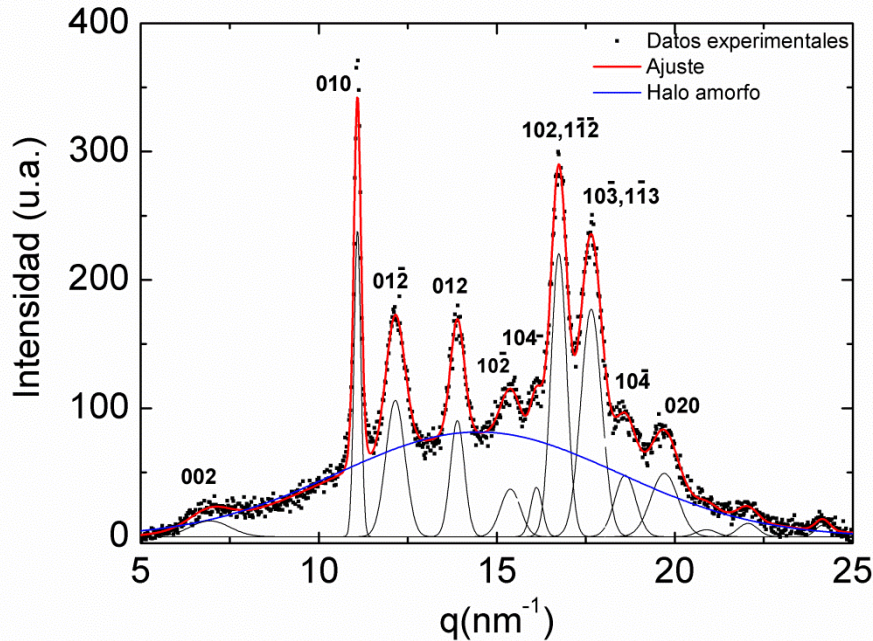
En la Fig. IV.5 se presentan los difractogramas WAXS de las muestras de PTT estudiadas.



**Figura IV.5.** Difractogramas WAXS de las muestras de PTT (ver Tabla IV.1) con diferentes grados de cristalinidad. Las curvas experimentales han sido desplazadas verticalmente para facilitar su visualización. La asignación de picos de difracción se ha hecho considerando la celdilla unidad triclinica del PTT.<sup>87</sup>

Los diagramas WAXS han sido utilizados para estimar el grado de cristalinidad de las diferentes muestras. Para esto se han considerado los diagramas como una

combinación lineal de una fracción amorfa y otra cristalina.<sup>148</sup> Un ejemplo de este análisis se muestra en la Fig. IV.6.



**Figura IV.6.** Diffractograma WAXS de una muestra de PTT semicristalino ( $X_c = 0.45$ ), mostrando la separación gráfica de las diferentes reflexiones. La curva azul corresponde al halo amorfo considerado para el ajuste.

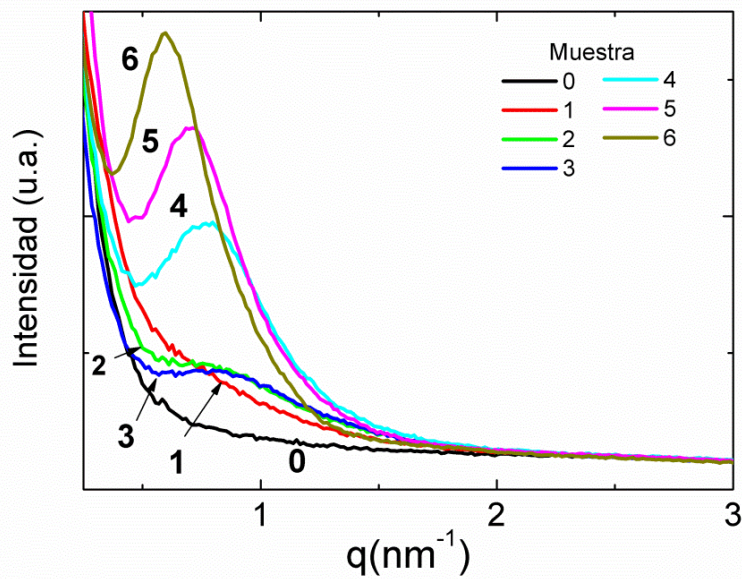
De esta forma el grado de cristalinidad,  $X_c$ , puede ser estimado a partir de la relación entre el área de los máximos de Bragg,  $A_c$ , y el área total bajo la curva WAXS,  $A_c + A_a$ , siendo  $A_a$  el área cubierta del halo amorfo:

$$X_c^{WAXS} = \frac{A_c}{A_c + A_a} \quad \text{Ecuación IV.1}$$

El grado de cristalinidad de las diferentes muestras se puede encontrar en la Tabla IV.1. En la figura IV.5 se puede observar que cuanto mayor es la temperatura de cristalización, mayor grado de cristalinidad se obtiene, alcanzando su valor más alto ( $X_c = 0.45$ ) para la muestra cristalizada a  $T_c = 200$  °C. Se observan máximos de Bragg bien definidos para  $X_c \geq 0.38$  (muestra 4). Las posiciones de los picos concuerdan con las correspondientes a la fase cristalina triclinica propuesta para el PTT.<sup>87, 88</sup> El cálculo teórico de dichas posiciones se ha llevado a cabo utilizando el programa Matlab<sup>®</sup>, considerando los parámetros de la red cristalina reportados previamente.<sup>87</sup>

En la Fig. IV.7 se representan los diagramas de dispersión de rayos X a bajo ángulo SAXS de las muestras de PTT con diferentes grados de cristalinidad. Como se puede ver, las muestras 4, 5 y 6 con  $X_c \geq 0.18$  exhiben un claro máximo en la intensidad

dispersada. Los máximos en patrones de SAXS ocurren para un valor de vector de dispersión,  $q_{m\acute{a}x}$ , que corresponde a la distancia promedio entre laminillas cristalinas o largo espaciado<sup>1</sup>,  $L_B$ , y que puede estimarse como  $L_B = 2\pi/q_{m\acute{a}x}$ . En este caso, considerando que los bloques de laminillas presentan variación de la densidad electrónica en una sola dirección y asumiendo una distribución isotrópica de laminillas, se puede aplicar la corrección de Lorenz para tener en cuenta la reducción de la intensidad tridimensional a la unidimensional.<sup>106</sup> En la Tabla IV.1 se presentan los valores del largo espaciado estimado de esta forma, mostrando que el largo espaciado de las muestras de PTT aumenta a medida que el grado de cristalinidad aumenta.



**Figura IV.7.** Diagramas SAXS de las muestras de PTT investigadas, Las etiquetas se refieren a muestras con diferentes cristalinidades (ver Tabla IV.1).

Los resultados de SAXS han sido analizados haciendo uso del formalismo de la función de correlación.<sup>149, 150</sup> Para esto se ha utilizado el programa SASDAP.<sup>151, 152</sup> De esta forma los diagramas de SAXS han podido ser analizados calculando la función de correlación,  $\gamma_{1,r}$ , definida como:

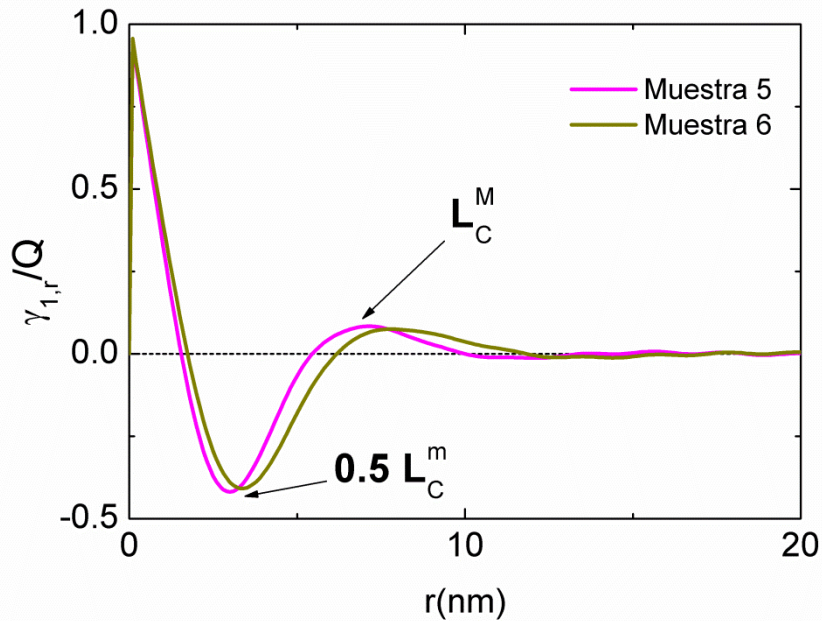
$$\frac{\gamma_{1,r}}{Q} = \frac{\int_0^{\infty} (I - I_b) q^2 \cos(qr) \exp(-\sigma^2 q^2) dq}{\int_0^{\infty} (I - I_b) q^2 dq} \quad \text{Ecuación IV.2}$$

Donde  $q = (4\pi/\lambda) \sin\theta$  es el vector de dispersión y  $2\theta$  es el ángulo de dispersión.  $I_b$  representa la contribución a la dispersión originada por las fluctuaciones de densidad y que se suele llamar dispersión líquida. El término  $\sigma$  está relacionado con el espesor de

la interfase entre la fase cristalina y la amorfa. Por último, Q es el término denominado invariante que se determina a partir de la integración de toda la intensidad dispersada:

$$Q = \int_0^{\infty} (I - I_b) q^2 dq \quad \text{Ecuación IV.3}$$

La Fig. IV.8 muestra unos ejemplos de la función de correlación,  $\gamma_{1,r}$ , para las muestras de PTT con grado de cristalinidad más alto.



**Figura IV.8.** Función de correlación,  $\gamma_{1,r}$ , para las muestras con grado de cristalinidad más alto:  $X_c = 0.40$ , y  $X_c = 0.45$ .

De la función de correlación es posible obtener el valor del largo espaciado, L, el grado de cristalinidad lineal ( $X_{cL}$ ) el espesor de la fase más abundante ( $l_1$ ) y de la fase menos abundante ( $l_2$ ).<sup>1, 151</sup> El largo espaciado puede determinarse bien por la posición del primer máximo de la función de correlación (denotado como  $L_c^M$ ) o por dos veces la posición de su primer mínimo ( $L_c^m$ ). El grado de cristalinidad lineal puede calcularse empleando la siguiente ecuación:

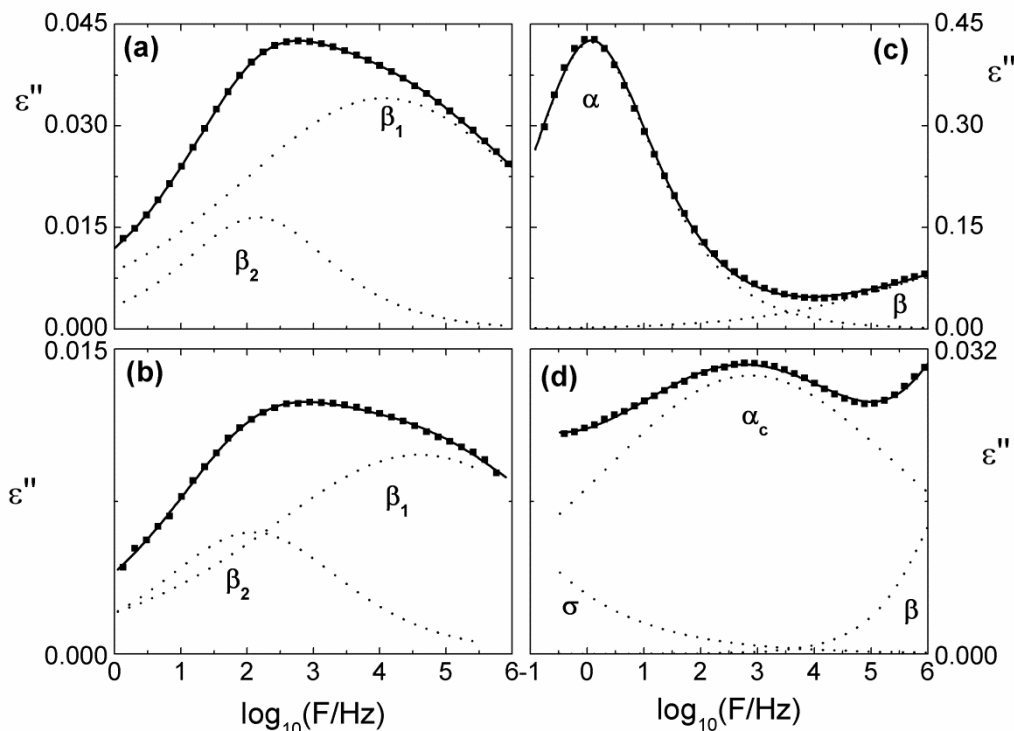
$$\frac{B}{L_c^M} = X_1 X_2 \quad \text{Ecuación IV.4}$$

Donde B es la primera intersección de  $\gamma_{1,r}$  con el eje de abcisas, y  $X_1$  y  $X_2$  son las fracciones de volumen de las dos fases ( $X_1 + X_2 = 1$ ). Los espesores de ambas fases se pueden calcular como  $l_1 = X_1 L_c^M$  y  $l_2 = X_2 L_c^M$ . La asociación de  $l_1$  y  $l_2$  a las fases amorfa y cristalina tiene inherente cierta controversia. En el caso que nos ocupa, comparando el grado de cristalinidad lineal ( $X_{cL} = l_a/(l_a + l_b)$ , siendo a,b = 1 o 2, (Tabla

IV.1) con el estimado por WAXS, la asociación más lógica sería que  $l_c$  corresponde a la fase más abundante. El caso opuesto indicaría que la cristalinidad sería más baja que la promedio, estimada por WAXS. En la Tabla IV.1 se recogen también los valores estimados de  $L_c^M$  y  $L_c^m$ , que en todos los casos cumplen  $L_c^M > L_c^m$ . Este hecho se ha observado frecuentemente en poliésteres aromáticos semicristalinos, e indica una desviación del modelo bifásico ideal, revelando la existencia de funciones de distribución para los espesores de las fases amorfa y cristalina.<sup>150, 152, 153</sup>

### IV.3.1. Relajación $\beta$ de PTT amorfo y semicristalino

En las Figs. IV.9a y b se ha representado la relajación  $\beta$  del PTT inicialmente amorfo y del altamente cristalino ( $X_c = 0.45$ ), respectivamente. En ambos casos la relajación  $\beta$  aparece como un proceso bimodal compuesto por dos componentes anchas y simétricas: i) una de alta frecuencia,  $\beta_1$ , y ii) otra de baja frecuencia,  $\beta_2$ . El proceso más lento,  $\beta_2$ , es menos intenso que  $\beta_1$ . Los datos experimentales pueden ajustarse considerando la superposición de dos funciones de Havriliak-Negami simétricas ( $c = 1$ , Ec. I.15), con valores de  $b$  en torno a 0.6 para  $\beta_2$  y 0.3 para  $\beta_1$ .

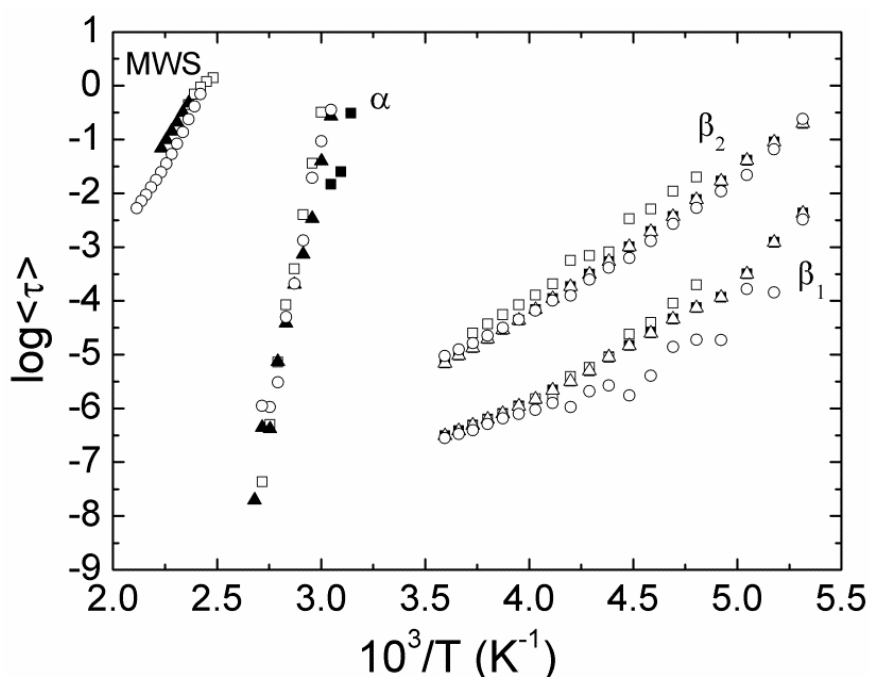


**Figura IV.9.** (Panel izquierdo) Pérdidas dieléctricas  $\epsilon''$  en función de la frecuencia en la región de temperatura correspondiente a la relajación  $\beta$  para muestras de PTT (a) inicialmente amorfa y (b) semicristalina ( $X_c = 0.45$ ). (Panel derecho) Pérdidas dieléctricas,  $\epsilon''$ , en la región de temperatura de la relajación  $\alpha$  para muestras de PTT (a) inicialmente amorfa a  $T = 45^\circ C$  y (b) semicristalina ( $X_c = 0.45$ ).

El tiempo de relajación promedio para las dos componentes de la relajación  $\beta$  se encuentra representado en la Fig. IV.10 en función de la inversa de la temperatura para muestras con diferentes grados de cristalinidad. Ambos procesos muestran un comportamiento tipo Arrhenius, descrito por la siguiente expresión:

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right) \quad \text{Ecuación IV.2.}$$

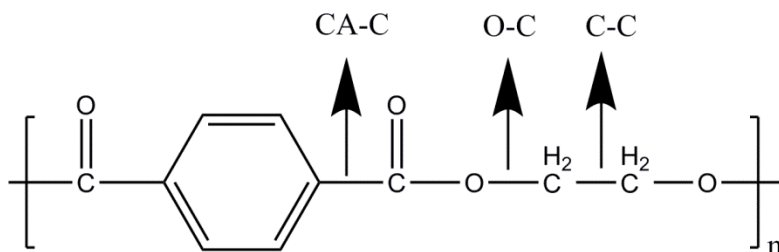
Donde  $\tau_0$  es el factor pre-exponencial,  $E_a$  la energía de activación del proceso y  $R$  es la constante universal de los gases ideales. Realizando un ajuste por mínimos cuadrados de los datos experimentales, es posible obtener la energía de activación de los procesos, siendo ésta  $38 \pm 3$  kJ/mol para la  $\beta_1$  y  $48 \pm 1$  kJ/mol para la  $\beta_2$ . No se encontró ninguna dependencia de la energía de activación con el grado de cristalinidad.



**Figura IV.10.** Dependencia del tiempo de relajación promedio con el inverso de la temperatura para todas las relajaciones detectadas en muestras de PTT con diferentes grados de cristalinidad: (■) amorfo, (□)  $X_c = 0.38$ , (▲)  $X_c = 0.40$  y (○)  $X_c = 0.45$ .

Se ha propuesto en la bibliografía<sup>7,17</sup> que la multimodalidad de la relajación  $\beta$  en poliésteres aromáticos proviene principalmente de la contribución de tres enlaces conformacionalmente flexibles presentes en el monómero. La Fig. IV.11 muestra esquemáticamente estos enlaces que son el correspondiente al carbono aromático con

el carbono del grupo éster (CA-C), el del oxígeno del grupo éster con el carbono alifático (O-C) y enlace carbono-carbono de la unidad alifática (C-C).



**Figura IV.11.** Esquema del monómero de poli (etilén tereftalato) (PET) con los enlaces relevantes para la relajación dieléctrica.<sup>7,17</sup>

Mediante simulación por ordenador se ha podido verificar que la velocidad de transición conformacional del enlace O-C es más rápida que la del C-C y ambas más rápidas que la del enlace CA-C.<sup>17</sup> Este último enlace está en el origen de la llamada relajación  $\beta^*$  que aparece en poliésteres con anillos naftalénicos en lugar de bencénicos.<sup>145, 154, 155</sup>

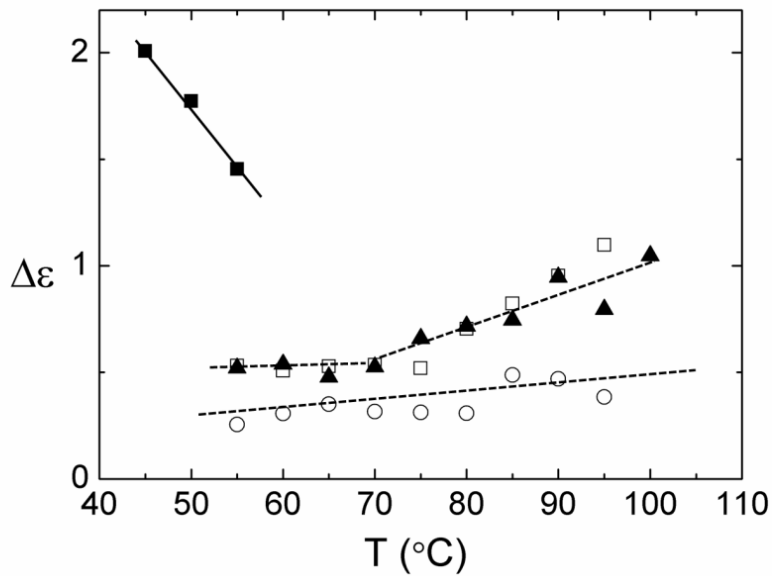
En nuestro caso para PTT, los datos dieléctricos experimentales referidos a la relajación  $\beta$  muestran dos componentes,  $\beta_1$  y  $\beta_2$ . Basándonos en las energías de activación medidas y en la discusión anterior<sup>7,17</sup> podemos asignar el origen molecular de la componente más rápida de la relajación  $\beta$  ( $\beta_1$ ) con el enlace O-C. Es interesante recalcar que, debido a que el enlace C-C tiene un fuerte carácter apolar, no parece probable que su relajación sea detectada por medidas de relajación dieléctrica. De hecho es conocido que las poliolefinas son polímeros esencialmente apolares y por tanto la observación experimental de su relajación dieléctrica debe ser acometida mediante el "etiquetado" molecular de los diferentes enlaces.<sup>156</sup> Por este motivo, en nuestro caso, proponemos asociar la componente más lenta de la relajación  $\beta$  ( $\beta_2$ ) con el movimiento del enlace CA-C. No obstante, no se puede descartar totalmente la influencia del enlace C-C en  $\beta_2$  sino debido a su dipolo eléctrico, sí a su movimiento conformacional.

#### IV.3.1. Relajación $\alpha$ de PTT amorfo y semicristalino

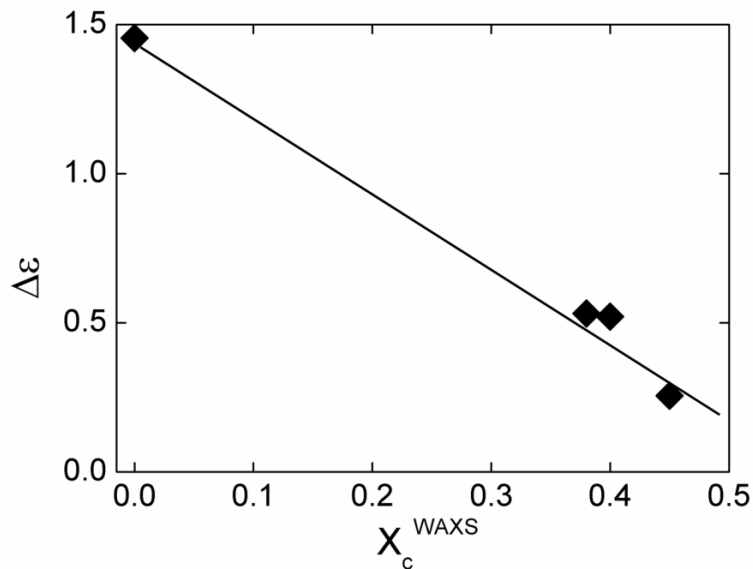
En la Fig. IV.1 se observa que una vez la temperatura supera el valor correspondiente a la transición vítrea, se detecta la relajación  $\alpha$ , con mayor intensidad que la relajación  $\beta$ . Las Figs. IV.9c y d muestran la relajación  $\alpha$  para muestras de PTT inicialmente amorfo y altamente semicristalino ( $X_c = 0.45$ ), respectivamente. La relajación  $\alpha$  del PTT inicialmente amorfo (Fig. IV.9c) está

caracterizada por una curva asimétrica que puede ser descrita con una función de Havriliak-Negami con  $c = 0.7$  y  $b = 0.5$ . Por el contrario, la relajación  $\alpha$  de la muestra semicristalina es mucho más ancha ( $b = 0.3$ ) y simétrica ( $c = 1$ ). Para las muestras semicristalinas se detecta también la contribución de un proceso conductivo a baja frecuencia,  $\sigma$ , así como la de la relajación  $\beta$  a alta frecuencia. El tiempo de relajación promedio de la relajación  $\alpha$  se ha representado en la Fig. IV.10 en función del inverso de la temperatura para muestras con diferente grado de cristalinidad. Las muestras semicristalinas presentan valores similares de  $\langle \tau \rangle$  con una dependencia que parece ser activada por temperatura (Arrhenius). Ya que no se observa curvatura aparente en esta dependencia, no es posible ajustar los datos experimentales a un comportamiento Vogel-Fulcher-Tamann, típicamente observado en la relajación  $\alpha$ . Este hecho ya se ha constatado previamente para el PTT,<sup>142</sup> y puede achacarse a un descenso de la cooperatividad segmental en las regiones amorfas. La energía de activación aparente obtenida para la relajación  $\alpha$  si se considera un proceso Arrhenius presenta un valor alto,  $E_{APP} = 390 \pm 20$  kJ/mol, que es característico de un proceso VFT interpretado como uno Arrhenius.

La intensidad dieléctrica de la relajación se presenta en la Fig. IV. 12 en función de la temperatura para las muestras de PTT estudiadas. En línea con el comportamiento habitual de los polímeros semicristalinos,<sup>75, 142, 152</sup> la figura muestra cómo  $\Delta\epsilon$  disminuye con la temperatura en el caso del PTT amorfo, mientras que en las muestras semicristalinas su valor aumenta al aumentar la temperatura. La Fig. IV.13 muestra la dependencia de  $\Delta\epsilon$ , medida a  $T = 55$  °C, con la cristalinidad. La intensidad dieléctrica de la relajación  $\alpha$  decrece linealmente con  $X_c$  con una pendiente más pronunciada que -1. Este hecho puede interpretarse como una prueba de que durante la cristalización los segmentos de cadena que son inmovilizados no son únicamente aquellos que forman los cristales. En cambio, existe una fracción significativa de segmentos de cadena que ni contribuyen a la relajación ni cristalizan. Esta es una característica estructural común en polímeros semicristalinos, que presentan una fracción de material amorfo que no puede relajarse a la misma velocidad a la que lo hace la fase amorfa principal.<sup>157, 158</sup> En general, la velocidad de relajación de esta fracción desordenada de material es suficientemente baja como para ser considerada una fase amorfa rígida. Este resultado concuerda con estudios previos llevados a cabo en PTT, bien cristalizando enfriando desde el fundido<sup>159</sup> o bien calentando desde el estado vítreo.<sup>142, 143</sup>



**Figura IV.12.** Dependencia de la intensidad dieléctrica con la temperatura para PTT amorfo (■) y para muestras de PTT semicristalino con  $X_c = 0.38$  (□), 0.40 (▲) y 0.45 (○). Las líneas punteadas son guías visuales.

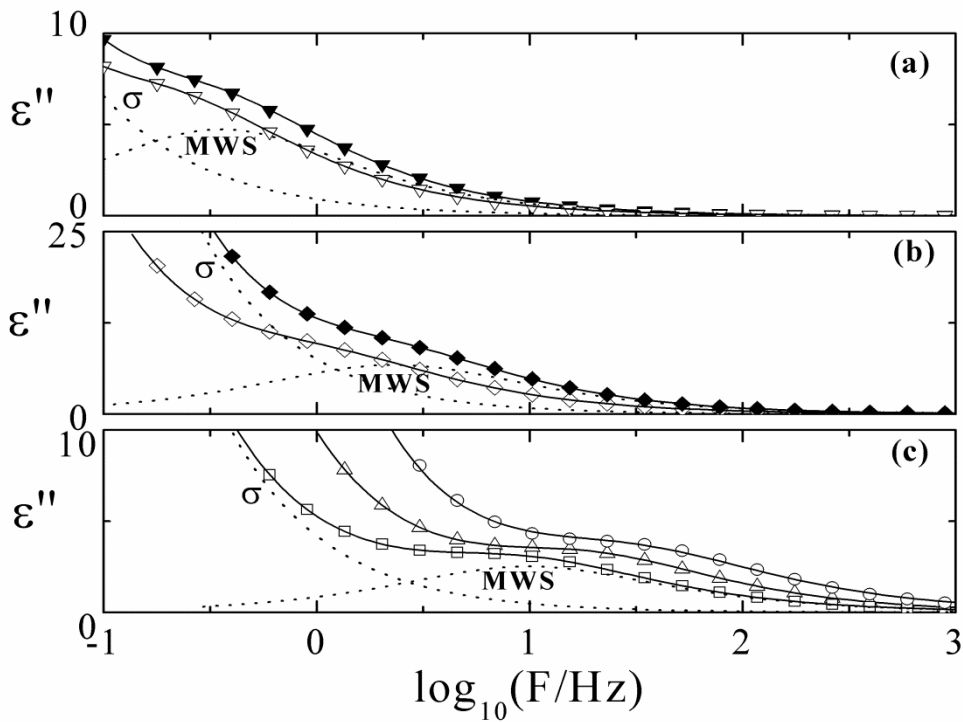


**Figura IV.13.** Intensidad dieléctrica del PTT a  $T=55^\circ\text{C}$  en función de la cristalinidad. La línea negra es una guía visual.

#### IV.4. Régimen de alta cristalinidad

Como ya se ha mencionado previamente, en las muestras de PTT con mayor grado de cristalinidad ( $X_c \geq 0.38$ ) se detecta un proceso a alta temperatura (Fig. IV.1). La Fig. IV.14 muestra el factor de pérdidas dieléctricas en función de la frecuencia para

tres de las muestras semicristalinas de PTT con mayor grado de cristalinidad y en el rango de temperaturas donde este proceso es detectado con claridad. Este proceso puede describirse por la ecuación de Havriliak-Negami (Ec. I.15) considerando una forma simétrica ( $c = 1$ ) y un parámetro de ensanchamiento  $b > 0.8$ . Estos valores de los parámetros de forma, cercanos a los correspondientes a un proceso tipo Debye ( $b = c = 1$ ), son poco usuales para relajaciones con origen molecular en polímeros, y suelen estar relacionado con procesos inducidos por polarización conocidos como de Maxwell-Wagner-Sillars (MWS).<sup>70</sup> El tiempo de relajación promedio para dicho proceso se ha representado en la Fig. IV.10 en función del inverso de la temperatura para muestras con diferente grado de cristalinidad. El proceso MWS presenta un comportamiento tipo Arrhenius con energía de activación  $E_A = 110 \pm 8$  kJ/mol. El proceso de polarización MWS se origina en la presencia de interfases dieléctricas internas, que pueden bloquear portadores de carga.<sup>70</sup> En polímeros semicristalinos, la acumulación de cargas en las interfases entre regiones amorfas y cristalinas es posible, dando lugar a efectos MWS. La presencia del proceso MWS en polímeros semicristalinos, aunque lleva siendo observado desde hace más de dos décadas,<sup>75</sup> raramente ha sido visualizado como un máximo claro en el espectro de pérdidas dieléctricas. Por lo general, el proceso MWS genera un intenso aumento de las pérdidas dieléctricas a bajas frecuencias y altas temperaturas, que dificultan su detección como relajación individual. Normalmente es necesario recurrir a un proceso de derivación,<sup>160</sup> o a la representación del módulo eléctrico,<sup>70, 161-163</sup> para visualizar el efecto MWS como un proceso de relajación en la representación del factor de pérdidas dieléctricas.



**Figura IV.14.** Pérdidas dieléctricas  $\epsilon''$  para las muestras de PTT con alta cristalinidad en la región de alta temperatura donde aparece el proceso MWS: (a)  $X_c = 0.38$ , (b)  $X_c = 0.40$  y (c)  $X_c = 0.45$ . Las temperaturas son: 145 °C ( $\blacktriangleleft$ ), 150 °C ( $\blacktriangle$ ), 165 °C ( $\diamond$ ), 175 °C ( $\blacklozenge$ ), 180 °C ( $\square$ ), 190 °C ( $\triangle$ ) and 200 °C ( $\circ$ ). Las líneas continuas son los ajustes a la Ec. I.15 (con  $b=0.85, 0.83$  y  $0.81$  de arriba a abajo). Las líneas punteadas representan las diferentes contribuciones consideradas para el ajuste.

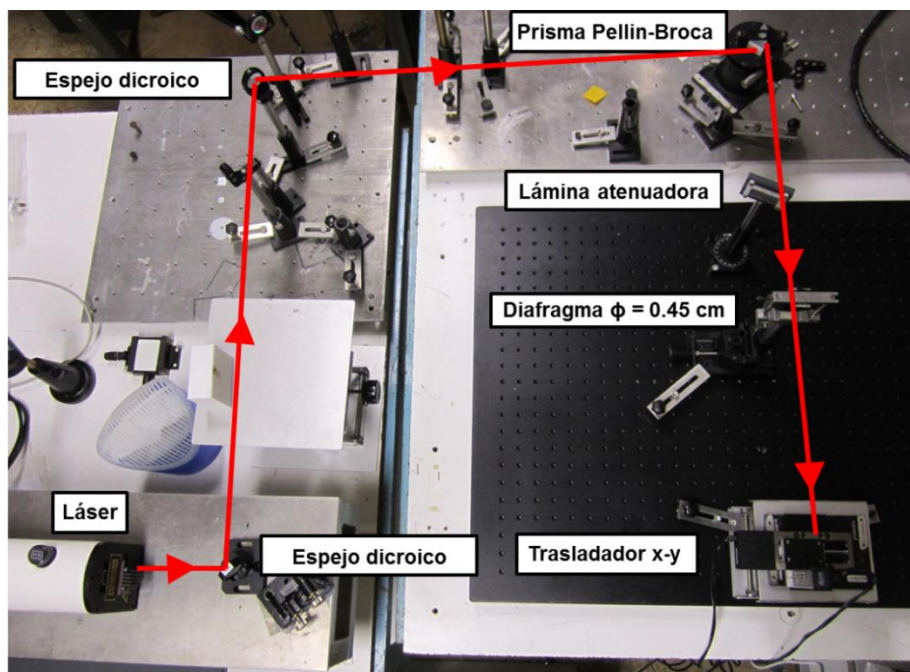
A la vista de los resultados presentados en esta sección, es evidente que las muestras semicristalinas de PTT con mayor grado de cristalinidad muestran un proceso de relajación MWS bien definido en la representación de  $\epsilon''$ . Es posible postular que la clara visualización se debe al hecho de que el PTT cristaliza de manera muy homogénea en comparación con otros polímeros semicristalinos, en los que una ancha distribución de fronteras heterogéneas ensancha el proceso MWS de forma que es difícil detectarlo como un proceso de relajación estándar.

# CAPÍTULO V: NANOESTRUCTURAS POLIMÉRICAS SUPERFICIALES PERIÓDICAS INDUCIDAS POR IRRADIACIÓN LÁSER

En este capítulo se describe la preparación de estructuras superficiales periódicas inducidas por láser (LIPSS, del inglés *Laser Induced Periodic Surface Structures*) en películas delgadas de PTT empleando pulsos de nanosegundos y de femtosegundos. También se describe la aplicación de esas estructuras como sustratos para espectroscopía Raman amplificada por superficie (SERS, del inglés *Surface Enhanced Raman Spectroscopy*).

## V.1. Nanoestructuras poliméricas superficiales periódicas inducidas por pulsos láser de nanosegundos (ns).

La irradiación por luz láser de las películas de PTT fue llevada a cabo en atmósfera de aire, en incidencia normal, y empleando un haz láser linealmente polarizado proveniente de un láser *Q-switched* de Nd:YAG, modelo Quantel Brilliant B. La duración del pulso fue de  $\tau = 6\text{ ns}$ , medida como anchura a media altura, con una frecuencia de repetición de 10 Hz. Se utilizó el cuarto armónico del láser, centrado en una longitud de onda de 266 nm, ya que el PTT absorbe bien en la región ultravioleta del espectro (Fig.III.7). El coeficiente lineal de absorción a dicha longitud de onda, calculado normalizando la absorbancia al espesor de la película, es  $\alpha_{266} = 2.6 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ . En la Fig. V.1 se muestra el dispositivo experimental empleado para la irradiación de las muestras. La luz láser incide en primera instancia sobre dos espejos dicróicos a  $45^\circ$ , para luego atravesar un prisma Pellin-Broca. La función de estos tres primeros elementos ópticos es eliminar los posibles restos del primer y segundo armónico del láser. A continuación el haz atraviesa una lámina atenuadora, que disminuye la energía del mismo. Por último, un diafragma reduce el diámetro del haz láser a 0.45 cm, antes de que éste incida de forma perpendicular a la muestra, que se encuentra colocada de forma vertical en un trasladador x-y.



**Figura V.1.** Dispositivo experimental empleado para la irradiación láser de las películas delgadas de PTT.

Las energías de irradiación se midieron tras el paso del haz por el diafragma, utilizando un julímetro (QE25SP-H-MB-D0), y se calcularon las fluencias correspondientes tras hallar el área irradiada al delimitar el haz con un diafragma de 0.45 cm de diámetro. La fluencia se define como la energía sobre un área determinada integrada a la duración de un único pulso.

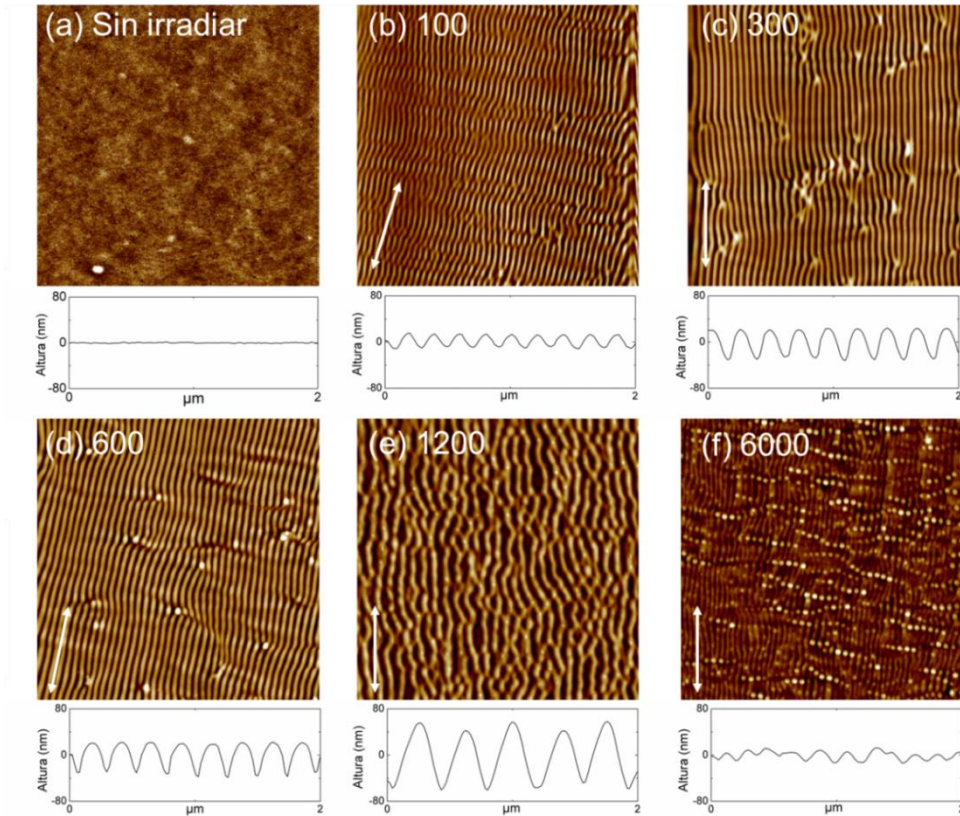
Una primera serie de películas delgadas fueron irradiadas en función del número de pulsos (de 0 a  $6 \cdot 10^3$ ) a fluencia constante, y la segunda serie con un número de pulsos constante en el rango de fluencias entre 1 y 15  $\text{mJ}/\text{cm}^2$ , al objeto de investigar la influencia de los parámetros del láser en la formación de nanoestructuras. Los resultados se describen a continuación.

### V.1.1. Estudio de la dependencia de las nanoestructuras LIPSS con los parámetros del láser: fluencia y número de pulsos

#### V.1.1.i. Dependencia con el número de pulsos

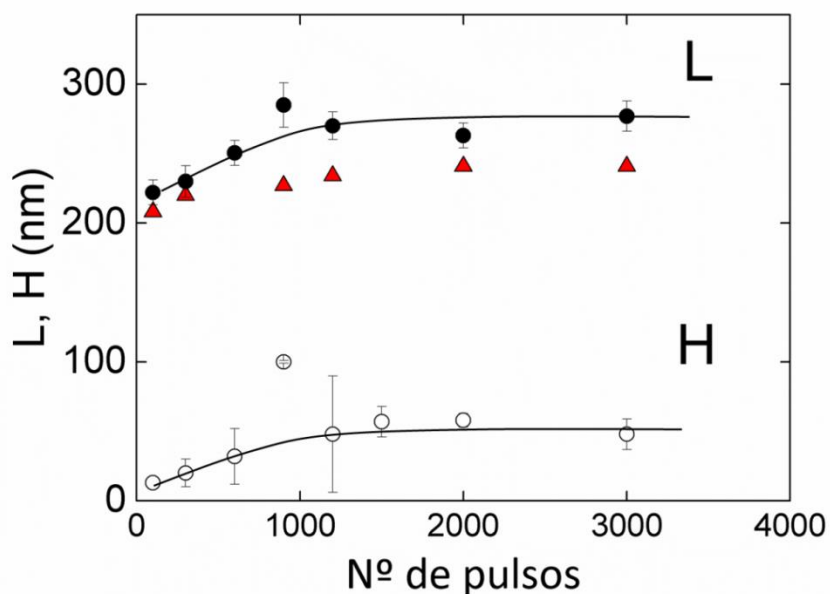
La Fig. V.2 muestra imágenes AFM de topografía de películas delgadas de PTT irradiadas con una fluencia de 7  $\text{mJ}/\text{cm}^2$  con diferente número de pulsos. En general se observa que, tras la irradiación, se desarrollan ondas periódicas en la superficie de las películas delgadas, que son paralelas al vector de polarización del campo eléctrico del láser. El cambio en la topografía detectado por AFM, entre la superficie original sin irradiar (Fig. V.2a) y la muestra irradiada con 100 pulsos (Fig. V.2b), revela el inicio de

la formación de las estructuras LIPSS. Las ondas son paralelas y están bien definidas en un rango de pulsos entre 300 y 600, y comienzan a distorsionarse para un número más elevado de pulsos. Para dosis de pulsos muy altas, en torno a  $6 \times 10^3$  pulsos, la morfología de las LIPSS comienza a desvanecerse y las imágenes de AFM revelan la formación de pequeñas gotas de polímero (Fig. V. 2f).



**Figura V.2.** Imágenes de topografía de AFM ( $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ ) de películas de PTT: (a) no irradiadas (b-f) irradiadas a 266 nm, a fluencia  $7 \text{ mJ/cm}^2$  y con el número de pulsos indicado en su esquina superior izquierda. Debajo de cada imagen se muestra un perfil de topografía a lo largo de una línea de  $2 \mu\text{m}$ , perpendicular a las ondas superficiales. La flecha de doble sentido indica la dirección de polarización del campo eléctrico del láser.

La Fig. V.3 muestra la variación del periodo y de la altura de las estructuras LIPSS en función del número de pulsos. El periodo  $L$  de las estructuras LIPSS tiende a aumentar con el número de pulsos, hasta alcanzar un valor máximo en torno a  $10^3$  pulsos que se mantiene constante para un número de pulsos más elevados. En lo que respecta a la altura de las estructuras LIPSS, ésta tiende a aumentar con un número creciente de pulsos. La altura de las estructuras es de  $80 \text{ nm} \pm 40 \text{ nm}$ .

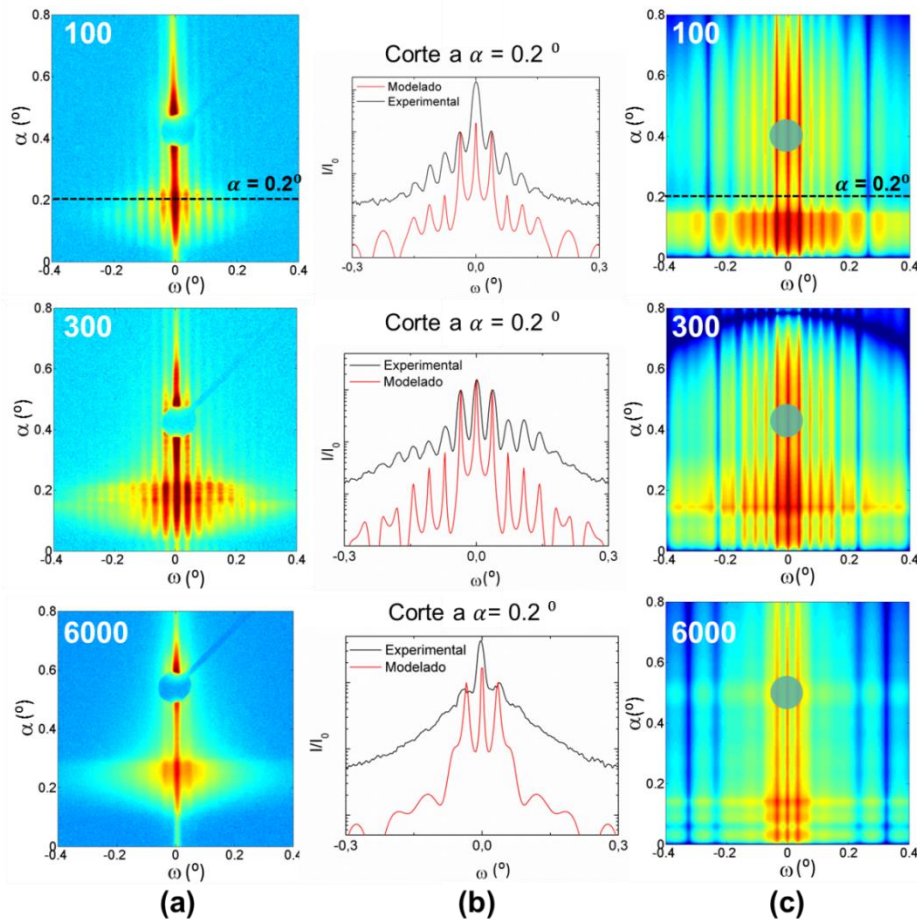


**Figura V.3.** Periodo (L) y altura (H) de las LIPSS en función del número de pulsos a fluencia constante  $7 \text{ mJ/cm}^2$ . Círculos y triángulos indican valores obtenidos por AFM y GISAXS, respectivamente.

Para la caracterización estructural en el espacio recíproco, por medio de experimentos de GISAXS, el eje principal de las estructuras fue alineado cuidadosamente en dirección paralela al haz de rayos X (Fig. II.9). De este modo, se minimiza el efecto de la anisotropía de las nanoestructuras en los patrones de GISAXS, que han demostrado ser muy sensibles a pequeñas variaciones de alineamientos entre su eje principal y el haz.<sup>164, 165</sup>

En la Fig. V.4a se presentan patrones GISAXS característicos de las muestras de PTT irradiadas a  $7 \text{ mJ/cm}^2$ , con diferente número de pulsos. Se puede apreciar la aparición de dispersión fuera del meridiano en el rango de pulsos en el cual se observa la formación de LIPSS. Al objeto de enfatizar la presencia de esta correlación en el meridiano, se han realizado cortes de los patrones GISAXS a un ángulo de salida fijo ( $\alpha = 0.2^\circ$ , Fig. V.4b). En los cortes aparece un máximo central ( $\omega = 0$ ) e intenso, y varios máximos de correlación laterales, que van atenuando su intensidad con la distancia al centro. En primera aproximación, el periodo L de las nanoestructuras se puede determinar mediante la expresión  $L = 2\pi/q_y^{max}$  (Ec. II.5), donde  $q_y^{max}$  es la componente y del vector de dispersión correspondiente al primer máximo de correlación. Los valores de L obtenidos de esta manera se han incluido en la Fig. V.3 para así poder compararlos con los valores previamente hallados por AFM. Aunque hay una buena correlación entre los resultados de AFM y GISAXS, los valores del

periodo  $L$  de las nanonestructuras obtenidos por GISAXS son sistemáticamente más bajos que los hallados por AFM. Este desacuerdo es debido a que, en sistemas inhomogéneos, la comparación de la transformada de Fourier de una imagen de AFM y el patrón de difracción puede presentar ligeras diferencias,<sup>166</sup> debido a que en un experimento GISAXS se promedia sobre una superficie de muestra más amplia, con espesor discreto, que las imágenes de AFM que visualizan una superficie bidimensional.

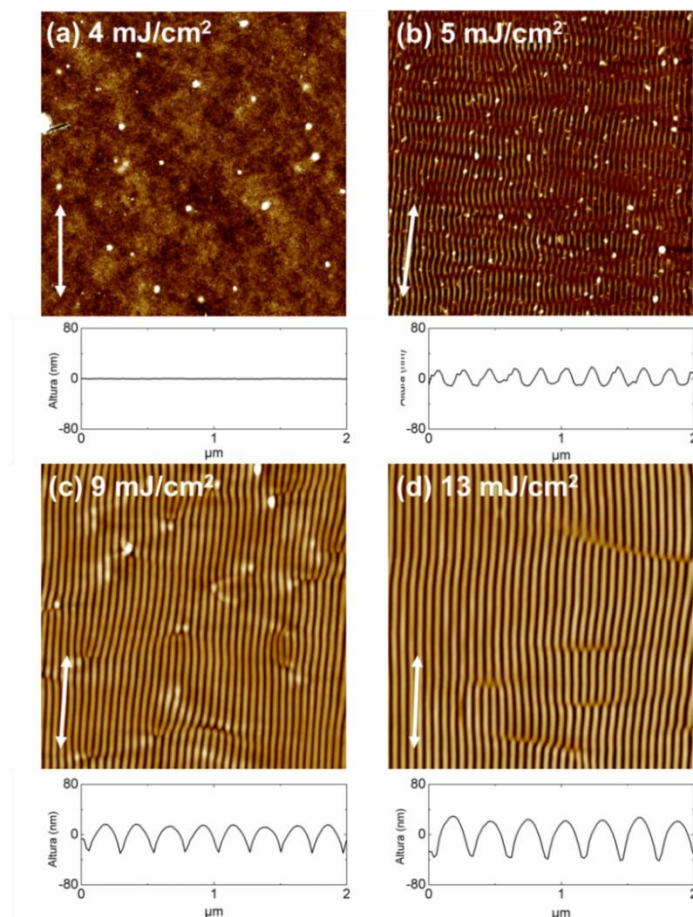


**Figura V.4.** (a) Patrones experimentales de GISAXS de PTT irradiado a  $7 \text{ mJ/cm}^2$  con diferente número de pulsos, especificado en la esquina superior izquierda. (b) Perfiles de intensidad a un ángulo fijo de salida  $\alpha = 0.2^\circ$ , obtenidos del patrón experimental (líneas negras) y mediante simulación (líneas rojas). (c) Patrones de GISAXS simulados.

#### IV.1.1.ii. Dependencia con la fluencia

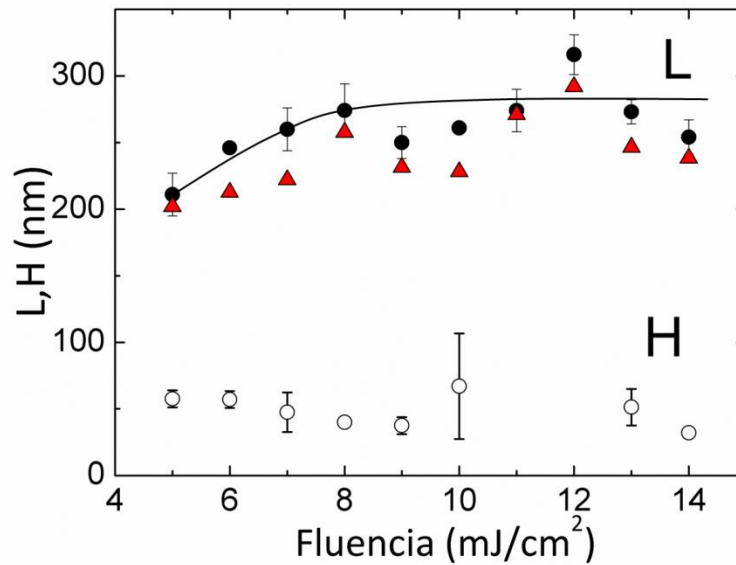
En la Fig. V.5 se presentan imágenes de topografía de AFM de muestras irradiadas con un número de pulsos constante, 600, y con diferentes valores de fluencia. Para fluencias bajas ( $F < 4 \text{ mJ/cm}^2$ ) no se observan cambios de morfología inducidos por la radiación, y la rugosidad inicial del polímero se mantiene prácticamente constante. En

cambio, para fluencias por encima de  $4\text{mJ/cm}^2$  las LIPSS comienzan a aparecer. Las estructuras son paralelas y están bien definidas en el rango de fluencias entre  $6\text{-}14\text{mJ/cm}^2$ . Por encima de  $14\text{mJ/cm}^2$ , las estructuras comienzan a desaparecer (imagen no presentada).



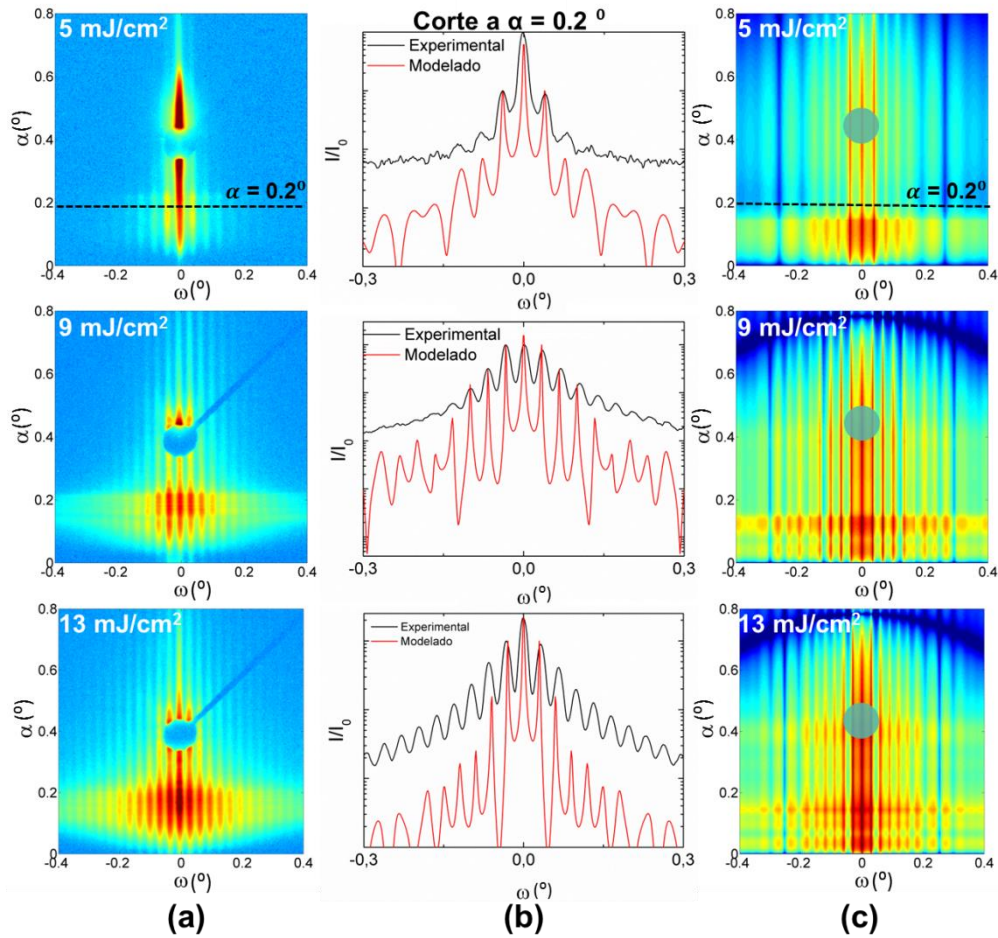
**Figura V.5.** Imágenes de topografía de AFM ( $10 \times 10\ \mu\text{m}^2$ ) de películas de PTT irradiadas a  $266\ \text{nm}$ , con  $600$  pulsos y a diferentes fluencias: (a)  $4\ \text{mJ/cm}^2$ , (b)  $5\ \text{mJ/cm}^2$ , (c)  $9\ \text{mJ/cm}^2$  y (d)  $13\ \text{mJ/cm}^2$ . Debajo de cada imagen se muestra un perfil de topografía a lo largo de una línea de  $2\ \mu\text{m}$ , perpendicular a las estructuras superficiales. La flecha de doble sentido indica la dirección de polarización del campo eléctrico del láser.

La dependencia con la fluencia del periodo de las LIPSS generadas a  $600$  pulsos, obtenida por medio del análisis de imágenes de AFM, está representada en la figura V.6. Se puede observar que el periodo aumenta en el rango de fluencias entre  $4\text{-}6\ \text{mJ/cm}^2$ , para luego mantenerse prácticamente constante a fluencias mayores. Como ya se ha mencionado, por encima de  $14\ \text{mJ/cm}^2$  las estructuras comienzan a desaparecer y no es posible obtener un valor medio del periodo. La altura de las LIPSS no presenta ninguna tendencia apreciable con la fluencia. Los valores típicos de alturas varían entre  $40$  y  $100\ \text{nm}$ .



**Figura V.6.** Periodo y altura de las estructuras LIPSS en función de la fluencia para un número de pulsos constante de 600. Círculos y triángulos indican valores obtenidos por AFM y GISAXS, respectivamente.

En la Fig. V.7a, se representan patrones GISAXS característicos de muestras irradiadas con 600 pulsos y diferentes fluencias. Como sucedía en la serie en función del número de pulsos, en el rango de fluencias en que aparecen las LIPSS es evidente la presencia de dispersión en los diagramas GISAXS fuera del meridiano ( $\omega \neq 0$ ). De nuevo tenemos el patrón característico, con un máximo central y varios picos de correlación laterales, como se puede apreciar al hacer un corte a un ángulo de salida fijo,  $\alpha = 0.2^\circ$  en este caso (Fig.V.7b). Como ya se ha explicado previamente, de la posición del primero de estos picos de correlación es posible estimar el valor del periodo de las LIPSS, cuya dependencia con la fluencia de irradiación ha sido representada en la Fig. V.6. De nuevo se obtiene una buena correlación entre los valores obtenidos por AFM y GISAXS.



**Figura V.7.** (a) Patrones experimentales de GISAXS de PTT irradiado con 600 pulsos a diferentes fluencias de irradiación, especificadas en la esquina superior izquierda. (b) Perfiles de intensidad a un ángulo fijo de salida  $\alpha = 0.2^\circ$ , obtenidos del patrón experimental (líneas negras) y simulados (líneas rojas). (c) Patrones de GISAXS simulados.

### V.1.1.iii. Modelado de patrones GISAXS

De cara a obtener una descripción más profunda de las estructuras LIPSS obtenidas en películas delgadas de PTT, se llevaron a cabo simulaciones de los patrones GISAXS por medio del software IsGISAXS.<sup>119</sup> Como ya se mencionó en el Capítulo II, para la simulación se empleó la aproximación DWBA, modelando las nanoestructuras como una disposición de paralelepípedos en una red paracristalina unidimensional. La dimensiones de los paralelepípedos empleadas para la simulación, anchura ( $2R$ ), altura ( $H$ ), longitud ( $W$ ), así como el periodo  $L$ , fueron determinadas por el análisis de las imágenes de AFM. Basándose en este mismo análisis, se supusieron distribuciones gaussianas para el radio y la altura en torno a  $\frac{\sigma_R}{R} \sim \frac{\sigma_H}{H} \sim 0.1$ . Los valores de las dimensiones empleadas para las simulaciones presentadas en las Figuras V.4 y

V.7 se muestran en la Tabla V.1. Además, se ha considerado el tamaño finito de la red paracristalina mediante la longitud de correlación  $\Delta_0$ . Variando estos dos parámetros ( $g$  y  $\Delta_0$ ) se han generado patrones GISAXS modelo tratando de aproximarse lo más posible al patrón experimental. Los valores de  $g$  y  $\Delta_0$  empleadas para las simulaciones presentadas en las Figs. V.4 y V.7 se muestran en la Tabla V.1. Siguiendo la notación habitual en rayos X para el índice de refracción  $n = 1 - \delta + i\beta$ , los valores utilizados en las simulaciones fueron  $\delta = 3.3 \times 10^{-6}$  y  $\beta = 5.1 \times 10^{-9}$ .

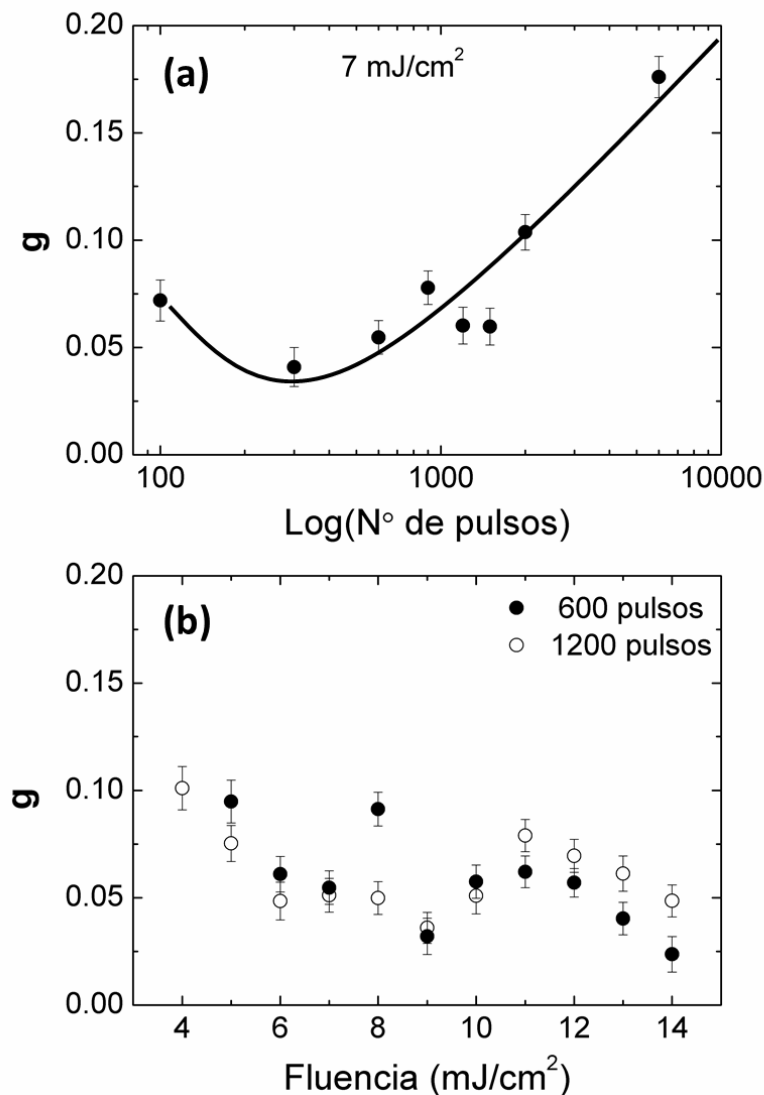
F (mj/cm <sup>2</sup> )	Nº pulsos	2R (nm)	H (nm)	W (nm)	L (nm)	g	$\Delta_0$ (nm)
7	100	105	13	1000	209	0.072	1500
7	300	120	20	1000	220	0.041	1400
7	6000	85	48	425	227	0.176	1500
5	600	136	58	1000	201	0.099	1500
9	600	162	38	1000	238	0.034	5000
13	600	172	50	1000	264	0.042	1800

**Tabla V.1.** Parámetros geométricos de los paralelepípedos usados para las simulaciones de patrones GISAXS mostradas en las Figs. V.4 y V.7: anchura (2R), altura (H), longitud (W), periodo (L), parámetro de distorsión paracristalina  $g$  y longitud de correlación  $\Delta_0$ .

En las Figs. V.4c y V.7c están representados los patrones GISAXS simulados con los parámetros geométricos de la Tabla V.1. Los perfiles de intensidad han sido normalizados a la intensidad del primer máximo de correlación. El corte a un ángulo fijo de salida,  $\alpha = 0.2$ , se muestra en las Figs. V.4b y V.7b (líneas rojas). La concordancia entre los patrones y cortes GISAXS de las medidas experimentales y los simulados parece indicar que las LIPSS pueden ser adecuadamente descritas considerando una red paracristalina unidimensional. Así mismo, se verifica que los parámetros de la luz láser empleada (fluencia, número de pulsos), ejercen una fuerte influencia sobre el orden estructural de dicha red. Teniendo en cuenta que las simulaciones se han llevado a cabo utilizando parámetros geométricos determinados por AFM, esta concordancia evidencia la consistencia recíproca entre estas dos técnicas, a la hora de determinar el periodo de las LIPSS.

Dado que las simulaciones nos proveen de un parámetro que cuantifica el grado de orden de la red, como es el parámetro de distorsión cristalina  $g$ , es posible determinar el valor óptimo del número de pulsos y de fluencia que optimizan la formación de LIPSS en PTT. Para ello, se ha representado en la Fig. V.8a la dependencia del

parámetro de distorsión paracristalina  $g$  en función del número de pulsos a una fluencia constante de  $7 \text{ mJ/cm}^2$ . En ella se observa que, a ésta fluencia, existe un número de pulsos determinado (entre 300 y 600) para el cual se alcanza el nivel óptimo de orden estructural de las LIPSS. Para números de pulsos mayores, el parámetro  $g$  aumenta, indicando un desorden estructural creciente en las LIPSS. Estas observaciones concuerdan con las imágenes de AFM obtenidas para las muestras (Fig. V.2). Por otra parte, la Fig. V.8b muestra la dependencia del parámetro  $g$  con la fluencia de irradiación para dos dosis de pulsos diferentes, 600 y 1200. De nuevo se observa concordancia con los resultados de AFM (Fig. V.5), ya que parece que la tendencia es que el grado de orden estructural aumenta al aumentar la fluencia de irradiación.



**Figura V.8.** Parámetro de distorsión paracristalina  $g$ , estimado por modelado, en función de (a) el número de pulsos a fluencia constante de  $7 \text{ mJ/cm}^2$  y (b) fluencia para un número de pulsos constante (600 y 1200). La curva dibujada en la gráfica (a) es una guía visual.

### V.1.2. Mecanismo de formación de LIPSS en películas delgadas de PTT empleando pulsos láser de nanosegundos

El mecanismo de formación de estructuras LIPSS en polímeros irradiados con pulsos de nanosegundos de duración es todavía un tema sometido a debate. No obstante, existen aspectos del mismo en los que hay cierto consenso en la comunidad científica.<sup>21, 31, 167</sup> En general, se considera que durante la formación de las estructuras LIPSS tienen lugar dos efectos que interaccionan entre sí y se retroalimentan. En primer lugar, hay un efecto óptico que es la interferencia entre la luz láser incidente y la onda dispersada por la superficie del material, que da lugar a una modulación de la intensidad láser sobre la superficie irradiada. En segundo lugar, un proceso físico convierte la modulación de intensidad en una modificación estructural de la superficie. Ambos efectos están interconectados por medio de un proceso de retroalimentación: a medida que la estructura superficial va formándose, genera una modulación de intensidad más definida, que a su vez continúa generando la estructura, y así de forma consecutiva.

Otro factor a considerar es el calentamiento que experimenta la capa superior de la película polimérica al ser irradiada con luz láser,<sup>27, 31, 168</sup> que induce gradientes de temperatura en la región cercana al área irradiada y permite la difusión de cadenas poliméricas. La acumulación de pulsos láser da lugar a ciclos consecutivos de calentamiento y enfriado que dan lugar a la formación de las estructuras LIPSS. El aumento de temperatura generado por la radiación láser en la superficie puede calcularse en función del tiempo  $t$  a diferentes profundidades  $x$  desde la superficie, resolviendo la ecuación del calor en una dimensión:<sup>30</sup>

$$\frac{\partial^2 T(x,t)}{\partial x^2} - a^2 \frac{\partial T(x,t)}{\partial x} = \frac{\alpha}{\kappa} P(t) \exp(-\alpha x) F_0 \quad \text{Ecuación V.1}$$

Donde  $a^2 = \rho c / \kappa$ , siendo  $\rho$  la densidad,  $c$  el calor específico y  $\kappa$  la conductividad térmica del material.  $P(t)$  es una función que describe la forma temporal del pulso láser; para el cuarto armónico del láser de Nd:YAG, Q-switched, usado en los experimentos de este apartado, esta función se puede aproximar por un perfil Gaussiano modificado:

$$P(t) = \frac{2t}{\tau^2} \exp \left[ - \left( \frac{t}{\tau} \right)^2 \right] \quad \text{Ecuación V.2}$$

En esta función, el factor  $t$  delante de la exponencial asegura que la intensidad desaparece completamente para  $t = 0$ , y  $\tau$  es la duración del pulso. Esta función se normaliza a la unidad en todo el intervalo temporal:

$$\int_0^{\infty} P(t)dt = \int_0^{\infty} \frac{2t}{\tau^2} \exp\left[-\left(\frac{t}{\tau}\right)^2\right] dt = 1 \quad \text{Ecuación V.3}$$

Formalmente, la ecuación de conducción térmica se resuelve como:

$$T(x, t) = T_0 + \int dt' \int dx' G(x, t; x', t') J(x', t') \quad \text{Ecuación V.4}$$

Donde  $T_0$  es la temperatura inicial, y  $J(x', t')$  se define como sigue:

$$J(x', t') = t \exp(-t^2) \exp\left[-\left(\frac{x\alpha\sqrt{t}}{a}\right)^2\right] \quad \text{Ecuación V.5}$$

$G(x, t; x', t')$  es la función de Green del operador de la ecuación del calor  $O = \frac{\partial^2}{\partial x^2} - \frac{\partial}{\partial t}$ , que satisface:

$$OG(x, t; x', t') = \partial(x - x')\partial(t - t') \quad \text{Ecuación V.6}$$

Y, según la mecánica cuántica, tiene la forma:

$$G(x, t; x', t') = \frac{1}{\sqrt{4\pi(t-t')}} \exp\left[-\frac{(x-x')^2}{4(t-t')}\right] \quad \text{Ecuación V.7}$$

La integral en la Ec. V. incluye en principio también valores negativos de  $x$ , pero al tomarse el valor absoluto de  $x$  en la expresión de  $J(x', t')$  se garantiza que su contribución a la integral se anula en  $x = 0$ . Por tanto, la expresión de la temperatura en función del tiempo y la profundidad  $x$  queda de la siguiente manera:

$$\begin{aligned} T(x, t) &= T_0 + \int_0^t dt' \int_{-\infty}^{+\infty} dx' \frac{t'}{\sqrt{4\pi(t-t')}} \exp\left[-\frac{(x-x')^2}{4(t-t')}\right] \exp[-(t')^2] \exp\left[\frac{-|x'|\alpha\sqrt{\pi}}{a}\right] \end{aligned} \quad \text{Ecuación V.8.}$$

Para hallar la temperatura es necesario calcular numéricamente la integral en la Ec. V.8., asumiendo en nuestro caso una temperatura inicial  $T_0 = 23^0$  C. Para simplificar el cálculo, se consideró que los parámetros físicos del polímero no dependen de la temperatura, así como los posibles cambios en las propiedades térmicas de la superficie durante el proceso. Para el cálculo en el caso del PTT, se emplearon valores de  $\rho = 1350 \text{ kg/m}^3$ ,  $c = 1359 \text{ J/(kg K)}$  y  $\kappa = 0.22 \text{ W/(m K)}$ , extrapolando de los valores correspondientes de PET y PBT.<sup>167, 169</sup> Es importante remarcar que tampoco se ha considerado la presencia del sustrato de Si en la aproximación, ya que la profundidad de penetración del láser en el material, para la longitud de onda empleada, es del

orden del espesor de la película polimérica. Esta conclusión se extrae al aplicar la ley de Lambert Beer, según la cual la intensidad de una onda electromagnética en el interior de un material decae exponencialmente como:

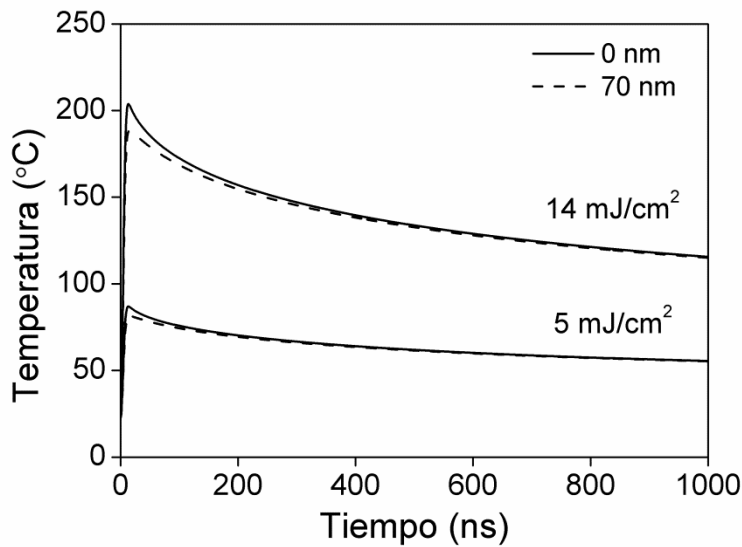
$$\frac{I}{I_0} = e^{-\alpha l} \quad \text{Ecuación V.9}$$

Donde  $I$  es la intensidad,  $I_0$  la intensidad inicial,  $\alpha$  el coeficiente de absorción del material y  $l$  la distancia recorrida por la luz en el interior del mismo. Se puede definir la longitud de penetración óptica como la profundidad a la que la intensidad de la radiación cae a  $1/e$  de su valor original en la superficie, por tanto:

$$\delta = \frac{1}{\alpha} \quad \text{Ecuación V.10}$$

A la longitud de onda del láser de Nd:YAG, el coeficiente de absorción lineal del PTT es  $\alpha_{266} = 25997 \text{ cm}^{-1}$  (ver Fig. III.7). Este valor se corresponde con una longitud de penetración óptica de  $\delta_{193} = 1/\alpha_{193} = 385 \text{ nm}$ . De todos modos, la alta conductividad térmica del Si,  $149 \text{ W/(m K)}$ , hace que el sustrato en este caso contribuya al enfriamiento de la capa polimérica más cercana a él.

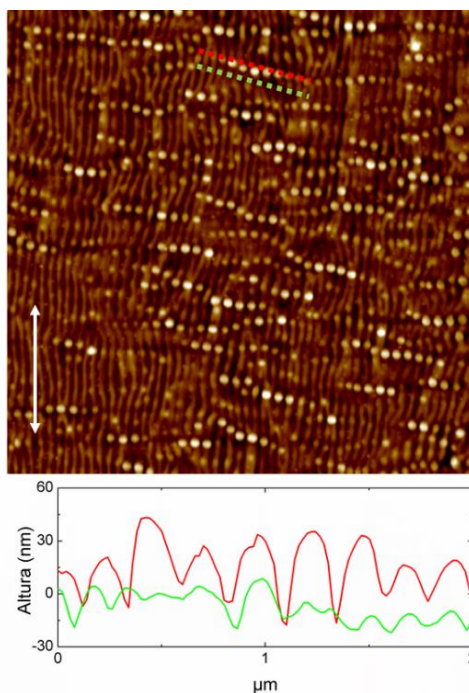
En la Fig. V.9 se pueden encontrar los perfiles de temperatura calculados de esta forma para la superficie y a  $70 \text{ nm}$  de profundidad. La temperatura máxima alcanzada en la superficie de la película de PTT es de alrededor de  $87$  y  $203 \text{ }^\circ\text{C}$  para irradiación con un único pulso láser con fluencias  $5$  y  $14 \text{ mJ/cm}^2$ , respectivamente. Estos valores de fluencia corresponden a la menor y mayor fluencia a las que se ha observado la formación de LIPSS en PTT. De acuerdo con estas estimaciones, el aumento de temperatura en la superficie hace que el material se encuentre muy por encima de la  $T_g$  del PTT ( $44 \text{ }^\circ\text{C}$ ), pero por debajo de su temperatura de fusión  $T_m$  ( $232 \text{ }^\circ\text{C}$ ). El perfil de temperatura a  $70 \text{ nm}$  de profundidad es muy parecido (líneas discontinuas en Fig. V.9.), pero las temperaturas máximas alcanzadas son algo menos altas, alrededor de  $81$  y  $188 \text{ }^\circ\text{C}$  para irradiación con un único pulso láser con fluencias  $5$  y  $14 \text{ mJ/cm}^2$ .



**Figura V.9** Cálculo de la dependencia temporal de la temperatura alcanzada en la superficie (línea continua) y a 70 nm de profundidad (línea discontinua) de la muestra de PTT irradiada a 266 nm con las fluencias indicadas.

Los cálculos de temperatura sugieren que existe un valor mínimo de fluencia necesario para generar LIPSS en PTT. Este valor tiene que ser suficiente para hacer que la temperatura de la superficie ascienda por encima de su  $T_g$ . En el caso que nos ocupa, por encima de  $4 \text{ mJ/cm}^2$  la temperatura superficial cumple este requisito, y por tanto es suficientemente alta como para que tenga lugar una desvitrificación que permita la activación de las dinámicas segmentales y de cadena del polímero. El aumento de temperatura por encima de la  $T_g$  genera rugosidad superficial causada por ondas de capilaridad,<sup>170</sup> potenciando así las inhomogeneidades en la superficie que favorecen el mecanismo de retroalimentación implícito en la formación de LIPSS. La estimación de la temperatura superficial también permite discutir la dependencia del grado de orden estructural de las LIPSS con la fluencia (Fig. V.8b.). Si el número de pulsos se encuentra en la región de estabilidad, es decir  $N < 10^3$  (Fig. V.8a), un incremento en fluencia conlleva un aumento de la temperatura superficial, provocando un reblandecimiento del material y, por consiguiente, la reducción de la viscosidad superficial del mismo.<sup>171</sup> Esto permite la formación de nuevas estructuras ordenadas caracterizadas por un grado de orden estructural más alto y un mayor periodo. El cálculo de temperatura realizado, para tiempos más largos revela que la temperatura inicial,  $T_0 = 23 \text{ }^\circ\text{C}$ , se recupera en alrededor de  $14 \text{ } \mu\text{s}$ . Teniendo en mente la frecuencia de repetición del láser (10 Hz), pulsos sucesivos irradian la superficie cada 100 ms y por tanto no tiene lugar un aumento de temperatura acumulativo, al recuperarse la temperatura inicial tras cada pulso y antes del siguiente. Debido al carácter no

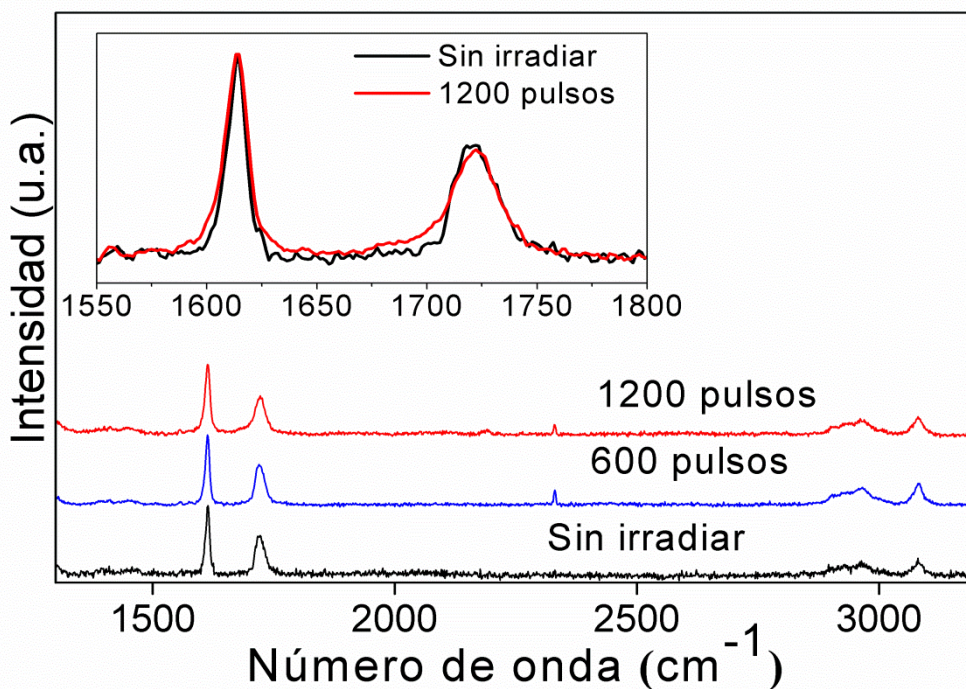
acumulativo del aumento de temperatura durante el proceso de irradiación, en principio puede excluirse el proceso de ruptura (*dewetting*<sup>141</sup>) de la película con el sustrato, al menos para un número de pulsos menor de  $10^3$ , que provoca la pérdida de orden estructural al aumentar el número de pulsos (Fig. V.8a). Sin embargo, las muestras irradiadas con un número de pulsos alto presentan la morfología presentada en la Fig. V.2f, con formaciones de gotas de material y una débil estructuración, como se puede observar en mayor detalle en la Fig. V.10.



**Figura V.10.** Imagen de topografía de AFM ( $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ ) de PTT irradiado a 266 nm con una fluencia de  $7 \text{ mJ}/\text{cm}^2$  y  $6 \times 10^3$  pulsos. Debajo, cortes a lo largo de la zona característica de LIPSS (línea verde) y a lo largo de una zona de gotas (línea roja). La flecha de doble sentido indica la dirección de polarización del campo eléctrico del láser.

El fenómeno de *dewetting* en películas delgadas poliméricas calentadas por encima de su  $T_g$  puede conducir a la ruptura de la película, bien por nucleación y crecimiento de agujeros<sup>172</sup> o por descomposición espinodal.<sup>140</sup> En el último caso, la amplificación de fluctuaciones en la superficie del film, como las provocadas por ondas capilares,<sup>173</sup> puede dar lugar a la ruptura de la película delgada y la formación de gotas de material. Los perfiles de topografía mostrados en la parte inferior de la Fig. V.10 indican la presencia de un proceso desestabilizante que compite con el de formación de LIPSS para irradiaciones con un número alto de pulsos. En esta figura la línea roja está sobre una serie de motivos con forma de gota, con alturas del orden de 40 nm sobre un fondo de ondas más suave (línea verde) (ver cortes en Fig. V.10.). Para explicar la formación de estas estructuras se pueden considerar otros efectos, tales como

fotofragmentación inducida por láser de las cadenas poliméricas.<sup>31</sup> De hecho, la fotooxidación inducida por láser conlleva una reducción del peso molecular del polímero, hecho reportado en poli(metil metacrilato)<sup>174</sup> y poliestireno,<sup>175</sup> así como poliésteres aromáticos y policarbonatos.<sup>31</sup> También es importante mencionar el fenómeno de incubación, por el cual, debido a la irradiación reiterada, el umbral de ablación se encuentra por debajo del umbral de ablación para un único pulso. De hecho, se ha reportado un aumento de la absorción tras irradiación reiterada debida a cambios químicos en el polímero.<sup>176</sup> En los espectros Raman mostrados en la Fig. V.11 se puede encontrar evidencia de la presencia de los efectos mencionados.



**Figura V.11.** Espectros Raman de PTT sin irradiar e irradiado a una fluencia de  $7 \text{ mJ/cm}^2$  con 600 y 1200 pulsos. El recuadro interior muestra una ampliación de la región en torno a  $1720 \text{ cm}^{-1}$ .

Comparando las muestras irradiadas con el polímero original se aprecia la ausencia de nuevas bandas, indicando la estabilidad química del PTT bajo las condiciones de irradiación empleadas. Sin embargo, una ampliación del espectro para visualizar mejor la zona de vibración correspondiente a la deformación del enlace C=O (situada a  $1720 \text{ cm}^{-1}$ , recuadro de la Fig. V.11) permite detectar un ligero ensanchamiento de dicha banda. Esto indica que existe un cierto nivel de oxidación apoyando la idea de la ocurrencia de escisiones de cadena inducidas por láser. Estas cadenas más cortas se verían más afectadas por el cambio de temperatura, ya que es de esperar que la  $T_g$

disminuya con la reducción del peso molecular. Por tanto, a una fluencia y número de pulsos dados, el material alcanza una viscosidad suficientemente baja como para permitir la desestabilización de las LIPSS y la formación de gotas.

## **V.2. Nanoestructuras poliméricas superficiales periódicas inducidas por pulsos láser de femtosegundos (fs).**

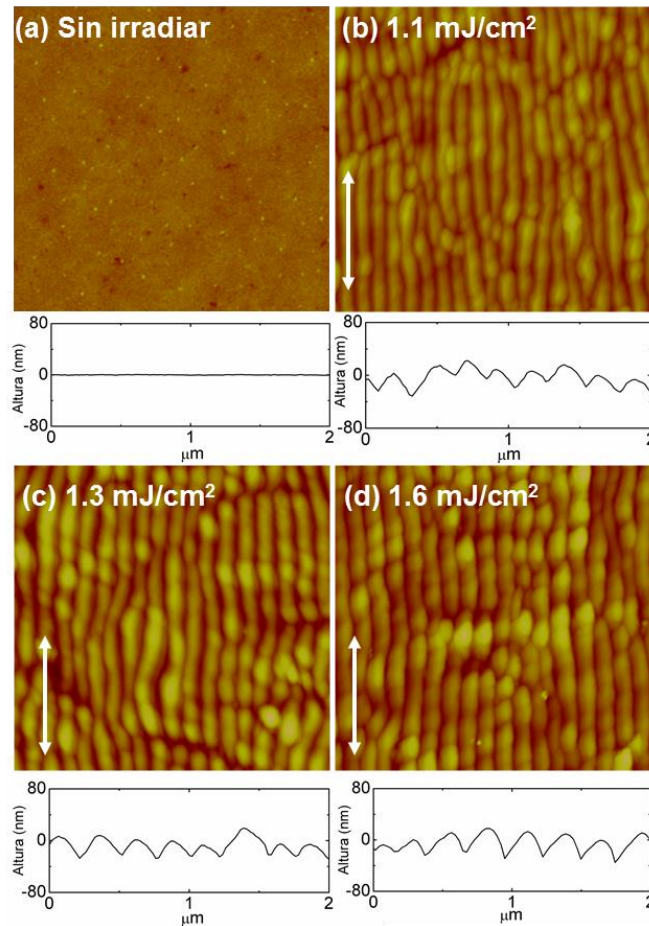
En este caso la irradiación de las películas poliméricas se llevó a cabo en atmósfera de aire empleando el haz láser, linealmente polarizado, procedente de un sistema de láser pulsado ultracorto. Dicho sistema está formado por un oscilador comercial de Ti : zafiro (Tsunami, Spectra Physics) y un sistema amplificador regenerativo (Spitfire, Spectra Physics), basado en la técnica de *chirped pulse amplification*. El sistema genera pulsos linealmente polarizados de 120 fs de duración a una longitud de onda de 795 nm, con una frecuencia de 1 kHz. La potencia media del haz se midió utilizando un detector de termopila (407A, Spectra Physics). El segundo armónico del haz láser (longitud de onda central en 398 nm) fue generado en un cristal de borato de bario (BBO, tipo-I,  $\theta = 29^\circ$ ). El tercer armónico (longitud de onda central en 265 nm) se obtuvo añadiendo un segundo cristal de BBO (tipo-I,  $\theta = 44^\circ$ ), mezclando el modo fundamental con el segundo armónico. La duración temporal de estos pulsos se puede estimar en 260 fs. Es importante resaltar que a las longitudes de onda correspondientes al modo fundamental y al primer armónico las películas delgadas de PTT presentan una absorbancia muy baja (Fig. III.7). En todos los casos, el haz láser incidió de forma perpendicular a la muestra.

Como en el caso de estructuras formadas por irradiación con pulsos con nanosegundos, se estudió la influencia del número de pulsos láser  $N$  y la fluencia  $F$  en las LIPSS generadas en películas delgadas de PTT. Para ello, se prepararon muestras irradiando con el segundo armónico del láser (265 nm) y su modo fundamental (795 nm), variando los parámetros de fluencia y número de pulsos en cada caso.

### **V.2.1. Estudio de la dependencia de las nanoestructuras con los parámetros del láser: longitud de onda, fluencia y número de pulsos**

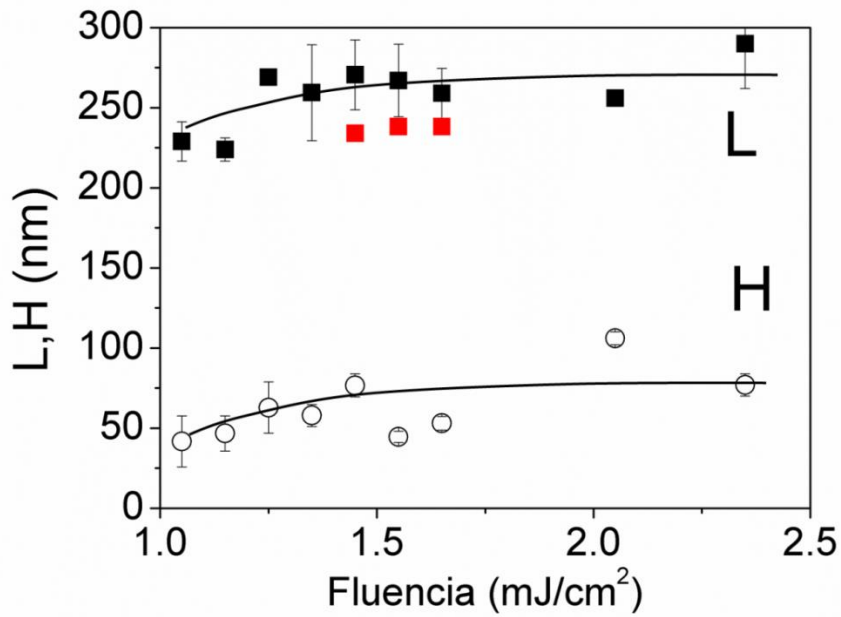
#### **V.2.1. i. Dependencia con la fluencia y la longitud de onda**

Tras la irradiación láser en un rango de fluencia apropiado (muy por debajo del umbral de ablación), y con un número de pulsos adecuado, se observan ondas periódicas superficiales alineadas de forma paralela al vector de polarización del láser. En la Fig. V.12 se muestran imágenes de topografía de AFM de PTT irradiado a 265 nm con 5000 pulsos a diferentes fluencias.



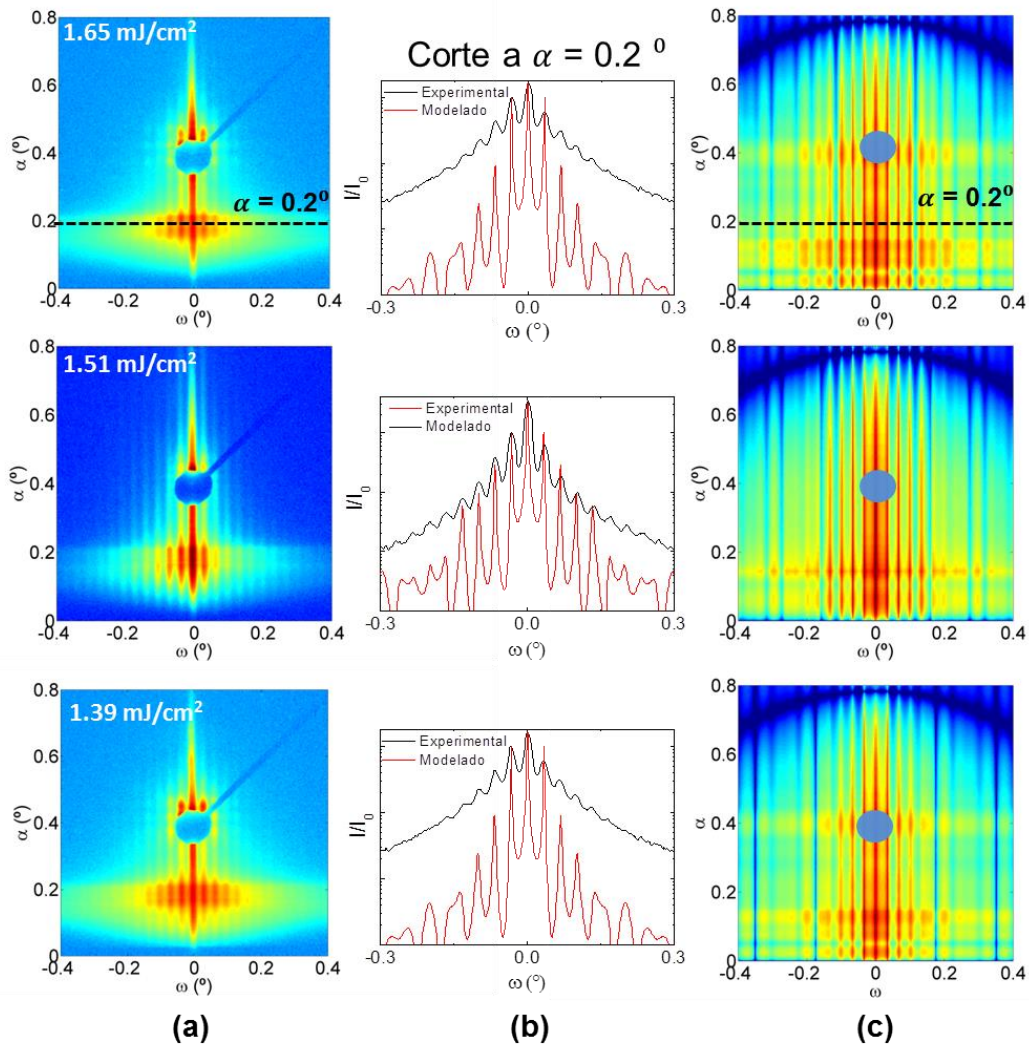
**Figura V.12.** Imágenes de topografía de AFM ( $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ ) de películas de PTT: (a) no irradiadas (b-d) irradiadas con  $\lambda = 265 \text{ nm}$ , con 5000 pulsos y con la fluencia indicada en su esquina superior izquierda. Debajo de cada imagen se muestra un perfil de topografía a lo largo de una línea de  $2 \mu\text{m}$ , perpendicular a las ondas superficiales. La flecha de doble sentido indica la dirección de polarización del campo eléctrico del láser.

Para fluencias bajas ( $F < 1 \text{ mJ/cm}^2$ ), no se observan cambios morfológicos en la superficie del polímero y la rugosidad superficial se mantiene constante. Alrededor de  $1 \text{ mJ/cm}^2$ , las estructuras comienzan a tomar forma y se desarrollan en forma de dunas (Fig. V.12b). Estas estructuras son paralelas y están bien definidas para fluencia por encima de  $1 \text{ mJ/cm}^2$  (Fig. V.12b-d). En torno a  $1.6\text{-}1.9 \text{ mJ/cm}^2$  las LIPSS comienzan a distorsionarse. Por último, por encima de  $2.3 \text{ mJ/cm}^2$  comienza a tener lugar la ablación del polímero. El periodo y altura de las estructuras LIPSS están representados en la Fig. V.13. Se observa que ambas magnitudes aumentan con la fluencia hasta alcanzar un nivel constante en torno a  $1.5 \text{ mJ/cm}^2$ . Como era de esperar, el valor final del periodo es del orden de la longitud de onda del láser, coincidiendo con los resultados obtenidos en el apartado anterior de este capítulo donde se irradiaba con una longitud de onda similar ( $266 \text{ nm}$ ) y pulsos de  $6 \text{ ns}$  de duración.



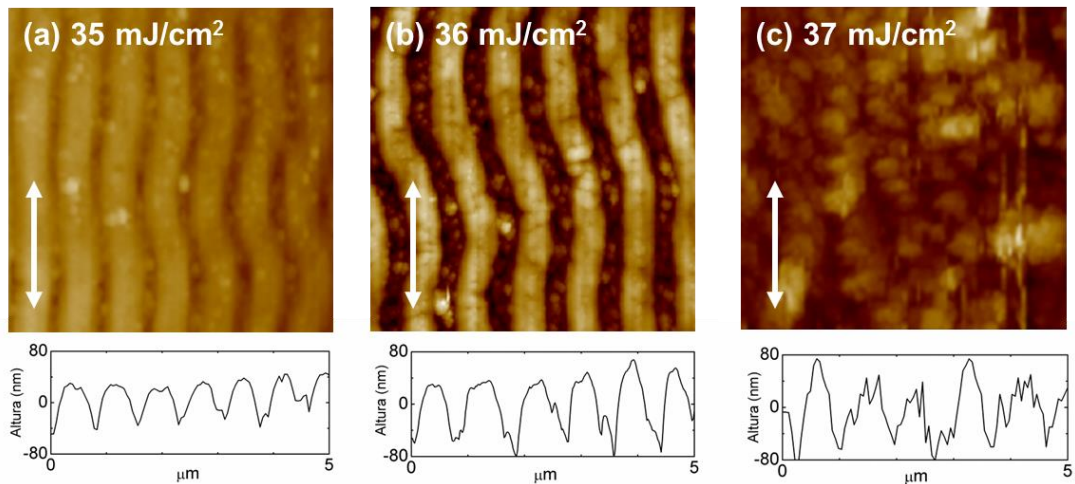
**Figura V.13.** Periodo (■) y altura (○) de las LIPSS formadas por irradiación con  $\lambda = 265$  nm con  $5 \times 10^3$  pulsos en función de la fluencia de irradiación. Periodos calculados por GISAXS para una irradiación con 3300 pulsos (■). Las líneas son guías visuales.

Para caracterizar estructuralmente las estructuras LIPSS obtenidas, se recurrió a la información en el espacio recíproco. En la Fig. V. 14a se muestran patrones GISAXS característicos de muestras irradiadas a  $\lambda = 265$  nm con 3300 pulsos con diferentes fluencias de irradiación. En el rango de fluencias en que aparecen las estructuras LIPSS es evidente la presencia de dispersión fuera del meridiano ( $\omega \neq 0$ ). Al igual que sucedía en el caso de las LIPSS generadas por irradiación con pulsos de nanosegundos, se observa un patrón característico, con un máximo central y varios picos de correlación laterales, como se puede apreciar en el corte a  $\alpha = 0.2$  (Fig. V.14b). De la posición del primero de estos picos de correlación es posible estimar el valor del periodo de las LIPSS, cuya dependencia con la fluencia de irradiación ha sido representada en la Fig. V.13.

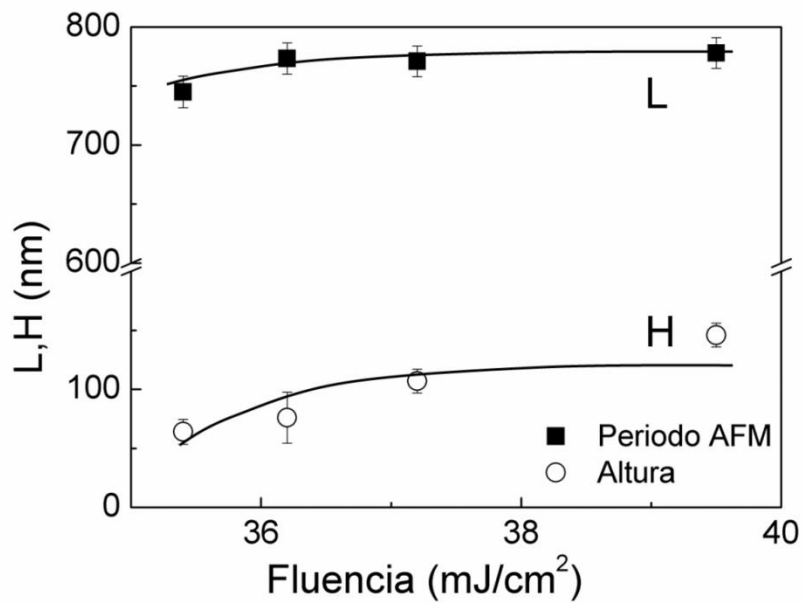


**Figura V.14.** (a) Patrones experimentales de GISAXS de PTT irradiado con  $\lambda = 265$  nm y 3300 pulsos, a la fluencia especificada en la esquina superior izquierda. (b) Perfiles de intensidad a un ángulo fijo de salida  $\alpha = 0.2^\circ$ , obtenidos del GISAXS experimental (líneas negras) y simulados (líneas rojas). (c) Patrones de GISAXS simulados.

También se observó nanoestructuración LIPSS irradiando a 795 nm, en un estrecho rango de fluencias. La Figura V.15 muestra imágenes de topografía de AFM de PTT irradiado a 795 nm con  $50 \times 10^3$  pulsos a diferentes fluencias. Para los valores de fluencias 35 y 36 mJ/cm<sup>2</sup> se pueden observar LIPSS (Figs. V.15a y b). Sin embargo, por encima de 37 mJ/cm<sup>2</sup> las estructuras se distorsionan y la estructura superficial del polímero comienza a mostrar signos de ablación (Fig. V.15c). La dependencia del periodo y de la altura de las estructuras en función de la fluencia se puede encontrar en la Figura V.16.



**Figura V.15.** Imágenes de topografía de AFM ( $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ ) de películas de PTT irradiadas a  $\lambda = 795 \text{ nm}$ , con  $50 \times 10^3$  pulsos y con la fluencia indicada en su esquina superior izquierda. Debajo de cada imagen se muestra un perfil de topografía a lo largo de una línea de  $5 \mu\text{m}$ , perpendicular a las ondas superficiales. La flecha de doble sentido indica la dirección de polarización del campo eléctrico del láser.

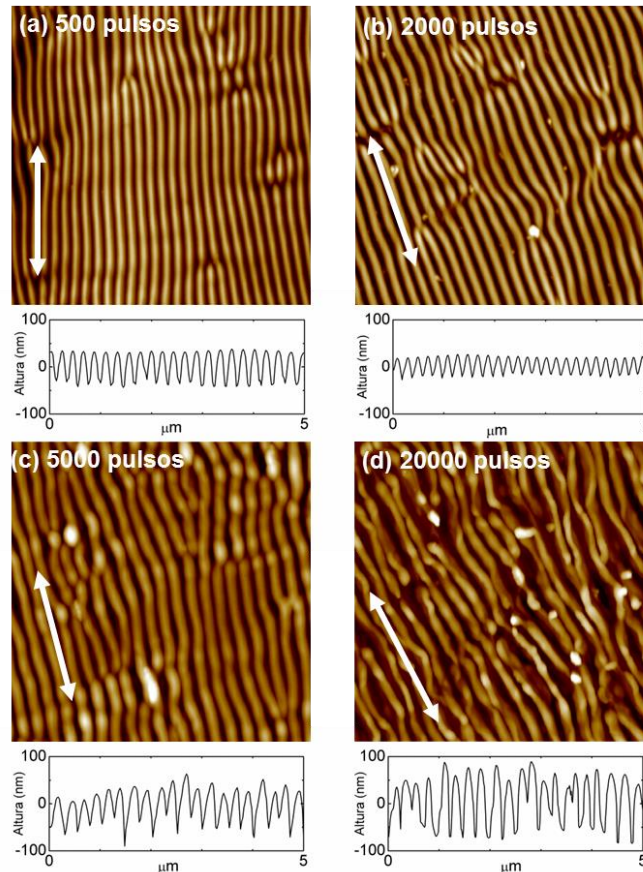


**Figura V.16.** Periodo (■) y altura (○) de las LIPSS formadas por irradiación a  $\lambda = 795 \text{ nm}$  con  $50 \times 10^3$  pulsos en función de la fluencia de irradiación. Las líneas son guías visuales.

Los periodos observados son de nuevo del orden de la longitud de onda del láser y su altura es sistemáticamente más alta que la observada en el caso de irradiación con  $\lambda = 265 \text{ nm}$ .

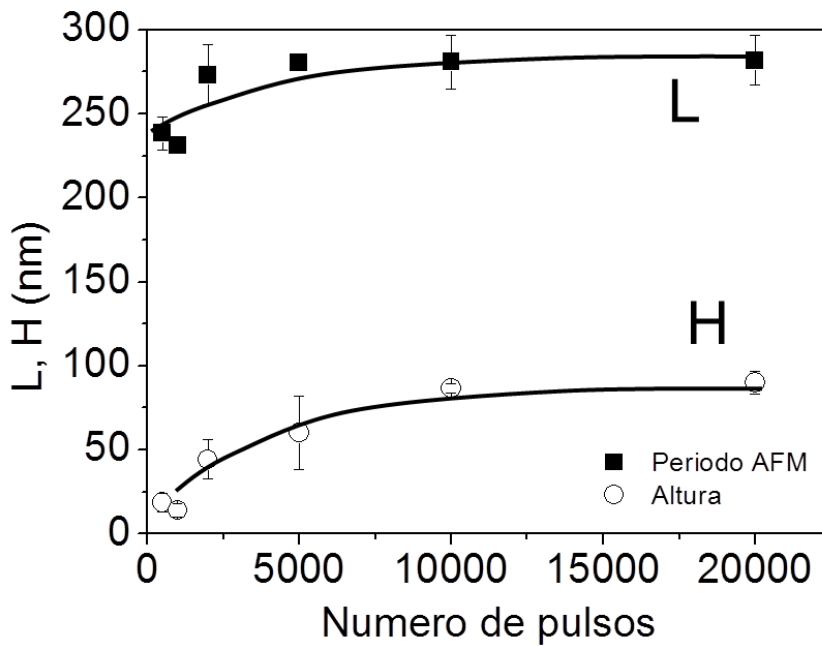
### V.2.1. ii. Dependencia con el número de pulsos

También se estudió la dependencia de los parámetros estructurales de las LIPSS con el número de pulsos en el caso de irradiación a  $\lambda = 265$  nm y para un valor constante de la fluencia láser. En concreto, en la Fig. V.17. se muestran imágenes de topografía de AFM a una fluencia de  $1.4 \text{ mJ/cm}^2$  y diferente número de pulsos.



**Figura V.17.** Imágenes de topografía de AFM ( $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ ) de películas de PTT irradiadas a  $\lambda = 265$  nm con diferente número de pulsos a una fluencia constante de  $1.4 \text{ mJ/cm}^2$ . Debajo de cada imagen se muestra un perfil de topografía a lo largo de una línea de  $2 \mu\text{m}$ , perpendicular a las ondas superficiales. La flecha de doble sentido indica la dirección de polarización del campo eléctrico del láser.

Fue necesario irradiar de forma repetitiva para generar LIPSS, confirmando el papel clave que juegan los procesos de retroalimentación en la formación de este tipo de estructuras.<sup>167</sup> Como en los casos anteriores, el periodo y la altura de las estructuras crecen con el número de pulsos hasta alcanzar un valor constante que se alcanza para unos pocos miles de pulsos, tal y como se muestra en la Fig. V.18.



**Figura V.18.** Periodo (■) y altura (○) de las LIPSS formadas por irradiación con  $\lambda = 265 \text{ nm}$  a una fluencia de  $1.4 \text{ mJ/cm}^2$  en función del número de pulsos. Las líneas son guías visuales.

### V.2.1. iii. Modelado de patrones GISAXS

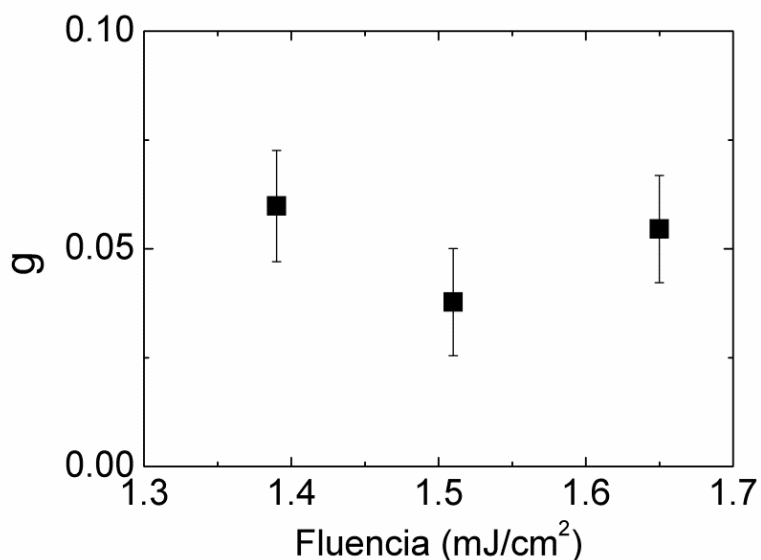
En la Fig. V.14c aparecen recogidos algunos patrones de GISAXS simulados mediante el software IsGISAXS, implementando los valores geométricos presentados en la Tabla V.2 que se obtuvieron por AFM.

F ( $\text{mJ/cm}^2$ )	Nº pulsos	2R (nm)	H (nm)	W (nm)	L (nm)	g	$\Delta_0$ (nm)
1.65	3300	85	64	1000	238	0.054	6500
1.51	3300	87	23	1000	238	0.038	3000
1.39	3300	79	68	1000	234	0.060	2450

**Tabla V.2.** Parámetros geométricos de los paralelepípedos usados para las simulaciones de patrones GISAXS mostradas en la Figura IV.14: anchura (2R), altura (H), longitud (W), periodo (L), parámetro de distorsión paracristalina g y longitud de correlación  $\Delta_0$ .

Las simulaciones presentadas sugieren que, al igual que sucedía con las LIPSS generadas por irradiación con pulsos de nanosegundos, las estructuras generadas con pulsos de femtosegundos también pueden ser aproximadas por una red paracristalina unidimensional. Para optimizar las condiciones de irradiación, es posible representar el

parámetro de distorsión paracristalina en función de la fluencia de irradiación (Fig. V.19), en este caso para un valor de pulsos constante (3300).



**Figura V.19.** Parámetro de distorsión paracristalina  $g$ , estimado por modelado, en función de la fluencia para un número de pulsos constante (3300).

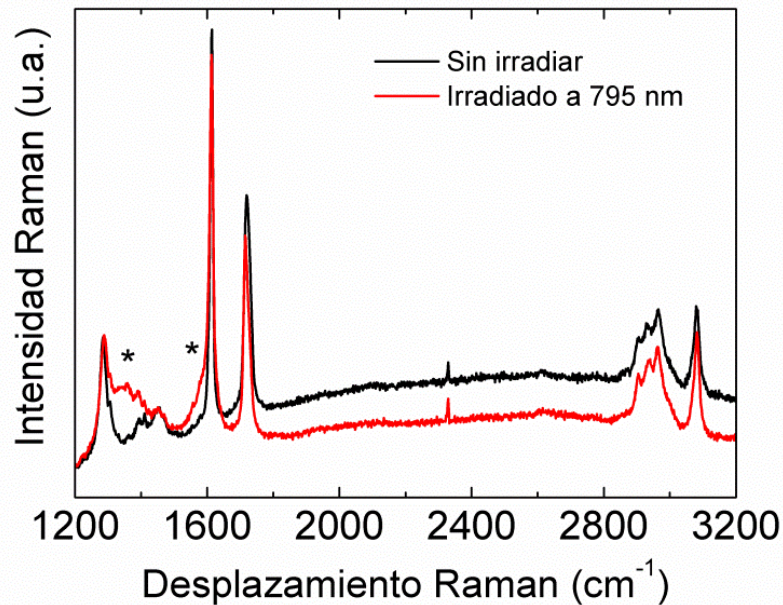
Los valores de  $g$  son comparables a los obtenidos para LIPSS usando pulsos de nanosegundos. También en este caso se puede estimar la fluencia que optimiza la formación de las estructuras, que para el valor de pulsos estudiado se encuentra en torno a  $F \approx 1.5 \text{ mJ/cm}^2$ . Este resultado está en acuerdo con las imágenes de AFM mostradas previamente (Fig. V.12).

#### V.2.1. iv. Análisis espectroscópico

Para investigar las posibles modificaciones químicas y dinámicas inducidas por la irradiación láser con pulsos de femtosegundos, se registraron espectros Raman y de fluorescencia de muestras irradiadas y sin irradiar. El espectro Raman, con excitación a 532 nm, del polímero irradiado con  $\lambda = 265 \text{ nm}$  muestra un incremento del fondo de fluorescencia con respecto a las muestras no irradiadas, llegando a saturar el detector e imposibilitando la medida. Este efecto indica que durante la preparación de las estructuras LIPSS la irradiación ha inducido modificaciones químicas adicionales en la superficie, aparte de la topológica.

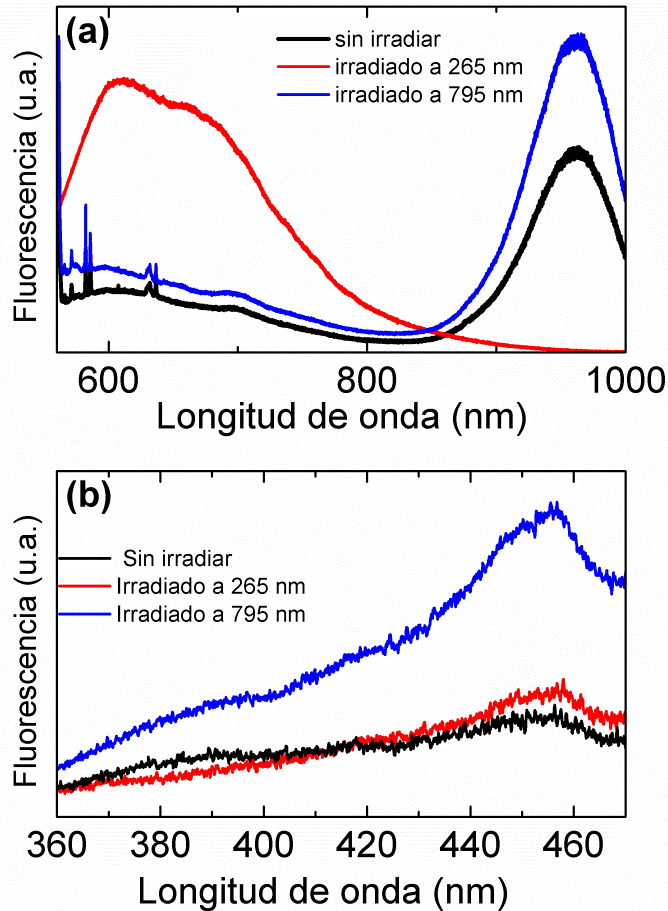
En la Figura V.20 están representados los espectros Raman de una película delgada de PTT antes y después de ser irradiada a  $\lambda = 795 \text{ nm}$ , con  $50 \times 10^3$  pulsos y a  $37 \text{ mJ/cm}^2$ . La presencia de nuevas bandas en la muestra irradiada en torno a 1580 y

1340  $\text{cm}^{-1}$ , asociadas con carbono amorfo,<sup>177</sup> da cuenta de una ligera carbonización en la superficie del film debido a la irradiación láser.



**Figura V.20.** Espectro Raman de una película delgada de PTT antes (línea negra) y después (línea roja) de irradiarla a 795 nm, con  $50 \times 10^3$  pulsos a  $37 \text{ mJ/cm}^2$ . La longitud de onda de excitación fue 532 nm. Las bandas asignadas a carbono amorfo están señaladas con un asterisco.

También se registraron espectros de fluorescencia de muestras irradiadas y sin irradiar, excitando a 532 nm. Para las muestras sin irradiar e irradiadas a  $\lambda = 795 \text{ nm}$ , se empleó una potencia del espectrómetro de 0.25 mW, mientras que para muestras irradiadas a  $\lambda = 265 \text{ nm}$  se limitó la potencia a 0.5 mW, en ambos casos para evitar el quemado de la muestra. Los resultados se presentan en la Figura V. 21.



**Figura V.21.** Espectros de fluorescencia de una película de PTT antes y después de ser irradiada a  $\lambda = 265$  nm con 3300 pulsos y  $1.51 \text{ mJ/cm}^2$ , y a  $\lambda = 795$  nm con  $50 \times 10^3$  pulsos y  $37 \text{ mJ/cm}^2$ . La longitud de onda de excitación del espectrómetro Raman fue (a) 532 nm y (b) 325 nm.

Cuando excitamos con una longitud de onda de 532 nm (Fig. V.21a), la película de PTT sin irradiar presenta tres bandas anchas cuyos máximos se encuentran en torno a 600, 700 y 960 nm, siendo el último el más intenso de los tres. La formación de estructuras LIPSS con  $\lambda = 265$  nm da lugar a cambios significativos en el espectro de fluorescencia (línea roja, Fig. V.21a). Se observa que la intensidad de las bandas a 600 y 700 nm aumenta significativamente. Este hecho guarda relación con el aumento de fluorescencia registrado al excitar el espectro Raman a 532 nm (Fig. V.20). Además, la banda a 960 nm desaparece. La fluorescencia de las películas delgadas irradiadas a con  $\lambda = 795$  nm muestra variaciones en la intensidad de esa misma banda a 960 nm. No se ha encontrado información en la bibliografía acerca de emisión fluorescente empleando como longitud de onda de excitación 532 nm, por lo que la asignación de las bandas observadas es incierta.

También se registró el espectro de fluorescencia a 325 nm, esperando obtener información extra ya que la fluorescencia de polímeros se estudia tradicionalmente excitando en el rango ultravioleta. Aquí se limitó la potencia empleada a 0.01 mW, para minimizar el daño infligido en la superficie de la muestra. En este caso (Fig. V.21b), el espectro de las muestras presenta dos bandas en torno a 390 y 460 nm. En el PTT, La banda a 460 nm se asigna a la señal proveniente de los anillos aromáticos en la cadena principal del PTT.<sup>146, 178</sup> Más concretamente, proviene de aquellos anillos que se encuentran en la fase amorfa, formando dímeros con los planos de los anillos aromáticos paralelos entre sí. Mediante la evolución de esta banda es posible seguir procesos de cristalización, ya que su intensidad disminuye cuanto mayor es la cristalinidad de la muestra<sup>146</sup>. El hecho de que la intensidad de esta banda varíe tras la irradiación indica que se ha producido una cierta amorfización del PTT durante el proceso.

### V.2.2. Mecanismo de formación de LIPSS en películas delgadas de PTT empleando pulsos láser de femtosegundos

Los resultados presentados en este capítulo muestran la generación de nanoestructuras LIPSS en películas delgadas poliméricas empleando radiación con pulsos de femtosegundos por debajo del régimen de ablación, a longitudes de onda del rango ultravioleta (con  $\lambda = 265$  nm) y del rango infrarrojo (con  $\lambda = 795$  nm). En ambos casos, la periodicidad de las estructuras tiende a coincidir con la longitud de onda de irradiación. En cambio, las fluencias necesarias para la formación de LIPSS empleando una longitud de onda infrarroja son mucho mayores. En todos los casos se observa un alineamiento paralelo de las estructuras con el vector de polarización del láser, en contradicción con los resultados publicados por Kautek *et al.* para la poliimida.<sup>179</sup> También cabe resaltar el hecho de que no se produce ablación del material bajo las condiciones experimentales empleadas. Estos resultados sugieren un escenario diferente al que tiene lugar en la formación de nanoestructuras LIPSS en películas delgadas poliméricas con pulsos de nanosegundos, donde las estructuras sólo se generan a longitudes de onda donde el polímero absorbe intensamente.<sup>167, 168</sup> De la misma manera, También difiere de la situación observada en LIPSS generados en otros materiales (semiconductores, metales y dieléctricos), donde las estructuras se forman en el fondo de cráteres de ablación.<sup>24, 180, 181</sup>

Dado que la periodicidad de las estructuras generadas casi coinciden con el valor de la longitud de onda usada, el fenómeno de formación de LIPSS puede atribuirse a la dispersión, difracción y efectos posteriores de potenciación local del campo eléctrico.<sup>29,</sup>

<sup>182, 183</sup> La ausencia de ablación en el proceso de nanoestructuración de las películas

delgadas indica un proceso de auto-organización que no requiere la eliminación de material superficial. Además, el hecho de que sea necesaria la irradiación repetitiva para observar LIPSS evidencia la presencia de una componente de retroalimentación en el proceso. La orientación paralela de las dunas con respecto al vector de polarización de la luz incidente está apoyada por la teoría de Sipe *et al.*<sup>182</sup> La orientación de las estructuras con respecto a la polarización del láser incidente depende del valor de la constante dieléctrica del sustrato,  $\epsilon = \epsilon' - i\epsilon''$ . De esta manera, la orientación de las dunas es paralela a la polarización cuando  $|\epsilon| < 1$ , como ocurre en los materiales dieléctricos y, más en concreto, en polímeros.

Como ya se ha indicado, se observan LIPSS tras irradiación a una longitud de onda a la que el PTT absorbe muy débilmente ( $\lambda = 795$  nm). Esto contrasta con los resultados experimentales en el caso de estructuras LIPSS generadas por irradiación con pulsos de nanosegundos, donde no se observa la generación de LIPSS en esta región espectral. Debido a las altas intensidades involucradas en el régimen de femtosegundos, pueden ocurrir procesos de absorción no lineal e ionización en la superficie de las películas delgadas. Estos fenómenos pueden dar lugar a que exista una absorción efectiva de la luz láser. En concreto, es posible evaluar la contribución de los procesos de ionización multifotónicos y túnel a la modificación superficial del polímero. Para ello se calcula el parámetro de adiabaticidad introducido por Keldysh,<sup>184</sup>

$$\gamma = \sqrt{\frac{E_i}{1.87} \times 10^{-13} I \lambda^2},$$

donde  $E_i$  es el potencial de ionización molecular (en eV),  $I$  la

intensidad láser en su pico máximo (en  $W/cm^2$ ) y  $\lambda$  la longitud de onda en  $\mu m$ . Si el valor de este parámetro es  $\gamma \gg 1$  indica que nos encontramos en el régimen de ionización multifotónica, y si  $\gamma \ll 1$  es la ionización por efecto túnel la que predomina. Considerando un valor del potencial de ionización de 7 eV,<sup>185, 186</sup>  $\gamma$  es en torno a 15 a 795 nm y 400 a 265 nm para las fluencias empleadas para la formación de LIPSS. Esto indica que la fase inicial de absorción de luz está gobernada por procesos multifotónicos de ionización. Estos procesos de ionización pueden generar electrones cuasi-libres en la banda de conducción del material en las primeras etapas de la interacción con el pulso láser, como ha sido reportado en el caso de polímeros.<sup>187</sup>

En varios trabajos previos se ha observado que trabajando con pulsos de femtosegundos, junto a las estructuras LIPSS caracterizadas por un periodo similar a la longitud de irradiación (también llamadas LSFL, del inglés *low spatial frequency LIPSS*) aparecen otro tipo de estructuras periódicas, denominadas HSFL (del inglés, *High Spatial Frequency LIPSS*).<sup>25, 183, 188</sup> Las HFSL tienen periodicidades significativamente más pequeñas que la longitud de onda de la luz incidente y son normalmente observadas para irradiación con pulsos ultracortos (menores a 10 ps),

principalmente para frecuencias por debajo de la correspondiente a la diferencia de energía entre la banda de valencia y la de conducción de materiales transparentes e irradiando de forma repetitiva. En nuestro caso sólo se han observado estructuras LSFL, es decir, se generan únicamente estructuras LIPSS con periodos similares a la longitud de onda empleada. Esto puede estar relacionado con el hecho de que en los experimentos presentados en este apartado las fluencias empleadas se encuentran muy por debajo del régimen de ablación, al contrario que en los trabajos que evidencian la presencia de HSFL en polímeros.<sup>189</sup> En estos casos, las fluencias empleadas son mayores y alcanzan el régimen de ablación. En esas condiciones, entran en acción otros mecanismos que pueden dar lugar a la generación de HSFL, tales como cambios en las propiedades ópticas,<sup>190</sup> generación del segundo armónico<sup>183</sup> y excitación de plasmones - polaritones superficiales.<sup>191</sup>

Tal y como se ha discutido anteriormente, en el caso de irradiación con pulsos de ns, se produce un calentamiento rápido de la muestra, seguida de un veloz enfriamiento del volumen de material afectado hasta alcanzar la temperatura ambiente. A pesar de la corta escala de tiempo de estos procesos, todos ellos tienen lugar en condiciones de equilibrio local térmico. Sin embargo, al irradiar con pulsos de fs, éstos son suficientemente breves como para afectar sólo a la distribución electrónica, mientras que otros procesos de transferencia de energía a la red, ablación y relajación comienzan tras la finalización del pulso. Para determinar las temperaturas involucradas en el proceso de generación de estructuras LIPSS con pulsos de fs, se ha propuesto el modelo de dos temperaturas (TTM del inglés *Two Temperature Model*)<sup>192, 193</sup> que considera que la transferencia de la energía del láser al material está mediada por la generación de electrones cuasi-libres. Estos electrones son los que transfieren la energía a posteriori al material, siendo responsables del aumento de temperatura. Dicho aumento se puede aproximar por la expresión  $\Delta T = \varepsilon_p / (\rho_0 C_p)$ ,<sup>194</sup> donde  $\varepsilon_p$  es la densidad de energía de plasma, y  $\rho_0$  y  $C_p$  la densidad y la capacidad calorífica del material, respectivamente. La densidad de energía de plasma viene dada por  $\varepsilon_p = \rho_{cr} \left(\frac{9}{4}\right) E_i$ , donde  $\rho_{cr}$  es la densidad de electrones libres crítica para generar un plasma fuertemente reflectante y absorbente. Como se ha discutido previamente  $\rho_{cr} \propto \left(\frac{2\pi}{\lambda}\right)^2 m_c \varepsilon_0 / e^2$ ,<sup>195</sup> siendo  $\varepsilon_0$  la permitividad dieléctrica del vacío,  $m_c$  la masa del electrón cuasi-libre en la banda de conducción y  $e$  la carga eléctrica del electrón. Teniendo en mente esta expresión, el aumento de temperatura debido a la irradiación,  $\Delta T$ , debería ser mayor en el caso de irradiación a  $\lambda = 265$  nm, explicando por qué irradiando a  $\lambda = 795$  nm es necesario un mayor número de pulsos, y fluencias más elevadas.

El aumento del periodo y la altura de las LIPSS observado al incrementar la fluencia está relacionado con el aumento de temperatura superficial, que da lugar a un reblandecimiento del material induciendo una disminución de la viscosidad superficial.<sup>171</sup> Esto permite una mayor movilidad de las cadenas poliméricas, formándose así estructuras más anchas caracterizadas por periodos mayores que tienden a aproximarse a la longitud de onda del láser irradiante. Este hecho también guarda relación con el grado de orden estructural de las LIPSS. Para un número óptimo de pulsos, el aumento en fluencia conlleva la formación de estructuras con periodos más grandes y un grado de orden estructural más elevado, como prueba el valor mínimo de  $g$  obtenido en las simulaciones de los patrones GISAXS. La irradiación a fluencias más elevadas hace que la temperatura alcanzada en la superficie aumente, aumentando con ella la profundidad afectada por la radiación. A fluencias todavía más altas toda la película de PTT, y no sólo una capa superficial, se ve afectada, produciéndose la completa desvitrificación del material polimérico. Bajo estas circunstancias, es muy posible que tengan lugar procesos de ruptura de la continuidad (*dewetting*) de la película polimérica, así como ablación de parte del material. Una explicación similar se puede dar en el caso del aumento del periodo para un número elevado de pulsos. Debido a efectos de incubación, junto con el mecanismo de retroalimentación, se produce un aumento de la temperatura superficial alcanzada, permitiendo el movimiento de cadenas poliméricas y la formación de las estructuras LIPSS.

Del análisis de los espectros de fluorescencia presentados, es posible obtener información adicional acerca de la dinámica de formación de las estructuras LIPSS. Del cambio en intensidad de la banda a 460 nm, observada excitando con luz ultravioleta, se puede deducir que debido a la irradiación se ha producido un reordenamiento de las cadenas poliméricas, generado por el aumento de temperatura y movilidad de las mismas por encima de la temperatura de transición vítrea  $T_g$ . Además, el aumento de fluorescencia causado por la irradiación a 265 nm puede relacionarse con la formación de especies fluorescentes adicionales, como por ejemplo grupos carbonilo y dobles enlaces. Este hecho lo corroboran estudios previos que han reportado oxidación y ligeras modificaciones químicas durante la formación de LIPSS, para irradiación con pulsos de ns en el rango ultravioleta.<sup>167, 168</sup>

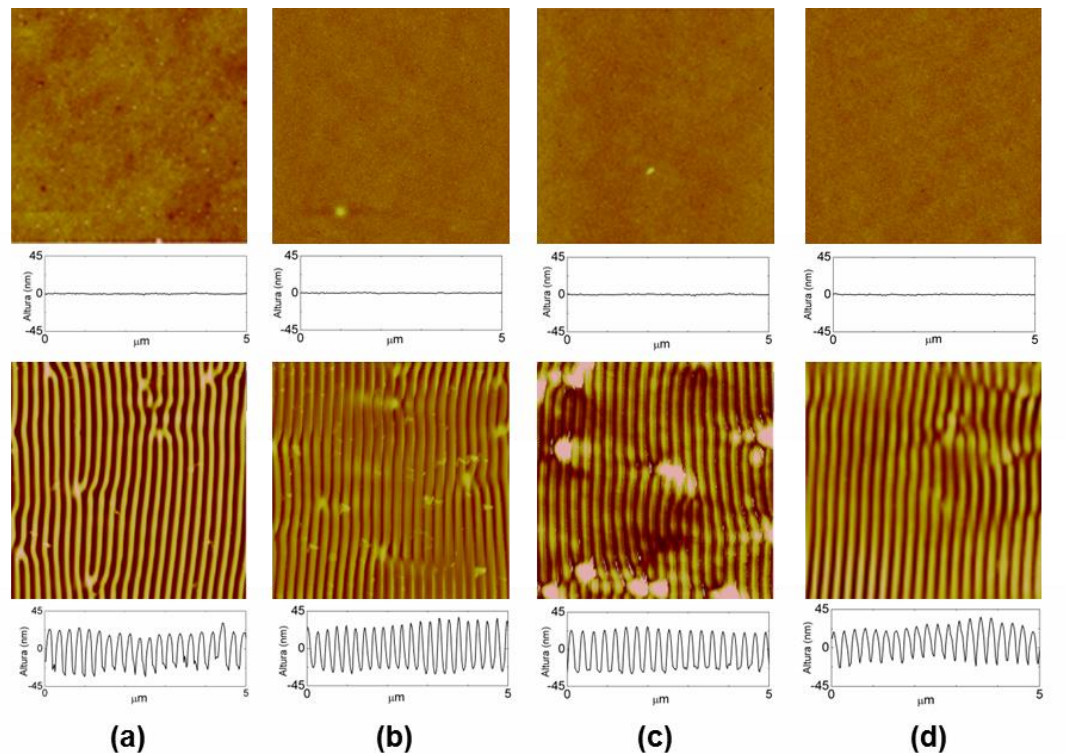
### **V.3. Aplicación de nanoestructuras poliméricas como sustratos para espectroscopía Raman amplificada por superficie (SERS)**

El desarrollo de sustratos para SERS con suficiente sensibilidad, reproducibilidad, robustez y estabilidad es en la actualidad un campo de investigación activo y

creciente.<sup>196</sup> En concreto, se ha empezado a estudiar la posibilidad de utilizar sustratos combinando materiales poliméricos y nanopartículas metálicas.<sup>197-199</sup> Estos sustratos aúnan las propiedades plasmónicas y conductoras de las nanopartículas metálicas, con la flexibilidad, durabilidad y ligereza de los materiales poliméricos. En la presente tesis doctoral se ha explorado la posibilidad de utilizar películas delgadas de PTT, estructuradas por LIPSS y recubiertas con nanopartículas de oro como sustratos para SERS.

### **V.3.1 Recubrimiento con oro de películas delgadas poliméricas soportadas en silicio.**

Para la fabricación de las estructuras LIPSS se empleó el mismo protocolo experimental ya descrito en el apartado V.1. Para esta aplicación, las películas de PTT fueron irradiadas a una fluencia de  $7 \text{ mJ/cm}^2$ , aplicando un número de pulsos en torno a la dosis óptima ( $N \approx 600$  pulsos). En la Fig. V.22a se muestran imágenes de AFM de la película delgada de PTT sin irradiar y tras la irradiación. El periodo de las estructuras LIPSS, determinado por AFM y GISAXS, está en torno a 250 nm, del orden de la longitud de onda empleada en la irradiación (266 nm). Las películas sin irradiar presentan una rugosidad en torno a 1 nm, mientras que para las estructuradas se halla un valor en torno a 20 nm.

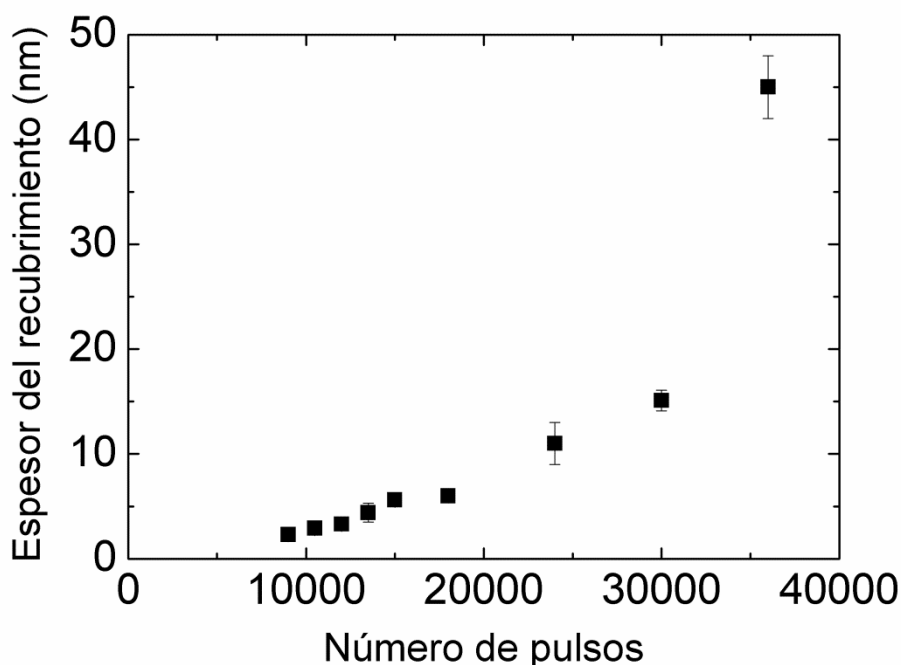


**Figura V.22.** Imágenes de topografía de AFM ( $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ ) de PTT sin irradiar (fila superior) y PTT irradiado con 600 pulsos láser ( $\lambda = 266 \text{ nm}$ ) a  $7 \text{ mJ/cm}^2$  (fila inferior): (a) sin recubrir; y recubierto con oro mediante PLD durante (b) 20 min; (c) 40 min; (d) 60 min. Debajo de cada imagen se presenta un perfil de altura a lo largo de una línea de  $5 \mu\text{m}$  perpendicular al eje principal de las estructuras.

Tanto el polímero nanoestructurado como la película sin irradiar fueron recubiertos con una capa de partículas de oro empleando deposición por láser pulsado (PLD, del inglés *Pulsed Laser Deposition*), técnica que ha sido empleada con éxito para la fabricación de sustratos activos para SERS.<sup>200</sup> El dispositivo de PLD está basado en una cámara de deposición de acero inoxidable en la que se hace vacío hasta  $6 \times 10^{-5} \text{ Pa}$  por medio de una bomba turbo-molecular. Los blancos de oro (99.99% pureza; Quorum Technologies, Kent, U.K.) fueron colocados en un portamuestras rotante en el interior de la cámara, para evitar la formación de cráteres por irradiación repetitiva. Los depósitos fueron crecidos en vacío, usando un láser Q-Switched de Nd:YAG (Lotis II, LS-2147) operando a  $213 \text{ nm}$  (quinto armónico, pulso de  $15 \text{ ns}$  (anchura a media altura)) y con una frecuencia de repetición de  $10 \text{ Hz}$ . El haz láser fue enfocado por medio de una lente, con distancia focal de  $25 \text{ cm}$ , para conseguir fluencias de hasta  $2 \text{ J/cm}^2$  sobre la superficie del blanco. Las muestras de PTT previamente nanoestructuradas por LIPSS se colocaron a  $4 \text{ cm}$  de distancia del blanco. Los depósitos fueron crecidos a temperatura ambiente aplicando diferente número de pulsos al blanco de oro, hasta un máximo de  $36 \times 10^3$ , lo que implica tiempos de

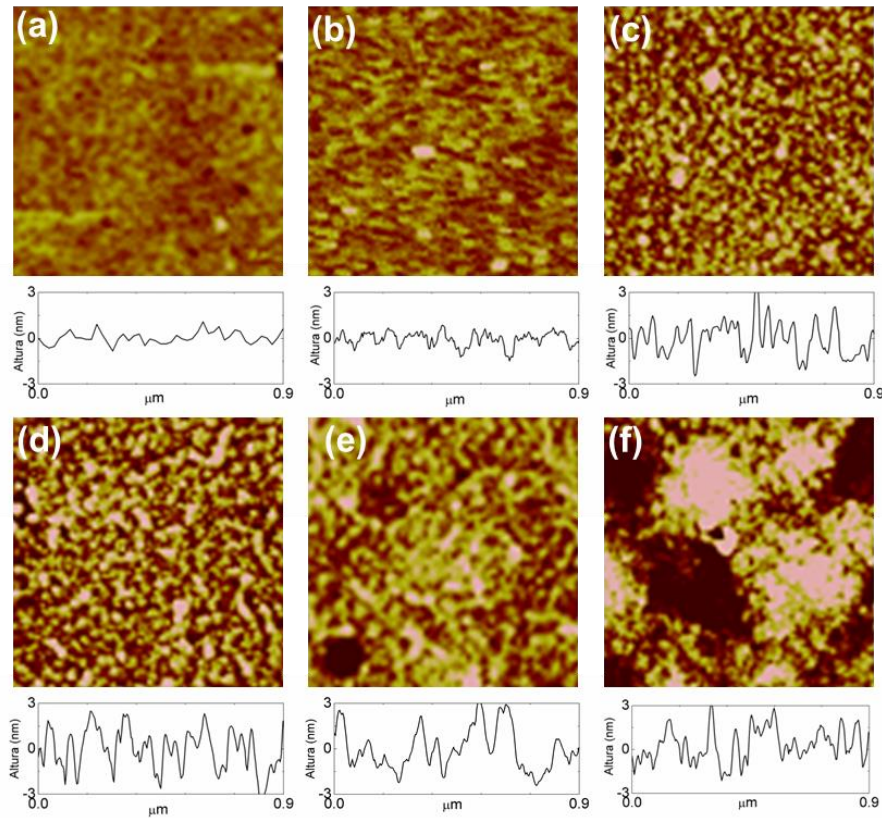
deposición de hasta una hora. En cada caso, se preparó un depósito en las mismas condiciones sobre una película delgada de PTT sin nanoestructurar, y el grosor de la capa de oro fue determinado por AFM empleando una máscara en el proceso de deposición. La adhesión del recubrimiento de oro a la película polimérica es fuerte, como se ha determinado utilizando el método de la cinta adhesiva.<sup>201</sup>

La morfología de los depósitos de oro, caracterizados por AFM, se muestra en la Fig. V.22b-d. El espesor del recubrimiento de oro, está representado en la Figura V.23, en función del número de pulsos  $N$ . Para  $N < 9 \times 10^3$  no se pudo medir el espesor y se estima en torno a 2 nm. Como era de esperar, el grosor aumenta con el número de pulsos aplicados, y alcanza un valor en torno a 45 nm para  $36 \times 10^3$  pulsos.



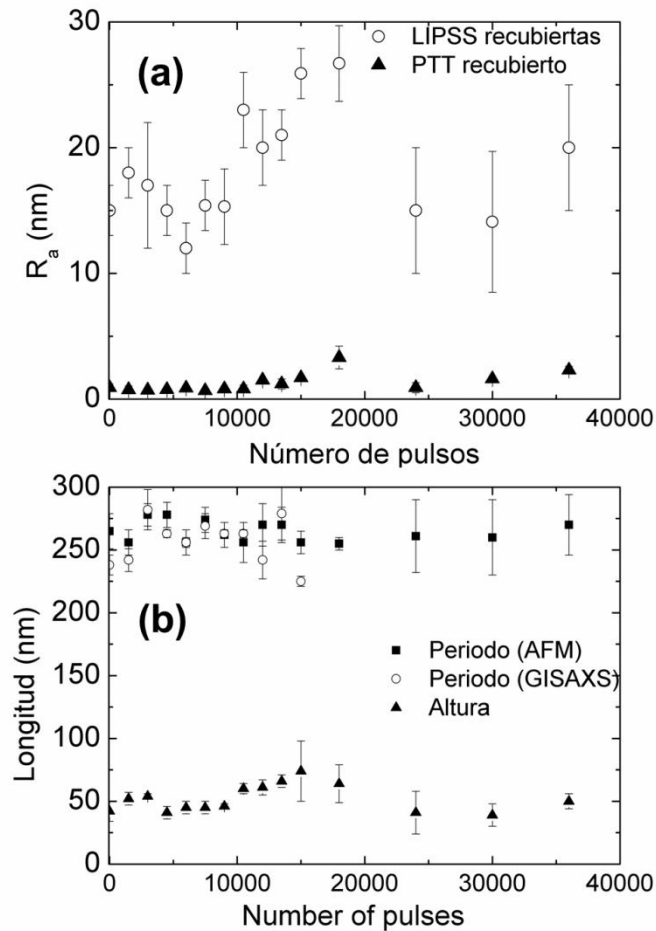
**Figura V.23.** Espesor de la capa de oro depositada en función del número de pulsos láser ( $\lambda = 213 \text{ nm}$ ) a una fluencia de  $2 \text{ mJ/cm}^2$ , empleada para la ablación del blanco de oro.

Para estudiar la topografía del recubrimiento en más detalle, se tomaron imágenes de AFM en áreas más reducidas. En la Fig. V.24 se muestran imágenes de topografía de PTT sin nanoestructurar, recubierto con oro aplicando diferente número de pulsos.



**Figura V.24.** Imágenes de topografía de AFM ( $0.9 \times 0.9 \mu\text{m}^2$ ) y perfiles de altura de PTT sin nanoestructurar: (a) sin recubrimiento, y recubierto con oro por PLD aplicando (b) 9000, (c) 10 500, (d) 12 000, (e) 15 000 y (f) 36 000 pulsos. Debajo de cada imagen se presenta un perfil de altura a lo largo de una línea de  $0.9 \mu\text{m}$ .

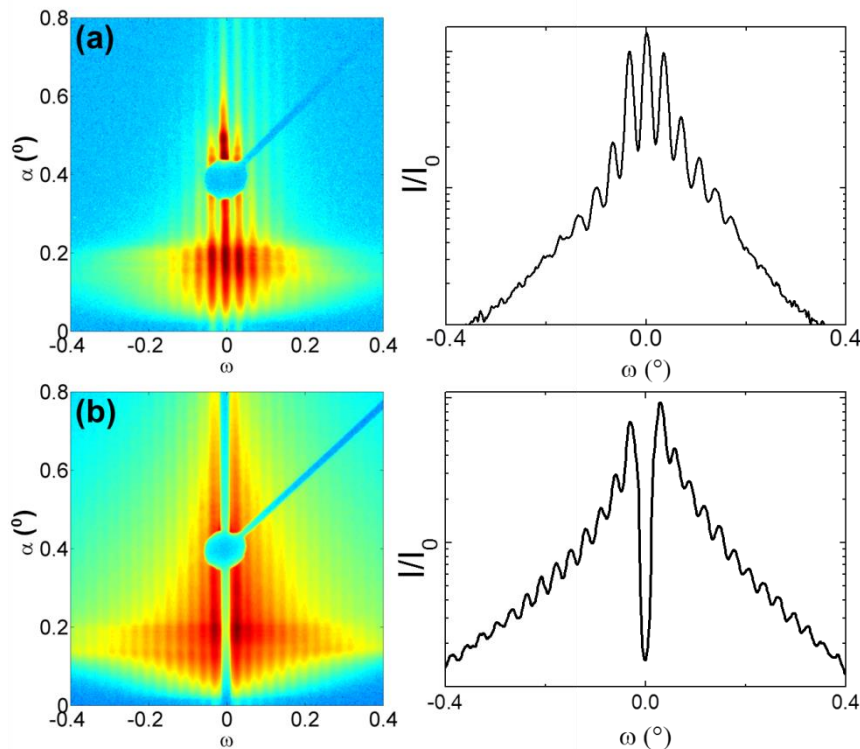
Las imágenes correspondientes al polímero nanoestructurado recubierto con oro presentan el mismo tipo de morfología que antes de la deposición (Fig. V.22b-d). La rugosidad también fue medida por AFM y su dependencia con el número de pulsos está representada en la Figura IV.25a. Es posible observar que, para un número de pulsos  $N < 9 \times 10^3$  no se aprecian cambios significativos en rugosidad y topografía, en comparación con la película de PTT sin recubrir. Sin embargo, para un número de pulsos elevado ( $N > 9 \times 10^3$ ) se empieza a observar una capa de nanopartículas de oro ensambladas. Por encima de  $18 \times 10^3$  pulsos, la ligera disminución en rugosidad parece indicar la formación de una capa continua. Para el número de pulsos más alto explorado ( $36 \times 10^3$ ) se observa un nuevo aumento en rugosidad.



**Figura V.25.** (a) Rugosidad de la película de PTT (triángulos negros) y del PTT nanoestructurado (círculos blancos), ambos recubiertos con oro por PLD, en función del número de pulsos aplicados en la deposición. (b) Altura (triángulos negros) y periodo de las LIPSS en PTT nanoestructurado y recubierto con oro en función del número de pulsos aplicado en el proceso de PLD. El periodo fue determinado tanto por AFM (cuadrados negros) como por GISAXS (círculos blancos).

El periodo y altura de las estructuras LIPSS, en PTT nanoestructurado y recubierto con oro, fueron también determinadas por AFM, y la dependencia de dichos parámetros con el número de pulsos aplicados al blanco de oro está representada en la Fig. V.25b. De esta gráfica se desprende que las LIPSS mantienen su forma y distribución, incluso para la capa más gruesa de oro, sin cambios significativos en su altura y periodo. Como técnica complementaria para la caracterización de las estructuras se recurrió de nuevo al GISAXS. La Fig. V.26 muestra como ejemplo patrones GISAXS característicos de la muestra de PTT nanoestructurada antes y después de ser recubierta con oro, así como el corte correspondiente a un ángulo de salida fijo,  $\alpha = 0.2^\circ$ . Como ya se ha mencionado es posible calcular el periodo de las LIPSS aplicando  $L = 2\pi/q_y^{max}$ , donde  $q_y^{max}$  es el valor de la componente y del vector de dispersión

$q_y = \frac{2\pi}{\lambda} \text{sen}\omega \text{cos}\alpha$ , en el primer máximo de correlación. Los máximos que aparecen a valores mayores de  $\omega$  son órdenes consecutivos del primero. Los valores del periodo de las LIPSS obtenidos por este método han sido representados en la Fig. V.25b, y presentan una buena correlación con los obtenidos por AFM.



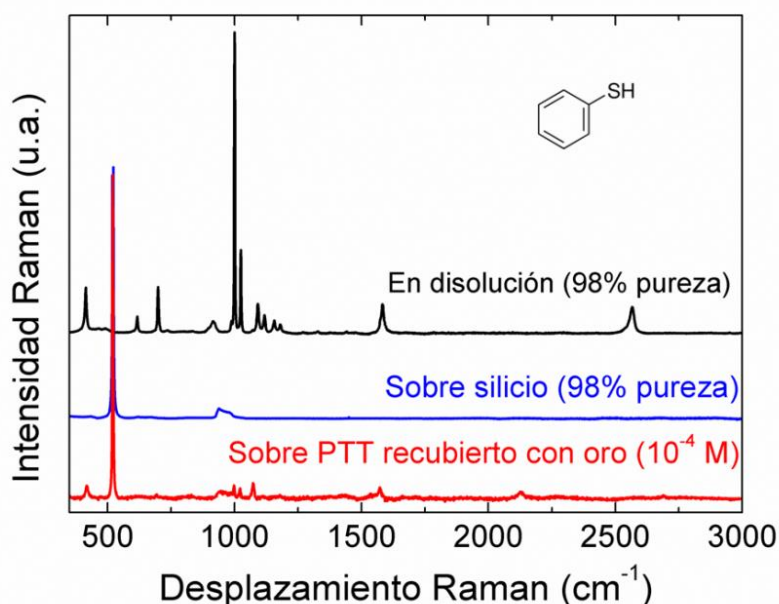
**Figura V.26.** Patrones GISAXS (izquierda) y su correspondiente corte a un ángulo de salida fijo ( $\alpha = 0.2$ , derecha) de (a) PTT nanoestructurado sin recubrimiento y (b) PTT nanoestructurado y recubierto de oro por PLD con  $12 \times 10^3$  pulsos.

### IV.3.2. Estudio del efecto SERS

Para el estudio de las propiedades ópticas de los sustratos, se utilizó el líquido bencenotiol (BT) como analito, adquirido en Fluka Chemika (> 98% pureza). La elección del bencenotiol en lugar de la más habitual rodamina, viene determinada por dos razones: primero, la rodamina es un contaminante habitual, con lo que su posible presencia puede alterar medidas en términos de sensibilidad; segundo, la rodamina presenta efectos de resonancia en sí misma, con lo cual no sería sencillo distinguir el efecto de amplificación generado por la resonancia de la rodamina de la amplificación generada por la nanoestructuración. Se prepararon disoluciones acuosas del analito con agua Milli-Q, para luego depositar una gota ( $\approx 5 \mu\text{l}$ ) de la disolución sobre la muestra y dejarla secar al aire. Los espectros Raman fueron registrados con un espectrómetro Micro-Raman (Renishaw InVia 0310-02), equipado con una cámara

CCD y un láser de diodo como fuente de excitación a 795 nm. Se utilizó una potencia de 2 mW (1% de la potencia total del láser), y la luz dispersada fue recolectada en geometría de reflexión, utilizando un objetivo 100x. Los tiempos de adquisición y acumulaciones fueron 10 s y 10 respectivamente, y la resolución espectral se fijó en 2  $\text{cm}^{-1}$ .

La Fig. V.27. muestra el espectro Raman del BT según se suministra por Fluka, introducido en una cubeta, el espectro de una gota de BT sobre un sustrato de silicio y secada al aire, y el espectro de una gota de BT diluido hasta una concentración de  $10^{-4}$  M y secada al aire sobre PTT sin nanoestructurar y recubierto con oro (aplicando  $12 \times 10^3$  pulsos en el proceso de PLD).

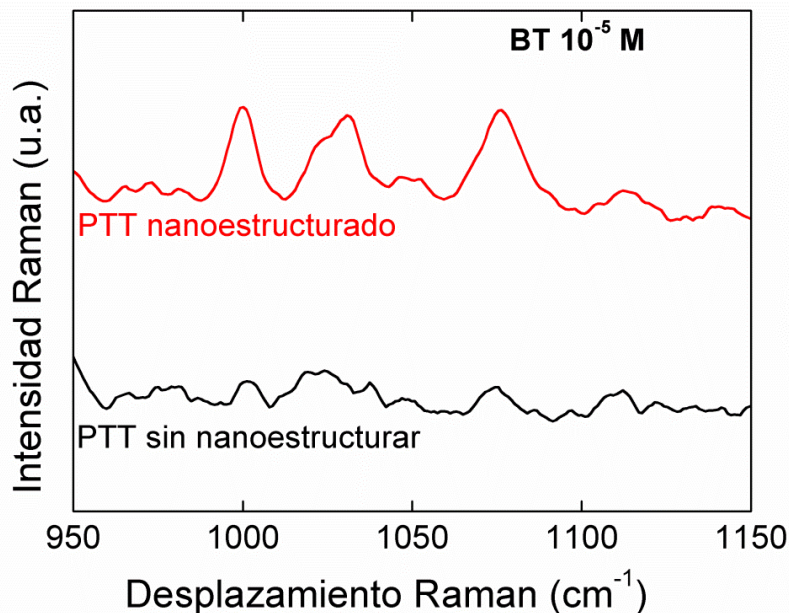


**Figura V.27.** Espectros Raman del bencenotiol (cuya estructura se muestra en la gráfica): en forma líquida según se suministra, sobre un sustrato de silicio y en una concentración  $10^{-4}$  M sobre PTT sin estructurar y recubierto con oro empleando 12 000 pulsos ( $\lambda = 213$  nm) y  $2 \text{ J/cm}^2$ .

El espectro del bencenotiol en disolución presenta las bandas características de este compuesto, que pueden ser asignadas a sus correspondientes vibraciones moleculares.<sup>202, 203</sup> En el caso de la gota de BT secada sobre la superficie del silicio, no se observa intensidad Raman proveniente del BT, y únicamente están presentes dos bandas ( $520$  y  $960 \text{ cm}^{-1}$ ) provenientes del sustrato. El espectro adquirido para la gota de BT secada sobre los sustratos de PTT recubiertos con oro muestra las bandas del BT además de las correspondientes al sustrato de silicio. Es conocido que la interacción del BT con el oro causa variaciones en las bandas del espectro del BT, tales como cambios de frecuencia, cambio de intensidad relativa y la desaparición de

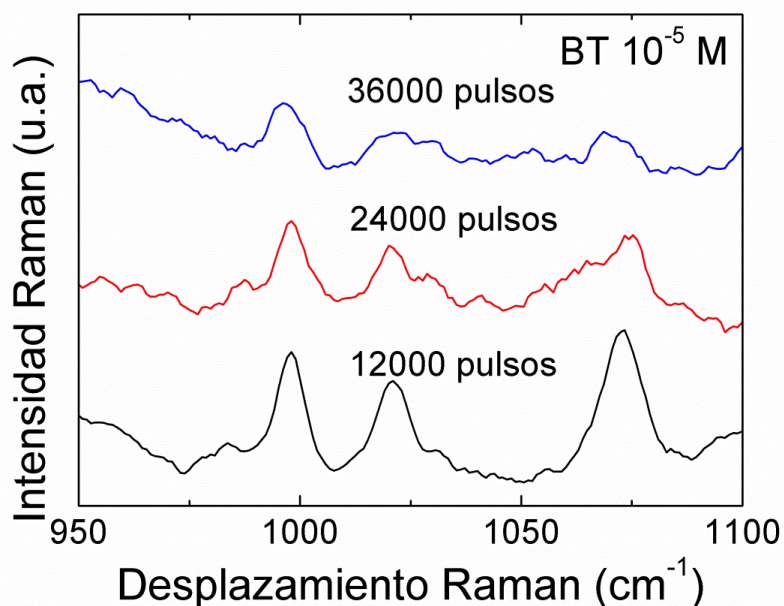
algunas de las bandas.<sup>202, 203</sup> El efecto más relevante es la desaparición de las bandas a 917 y 2570  $\text{cm}^{-1}$ , observadas en el espectro del líquido pero ausentes en el espectro de la gota depositadas sobre el sustrato de PTT recubierto con oro. Estas bandas se asignan a las vibraciones de deformación y torsión del enlace S-H, lo que indica que el BT es absorbido químicamente en la superficie del sustrato previa disociación, rompiéndose el enlace S-H para formar un mercaptano ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{S}^-$ ).<sup>203, 204</sup> Otra variación importante es el desplazamiento de la banda a 1092  $\text{cm}^{-1}$  hasta 1071  $\text{cm}^{-1}$ , relacionada con un cambio en el entorno de las moléculas adsorbidas. Las variaciones descritas son prueba del anclaje del anión tiolato a la superficie de oro por medio del átomo de azufre.<sup>202</sup> La Fig. V.27. evidencia la amplificación de la señal Raman en el caso de los sustratos recubiertos con oro, para los cuales el factor de amplificación se ha estimado en  $\approx 8$  órdenes de magnitud. De hecho, el analito BT en una concentración de 9 M no es detectado en la superficie de un sustrato sin recubrir, mientras que para una concentración tan baja como  $10^{-6}$  M se detecta una señal Raman medible cuando se deposita sobre un sustrato recubierto.

En la Fig. V.28. se representa la comparación entre el espectro Raman obtenido, para una concentración de BT de  $10^{-5}$  M, empleando un sustrato sin estructurar y otro estructurado por LIPSS, ambos recubiertos con oro por PLD con  $24 \times 10^3$  pulsos. En presencia de las nanoestructuras, se observa un factor 10 de amplificación, añadido al correspondiente aumento por el recubrimiento de oro.



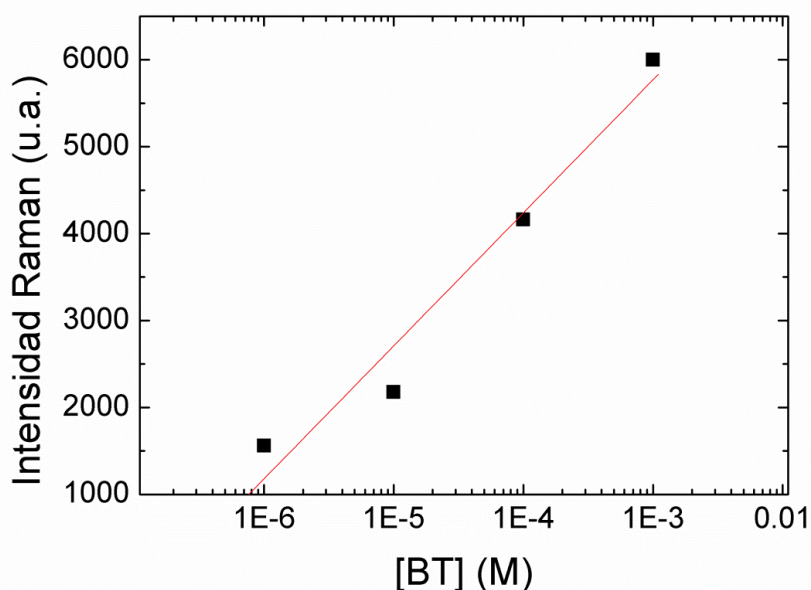
**Figura V.28.** Espectros Raman del BT en una concentración de  $10^{-5}$  M sobre sustratos de PTT no nanoestructurados y estructurados. Los recubrimientos de oro fueron depositados por PLD con  $24 \times 10^3$  pulsos de  $\lambda = 213$  nm y  $2 \text{ J/cm}^2$ . Los espectros han sido desplazados en la dirección vertical para facilitar su visualización.

También se investigó la dependencia de la señal Raman con el espesor del recubrimiento de oro (Fig. V.29). Para ello, se emplearon espesores de oro de 3 nm, 11 nm y 45 nm, obtenidos aplicando  $12 \times 10^3$ ,  $24 \times 10^3$  y  $36 \times 10^3$  pulsos, respectivamente (ver Fig. IV.23). Para los tres depósitos se observa una amplificación de la señal, pero el efecto es más pronunciado para espesores más finos de la capa de oro. Estos resultados indican que una cantidad muy pequeña de oro es suficiente para observar una amplificación significativa de la señal Raman.



**Figura V.29.** Espectros Raman de BT sobre PTT nanoestructurado, recubierto con diferentes espesores de oro.

Para evaluar el potencial de estos sustratos como sensores SERS, se ha evaluado su respuesta para diferentes concentraciones de BT, empleando los sustratos de PTT nanoestructurado y recubierto con oro aplicando  $12 \times 10^3$  pulsos. Los resultados se muestran en la Fig. V.30.



**Figura V.30.** Intensidad de la banda a  $1071\text{ cm}^{-1}$  medida sobre un sustrato de PTT nanoestructurado y recubierto con una capa de oro de 3 nm de espesor ( $12 \times 10^3$  pulsos, en función de la concentración de BT.

Se observa una dependencia lineal de la banda a  $1071\text{ cm}^{-1}$  con la concentración de BT, en el rango de  $10^{-6}$ - $10^{-3}$  M, lo cual indica que los sustratos estudiados podrían ser efectivos como sensores SERS aportando una mayor sensibilidad de detección de analitos.

### V.3.3. Mecanismo de deposición de oro sobre sustratos poliméricos nanoestructurados por LIPSS y su influencia en el efecto SERS

Como se ha mencionado previamente, la morfología de las películas nanoestructuradas se preserva tras la deposición de la capa de oro en el rango de espesores estudiado. La capa de oro es continua, según indican las imágenes de AFM, y sigue el relieve de la superficie nanoestructurada. Estudios previos de recubrimiento de LIPSS con oro en PET, empleando un procedimiento de evaporación, muestran resultados similares.<sup>35, 205, 206</sup> Sin embargo, el recubrimiento por pulverización catódica (*sputtering*) forma una capa de oro que no sigue la superficie, generando en su lugar una estructura de nanohilos.<sup>206</sup> Aún no está claro el motivo de esta diferencia, aunque se ha propuesto que las diferentes energías con que las partículas salen eyectadas en cada proceso puedan ser una de las razones. La energía de las partículas depositadas por *sputtering* es considerablemente más alta ya que el blanco se carga eléctricamente durante el proceso. Sin embargo, las partículas eyectadas por evaporación son más lentas y cercanas al equilibrio termodinámico. La carga eléctrica de las partículas eyectadas por *sputtering* podría tener influencia en el proceso de

formación de la capa, mientras que las partículas involucradas en la evaporación son principalmente neutras. Otro factor a considerar es la velocidad de deposición, que es aproximadamente la mitad en el caso del *sputtering*.

Centrándonos en el caso del PLD, se ha propuesto que los defectos, siendo potenciales lugares para la implantación, creados durante el crecimiento de la capa por las partículas altamente energéticas del plasma que llega a la superficie, son responsables del proceso de nucleación que tiene lugar sobre la superficie del sustrato.<sup>207-209</sup> Además, se considera que su influencia en las propiedades de la capa final es más relevante que la de la naturaleza, estructura y energía superficial del sustrato. A fluencias similares a las empleadas en este apartado, la fracción ionizada del plasma de oro generado es aproximadamente del 60%.<sup>208</sup> Esta fracción también incluye un número equivalente de electrones, para compensar la carga total y que el plasma sea neutro. Es probable que también tengan lugar procesos de implantación, como ya se ha reportado para otros tipos de sustratos,<sup>208</sup> y más teniendo en cuenta que el sustrato en el caso que nos ocupa es un material blando. Sin embargo, los resultados mostrados en este apartado demuestran que la estructura de las LIPSS es preservada y la superficie del sustrato no sufre distorsión. La nucleación y crecimiento de nanopartículas sobre la superficie empieza una vez se satura el proceso de implantación. El hecho de que para un número de pulsos bajo ( $N < 9 \times 10^3$ ) el espesor de la capa de oro sea inapreciable hace pensar que en este régimen prevalecen los procesos de implantación. Para un número alto de pulsos, el espesor de la capa de oro aumenta, así como la rugosidad de la misma, indicando que los procesos de nucleación y crecimiento de las nanopartículas de oro están comenzando a tener lugar en la superficie. Para  $N > 18 \times 10^3$ , la rugosidad disminuye, marcando el tránsito entre el régimen de crecimiento basado en el ensamblado de nanopartículas y la formación de una capa continua de oro. Para valores aún más elevados del número de pulsos, la rugosidad parece aumentar de nuevo, a consecuencia de la aparición de nanopartículas más grandes o agregados. También se observa un cambio en la pendiente de la dependencia del espesor con el número de pulsos. Estas observaciones se corresponden con la posible aparición de procesos de coalescencia, que conducirían a la formación de nanopartículas de mayor tamaño y agregados.

Pensando en la potencial aplicación de estos sustratos poliméricos nanoestructurados como sensores SERS es muy importante la buena adhesión del recubrimiento metálico al polímero. Además, los recubrimientos de oro facilitan la funcionalización de la superficie, que podría ser necesaria para aplicaciones específicas. En particular, las nanopartículas de oro obtenidas por PLD sobre sustratos inorgánicos han demostrado capacidad para amplificar la señal Raman.<sup>200</sup> Este efecto ha sido atribuido a la

abundancia de áreas que dan lugar a amplificación electromagnética, denominados “puntos calientes” (en inglés *hot spots*). Son ejemplo de puntos calientes las uniones entre nanopartículas metálicas.<sup>210, 211</sup> En nuestro caso, por tanto es de esperar que la amplificación de la señal SERS se produce como consecuencia de la presencia de una gran cantidad de puntos calientes en la superficie de oro. La rugosidad de la capa de oro es por ello crucial para aplicaciones SERS. De hecho, como se ha mostrado anteriormente, capas de oro más rugosas, como las obtenidas con  $15 \times 10^3$  pulsos, inducen mayor intensificación de la señal que capas más gruesas (Fig. V.29). Esto puede estar relacionado con el hecho de que, con  $15 \times 10^3$  pulsos se obtiene una capa de nanopartículas con discontinuidades, mientras que para un número más elevado de pulsos tenemos una capa continua o formada de agregados mayores (por ejemplo, con  $36 \times 10^3$  pulsos) y por tanto menor número de puntos calientes. Además, el hecho de que la presencia de la nanoestructuración LIPSS en el sustrato aumente la señal Raman en un factor 10, se puede relacionar con el aumento de rugosidad superficial, como viene corroborado por un estudio previo en el que se utilizaban LIPSS con un periodo de 560 nm en una superficie de plata.<sup>28</sup>

En resumen, las ventajas de utilizar estructuras LIPSS recubiertas con oro por PLD con respecto a otros métodos, tales como evaporación o formación directa de LIPSS en una superficie metálica son principalmente dos. Primero, el procedimiento presentado en este apartado permite utilizar capas de oro más delgadas, requiriendo menor cantidad de metal y abaratando el coste. Segundo, la alta densidad de puntos calientes hace que la señal Raman se vea intensificada.

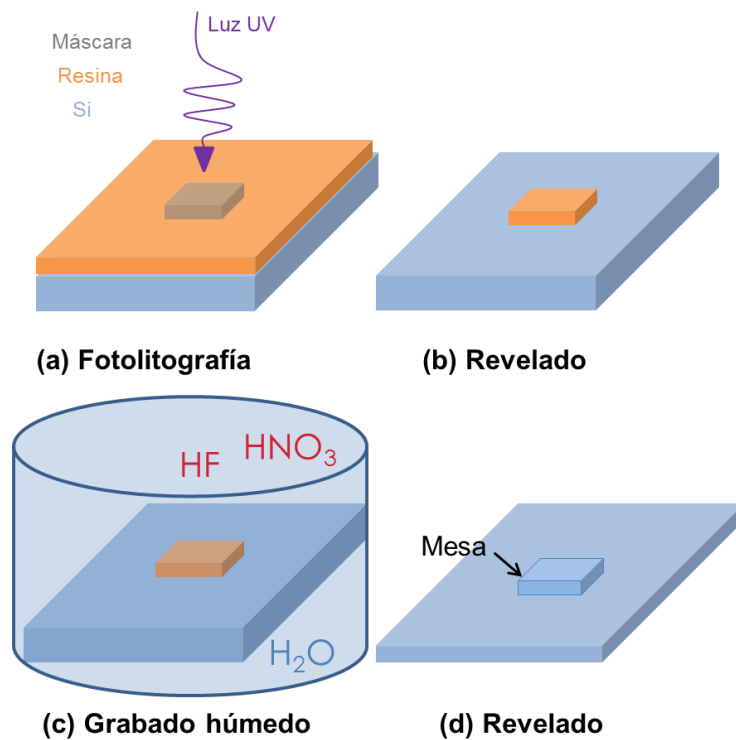
# CAPÍTULO VI: NANOESTRUCTURAS POLIMÉRICAS FABRICADAS MEDIANTE LITOGRAFÍA POR NANOIMPRESIÓN

---

En este capítulo se describe el método empleado para fabricar nanoestructuras en películas delgadas poliméricas de PTT mediante la litografía por nanoimpresión (NIL, del inglés *Nanoimprint Lithography*) y su caracterización mediante microscopía de fuerzas atómicas y medidas de dispersión de rayos X en incidencia rasante.

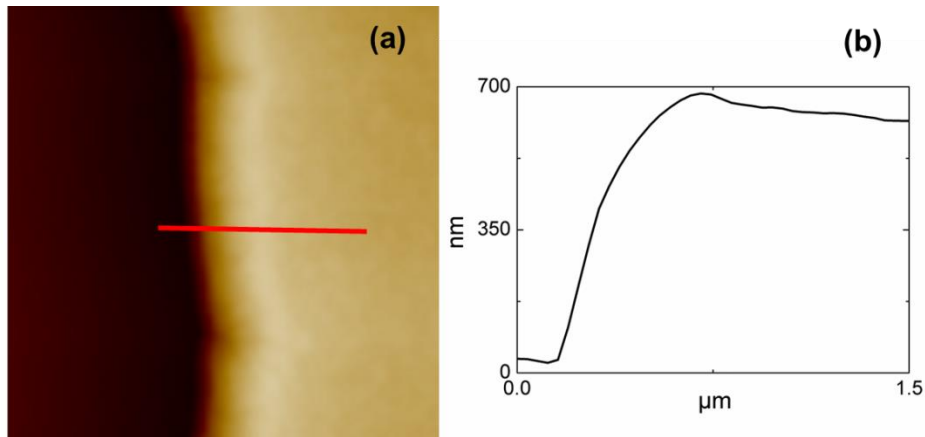
## **VI.1. Fabricación y caracterización morfológica de moldes rígidos de Si con motivos nanométricos**

La primera etapa en todo proceso de litografía por nanoimpresión (NIL, del inglés *Nanoimprint Lithography*) es la fabricación del molde con las estructuras con motivos nanométricos que se desean transferir a la réplica. En la presente tesis doctoral, se fabricaron moldes rígidos sobre muestras rectangulares cortadas de obleas de Si, en la sala blanca del Instituto de Microelectrónica de Barcelona - Centro Nacional de Microelectrónica (IMB-CNM), del CSIC. Experimentos preliminares demostraron que los moldes negativos, es decir, con los motivos a imprimir grabados hacia el interior del sustrato de Si, no permitían el correcto flujo del polímero durante la impresión, dando lugar a impresiones de mala calidad. Por ello, se recurrió a la fabricación de moldes con los motivos a imprimir resaltando por encima de la superficie del silicio. Para ello se fabricó primero una estructura tipo mesa, es decir, una región más elevada que el resto de la superficie del sustrato, sobre la que posteriormente se esculpirán los motivos deseados. Un esquema del proceso de fabricación que se utilizó para la fabricación de este tipo de estructuras se puede encontrar en la Fig. VI.1.



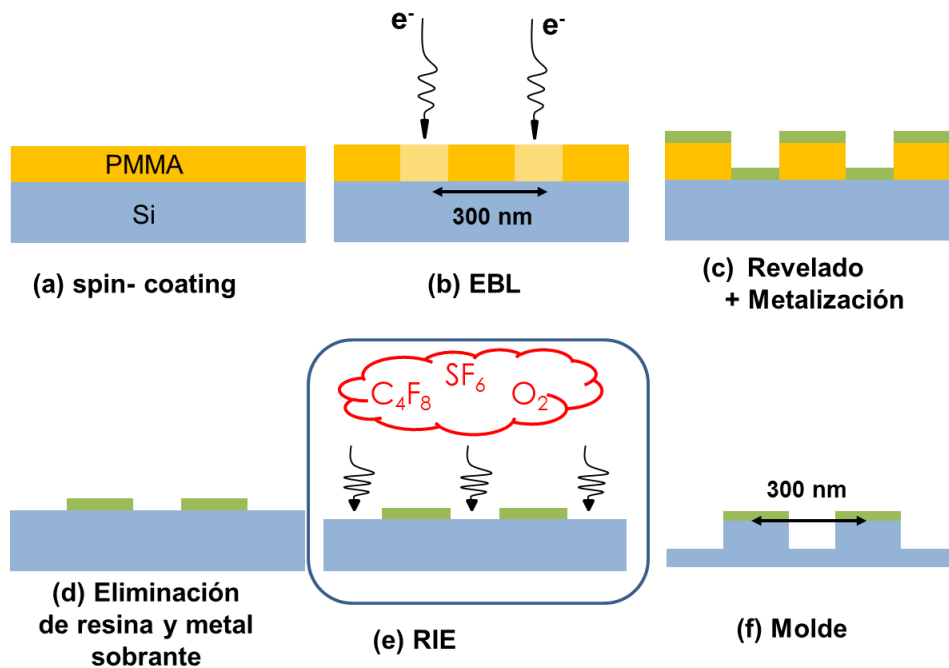
**Figura VI.1.** Etapas del proceso de fabricación empleado para la obtención de una estructura tipo mesa en un sustrato de Si.

Tras limpiar el sustrato de Si mediante sonicación en acetona e isopropanol, éste fue recubierto con una resina fotosensible (HiPR-6512 de Fujifilm) por spin-coating, hasta obtener  $1.2 \mu\text{m}$  de espesor. Una vez depositada y curada la resina, la muestra fue expuesta a luz ultravioleta de forma selectiva, tapando con una máscara de acetato el área de la mesa deseada (Fig. VI.1a), un cuadrado de  $2 \times 2 \text{ mm}^2$ . De esta forma, el área de la resina expuesta a la luz se torna soluble en el revelador (OPD4262 de Fujifilm), permitiendo eliminar la resina sobrante con facilidad (Fig. VI.1b). Tras el proceso de fotolitografía, la resina remanente se empleó como máscara en el proceso de grabado húmedo (Fig. VI.1c). El sustrato fue sumergido en una disolución ( $\text{HNO}_3$  (50 ml),  $\text{HF}$  (1 ml),  $\text{H}_2\text{O}$  (20 ml)) que erosiona el Si, salvo en la zona protegida por la resina. La profundidad grabada fue controlada variando el tiempo que la muestra estuvo en la disolución, dando lugar a una mesa de unos  $650 \text{ nm}$  de altura, como se muestra en la imagen de AFM de la Fig. VI.2.



**Figura VI.2.** Caracterización del borde de la mesa de Si: (a) Imagen de topografía de AFM ( $3 \times 3 \mu\text{m}^2$ ) y (b) perfil topográfico a lo largo de la línea dibujada en (a).

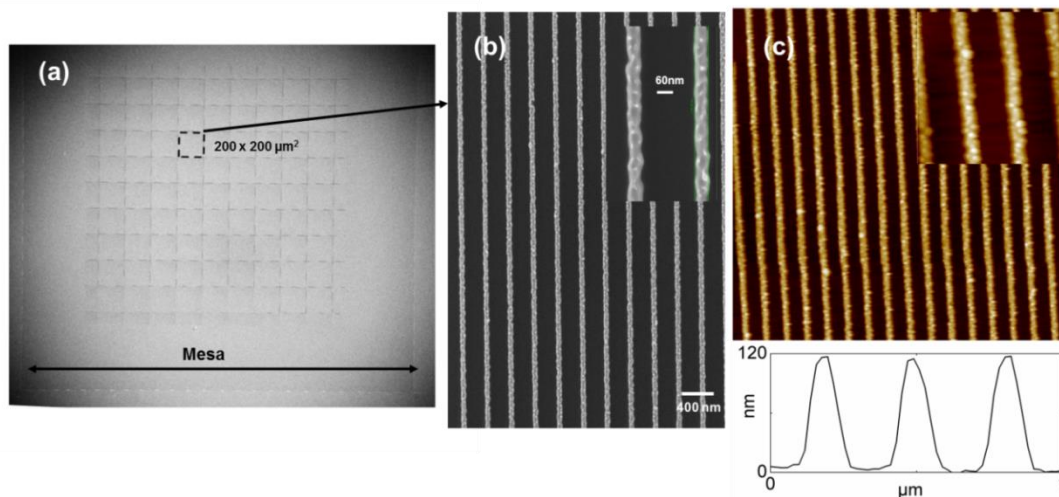
El siguiente paso fue fabricar los motivos deseados en la superficie de la mesa. Para ello se recurrió a método de *lift-off*, combinando litografía por haz de electrones (EBL, del inglés *Electron Beam Lithography*) y grabado iónico reactivo (RIE, del inglés *Reactive Ion Etching*), como se muestra en la Fig. VI.3. El primer paso fue recubrir la mesa de Si con una capa de poli(metil metacrilato) (PMMA, Microchem) de peso molecular 950 K, por spin-coating (Fig. VI.3a). Se empleó una velocidad de rotación de 1500 rpm, durante 1 minuto con aceleración de 400 rpm/s. Después, se irradiaron con un haz de electrones líneas paralelas con un periodo de 300 nm, que a posteriori serán los motivos del molde (Fig. VI.3b). Para ello se empleó un equipo Raith 150-Two, utilizando una dosis de  $150 \mu\text{As}/\text{cm}^2$  y operando a un voltaje de 10 kV. Para obtener la precisión deseada, las irradiaciones se hicieron por bloques de  $200 \times 200 \mu\text{m}^2$ , hasta irradiar el área completa de la mesa ( $2 \times 2 \text{mm}^2$ ).



**Figura VI.3.** Etapas del proceso de *lift-off* empleado en la fabricación de motivos en la superficie tipo mesa previamente creada en un sustrato de Si.

Tras el revelado en metil isobutil cetona de las zonas dañadas por la radiación, se depositó por evaporación una capa de cromo de 20 nm sobre la muestra (Fig. VI.3c). A continuación, se sumergió la muestra en acetona, eliminándose el PMMA restante, así como el cromo en todas las zonas de la muestra salvo en las líneas definidas en el proceso de EBL (Fig. VI.3d). Las líneas de cromo remanente actuaron como máscara en el siguiente paso del proceso, el grabado iónico reactivo o RIE. Éste se llevó a cabo en un equipo Alcatel AMS-110DE, utilizando una mezcla de gases reactivos compuesta por  $SF_6$  (25 sccm, *standard cubic centimeters per minute*),  $C_4F_8$  (55 sccm) y  $O_2$  (10 sccm), a 20° C y 2 Pa de presión, durante 1 minuto. El proceso de RIE provoca una erosión controlada de las zonas expuestas (Fig. VI.3e), que ven su altura reducida, creando así una estructura de valles y cimas en la mesa con un periodo de 300 nm (Fig. VI.3f).

A continuación se llevó a cabo la caracterización del molde obtenido. Como se muestra en la Fig. VI.4a, imágenes obtenidas por SEM revelan la presencia de los bloques de motivos fabricados mediante EBL. Incrementando el número de aumentos, es posible observar en detalle la morfología de los motivos fabricados en el Si (Fig. VI.4b). Se trata de líneas paralelas, de 60 nm de grosor, separadas un periodo de 300 nm. Imágenes de AFM obtenidas (Fig. VI.4c) muestran esta misma disposición y tamaño, y además permiten estimar la altura de dichos motivos como  $112 \pm 7$  nm.



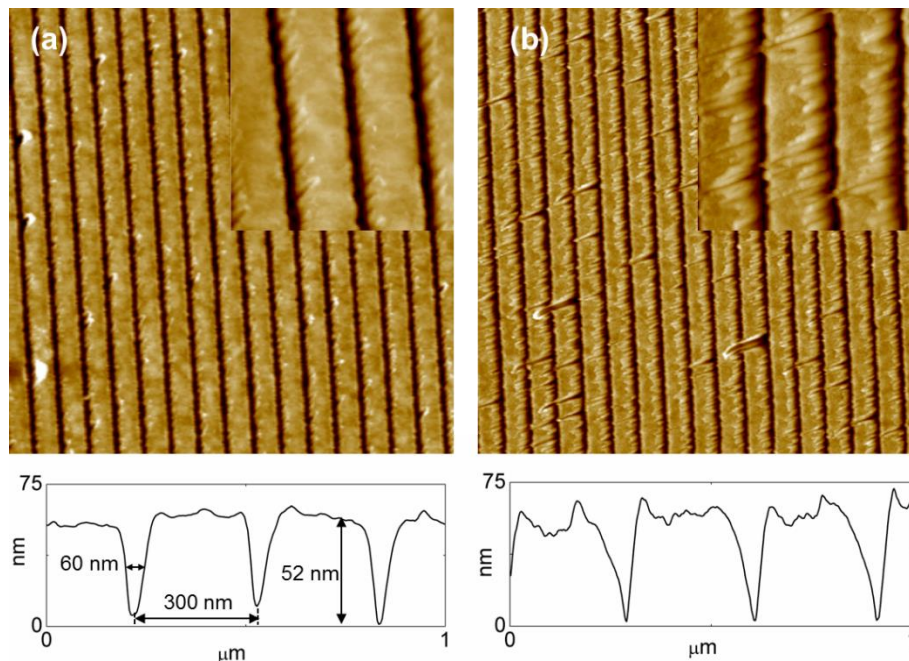
**Figura VI.4.** Caracterización del molde de Si obtenido: (a) imagen SEM de la mesa, donde se pueden visualizar los bloques individuales irradiados con EBL, (b) imagen SEM de los motivos nanométricos y (c) imágenes de topografía de AFM ( $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ , magnificación  $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ ) y, debajo, perfil de topografía a lo largo de una línea perpendicular a los motivos.

## VI.2. Impresión y caracterización morfológica de nanoestructuras poliméricas

Al objeto de evitar que material polimérico se adhiriera al molde durante el proceso de nanoimpresión, disminuyendo así la calidad de la misma, se sometió al molde a un proceso de silanización. Tras un nuevo lavado del molde en acetona e isopropanol, el molde fue tratado con un proceso de plasma de oxígeno para así activar su superficie y hacerla más reactiva. Para ello se empleó un equipo Tepla 300 (Plasma System) a una potencia de 350W durante 3 minutos. La silanización se realizó en una cámara de guantes situada en la sala blanca del IMB-CNM. El molde fue introducido en la caja de guantes y a su vez en un desecador bajo vacío, junto con unas gotas de tricloro(1H,1H,2H,2H,-perfluorooctil)silano (TFOCS). El vapor de TFOCS transforma la superficie del molde de hidrofílica a hidrofóbica, evitando así que el polímero se adhiriera al mismo durante la impresión.<sup>42, 212</sup> Tras 30 minutos de silanización, el vacío se interrumpe y tras purga con aire, el molde está listo para usar.

Tras recubrir el molde con TFOCS, el siguiente paso fue fabricar réplicas en películas delgadas de PTT, preparadas mediante spin-coating sobre Si tal y como se describió en el Capítulo III. Para ello se empleó el sistema de nanoimpresión térmica Obducat disponible en la sala blanca del IMB-CNM, que permite realizar este tipo de impresiones controlando la presión aplicada y la temperatura. El molde fue colocado sin presión extra sobre la película delgada, y el ciclo de impresión empleado fue el siguiente: (1) calentamiento de la película delgada de PTT y el molde a  $150 \text{ }^\circ\text{C}$  durante 1 minuto. Es de remarcar que esta temperatura se eligió por ser superior a la

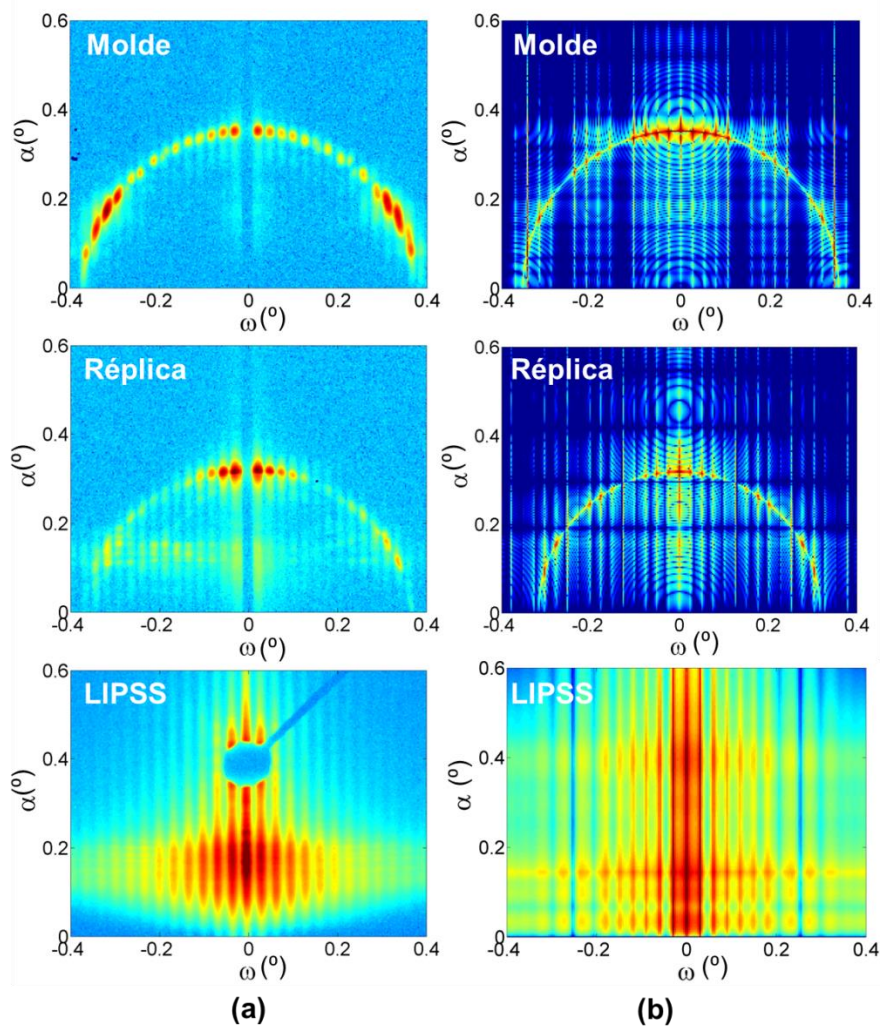
temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) del PTT. (2) Manteniendo dicha temperatura, se aplicó una presión de 40 bares, manteniéndola durante 5 minutos. (3) La temperatura fue reducida a 80°C. (4) A continuación se dejó de aplicar presión, y se permitió a la muestra enfriarse a temperatura ambiente antes de desmoldear la réplica de polímero. El desmoldeo fue sencillo y sin resistencia, indicando la efectividad de la silanización. En la Fig. VI.5 se presentan imágenes de AFM de dos zonas diferentes de una réplica de PTT obtenida tras el proceso de NIL. Dichas imágenes, así como los cortes mostrados en la dirección transversal a las líneas, demuestran que se ha logrado fabricar el negativo del molde de Si en una película delgada de PTT. Las muestras presentan motivos en forma de líneas paralelas con un periodo de 300 nm, con canales entre ellas de 60 nm, que se corresponde con la anchura de los motivos del molde empleado. Los perfiles de topografía permiten estimar la altura de los motivos como  $52 \pm 9$  nm. Del análisis de las imágenes de AFM, se desprende que la impresión ha sido mejor en unas zonas (Fig. VI.5a) que en otras (Fig. VI.5b). La diferencia en perfiles de topografía no es tan relevante, pero sí que implica, en el caso de las zonas peor imprimidas, interrupciones de las líneas, reduciendo así su longitud efectiva. Este efecto tendrá una influencia clave en el análisis de los patrones GISAXS de estas estructuras, como se verá en el siguiente apartado.



**Figura VI.5.** Imágenes de topografía de AFM de la réplica de PTT fabricada, en dos zonas diferentes, (a) y (b). El tamaño de las imágenes es de  $5 \times 5 \mu\text{m}^2$  y el de las magnificaciones  $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ . Debajo se presentan perfiles de topografía a lo largo de una línea perpendicular a los motivos.

### VI.3. Caracterización en el espacio recíproco de molde y réplica polimérica: influencia de la longitud de los motivos en los patrones GISAXS

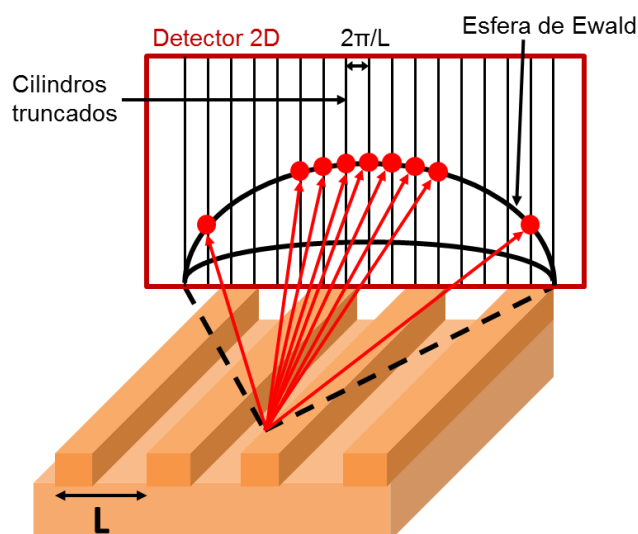
En la Fig. VI.6a se muestran los patrones GISAXS de las diferentes nanoestructuras tratadas en los Capítulos V y VI. El molde de Si presenta un patrón característico en forma de arco, donde se ubican los máximos de difracción. El radio del semicírculo que estos forman viene determinado por el ángulo de incidencia usado ( $\alpha_i \approx 0.35^\circ$ ). Acompañando a estos máximos de difracción se puede discernir una débil intensidad dispersada en la dirección vertical. Los máximos de difracción son órdenes consecutivos del primero (el más cercano a  $\omega = 0^\circ$ ), cuyo espaciado viene determinado por el periodo del molde (300 nm). En el caso de la réplica en PTT, se observan esencialmente las mismas características en el patrón GISAXS, con la salvedad de que la intensidad dispersada en la dirección vertical es más intensa que en el caso del molde. Sin embargo, en el caso de la muestra de PTT preparada por LIPSS se obtiene un patrón de GISAXS muy diferente. La intensidad está distribuida en franjas verticales a lo largo del eje  $\omega$ . Estas franjas también son órdenes consecutivos del primero y su espaciado viene determinado por el periodo de las estructuras LIPSS. Como en este caso se utilizó un interceptor de haz (*beam stop*) circular, en lugar de vertical como en los casos previos, es posible visualizar la intensidad en el meridiano ( $\omega = 0$ ).



**Figura VI.6.** (a) Patrones experimentales de GISAXS del molde rígido de Si, su réplica en PTT, LIPSS en PTT irradiado a  $13 \text{ mJ/cm}^2$  con 600 pulsos ( $\lambda = 266 \text{ nm}$ ). (c) Patrones de GISAXS simulados.

Los patrones GISAXS tipo arco ya han sido reportados en estructuras periódicas paralelas,<sup>164, 213-215</sup> y su origen puede comprenderse mediante una construcción en el espacio recíproco como la que se muestra en la Fig. VI.7. La representación en el espacio recíproco de un sistema de estructuras laterales periódicas con periodo  $L$  consiste en un conjunto de cilindros truncados, separados una distancia  $2\pi/L$ , y dispuestos en un plano ortogonal a las líneas (motivos) y a la superficie que las contiene. De acuerdo con los principios básicos de difracción presentados en el Capítulo II, los vectores de onda que dan lugar a procesos de dispersión elásticos y coherentes se encontrarán en la intersección de dichos cilindros con la esfera de Ewald, cuyo radio es el modulo del vector de onda incidente.<sup>105</sup> Dado que en el experimento el plano de dispersión de rayos X es paralelo a las líneas y el haz llega a la superficie de muestra bajo un ángulo de incidencia  $\alpha_i$ , el patrón de dispersión,

registrado en un detector plano, revela una serie de máximos de intensidad ubicados en un arco cuya amplitud está relacionada con el ángulo de incidencia (Fig. VI.7).



**Figura VI.7.** Construcción del espacio recíproco con el plano de incidencia del haz paralelo al eje principal de las estructuras. Esquema adaptado de la ref.<sup>215</sup>

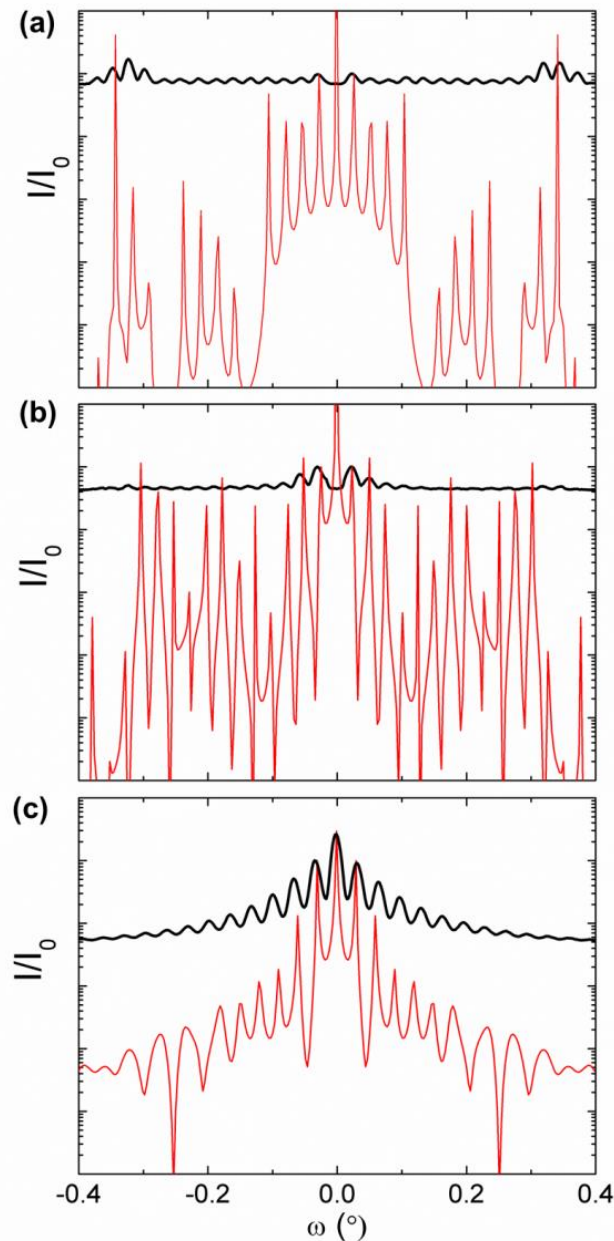
Adicionalmente, todos los patrones GISAXS presentados en la Fig. VI.6a presentan una intensidad dispersada significativa en torno a  $\alpha < 0.2^\circ$ , que se corresponde con el pico de Yoneda, indicando la presencia de dispersión difusa.<sup>116</sup> Para profundizar en el origen de los patrones de GISAXS obtenidos experimentalmente, se llevaron a cabo simulaciones numéricas de los mismos empleando el software IsGISAXS.<sup>119</sup> La Fig. VI.6b muestra los patrones simulados empleando los parámetros presentados en la Tabla VI.1. La longitud del motivo en el caso del molde de Si fue el tamaño de uno de los bloques individuales irradiados con EBL, que es aproximadamente 200  $\mu\text{m}$ .

Muestra	$\alpha_i$	2R (nm)	H (nm)	W (nm)	L (nm)	g	$\Delta_0$ (nm)
Molde rígido de Si	0.35	60	112	$200 \times 10^3$	302	$3 \times 10^{-6}$	$50 \times 10^3$
Réplica NIL en PTT	0.32	245	60	$165 \times 10^3$	310	$3 \times 10^{-6}$	$50 \times 10^3$
LIPSS en PTT	0.40	172	50	1000	264	0.042	1800
Modelo	0.32	245	60	$165 \times 10^3$	310	$3 \times 10^{-6}$	$50 \times 10^3$

**Tabla VI.1.** Parámetros geométricos de los paralelepípedos usados para las simulaciones de patrones GISAXS mostradas en la Figuras V.6b: ángulo de incidencia  $\alpha_i$ , anchura (2R), altura (H), longitud (W), periodo (L), parámetro de distorsión paracristalina g y longitud de correlación  $\Delta_0$ .

Tanto para el molde como para su impresión en PTT mediante NIL, las simulaciones reproducen razonablemente bien las características de los patrones experimentales, especialmente la estructura tipo arco. En estos dos casos citados, el parámetro de distorsión paracristalina es casi despreciable, indicando que estas estructuras pueden considerarse como redes cristalinas unidimensionales. En cambio en el caso de las LIPSS en PTT, como ya se vio en el Capítulo V, para poder modelar la intensidad dispersada adecuadamente es necesario reducir la longitud de los motivos para así obtener el patrón de franjas que se observa experimentalmente.

Debido a la naturaleza semicircular de los patrones de GISAXS de molde y réplica, la aproximación empleada en el Capítulo V para comparar patrones experimentales y modelados, mediante un corte a un ángulo de salida fijo, no es suficientemente descriptiva. Por ello, se integraron los patrones GISAXS mostrados en la Fig. VI.6 a lo largo de la dirección vertical, dando como resultado los perfiles de intensidad que se presentan en la Fig. VI.8. Los valores de intensidad fueron normalizados al valor correspondiente al primer máximo de correlación desde el origen ( $\omega = 0^\circ$ ).

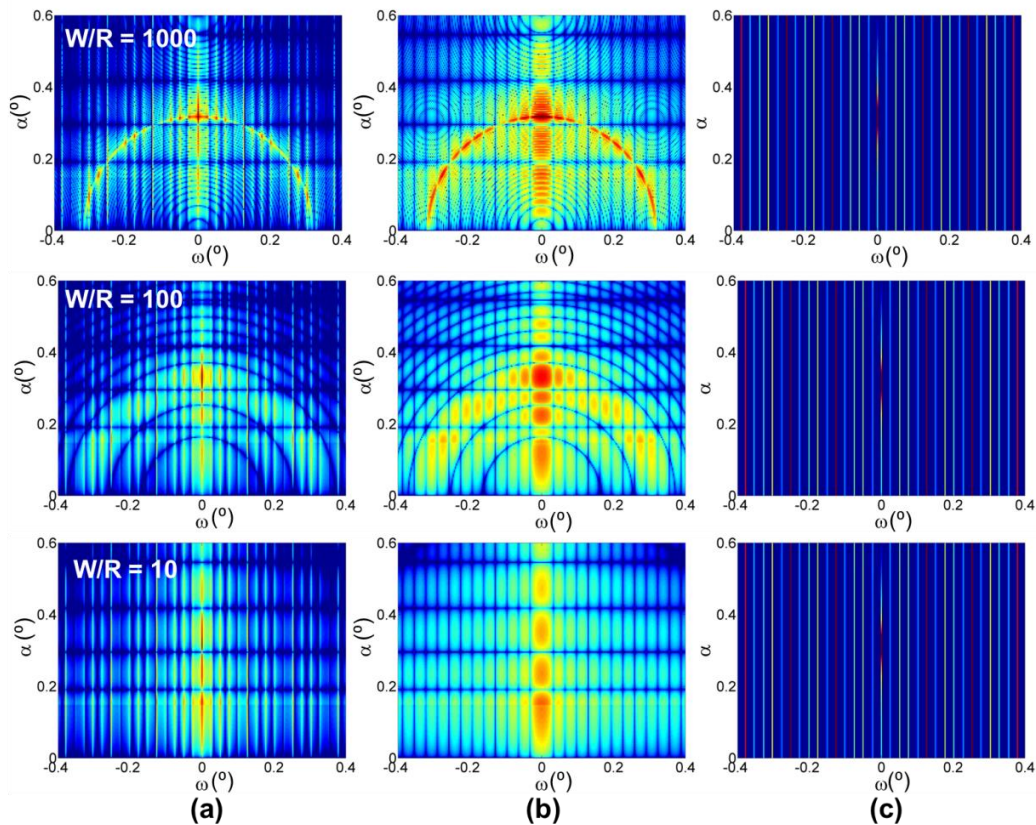


**Figura VI.8.** Intensidad integrada experimental (líneas negras) y modelada (líneas rojas) de los patrones GISAXS mostrados en la Fig. V.6: (a) molde de Si, (b) réplica en PTT mediante NIL y (c) LIPSS en PTT irradiado a  $13 \text{ mJ/cm}^2$  con 600 pulsos ( $\lambda = 266 \text{ nm}$ ).

Se puede observar que la similitud entre los perfiles de intensidad experimentales (líneas negras) y modelados (líneas rojas) es particularmente buena en cuanto a periodicidad. Teniendo en cuenta la simplicidad del modelo, el modelado describe bastante bien el perfil de la intensidad dispersada y la periodicidad de las estructuras. Es importante mencionar también la presencia de mínimos de intensidad para el molde de Si (Fig. VI.8a), asociados con la interferencia entre la función de interferencia y el factor de forma de las estructuras. Aparecen debido a los valores particulares del

periodo (300 nm) y la anchura de la anchura de los motivos (60 nm), que hacen que los órdenes quinto y décimo desaparezcan. Por otra parte, la presencia de esos órdenes en el perfil de intensidad experimental da cuenta de las diferencias entre un perfil de altura real de los motivos (Fig. VI.4c, perfil de topografía) y la aproximación usada para el modelado (rectángulo). El molde de Si y su réplica en PTT mediante NIL muestran el mismo número de máximos debido a su idéntica periodicidad, aunque en el caso de la réplica los máximos son menos definidos en algunos casos. Además, los picos de correlación aparecen en el semicírculo completo. Esto indica un elevado nivel de orden, reflejado en el bajísimo valor del parámetro  $g$ . En este sentido, molde y réplica polimérica pueden considerarse redes cristalinas unidimensionales. Sin embargo, las LIPSS en PTT presentan máximos de correlación cuya intensidad decrece cuando el valor de  $\omega$  aumenta. Esto, unido al alto valor de  $g$ , indica un alto desorden lateral. En este caso, desde el punto de vista de la difracción, es necesario considerar las LIPSS como redes paracristalinas unidimensionales, como ya se ha mencionado previamente.

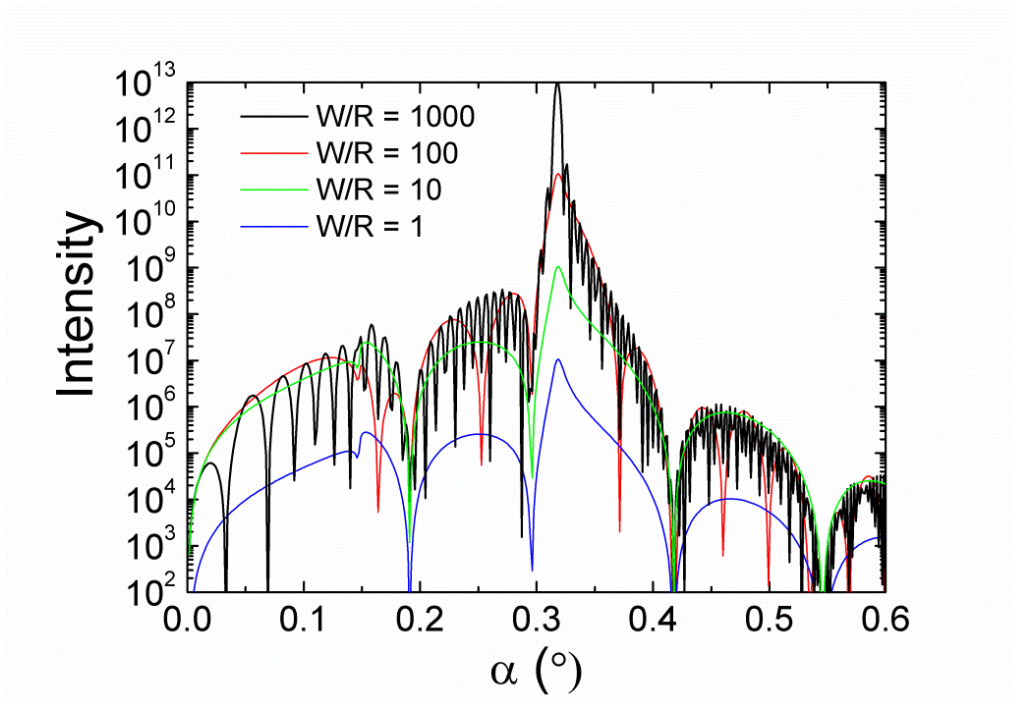
Para poder entender los patrones GISAXS de las diferentes estructuras investigadas es relevante discutir las diferentes contribuciones a dichos patrones. En la Fig. VI.9 se presentan, de izquierda a derecha: patrones GISAXS simulados, contribuciones del factor de forma y funciones de interferencia, para tres redes con el mismo periodo y sección transversal ( $2RH$ ) del motivo, pero con diferentes longitudes  $W/R$  (10, 100 y 1000). El resto de parámetros puede encontrarse en la Tabla VI.1. Como se puede observar, la forma característica del patrón GISAXS (Fig. VI.9a) viene determinada principalmente por la contribución del factor de forma (Fig. VI.9b). A esta forma se añaden los efectos de difracción de la función de interferencia (Fig. VI.9c), que introduce fluctuaciones a ángulos que cumplen la ley de Bragg, correspondientes a órdenes consecutivos del periodo de las estructuras  $L$ .



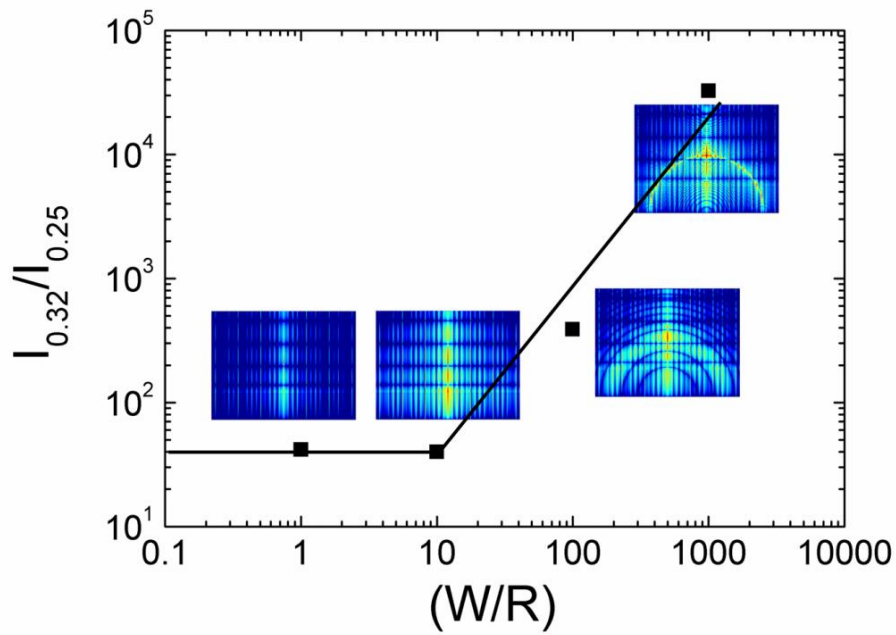
**Figura VI.9.** (a) Patrones de GISAXS modelados, y contribuciones de: (b) factor de forma y (c) función de interferencia, para diferentes relaciones de aspecto de los motivos,  $W/R$ .

Con estos cálculos podemos describir la transición de un patrón GISAXS tipo arco a otro de franjas de intensidad, únicamente variando la longitud de las nanoestructuras. Para valores altos de  $W/R$ , se obtiene un factor de forma tipo arco, mientras que para valores pequeños de  $W/R$  el factor de forma está formado por franjas verticales. Es reseñable cómo la intensidad dispersada en los máximos ubicados en el arco se intensifica en relación con el resto del patrón de dispersión. Además, el arco se hace cada vez más estrecho cuando el valor de  $W/R$  aumenta. Como ya se ha mencionado, el radio del semicírculo se corresponde con el ángulo de incidencia usado ( $\alpha_i = 0.32^\circ$ ). La Fig. V.10 ilustra el aumento de intensidad debido a la creciente anisotropía de los motivos a lo largo de la dirección del haz ( $W/R$ ), mostrando perfiles de intensidad para  $\omega = 0^\circ$ . El aumento de intensidad en torno a  $\alpha = 0.32^\circ$  para valores de  $W/R$  crecientes es evidente. El aumento relativo de la intensidad para  $\alpha = \alpha_i = 0.32^\circ$  puede estimarse cuantitativamente como el cociente entre la intensidad a  $\alpha = 0.32^\circ$  y la dispersada a  $\alpha \approx 0.25^\circ$ , es decir, la intensidad del lóbulo inferior al arco en la dirección vertical. La Fig. V.11 muestra la dependencia de este cociente de intensidades en función de  $W/R$ , con valores derivados de los perfiles de intensidad de la Fig. VI.10. Para valores de  $W/R$  hasta 10 ( $W \approx 1.2 \mu\text{m}$ ), los patrones están formados por franjas. Sin embargo, para

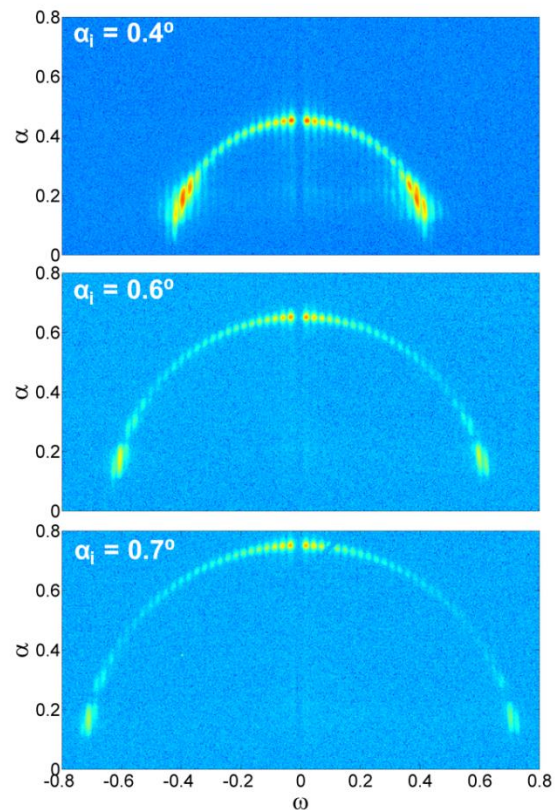
valores mayores de  $W/R$  la intensidad tiende a concentrarse en un ancho semicírculo ( $W \approx 12 \mu\text{m}$ ). Cuando  $W/R$  aumenta aún más, el patrón evoluciona hasta convertirse en un estrecho arco ( $W \approx 120 \mu\text{m}$ ). Es importante reseñar que el uso de diferentes ángulos de incidencia  $\alpha_i$  no modifica cualitativamente la discusión previa, ya que se observan efectos similares con la salvedad de que el radio del semicírculo es igual al ángulo de incidencia usado. La Fig. VI.12 ilustra este efecto, mostrando patrones GISAXS experimentales de un molde de Si tomados usando diferentes ángulos de incidencia.



**Figura VI.10.** Perfiles de intensidad para  $\omega = 0$  en función del ángulo de salida  $\alpha$ , para los patrones simulados mostrados en la Fig. VI.9, y otro adicional para  $W/R = 1$ .



**Figura VI.11.** Cociente entre la intensidad dispersada a  $\alpha = \alpha_i = 0.32^\circ$  y a  $\alpha = 0.25^\circ$ , en función de  $W/R$  para las diferentes redes mostradas en la Fig. VI.9. Las imágenes muestran los diferentes patrones GISAXS simulados para  $W/R = 1, 10, 100$  y  $1000$ .



**Figura VI.12.** Patrones GISAXS experimentales para el mismo molde de Si, adquiridos para diferentes ángulos de incidencia  $\alpha_i$ , según se indica en la figura. Características del molde:  $L = 300$  nm,  $2R = 60$  nm,  $H = 88$  nm.

El hecho de que la intensidad fuera del arco esté relacionada con motivos de longitud más reducida ayuda a comprender en más profundidad los patrones experimentales presentados en la Figura VI.6. En el caso del molde, la intensidad está concentrada en el arco casi por completo, ya que tenemos unos motivos muy bien definidos (ver Fig. VI.4) y de una longitud del orden de cientos de micras. Al observar en detalle el patrón correspondiente a su réplica en PTT, vemos cómo tenemos también un patrón tipo arco, pero también tenemos intensidad dispersada en la dirección vertical y unos indicios de franjas a la altura del ángulo crítico del polímero. Teniendo en mente las conclusiones extraídas del modelado que se acaban de presentar, el patrón podría interpretarse como la superposición de intensidad dispersada por zonas con motivos con longitud de cientos de micras, que dan lugar al arco, y otros de unas pocas micras, que generan las franjas de intensidad vertical. En efecto, observando en detalle la Fig. VI.5 se puede observar que existen zonas donde los motivos son más largos (Fig. VI.5a) y otras donde los defectos hacen que la longitud efectiva de los mismos se vea reducida a incluso menos de una micra (Fig. VI.5b). Por último, el patrón observado para LIPSS, formado por franjas, también se corresponde con la caracterización morfológica llevada a cabo (ver Fig. V.2), ya que en las imágenes de AFM obtenidas se muestra cómo las estructuras tienen una longitud del orden de una micra, siendo el cociente  $W/R$  en torno a 10.

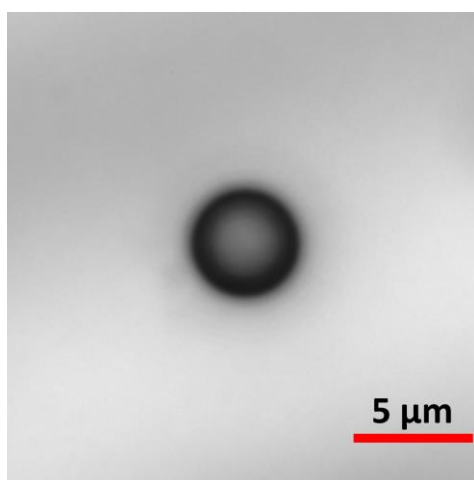
# CAPÍTULO VII: NANOESTRUCTURACIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS POLIMÉRICAS CON CAMPOS ÓPTICOS CERCANOS

---

En ese capítulo se presenta un estudio sobre la aplicación litográfica del campo óptico cercano (ONF del inglés *Optical Near Field*) generado por la dispersión de radiación láser por una esfera sobre películas delgadas de PTT.

## VII.1. Preparación, irradiación y caracterización de muestras

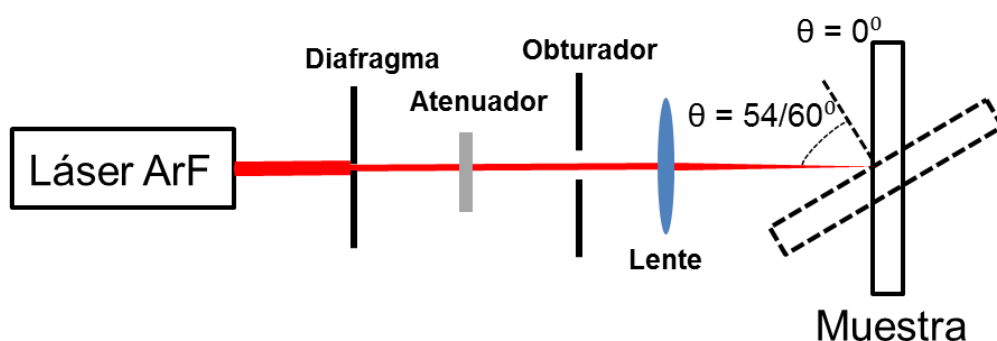
En primer lugar, se depositaron por spin-coating microesferas de sílice (óxido de silicio,  $\text{SiO}_2$ ), de diámetro  $\Phi = 4.6 \mu\text{m}$ , sobre las películas delgadas de PTT previamente preparadas. Para ello se mezclaron  $30 \mu\text{l}$  de una disolución acuosa ( $12.5 \text{ g/l}$ ) de las microesferas con  $500 \mu\text{l}$  de isopropanol, y la disolución restante fue sometida a baño de ultrasonidos durante 5 minutos. Después, una gota de  $1 \mu\text{l}$  de disolución fue depositada por spin-coating sobre la muestra de PTT. Se utilizaron estas condiciones de disolución y deposición ya que son las que aseguran una dispersión óptima de las microesferas dieléctricas sobre la superficie de la muestra como se puede observar en la Fig. VII.1.



**Figura VII.1.** Micrografía óptica de una microesfera de sílice aislada sobre la superficie de una película delgada de PTT tras el proceso de spin-coating.

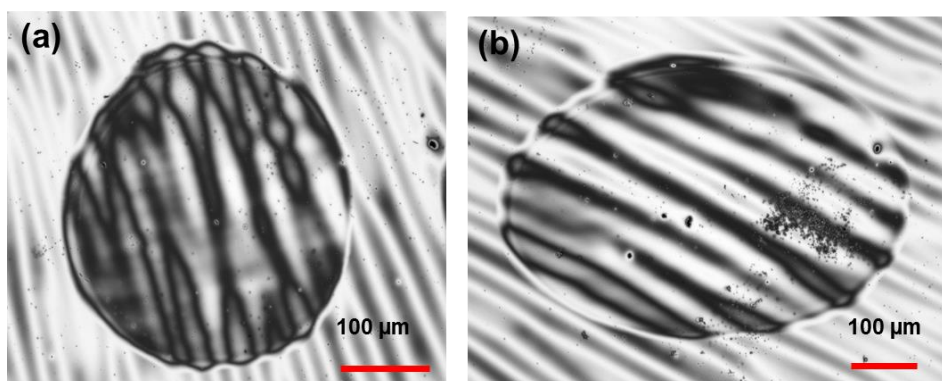
El dispositivo experimental para la irradiación de muestras se muestra en la Fig. VII.2. La fuente de luz es un láser de excímero ArF, que genera pulsos de  $20 \text{ ns}$  de duración

a una longitud de onda  $\lambda = 193$  nm. El perfil de intensidad generado por el láser es tipo *top-hat*, y el tamaño del spot es de  $350 \mu\text{m}$ . La luz láser pasa a través de un diafragma para reducir su diámetro y un atenuador, que reduce la energía del haz hasta el valor deseado. A continuación se encuentra un obturador que sólo deja pasar un único pulso para después cerrarse automáticamente, y una lente que concentra la energía láser sobre la muestra.



**Figura VII.2** Esquema del dispositivo experimental utilizado para la irradiación de las películas delgadas de PTT.

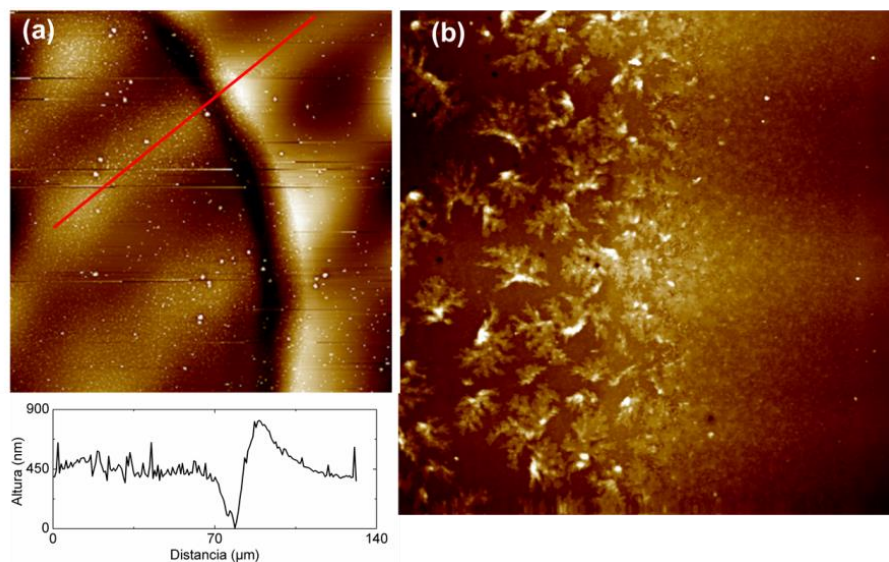
En la Figs. VII.3a y b se muestran micrografías ópticas representativas de zonas irradiadas de las películas delgadas, empleando ángulos de incidencia  $\theta = 0^\circ$  y  $\theta = 54^\circ$ , respectivamente. En ellas se puede apreciar el aumento de contraste óptico inducido por la irradiación.



**Figura VII.3.** Micrografías ópticas, obtenidas en geometría de reflexión, de las zonas irradiadas en la superficie de las películas delgadas de PTT tras un pulso láser de excímero a  $\lambda = 193$  nm: (a) incidencia normal ( $\theta = 0^\circ$ ) y fluencia  $F = 300 \text{ mJ/cm}^2$ ; (b) incidencia a  $\theta = 54^\circ$  y  $350 \text{ mJ/cm}^2$ .

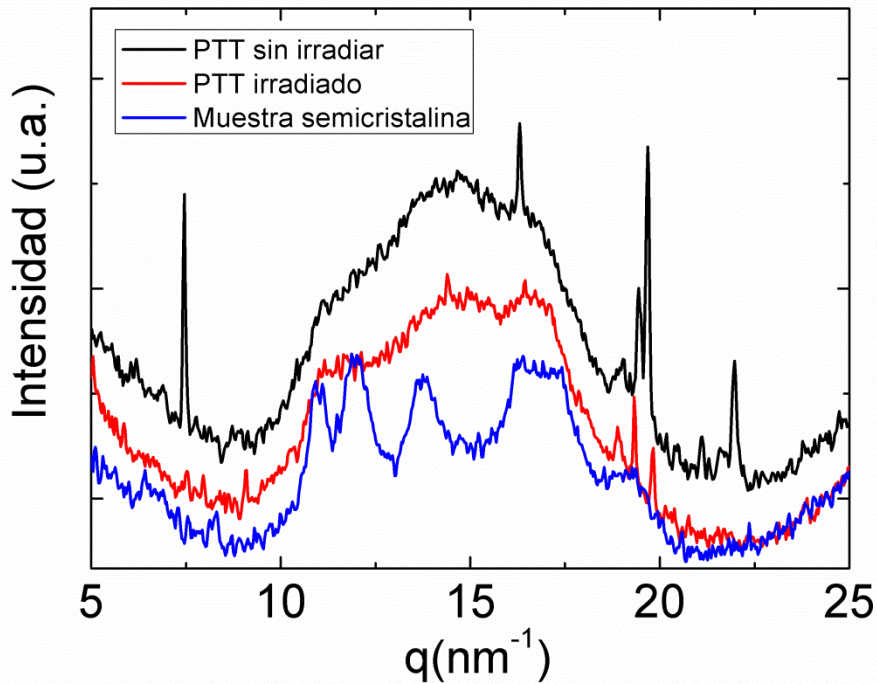
La caracterización de la zona irradiada por AFM (Fig. VII.4a) revela la formación de un cráter en la superficie de la película delgada, rodeado por un foso en el que la intensidad láser, debido a procesos de refracción, ha sido máxima y ha producido la

ablación del material, llegando a afectar al sustrato de silicio. Este efecto se puede apreciar por la escala de alturas en un perfil en la dirección transversal a la frontera zona irradiada/sin irradiar (Fig. VII.4a, debajo). Un aspecto interesante es la aparición de una morfología dendrítica característica (Fig. VII.4b), presente en toda la extensión de la zona irradiada, que desaparece en la frontera con la zona sin irradiar.



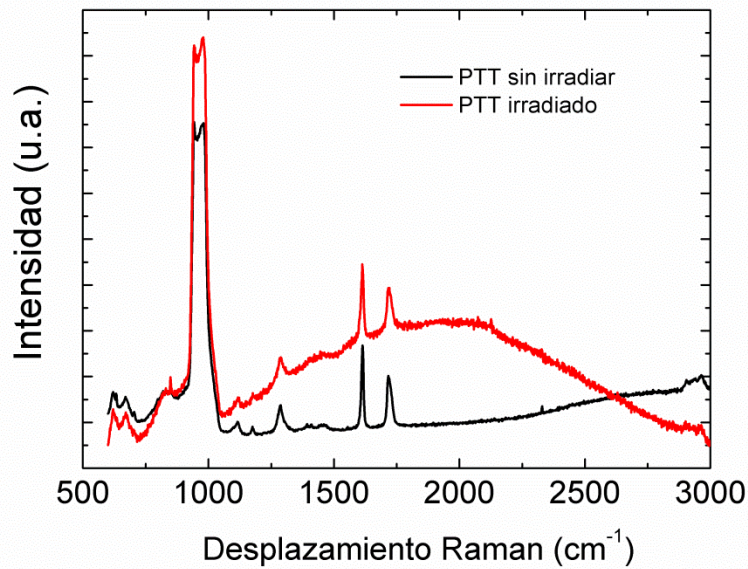
**Figura VII.4.** Imágenes de topografía de AFM de la frontera entre zona irradiada y sin irradiar de una película delgada de PTT tras irradiación con un pulso láser de excímero ( $\lambda = 193 \text{ nm}$ ) con fluencia  $300 \text{ mJ/cm}^2$ : (a) región de  $150 \times 150 \text{ μm}^2$  y corte en la dirección perpendicular a la frontera (línea roja en la imagen) y (b) región de  $10 \times 10 \text{ μm}^2$ .

En una primera aproximación podemos atribuir esta morfología dendrítica a la ocurrencia de un proceso de cristalización polimérica. Para verificar esta hipótesis, se llevaron a cabo experimentos GIWAXS de muestras irradiadas y sin irradiar, como se muestra en la Fig. VII.5. En ella se presenta el patrón de difracción obtenido en el interior de la zona irradiada (línea roja) y en una zona no irradiada (línea negra). También se representa el patrón de difracción correspondiente a una muestra no irradiada semicristalina para poder establecer comparaciones. Se observa cómo la zona irradiada presenta algunos hombros para valores de  $q$  correspondientes a los máximos de Bragg de la muestra semicristalina, que no están presentes en el patrón de la zona no irradiada. Aunque este efecto es débil, estos resultados apoyan la idea de que las dendritas puedan ser cristales de PTT.



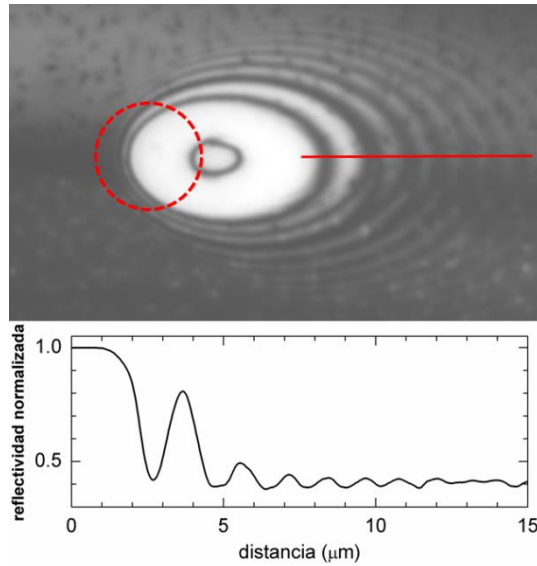
**Figura VII.5.** Patrones GIWAXS tomados para (a) zona no irradiada (línea roja) y (b) zona sin irradiar (línea negra) de una película delgada de PTT. También se representa el patrón correspondiente a una muestra semicristalina (línea azul).

Además, los espectros Raman de zonas irradiadas (línea roja en Fig. VII.6) muestran un fuerte aumento de fluorescencia cuando se les compara con los espectros en la zona no irradiada (línea negra en Fig. VII.6). Esto puede relacionarse con el hecho de que en PTT, tal como se comentó en el Capítulo IV, previamente al proceso de cristalización, tiene lugar una densificación del material debida a la alineación paralela de los anillos fenilénicos.<sup>146, 147</sup> Este alineamiento paralelo de los anillos aromáticos puede amplificar la señal de fluorescencia procedente del polímero. Esta observación también apoya el cambio de ordenamiento estructural del PTT debido a la irradiación, que en primera aproximación puede atribuirse a la morfología dendrítica.



**Figura VII.6.** Espectros Raman para zonas irradiadas (línea roja) y sin irradiar (línea negra).

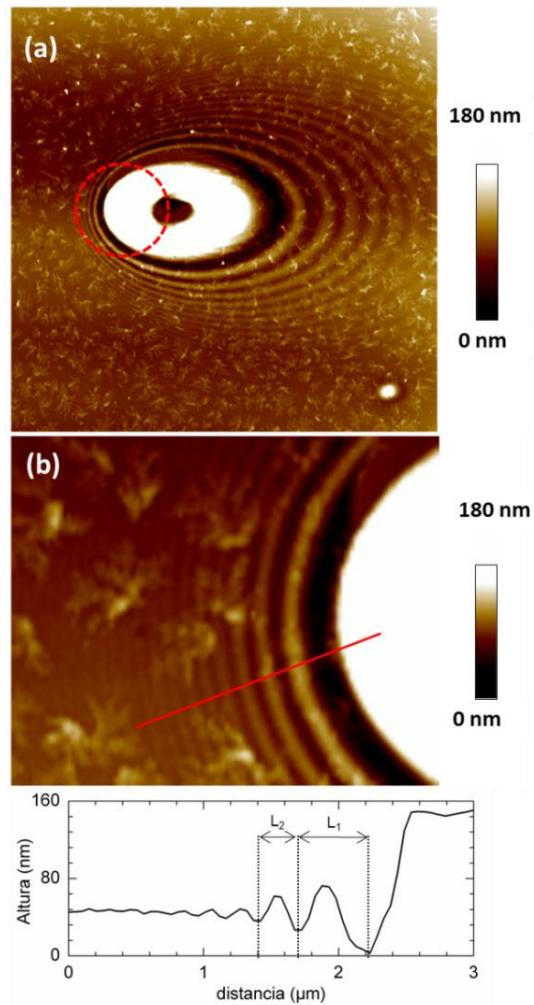
Dentro de la zona irradiada es posible identificar mediante microscopía óptica el patrón generado por una de las microesferas en el interior de la zona irradiada, como se muestra en la Fig. VII.7, que corresponde a un ángulo de incidencia del láser  $\theta = 54^\circ$  y una fluencia  $F = 350 \text{ mJ/cm}^2$ . En ella se puede observar cómo se han imprimido unas estructuras en la superficie de la película delgada de PTT, que se corresponden con la distribución de intensidad de los campos cercano y lejano de la microesfera de silicio. La impresión consiste en un patrón de anillos elípticos, en cuyo interior se encuentra una zona elíptica central que contiene un pequeño agujero producido por la ablación láser. Este agujero, aproximadamente el centro de la elipse, es un cráter causado por el efecto lupa de la esfera actuando como una lente esférica (ver Fig. I.7), mientras que la región a su alrededor se corresponde con la sombra de la esfera. Los anillos oscuros indican regiones donde la fluencia láser ha sido amplificada localmente por la radiación dispersada por la microesfera. Por otra parte, los anillos claros y la elipse central se asocian con regiones expuestas a una fluencia local reducida con respecto a la fluencia incidente. Esta estructura anillada se hace aún más evidente al representar el perfil de reflectividad a lo largo del centro de la imagen (Fig. VII.7, debajo). Los valores de reflectividad se han normalizado a 1 en la región elíptica central, donde la muestra no ha sido dañada por la irradiación. La microesfera de sílice desaparece durante el proceso de irradiación debido a la presión de retroceso generada por la ablación.



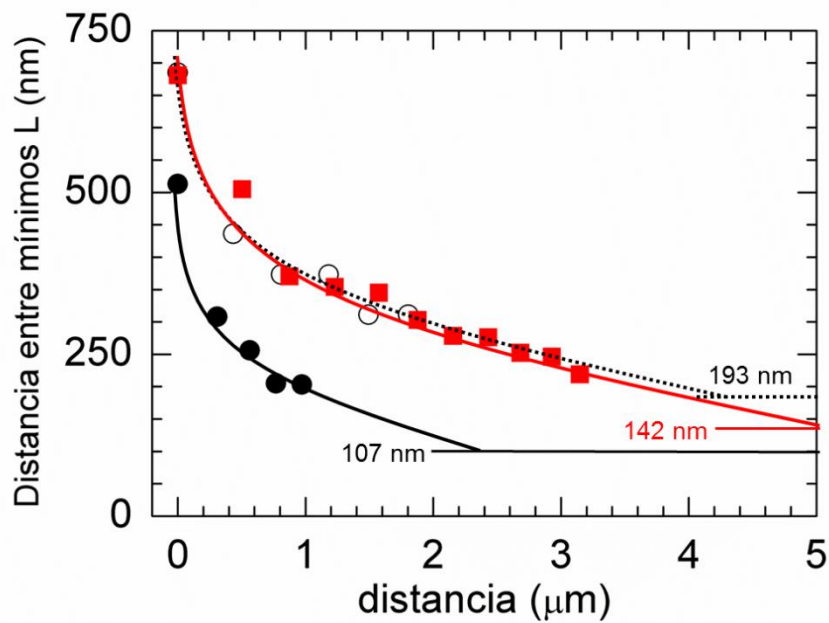
**Figura VII.7.** Impresión del campo óptico cercano y lejano de una microesfera de sílice (diámetro  $\Phi = 4.6 \mu\text{m}$ ) en una película delgada de PTT, tras una irradiación con un pulso láser de excímero ( $\lambda = 193 \text{ nm}$ ) a un ángulo  $\theta = 54^\circ$  (el láser incide desde la izquierda) y una fluencia  $350 \text{ mJ/cm}^2$ . Micrografía óptica ( $25 \times 15 \mu\text{m}^2$ ) y perfil de reflectividad (debajo) a lo largo de la línea roja dibujada en la imagen. El círculo punteado indica la posición original de la microesfera de sílice.

Las medidas de AFM llevadas a cabo en estas muestras revelan que el patrón imprimido, además de contraste óptico, también presenta contraste topográfico, como se muestra en la Fig. VII.8. Dado que la región elíptica central corresponde a la zona de sombra de la microesfera, esta zona sirve de referencia para la altura original de la película delgada de PTT. A la vista de la escala de altura de la imagen, es evidente que la modulación producida por la nanoestructuración abarca el espesor completo de la película. Además, las regiones de amplificación local de fluencia (anillos oscuros en la Fig. VII.7) se corresponden con regiones por debajo de la altura inicial de la película de PTT. Ambas observaciones apuntan a la ablación por campo cercano como el posible mecanismo de impresión en el polímero.<sup>216</sup> Estudiando el patrón obtenido en la zona de retrodispersión (Fig. VII.8b), es posible explorar la resolución de la estructuración, gracias al contraste mejorado con respecto a las imágenes ópticas. En el campo lejano, la microesfera dieléctrica puede ser considerada un objeto puntual, desapareciendo por tanto cualquier dependencia del periodo de las franjas con las propiedades de la esfera. Esto permite predecir el valor del periodo hacia delante (ver Fig. I.7), considerando incidencia a  $\theta = 54^\circ$  y la longitud de onda del láser de excímero (193 nm), obteniéndose un valor  $\rho_{bw,calc} = \lambda/(1+\sin\theta) = 107 \text{ nm}$ . La distancia entre mínimos consecutivos en altura en función de la distancia a la posición del primer mínimo se muestra en la Fig. VII.9. (círculos negros sólidos). En la gráfica se observa

cómo el periodo de las franjas se acorta con la distancia, acercándose cada vez más al valor predicho al aproximarse al campo lejano.

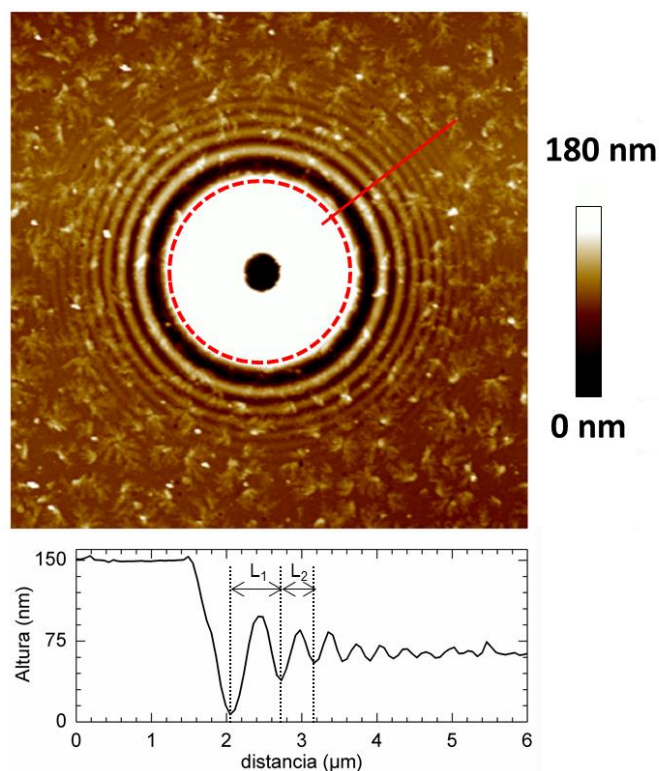


**Figura VII.8.** Impresión del campo óptico cercano y lejano de una microesfera de sílice (diámetro  $\Phi = 4.6 \mu\text{m}$ ) en una película delgada de PTT, tras una irradiación con un pulso láser de excímero ( $\lambda = 193 \text{ nm}$ ) a un ángulo  $\theta = 54^\circ$  (el láser incide desde la izquierda) y una fluencia  $350 \text{ mJ/cm}^2$ . (a) Imagen de topografía de AFM ( $25 \times 25 \mu\text{m}^2$ ). (b) Magnificación de la zona de retrodispersión ( $5 \times 4 \mu\text{m}^2$ ) y perfil de topografía (debajo) a lo largo de la línea roja dibujada. El círculo punteado indica la posición original de la microesfera de sílice.



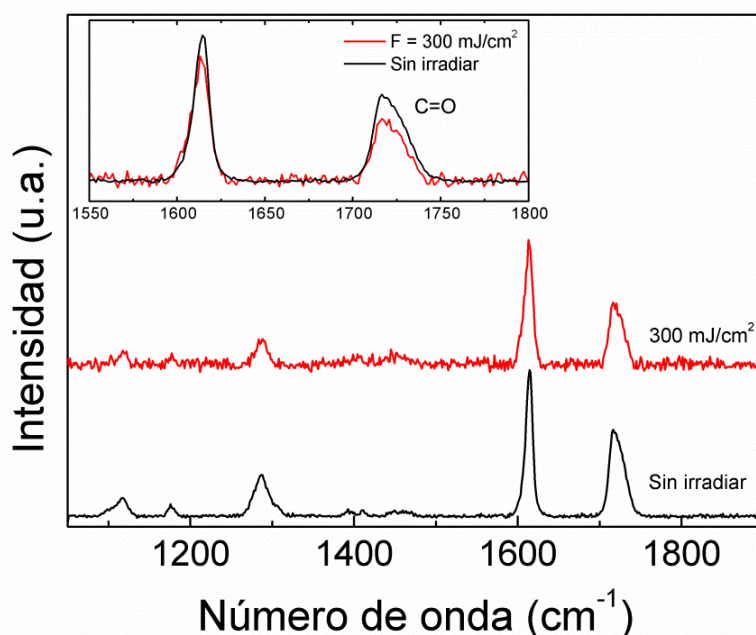
**Figura VII.9.** Dependencia de la distancia entre mínimos de altura de los patrones imprimidos en películas de PTT con la distancia a la posición del primer mínimo. La impresión fue producida por una microesfera de sílice (diámetro  $\Phi = 4.6 \mu\text{m}$ ) tras irradiación con: (a) un pulso láser de excímero ( $\lambda = 193 \text{ nm}$ ) con un ángulo  $\theta = 54^\circ$  (●), un pulso láser de excímero ( $\lambda = 193 \text{ nm}$ ) en incidencia normal,  $\theta = 0^\circ$  (○) y (c) un pulso láser de estado sólido, Nd:YAG ( $\lambda = 266 \text{ nm}$ ), con un ángulo  $\theta = 60^\circ$  (■). Las líneas continuas son únicamente guías visuales, incluyendo el valor predicho para el periodo en el campo lejano.

La irradiación de las películas de PTT con el láser de excímero en incidencia normal produce un patrón de anillos concéntricos (Fig. VII.10). En este caso, el valor esperado para el periodo en el campo lejano debería ser igual a la longitud de onda del láser de excímero,  $p_{bw,calc} = \lambda/(1+\sin\theta) = \lambda = 193 \text{ nm}$ . La zona alrededor del cráter de ablación principal se ve menos afectada por la irradiación, presentando menos relieve topográfico (Fig. VII.10, debajo). El periodo de las estructuras disminuye a medida que se acerca el campo lejano (Fig. VII.9, círculos negros huecos), presentando valores algo mayores que en el caso de incidencia a  $\theta = 54^\circ$ , debido a la incidencia normal.



**Figura VII.10.** Imagen de topografía de AFM ( $15 \times 15 \mu\text{m}^2$ ) del patrón de campo cercano generado sobre una película de PTT por una microesfera de sílice ( $\Phi = 4.6 \mu\text{m}$ ), tras irradiar con un pulso de láser de excímero ( $\lambda = 193 \text{ nm}$ ) en incidencia normal ( $\theta = 0^\circ$ ) y fluencia  $300 \text{ mJ/cm}^2$ . Debajo, perfil de altura a lo largo de la línea roja dibujada en la imagen. El círculo punteado indica la posición original de la microesfera de sílice.

Para poder evaluar posibles daños por la irradiación, se compararon en detalle los espectros Raman de películas de PTT irradiadas y sin irradiar. En la Fig. VII.11. se compara el espectro de una película de PTT sin irradiar y el correspondiente a una muestra irradiada en incidencia normal con un pulso de fluencia  $300 \text{ mJ/cm}^2$ . A la vista de la precisa correspondencia entre las bandas de los espectros en ambas zonas, se puede afirmar que el PTT es químicamente estable bajo las condiciones de irradiación empleadas. Además, la banda correspondiente modo de estiramiento de los enlaces C = O ( $1720 \text{ cm}^{-1}$ , recuadro en la Fig. VII.11) no presenta ningún tipo de ensanchamiento, lo cual excluye efectos de oxidación en las cadenas poliméricas.

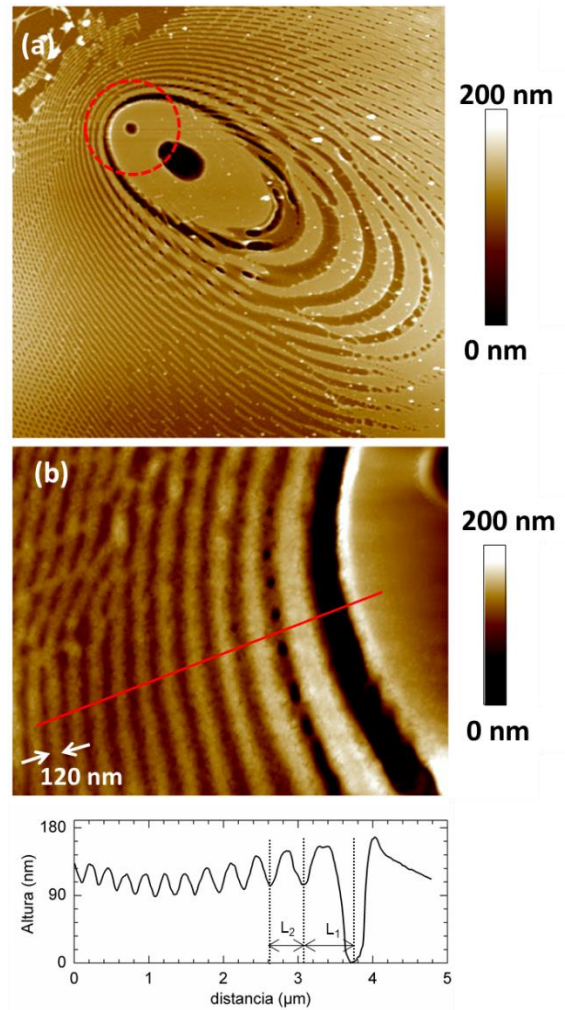


**Figura VII.11.** Espectro Raman de PTT sin irradiar e irradiado en incidencia normal con una fluencia de  $300 \text{ mJ/cm}^2$ . La figura insertada muestra en detalle la región en torno a  $1720 \text{ cm}^{-1}$ .

## VII.2. Influencia de la naturaleza del láser empleado en el proceso de nanoestructuración

Para poder evaluar la influencia de la naturaleza del láser en el proceso de nanoestructuración, se irradiaron muestras utilizando un láser de estado sólido, en contraste con el láser de excímero utilizado en la sección anterior. Para ello se utilizó un láser de inyección de Nd:YAG que emite pulsos de 10 ns de duración a una longitud de onda  $\lambda = 266 \text{ nm}$ , con una intensidad de distribución gaussiana y un diámetro de haz de 5 mm. Empleando un ángulo de incidencia de  $\theta = 60^\circ$ , se obtiene un patrón periódico elíptico (Fig. VII.12a). Desafortunadamente, no se pudo llevar a cabo una estimación fiable de la fluencia láser local debido a la inhomogeneidad de la distribución de intensidad. Esta inhomogeneidad hace que en unas zonas la fluencia sea demasiado grande para generar un patrón óptimo, como sucede en la esquina superior izquierda de la Fig. VII.12a, mientras que en otras zonas la fluencia es adecuada. El alto ángulo de incidencia escogido conduce a un alargamiento del periodo hacia delante y un estrechamiento en la dirección trasera. Es reseñable la extensión del patrón, mucho mayor que en el caso del láser de excímero. Esto se debe a la mayor longitud de coherencia del láser de Nd:YAG, debida a la inyección, que es de 3 m, comparada con la del láser de excímero, que es del orden de  $10 \mu\text{m}$ .

Considerando la incidencia a  $\theta = 54^\circ$  y la longitud de onda del láser de Nd:YAG (266 nm), el valor asintótico del periodo en el campo lejano debería ser:  $p_{bw,calc} = \lambda/(1+\sin\theta) = 142$  nm (ver Figs. I.7 y VII.9). Llama la atención la ausencia de estructuras dendríticas en este caso, en contraste con los patrones generados por el láser de excímero (Figs. VII.8 y VII.10). El agujero pequeño tiene su origen en la exposición a un segundo pulso en incidencia normal con baja fluencia  $F = 2.7$  mJ/cm<sup>2</sup>, para eliminar la microesfera de sílice y así tener acceso completo a la región nanoestructurada.



**Figura VII.12.** Patrón de campo cercano en una película delgada de PTT generado por una microesfera de sílice (diámetro  $\Phi = 4.6$  μm) tras irradiación con un pulso láser de Nd:YAG ( $\lambda = 266$  nm) a un ángulo de incidencia  $\theta = 60^\circ$ . (a) Imagen de topografía de AFM ( $25 \times 25$  μm<sup>2</sup>) y (b) magnificación de la zona de retrodispersión ( $5 \times 4.5$  μm<sup>2</sup>) y perfil de altura (debajo).

La comparación entre los experimentos llevados a cabo empleando láseres de excímero y estado sólido muestran que para ambos se obtienen patrones similares, aunque pueden observarse algunas propiedades asociadas a las características específicas de cada uno de ellos. Primero, la mayor longitud de coherencia del láser de

Nd:YAG permite generar patrones con mayor extensión que los generados con el láser de excímero. Segundo, las estructuras dendríticas en las películas de PTT sólo se generan en los experimentos con el láser de excímero. Según la ley de Lambert-Beer la intensidad de una onda electromagnética en el interior de un material decae exponencialmente como:

$$\frac{I}{I_0} = e^{-\alpha l} \quad \text{Ecuación VII.1}$$

Donde  $I$  es la intensidad,  $I_0$  la intensidad inicial,  $\alpha$  el coeficiente de absorción del material y  $l$  la distancia recorrida por la luz en el interior del mismo. Se puede definir la longitud de penetración óptica como la profundidad a la que la intensidad de la radiación cae a  $1/e$  de su valor original en la superficie, por tanto:

$$\delta = \frac{1}{\alpha} \quad \text{Ecuación VII.2}$$

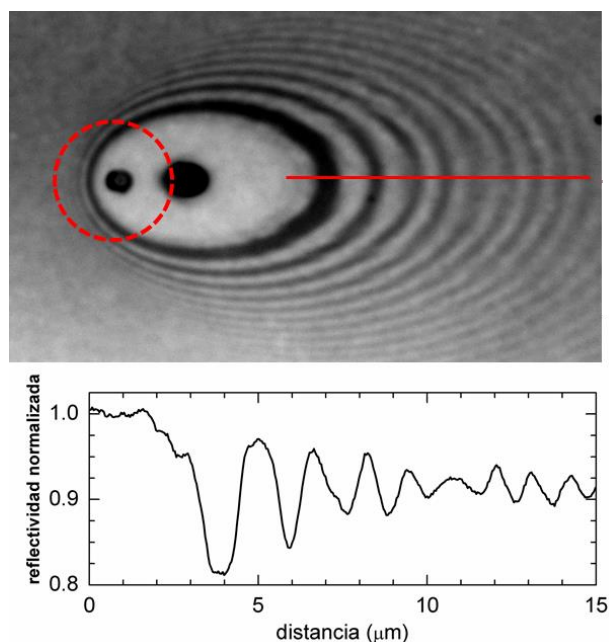
A la longitud de onda del láser de excímero empleado, el coeficiente de absorción lineal del PTT es  $\alpha_{193} = 186490 \text{ cm}^{-1}$  (ver Fig. III.7). Este valor se corresponde con una longitud de penetración óptica de  $\delta_{193} = 1/\alpha_{193} = 53 \text{ nm}$ . Por tanto, durante la irradiación una capa de polímero de unos 50 nm se calienta intensamente, por encima de la temperatura de fusión del polímero, debido a la alta fluencia empleada. Cuando el pulso láser cesa, la capa fundida se enfría, y en este proceso de enfriamiento el PTT puede cristalizar.<sup>217</sup> La presencia de estructuras dendríticas en polímeros irradiados con láser de excímero ya ha sido reportada previamente en PET,<sup>218</sup> y está de acuerdo con estudios de cristalización superficial en monocapas poliméricas.<sup>219, 220</sup> La generación de este tipo de morfología ha sido explicada teóricamente basándose en la competición que tiene lugar en cristales poliméricos fuera del equilibrio, entre el ordenamiento de cadenas individuales en la fase cristalina y la acomodación de cadenas menos ordenadas en el frente de crecimiento.<sup>221</sup> Considerando este punto de vista, tras la fusión de la capa superficial debida a la irradiación láser, puede tener lugar un reordenamiento de las cadenas poliméricas, conduciendo a la formación de estructuras cristalinas dendríticas en el proceso de solidificación, tales como las presentes en las películas de PTT tras la irradiación (Fig. VII.4). En cambio, al irradiar con el láser de Nd:YAG, el coeficiente de absorción es menor ( $\alpha_{266} = 25997 \text{ cm}^{-1}$ , Fig. III.7), y por tanto la longitud de penetración óptica es mayor ( $\delta_{266} = 385 \text{ nm}$ ) que el espesor de la película de PTT. Durante la irradiación, todo el espesor de la película delgada se calienta y funde, y el breve tiempo de enfriamiento antes de la solidificación no es suficiente para que las cadenas poliméricas de una capa tan gruesa de polímero

se reordenen y cristalicen. El hecho de que el periodo de enfriamiento sea menor en el caso de la irradiación con el láser de Nd:YAG puede atribuirse a que la capa fundida es mucho más gruesa y por tanto está en contacto con el sustrato de Si, que actúa como un sumidero de calor. Además la duración de pulso del láser de Nd:YAG, que es aproximadamente la mitad que la del excímero, contribuye a un enfriado aún más rápido.

### VII.3. Mecanismo de formación de las estructuras

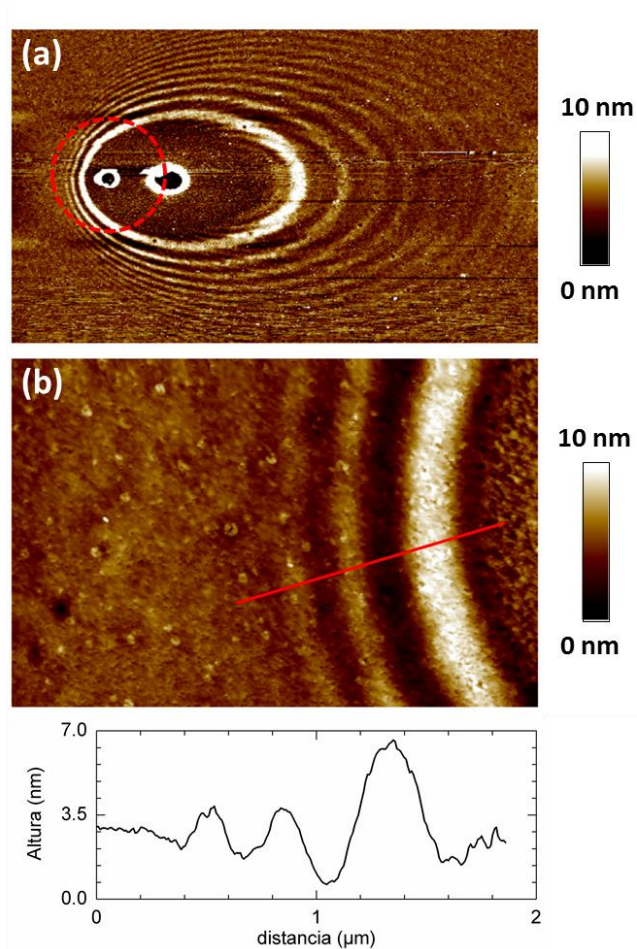
Para poder investigar los diferentes mecanismos para la generación de los patrones de campo óptico cercano, se llevaron a cabo experimentos de nanoestructuración en un sistema inorgánico, el  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_3$  (GST). El GST ha sido usado comercialmente durante décadas en discos ópticos tipo CD regrabables y tipo DVD por su capacidad para transitar entre su fase cristalina, altamente reflectante, a su fase amorfa, con una reflectividad muy pobre, mediante exposición a luz láser pulsada.<sup>222</sup> Se depositaron por *sputtering* películas de GST, de 40 nm de espesor, sobre sustratos de Si con una capa superficial de 10 nm de  $\text{SiO}_2$ . La deposición de las microesferas de sílice se realizó de la misma manera que la indicada en el apartado VII.1. Se hizo incidir el láser de excímero a un ángulo  $\theta = 54^\circ$  y una fluencia  $F = 75 \text{ mJ/cm}^2$ , generándose un patrón de anillos elípticos periódico, con una región central elíptica similar a la observada en los experimentos llevados a cabo en el PTT, como prueban las imágenes de microscopía óptica obtenidas (Fig. VII.13). El agujero más pequeño tiene su origen en la exposición a un segundo pulso en incidencia normal con baja fluencia  $F = 2.7 \text{ mJ/cm}^2$ , para eliminar la microesfera de sílice y así tener acceso completo a la región nanoestructurada. Los anillos oscuros corresponden a regiones donde la fluencia láser ha sido amplificada localmente por el campo luminoso dispersado por la microesfera. En estas regiones la fluencia local ha sido lo suficientemente alta como para provocar la amorfización del material, es decir, la película delgada ha fundido y se ha solidificado con suficiente velocidad como para prevenir su cristalización.<sup>18</sup> Por otra parte, los anillos claros y la elipse central corresponden a regiones que permanecen esencialmente cristalinas debido a la exposición a una fluencia local reducida con respecto a la fluencia incidente. Esta estructura de anillos se observa más claramente representando el perfil de reflectividad a lo largo del centro de la imagen (Fig. VII.13, debajo). El periodo hacia delante en el campo lejano ha sido medido como  $p_{fw,exp} \approx 1030 \text{ nm}$ . Este valor concuerda con el esperado, considerando incidencia  $\theta = 54^\circ$  y la longitud de onda del láser de excímero ( $\lambda = 193 \text{ nm}$ ):  $p_{fw,calc} = \lambda / (1 - \sin\theta) = 1010 \text{ nm}$  (ver Fig. I.7). El contraste máximo obtenido, excluyendo las regiones de ablación, es

aproximadamente del 20%, que es consistente con esta composición de material y espesor de la película.<sup>223</sup>



**Figura VII.13.** Impresión del campo óptico cercano y lejano de una microesfera de sílice (diámetro  $\Phi = 4.6 \mu\text{m}$ ) en una película delgada de GST, tras una irradiación con un pulso láser de excímero ( $\lambda = 193 \text{ nm}$ ) a un ángulo  $\theta = 54^\circ$  (el láser incide desde la izquierda) y una fluencia  $75 \text{ mJ/cm}^2$ . Micrografía óptica ( $25 \times 15 \mu\text{m}^2$ ) y perfil de reflectividad (debajo) a lo largo de la línea roja dibujada en la imagen. El círculo punteado indica la posición original de la microesfera de sílice.

Las imágenes de AFM adquiridas revelan que el patrón no sólo presenta contraste óptico, sino que también presenta contraste topográfico (Fig. VII.14). Este contraste topográfico se origina en la diferencia de densidades de ambas fases, la amorfa con una densidad menor, que conduce a una elevación de las zonas amorfas sobre las cristalinas. Como se puede observar en el perfil de altura correspondiente a la zona de retrodispersión (Fig. VII.14b), el máximo contraste entre zonas amorfas y cristalinas es 6.5 nm. También es importante mencionar la significativa diferencia en rugosidad de ambas fases, siendo más lisa la fase amorfa que la cristalina.



**Figura VII.14.** Impresión del campo óptico cercano y lejano de una microesfera de sílice (diámetro  $\Phi = 4.6 \mu\text{m}$ ) en una película delgada de GST, tras una irradiación con un pulso láser de excímero ( $\lambda = 193 \text{ nm}$ ) a un ángulo  $\theta = 54^\circ$  (el láser incide desde la izquierda) y una fluencia  $75 \text{ mJ/cm}^2$ . (a) Imagen de topografía de AFM ( $25 \times 15 \mu\text{m}^2$ ) (b) Magnificación de la zona de retrodispersión ( $3 \times 2 \mu\text{m}^2$ ) y perfil de topografía (debajo) a lo largo de la línea roja dibujada. El círculo punteado indica la posición original de la microesfera de sílice.

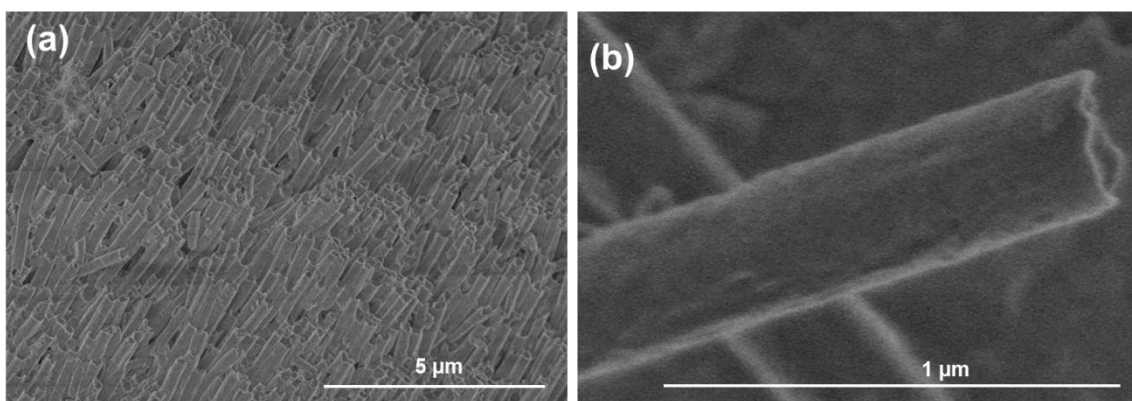
Por tanto, los resultados sugieren que en el material orgánico estudiado (PTT) la nanoestructuración con campos ópticos tiene lugar por ablación, generando un contraste topográfico significativo. En cambio, en el caso del material inorgánico (GST) esta nanoestructuración se origina en un cambio de fase cristalino-amorfo inducido por láser que da lugar a un pequeño contraste topográfico.

# CAPÍTULO VIII: NANOESTRUCTURAS POLIMÉRICAS UNIDIMENSIONALES OBTENIDAS POR INFILTRACIÓN EN MEMBRANAS DE ALÚMINA ANODIZADA

En ese capítulo se presenta la preparación y caracterización de nanohilos de PTT y sus nanocompuestos con nanotubos de carbono de pared sencilla (SWCNT del inglés *Single Wall Carbon Nanotubes*) mediante infiltración del polímero por fundido en membranas de alúmina anodizada. El estudio se ha llevado a cabo por medio de microdifracción de rayos X con radiación sincrotrón.

## VIII.1. Infiltración por fundido de poli (trimetilén tereftalato) (PTT) en membranas de alúmina anodizada (AAO) y experimentos de microdifracción de rayos X

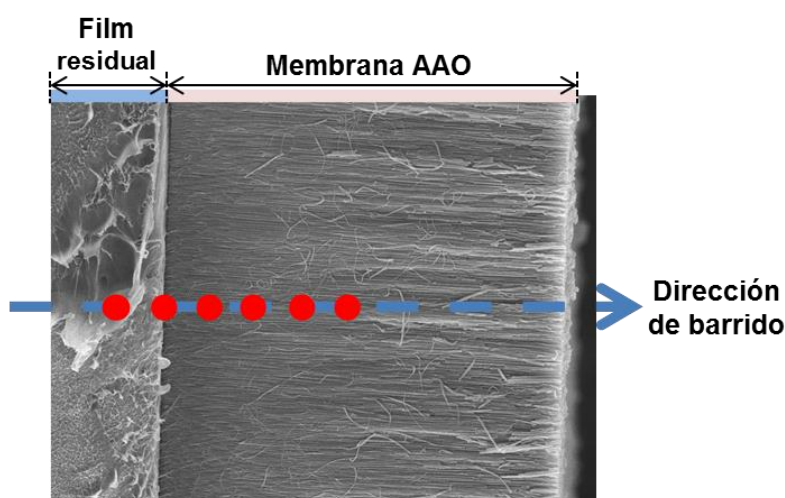
La infiltración de PTT desde el estado fundido en las membranas de alúmina anodizada produce estructuras con forma de nanohilos que pueden ser identificadas por SEM. Para poder visualizarlas, la membrana de AAO fue eliminada utilizando una disolución acuosa de hidróxido de sodio (NaOH) del 5% en peso. En la Fig. VIII.1 se muestran los nanohilos obtenidos empleando este método, cuyo tamaño se corresponde con el tamaño de poro de las membranas utilizadas (ver Fig. II.5).



**Figura VIII.1.** (a) Imagen SEM de los nanohilos de PTT obtenidos tras eliminar la membrana de AAO. (b) Imagen aumentada mostrando uno de los nanohilos.

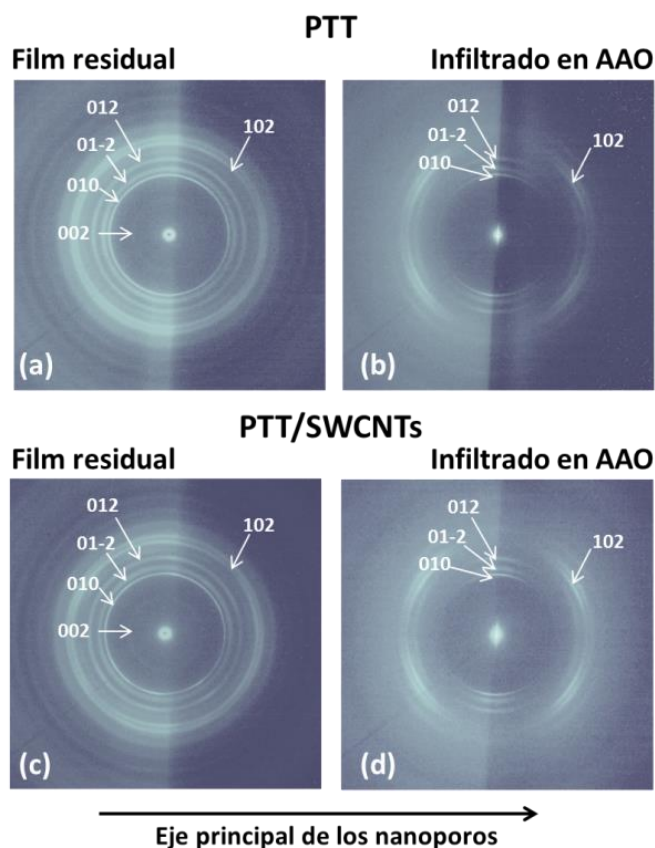
La disposición experimental de los experimentos de microdifracción se muestra esquemáticamente en la Fig. VIII.2. La muestra consiste en la membrana de AAO con

el polímero infiltrado y de una capa de film polimérico residual. Se realizaron barridos tomando patrones de dispersión de rayos X con una resolución de un micrómetro a lo largo de la sección transversal de la muestra y paralelamente al eje principal de los poros, comenzando en el film residual en el exterior de la membrana y hacia la muestra infiltrada en ella. La muestra fue montada verticalmente con el eje principal de los nanoporos alineado perpendicular al haz de rayos X.



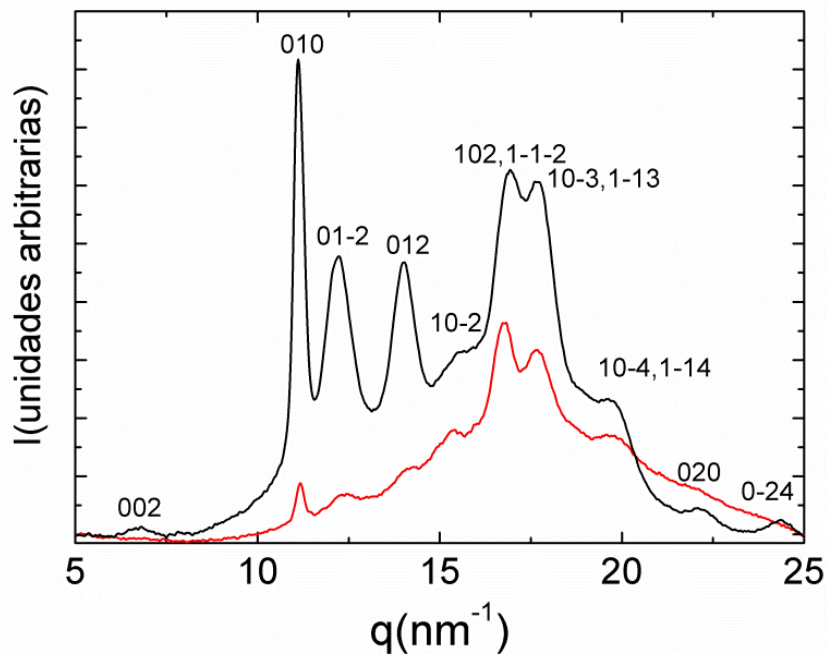
**Figura VIII.2.** Esquema de un experimento de microdifracción de rayos X para un polímero infiltrado en una membrana de AAO (adaptado de la ref.<sup>66</sup>) El eje principal de los poros de la membrana está alineado de forma perpendicular al haz de rayos X (indicado por los puntos rojos). El tamaño de poro medio de las membranas es en torno a 25 nm en la frontera con el film residual, y alrededor de 200 nm en el otro lado (Capítulo III).

La Fig. VIII.3a muestra los patrones de ángulo alto (WAXS) obtenidos en el film residual de PTT fuera de la membrana de AAO. Como se puede ver el patrón de difracción consiste de una serie de anillos de Bragg de intensidad homogénea que indican que esta zona de la muestra es isotrópica. Sin embargo, en el interior de la membrana de AAO los patrones de WAXS (Fig. VIII.3b) presentan orientación, indicando la anisotropía del polímero dentro de la membrana. Es importante reseñar la presencia de una franja vertical de intensidad dispersada (ver Figs. VIII.3a-b), que proviene de la propia muestra, de unos milímetros de espesor, que provoca un efecto sombra debido a su absorción.



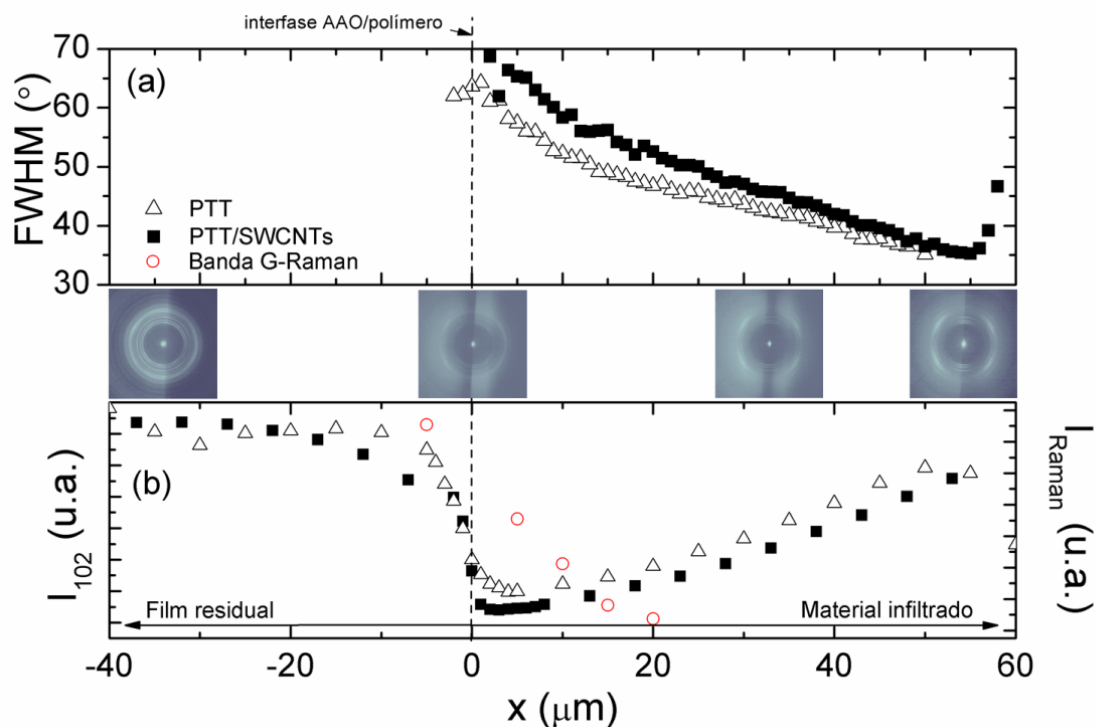
**Figura VIII.3.** Panel superior: patrón de difracción de PTT fuera (a) y dentro (b) de la membrana de AAO. Panel inferior: nanocompuesto PTT/SWCNTs fuera (c) y dentro (d) de la membrana de AAO. El ecuador de la imagen se encuentra alineado con el eje principal de los poros de la membrana.

La integración azimutal de los patrones bidimensionales permite obtener perfiles de intensidad unidimensionales en función del vector de dispersión  $q$ . Un ejemplo de estos se muestra en la Fig. VIII.4. La integración fue llevada a cabo en un rango azimutal entre  $-80^\circ$  y  $80^\circ$ , tomando como origen el ecuador de la imagen. Los picos de Bragg fueron indexados teniendo en cuenta asignaciones de trabajos previos en PTT,<sup>87, 88, 224</sup> así como el cálculo de los máximos de Bragg correspondientes a la celdilla unidad triclinica reportada para el PTT.<sup>87</sup>



**Figura VIII.4.** Perfil de intensidad WAXS para el film residual de PTT fuera de la membrana de AAO (línea negra) y para el PTT en su interior (línea roja).

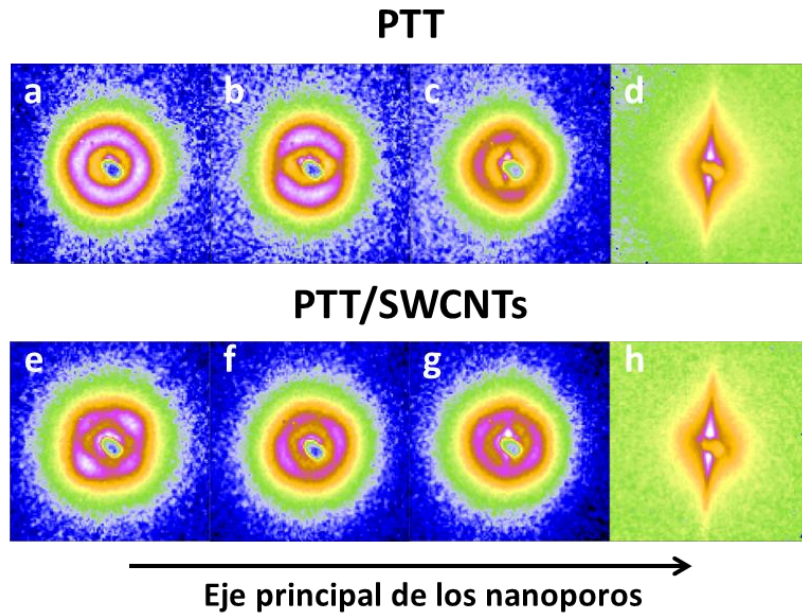
Al indexar, se hace evidente que en el caso del PTT infiltrado, las reflexiones  $0kl$  se concentran en el meridiano (Fig. VIII.3b). Esto implica que el eje  $a$  de la celdilla unidad del PTT se encuentra orientado a lo largo del ecuador (ver Fig. II.2). Estudios previos en PTT, empleando difracción de electrones y microdifracción de rayos X, han demostrado que el eje  $a$  es el eje radial de crecimiento de sus esferulitas.<sup>88, 224</sup> Considerando la disposición experimental empleada, en la que el eje principal de los poros es paralelo al ecuador, es posible afirmar que la dirección de crecimiento de las laminillas cristalinas de PTT en el interior de la membrana coincide con el eje principal de los poros. Al objeto de caracterizar de forma cuantitativa la orientación inducida por el confinamiento, se calculó el valor de la anchura a media altura (FWHM, del inglés *Full Width at Half Maximum*) de la reflexión 102 para todos los patrones orientados obtenidos en el barrido. Los resultados se muestran en la Fig. VIII.5a. Los valores de la FWHM disminuyen a medida que nos adentramos en la membrana, indicando un aumento en el grado de orientación de los planos cristalinos que originan esta reflexión. La Fig. VIII.5a también indica que la membrana de AAO se ha rellenado por completo de material, ya que la reflexión 102 puede ser detectada hasta una profundidad de 60  $\mu\text{m}$ , que es el espesor de las membranas utilizadas.



**Figura VIII.5.** Dependencia espacial de (a) la anchura a media altura (FWHM) de la reflexión 102 y (b) intensidad en el pico de la misma reflexión para PTT (■) y para el nanocompuesto de PTT con 0.5% en peso de SWCNTs (△), junto a la intensidad Raman de la banda G de los SWCNT (○).  $x = 0$  corresponde a la interfase AAO/polímero. Entre ambas gráficas se muestran algunos patrones representativos de los nanocompuestos PTT/0.5% SWCNTs para diferentes zonas de la muestra.

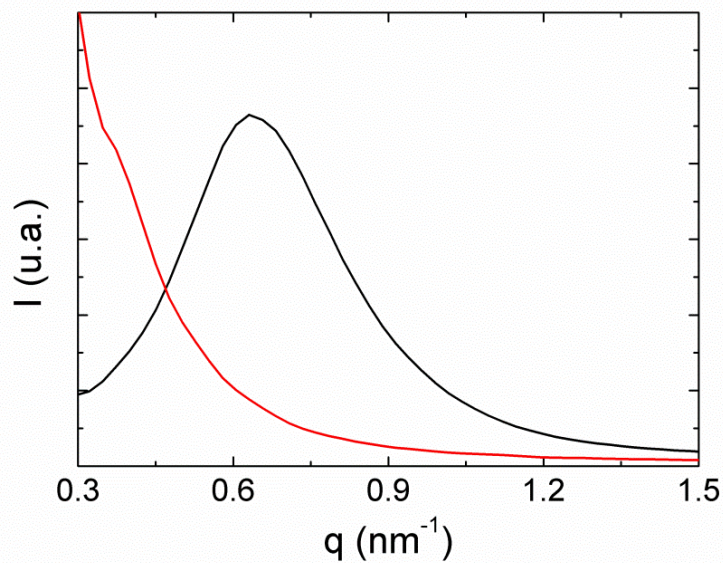
La dependencia espacial de la intensidad de la reflexión 102 se ha representado en la Fig. VIII.5b. Como se puede ver, la intensidad presenta un brusco descenso en la interfase AAO/polímero, para luego incrementar su valor de forma continua. Este aumento confirma el hecho de que los poros de la membrana ven su tamaño incrementado desde unos 25 nm en un extremo, hasta 200 nm en el otro. Por tanto, conforme aumenta la penetración en la membrana aumenta la cantidad de material que contribuye a la intensidad dispersada, que también se ve amplificada por el aumento de orientación.

Para poder recabar información acerca de la distribución de laminillas cristalinas en la muestra, es procedente centrarse en la región de bajo ángulo (SAXS) de los patrones obtenidos que se muestran en el panel superior de la Fig. VIII.6. Lejos de la interfase (Fig. VIII.6a) los patrones SAXS son los característicos de un polímero semicristalino caracterizado por la presencia de un anillo de intensidad dispersada. Este anillo está asociado con el largo espaciado, definido como la distancia promedio entre laminillas cristalinas (ver Fig. IV.7).



**Figura VIII.6.** Panel superior: zona de bajo ángulo (SAXS) de los patrones de difracción de rayos X para el film residual de PTT a diferentes distancias de la interfase AAO/polímero: (a) 67  $\mu\text{m}$ , (b) 37  $\mu\text{m}$ , (c) 7  $\mu\text{m}$  y (d) dentro de la membrana. Panel inferior: representación similar para el film residual del nanocompuesto PTT/SWCNTs a las siguientes distancias de la interfase: (e) 100  $\mu\text{m}$ , (f) 25  $\mu\text{m}$ , (g) 5  $\mu\text{m}$  y (h) dentro de la membrana. El eje principal de los poros se encuentra alineado con el ecuador.

La integración azimutal de los patrones SAXS revela la presencia de un máximo en el perfil de intensidad dispersada, correspondiente a un largo espaciado de  $L = 2\pi/q_{\text{máx}} \approx 10 \text{ nm}$  (Fig. VIII.7). Por tanto, lejos de la interfase AAO/polímero (Fig. VIII.6a), la distribución de laminillas cristalinas es esencialmente isótropa, como cabe esperar de una muestra polimérica que no se encuentra sometida a ningún tipo de confinamiento.

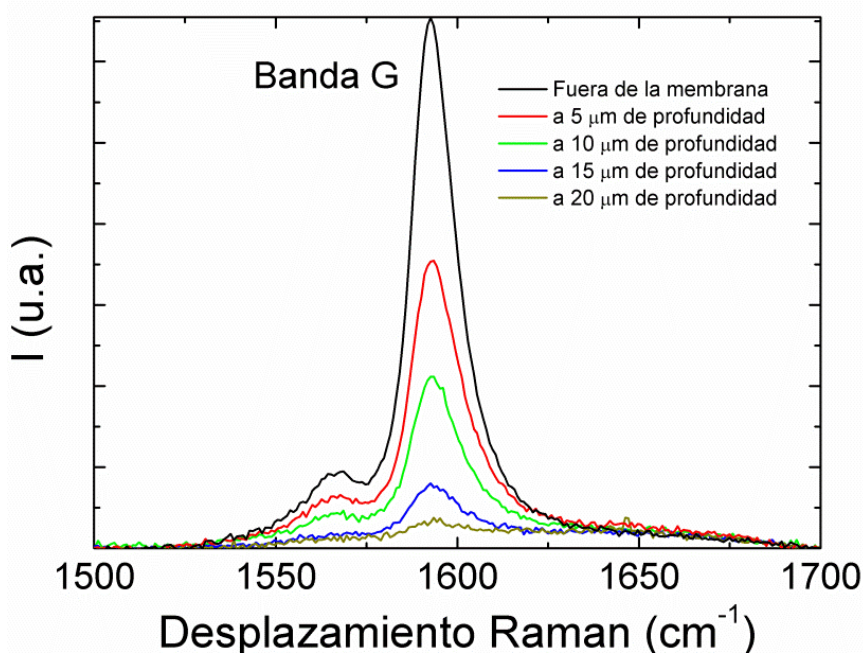


**Figura VIII.7.** Intensidad SAXS integrada azimutalmente de la Fig. VIII.6a para el film residual de PTT fuera de la membrana (línea negra) y de la Fig. VIII.6d para el PTT dentro de la membrana de AAO (línea roja).

En la vecindad de la interfase AAO/polímero, los patrones SAXS indican cierta orientación, mostrando un exceso de intensidad dispersada en el meridiano (Fig. VIII.6b). Esta característica indica una abundancia de laminillas cristalinas con una orientación perpendicular a la superficie de la membrana. Esta disposición, que denominaremos *edge-on*, presenta entonces la cadena polimérica paralela a la superficie de la membrana. Sin embargo, muy cerca de la superficie los patrones SAXS revelan la presencia de un exceso de intensidad dispersada tanto en el meridiano como en el ecuador de los patrones correspondientes (Fig. VIII.6c). Este hecho indica la coexistencia de laminillas *edge-on* con dispuestas paralelamente a la superficie de la membrana. Esta disposición, que denominaremos *flat-on*, presenta sus cadenas poliméricas perpendiculares a la superficie de la membrana. La presencia de estas laminillas cristalinas *flat-on* será discutida en la sección VIII.3. Dentro de la membrana, los patrones SAXS cambian por completo y se reducen a una intensidad dispersada continua e intensa concentrada en el meridiano (Fig. VIII.6d). La integración azimutal de los patrones en el interior de la membrana se muestra en la Fig. VIII.7 revelando que el máximo correspondiente al largo espaciado desaparece. La forma de los patrones SAXS en el interior de la membrana está relacionada con la intensidad dispersada por los poros, alineados de manera horizontal y perpendicular al haz de rayos X.

## VIII.2. Infiltración por fundido de nanocompuestos de poli (trimetilén tereftalato) (PTT) con nanotubos de carbono de pared sencilla (SWCNT) en membranas de alúmina anodizada (AAO) y experimentos de microdifracción de rayos X

En el caso de nanocompuestos PTT/SWCNT se comprobó en un primer paso la extensión de la infiltración del nanocompuesto en el interior de la membrana de AAO mediante espectroscopía Raman. La Fig. VIII.8 muestra los espectros Raman del nanocompuesto medidos en diferentes posiciones de la sección lateral de la muestra, comenzando en el film residual y desplazándose hacia el interior de la membrana de AAO. La aparición de la banda G, en torno a  $1592\text{ cm}^{-1}$ , prueba la presencia de SWCNTs en el film residual de nanocompuesto, así como en el interior de la membrana. La banda G en el espectro Raman se asocia con los dos modos tangenciales principales de los SWCNTs.<sup>225</sup> La intensidad de dicha banda disminuye a medida que la profundidad aumenta, pero incluso a  $20\text{ }\mu\text{m}$  de profundidad sigue siendo posible detectar su presencia. A más profundidad, la señal proveniente de los SWCNTs se desvanece. Las intensidades Raman de la banda G a diferentes profundidades se muestran en la Fig. VIII.5b.



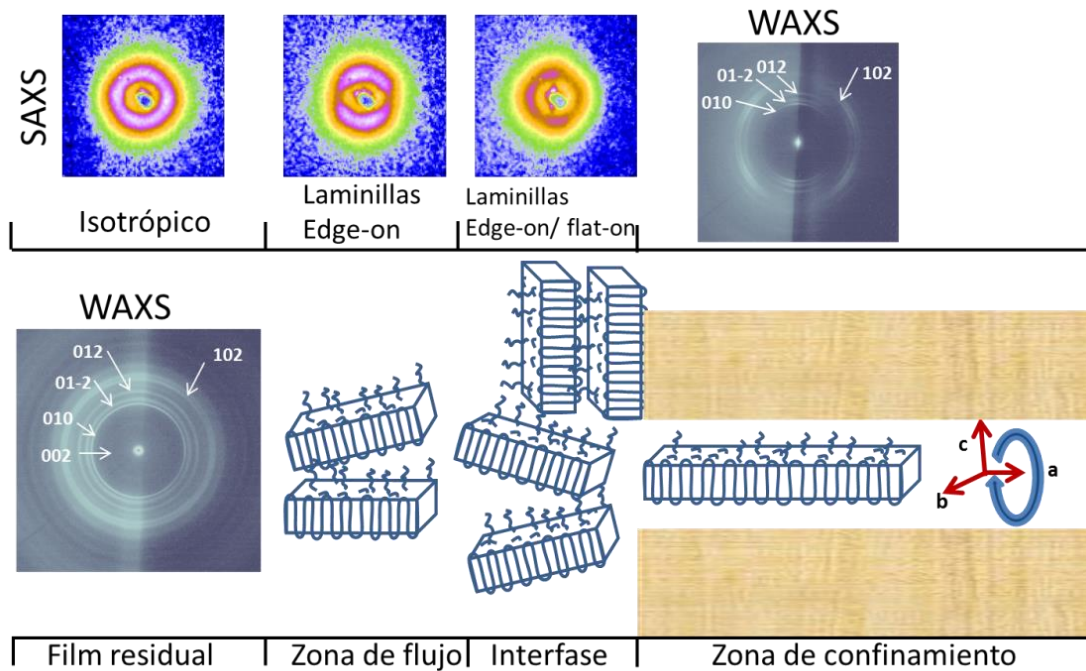
**Figura VIII.8.** Espectro Raman del nanocompuesto PTT/SWCNT a diferentes profundidades en el interior de la membrana.

Los patrones WAXS adquiridos para el nanocompuesto de PTT con 0.5 % en peso de SWCNTs se muestran en las Figs. VIII.3c y d. Como se puede ver, estos son

comparables a los obtenidos en el caso del PTT. Fuera de la membrana, el patrón WAXS es isotrópico, mientras que en el interior está claramente orientado. De nuevo se observa una concentración en la región meridional de las reflexiones 0kl. La dependencia espacial de la intensidad y la FWHM de la reflexión 102 en el nanocompuesto presenta una tendencia similar a la observada en el PTT (Fig. VIII.5). Este hecho será discutido en la sección VIII.3. En lo que respecta a los patrones SAXS para el nanocompuesto PTT/SWCNT, su evolución con la proximidad a la interfase AAO/polímero presenta diferente fenomenología a la descrita en el caso del PTT. En particular, se observa que a lo largo del film residual, lejos de la interfase AAO/polímero, aparece una orientación característica que genera patrones denominados de cuatro puntos (Fig. VIII.6e) en los que la intensidad dispersada tiende a concentrarse en cuatro zonas alrededor de un círculo y angularmente separadas por un ángulo aproximado de  $90^\circ$ .<sup>226</sup> Este tipo de patrón es probablemente debido al efecto de plantilla que ejercen los SWCNTs sobre los cristales de PTT.<sup>95</sup> Al acercarse a la superficie de la membrana de AAO, los patrones SAXS evolucionan, mostrando un aumento de la intensidad dispersada en la zona ecuatorial (Fig. VIII.6g). Este hecho indica un incremento progresivo de la población de laminillas *flat-on*.

### **VIII.3. Discusión y modelo: influencia del confinamiento unidimensional y de los nanotubos de carbono de pared sencilla (SWCNT) en el proceso de cristalización**

Los experimentos de difracción de rayos X combinados con los de espectroscopía Raman presentados en este capítulo permiten formarse un modelo de la cristalización del PTT y su nanocompuesto con SWCNT en el entorno confinado que supone la membrana de AAO y que se ha descrito esquemáticamente en la Figura VIII.9.



**Figura VIII.9.** Modelo esquemático describiendo las diferentes zonas en relación a su influencia sobre la nanoestructura del polímero, de izquierda a derecha: film residual isotrópico de PTT, zona de cristalización inducida por flujo y zona de la interfase. Dentro del poro (zona de confinamiento) se muestra un eje de coordenadas que indica los tres ejes de la celdilla unidad cristalina de PTT. La simetría cilíndrica permite diferentes orientaciones de la laminilla cristalina alrededor del eje *a*. La escala espacial es arbitraria.

Este modelo permite discutir los efectos en las distintas zonas de interés:

**1. Film residual:** Los patrones WAXS obtenidos indican que la cristalización de ambos sistemas comienza principalmente en el film residual, lejos de la interfase polímero/membrana. Estos resultados están de acuerdo con estudios previos llevados a cabo en otros polímeros semicristalinos infiltrados en membranas de AAO.<sup>66-68</sup> Considerando la naturaleza semicristalina del PTT y el carácter isotrópico de los patrones WAXS (Fig. VIII.3a) y SAXS (Fig. VIII.6a), parece lógico pensar que en el film residual de PTT se forman esferulitas isotrópicas. Éstas crecen radialmente a lo largo del eje *a* hasta que alcanzan la interfase polímero/membrana. En el caso del nanocompuesto PTT/SWCNT, el film residual muestra el efecto de plantilla de los SWCNTs, por lo que coexisten esferulitas isotrópicas y estructuras tipo shish-kebab consistentes en cristales nucleados sobre la superficie de los SWCNTs.<sup>227</sup> Este tipo de morfología se han observado en nanocompuestos de poli(butilen tereftalato) (PBT)/SWCNT.

**2. Zona de flujo cercana a la interfase polímero/membrana:** En la zona cercana a la interfase con la membrana, se observa una orientación preferencial de las laminillas en

la posición *edge-on* con respecto a la interfase, como muestran los patrones de SAXS adquiridos en esa zona (Fig. VIII.6b). Esta observación sugiere un alineamiento del eje *a* del cristal polimérico con el eje principal de los nanoporos de la membrana. En una primera aproximación, podemos atribuir este efecto al flujo elongacional que probablemente tiene lugar en el estado fundido mientras las cadenas poliméricas infiltran la membrana de AAO. En la bibliografía ha sido reportado que la cristalización de polímeros bajo flujo elongacional y/o de cizalla provoca la orientación de cristales.<sup>227</sup> En lo que respecta al nanocompuesto PTT/SWCNT, en la zona de flujo los patrones SAXS indican una ligera preferencia por la orientación *flat-on* con respecto a la membrana (Fig. VIII.6f). Esta idea es compatible con un escenario en el que *kebabs* de polímero se forman sobre *shishes* de SWCNT. En este caso, los híbridos *shish-kebab* tienden a orientarse paralelos al eje principal de los nanoporos. Como ya se ha discutido para el caso del PTT, este efecto puede atribuirse al flujo elongacional que se da en el fundido mientras las cadenas poliméricas infiltran la membrana. Este flujo favorece la orientación de los SWCNTs a lo largo del eje principal del poro.

**3. Interfase polímero/membrana:** Por otra parte, en zona de la interfase membrana/polímero, los patrones SAXS (Fig. VIII.6c) indican la presencia de una cantidad significativa de laminillas cristalinas con una orientación *flat-on* con respecto a la interfase. Trabajos previos basados en simulaciones de Monte Carlo han demostrado que cuando se da una interacción intensa entre un fundido polimérico y una pared, la cristalización del polímero tiene lugar favoreciendo la formación de laminillas con una orientación *flat-on* con respecto a la pared.<sup>228</sup> En concreto, en el caso del sistema PTT/AAO, la interacción es especialmente intensa debido a la gran diferencia en energías superficiales,<sup>63, 65</sup> que puede incluso condicionar la dinámica segmental<sup>229</sup> y de cadena<sup>230</sup> del polímero. Por tanto, se puede deducir que en la superficie de AAO se forman preferentemente laminillas poliméricas *flat-on*, inducidas por la intensa interacción entre el PTT y la superficie de AAO.

**4. Interior de la membrana AAO (Zona de confinamiento):** Cuando el frente del cristal en formación alcanza la interfase polímero/membrana, solamente aquellas laminillas cuyo eje *a* está alineado con el eje principal de los nanoporos será capaz de seguir creciendo en el interior del poro. Este mecanismo de crecimiento implica una selección cinética seguida por un crecimiento cuasi-unidimensional a lo largo del poro. El hecho de que la intensidad de la reflexión 102 aumente con la profundidad dentro del poro (Fig. VIII.5b) puede ser interpretado como un ensanchamiento del mismo, ya que cada vez más material polimérico contribuye a la intensidad dispersada. A pesar del aumento de espacio disponible y cantidad de material involucrado, la orientación de las

laminillas cristalinas no cambia significativamente a lo largo del poro. Es más, se observa una mejora progresiva en la orientación con la profundidad del poro (Fig. VIII.5a). Esto indica que la selección cinética que tiene lugar a la entrada del poro es aún dominante en el interior de la membrana y por tanto el crecimiento de las laminillas se produce en la dirección del eje *a*, paralelo al eje principal de los nanoporos. No se observa la presencia de largo espaciado mediante SAXS en ninguno de los patrones obtenidos en el interior de la membrana. Este hecho sugiere descartar la posibilidad de que el cristal se ramifique al aumentar el tamaño de poro, e interpretar los resultados como un ensanchamiento de la laminilla cristalina a lo largo del poro. Dentro de la membrana de AAO, se puede considerar que la fuerte interacción AAO/PTT, y la selección cinética debida a la geometría confinada, se combinan para favorecer una orientación preferente de laminillas cristalinas *flat-on* con respecto a las paredes de alúmina. Estas laminillas crecen con su eje cristalino a paralelo al eje principal del poro. Por otra parte, teniendo en cuenta los patrones WAXS, la simetría cilíndrica del sistema permite la rotación de los cristales poliméricos en torno al eje *a*. En lo que respecta al nanocompuesto PTT/SWCNT dentro de los poros de alúmina, la orientación de las laminillas cristalinas es comparable a la que se observa en el caso del PTT (Figs. VIII.3d y VIII.5a). Estos resultados contrastan con estudios previos de cristalización de polímeros en presencia de SWCNTs en los que se ha evidenciado la influencia como plantilla de los SWCNTs en el proceso de cristalización.<sup>101, 231</sup> En el caso que nos ocupa, se ha demostrado la presencia de SWCNTs en el interior de los nanoporos hasta una profundidad de 20  $\mu\text{m}$  (Figs. VIII.5b y VIII.8). Por tanto, los SWCNTs podrían haber actuado como plantillas para el proceso de cristalización, como lo hacen fuera de la membrana, formando las estructuras *shish-kebab* en las que las laminillas cristalinas crecen con el eje de cadena paralelo a la superficie de los SWCNTs. Estas laminillas presentarían una disposición *edge-on* con respecto a las paredes del poro. Sin embargo, los patrones WAXS para el nanocompuesto PTT/SWCNT son muy similares a los correspondientes al PTT puro. Esto quiere decir que la influencia de los SWCNTs en el proceso de cristalización dentro de la membrana AAO es muy débil en comparación con la combinación de selección cinética e interacción con las paredes de alúmina previamente descritas.

# CAPÍTULO IX: CONCLUSIONES

---

1. En este trabajo se han aplicado diversos métodos de nanoestructuración en materiales poliméricos que han permitido la obtención de nanoestructuras poliméricas con morfología controlada. Los métodos han incluido: nanoestructuración por métodos láser (*Laser Induced Periodic Surface Structuring* (LIPSS) e impresión de *Optical Near Fields* (ONF)), Litografía por Nanoimpresión (NIL) e infiltración de membranas nanoporosas de AAO.
2. Se ha llevado a cabo un detallado estudio de la dinámica molecular y la estructura del PTT volúmico, probando la existencia de un periodo de inducción previo a la cristalización, durante el que se generan estados precursores de los núcleos cristalinos. Además se ha detectado un proceso de alta temperatura en la muestras de grado de cristalinidad más alto, siendo asociado éste a un proceso de polarización interfacial tipo Maxwell-Wagner-Sillars.
3. Se han fabricado estructuras LIPSS en películas delgadas poliméricas empleando tanto pulsos láser de nanosegundos como de femtosegundos, y se ha demostrado que su caracterización en el espacio real, mediante Microscopía de Fuerza Atómica (AFM), se complementa con la correspondiente en el espacio recíproco, mediante dispersión de rayos X en incidencia rasante a bajo ángulo (GISAXS).
4. El modelado numérico de los patrones GISAXS prueba que las estructuras LIPSS pueden asimilarse a una red paracristalina unidimensional de paralelepípedos. Además, el estudio de la dependencia del parámetro de distorsión paracristalina ha permitido determinar los valores de fluencia y número de pulsos que optimizan la formación de estructuras LIPSS.
5. Se ha demostrado el potencial como sustratos SERS de las estructuras LIPSS híbridas polímero-oro, midiéndose un incremento de aproximadamente un orden de magnitud en la amplificación de la señal Raman con respecto a la película recubierta de oro sin estructurar.
6. Se ha llevado a cabo la impresión mediante NIL de moldes de silicio con motivos en forma de rejillas nanométricas en películas delgadas poliméricas, fabricando satisfactoriamente el negativo del molde en polímero.

7. El modelado numérico de los patrones de GISAXS ha permitido concluir que la transición de un patrón tipo arco, característico tanto de las nanorejillas de silicio como de sus réplicas poliméricas preparadas por NIL, a un patrón de franjas, característico de las estructuras LIPSS, viene determinada por la reducción de la longitud efectiva de los motivos.
8. Se ha aplicado por primera vez en materiales poliméricos el método de nanoestructuración con campos ópticos cercanos (ONF). Los experimentos presentados demuestran que la estructuración se produce por ablación del polímero, y que la naturaleza del láser empleado determina la aparición de estructuras dendríticas en la superficie de la película polimérica.
9. Se ha demostrado que el confinamiento unidimensional de PTT en nanoporos de membranas de alúmina anodizada (AAO) provoca que el eje de crecimiento de las laminillas cristalinas se oriente paralelo al eje principal de los nanoporos.
10. El efecto de plantilla de los nanotubos de carbono en el proceso de cristalización de materiales compuestos poliméricos se ve inhibido por el confinamiento unidimensional en membranas de AAO.

# BIBLIOGRAFÍA

---

- (1) Strobl, G. R. *The Physics of Polymers*, ed.; Springer: Berlin, 2003.
- (2) Donth, E. J. *Relaxation and Thermodynamics in Polymers*, ed.; Akademie Verlag: Berlin, 1992.
- (3) Wunderlich, B. M. *Macromolecular Physics Vol. I*, ed.; Academic Press: New York, 1973.
- (4) Gedde, U. W. *Polymer Physics*, ed.; Chapman&Hall: London, 1995.
- (5) Zachmann, H. G.; Wutz, C. *Crystallization of Polymers*, ed.; Kluwer Academic Publishers: Dordrecht, 1993.
- (6) Whitesides, G. M. *Small* 2005, 1, 172-179.
- (7) Milburn, G. J.; Woolley, M. J. *Contemp. Phys.* 2008, 49, 413-433.
- (8) Ha, J. M.; Wolf, J. H.; Hillmyer, M. A.; Ward, M. D. *J. Am. Chem. Soc.* 2004, 126, 3382-3383.
- (9) Goodsell, D. S. *Bionanotechnology: Lessons from Nature*, ed.; Wiley-Liss: Hoboken, 2004.
- (10) Huang, Y.; Duan, X. F.; Lieber, C. M. *Small* 2005, 1, 142-147.
- (11) Lu, W.; Lieber, C. M. *Nat. Mater.* 2007, 6, 841-850.
- (12) Cai, J. M.; Ruffieux, P.; Jaafar, R.; Bieri, M.; Braun, T.; Blankenburg, S.; Muoth, M.; Seitsonen, A. P.; Saleh, M.; Feng, X. L.; Mullen, K.; Fasel, R. *Nature* 2010, 466, 470-473.
- (13) Stroschio, J. A.; Eigler, D. M. *Science* 1991, 254, 1319-1326.
- (14) Chou, S. Y.; Krauss, P. R.; Renstrom, P. J. *Appl. Phys. Lett.* 1995, 67, 3114-3116.
- (15) Martin, C. R. *Science* 1994, 266, 1961-1966.
- (16) Chichkov, B. N.; Momma, C.; Nolte, S.; vonAlvensleben, F.; Tunnermann, A. *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.* 1996, 63, 109-115.
- (17) Wolferen, H. V.; Abelman, L., *Laser Interference Lithography. Lithography: Principles, Processes and Materials*, Hennessy, T. C., Ed.; Nova Science Publishers, Inc.: 2011, pp 133-148.
- (18) Kuehler, P.; Garcia de Abajo, F. J.; Solis, J.; Mosbacher, M.; Leiderer, P.; Afonso, C. N.; Siegel, J. *Small* 2009, 5, 1825-1829.
- (19) Boey, F. Y. C.; Fuchs, H.; Chen, X. D. *Small* 2011, 7, CP8-1277.
- (20) Hu, Z.; Jonas, A. M. *Soft Matter* 2010, 6, 21-28.
- (21) Bäuerle, D. *Laser Processing and Chemistry*, ed.; Springer-Verlag: Berlin, 2000.
- (22) Lippert, T., *Laser application of polymers. Polymers and Light*, Lippert, T., Ed.; Springer: Berlin, 2004, Vol. 168, pp 51-246.
- (23) Birnbaum, M. *J. Appl. Phys.* 1965, 36, 3688-&.

- (24) Reif, J.; Varlamova, O.; Ratzke, M.; Schade, M.; Leipner, H. S.; Arguirov, T. *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.* 2010, 101, 361-365.
- (25) Bonse, J.; Kruger, J. *J. Appl. Phys.* 2010, 108.
- (26) Bolle, M.; Lazare, S.; Leblanc, M.; Wilmes, A. *Appl. Phys. Lett.* 1992, 60, 674-676.
- (27) Li, M.; Lu, Q. H.; Yin, J.; Sui, Y.; Li, G.; Qian, Y.; Wang, Z. G. *Appl. Surf. Sci.* 2002, 193, 46-51.
- (28) Chang, H. W.; Tsai, Y. C.; Cheng, C. W.; Lin, C. Y.; Lin, Y. W.; Wu, T. M. *J. Colloid Interface Sci.* 2011, 360, 305-308.
- (29) Guosheng, Z.; Fauchet, P. M.; Siegman, A. E. *Phys. Rev. B* 1982, 26, 5366-5381.
- (30) Csete, M.; Bor, Z. *Appl. Surf. Sci.* 1998, 133, 5-16.
- (31) Bolle, M.; Lazare, S. *Appl. Surf. Sci.* 1993, 69, 31-37.
- (32) Prendergast, U.; Kudzma, S.; Sherlock, R.; O'Connell, C.; Glynn, T., TEM investigation of Laser Induced Periodic Surface Structures on polymer. *Photon Processing in Microelectronics and Photonics VI*, Arnold, C. B.; Okada, T.; Meunier, M.; Holmes, A. S.; Geohegan, D. B.; Trager, F.; Dubowski, J. J., Eds.; Spie-Int Soc Optical Engineering: Bellingham, 2007, Vol. 6458, pp V4581-V4581.
- (33) Csete, M.; Marti, O.; Bor, Z. *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.* 2001, 73, 521-526.
- (34) Csete, M.; Hild, S.; Plettl, A.; Ziemann, P.; Bor, Z.; Marti, O. *Thin Solid Films* 2004, 453, 114-120.
- (35) Slepicka, P.; Rebollar, E.; Heitz, J.; Svorcik, V. *Appl. Surf. Sci.* 2008, 254, 3585-3590.
- (36) Rebollar, E.; Frischauf, I.; Olbrich, M.; Peterbauer, T.; Hering, S.; Preiner, J.; Hinterdorfer, P.; Romanin, C.; Heitz, J. *Biomaterials* 2008, 29, 1796-1806.
- (37) Niino, H.; Kawabata, Y.; Yabe, A. *Jpn. J. Appl. Phys. Part 2 - Lett.* 1989, 28, L2225-L2227.
- (38) Lochbihler, H. *Opt. Express* 2009, 17, 12189-12196.
- (39) Acikgoz, C.; Hempenius, M. A.; Huskens, J.; Vancso, G. J. *Eur. Polym. J.* 2011, 47, 2033-2052.
- (40) Schiff, H.; Bellini, S.; Gobrecht, J.; Reuther, F.; Kubenz, M.; Mikkelsen, M. B.; Vogelsang, K. *Microelectron. Eng.* 2007, 84, 932-936.
- (41) Junarsa, I.; Nealeya, P. F. *J. Vac. Sci. Technol., B* 2004, 22, 2685-2690.
- (42) Qin, D.; Xia, Y. N.; Whitesides, G. M. *Nat. Protoc.* 2010, 5, 491-502.
- (43) Li, H. W.; Huck, W. T. S. *Nano Lett.* 2004, 4, 1633-1636.
- (44) Aryal, M.; Trivedi, K.; Hu, W. C. *Acs Nano* 2009, 3, 3085-3090.
- (45) Behl, M.; Seekamp, J.; Zankovych, S.; Torres, C. M. S.; Zentel, R.; Ahopelto, J. *Adv. Mater.* 2002, 14, 588-591.
- (46) Li, M. T.; Wang, J. A.; Zhuang, L.; Chou, S. Y. *Appl. Phys. Lett.* 2000, 76, 673-675.

- (47) Hu, Z.; Tian, M.; Nysten, B.; Jonas, A. M. *Nat. Mater.* 2009, 8, 62-67.
- (48) Zheludev, N. I. *Nat. Mater.* 2008, 7, 420-422.
- (49) Durig, U.; Pohl, D. W.; Rohner, F. *J. Appl. Phys.* 1986, 59, 3318-3327.
- (50) McLeod, E.; Arnold, C. B. *Nat. Nanotechnol.* 2008, 3, 413-417.
- (51) Valev, V. K.; De Clercq, B.; Biris, C. G.; Zheng, X.; Vandendriessche, S.; Hojeij, M.; Denkova, D.; Jeyaram, Y.; Panoiu, N. C.; Ekinci, Y.; Silhanek, A. V.; Volskiy, V.; Vandenbosch, G. A. E.; Ameloot, M.; Moshchalkov, V. V.; Verbiest, T. *Adv. Mater.* 2012, 24, OP208-OP215.
- (52) Leiprecht, P.; Kuehler, P.; Longo, M.; Leiderer, P.; Afonso, C. N.; Siegel, J. *Appl. Phys. Lett.* 2011, 98.
- (53) Plech, A.; Kotaidis, V.; Lorenc, M.; Boneberg, J. *Nat. Phys.* 2006, 2, 44-47.
- (54) Kuehler, P.; Javier Garcia de Abajo, F.; Leiprecht, P.; Kolloch, A.; Solis, J.; Leiderer, P.; Siegel, J. *Opt. Express* 2012, 20, 22063-22078.
- (55) Kramer, A.; Trabesinger, W.; Hecht, B.; Wild, U. P. *Appl. Phys. Lett.* 2002, 80, 1652-1654.
- (56) Mie, G. *Ann. Phys.-Berlin* 1908, 25, 377-445.
- (57) Born, M.; Wolf, E. *Principles of Optics*, ed.; Pergamon: London, 1986.
- (58) Brodoceanu, D.; Landstrom, L.; Bauerle, D. *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.* 2007, 86, 313-314.
- (59) Morarescu, R.; Englert, L.; Kolaric, B.; Damman, P.; Vallee, R. A. L.; Baumert, T.; Hubenthal, F.; Traeger, F. *J. Mater. Chem.* 2011, 21, 4076-4081.
- (60) Pereira, A.; Grojo, D.; Chaker, M.; Delaporte, P.; Guay, D.; Sentis, M. *Small* 2008, 4, 572-576.
- (61) Masuda, H.; Fukuda, K. *Science* 1995, 268, 1466-1468.
- (62) Steinhart, M.; Wendorff, J. H.; Greiner, A.; Wehrspohn, R. B.; Nielsch, K.; Schilling, J.; Choi, J.; Gosele, U. *Science* 2002, 296, 1997-1997.
- (63) Degennes, P. G. *Rev. Mod. Phys.* 1985, 57, 827-863.
- (64) Fox, H. W.; Hare, E. F.; Zisman, W. A. *Journal of Physical Chemistry* 1955, 59, 1097-1106.
- (65) Zhang, M. F.; Dobriyal, P.; Chen, J. T.; Russell, T. P.; Olmo, J.; Merry, A. *Nano Lett.* 2006, 6, 1075-1079.
- (66) Garcia-Gutierrez, M.-C.; Linares, A.; Hernandez, J. J.; Rueda, D. R.; Ezquerro, T. A.; Poza, P.; Davies, R. J. *Nano Lett.* 2010, 10, 1472-1476.
- (67) Steinhart, M.; Goering, P.; Dernaika, H.; Prabhakaran, M.; Gosele, U.; Hempel, E.; Thurn-Albrecht, T. *Phys. Rev. Lett.* 2006, 97.
- (68) Wu, H.; Su, Z. H.; Takahara, A. *Soft Matter* 2012, 8, 3180-3184.
- (69) Chen, D.; Zhao, W.; Russell, T. P. *Acs Nano* 2012, 6, 1479-1485.

- (70) Kremer, F. S., A. *Broadband dielectric spectroscopy*, ed.; Springer: Berlin, 2002.
- (71) Havriliak, S.; Negami, S. *Polymer* 1967, 8, 161-8.
- (72) Cole, K. S.; Cole, R. H. *J. Chem. Phys.* 1941, 9, 341-351.
- (73) Davidson, D. W.; Cole, R. H. *J. Chem. Phys.* 1950, 18, 1417-1417.
- (74) Donth, E. *J. Non-Cryst. Solids* 1982, 53, 325-330.
- (75) Coburn, J. C.; Boyd, R. H. *Macromolecules* 1986, 19, 2238-2245.
- (76) Cheng, S. Z. D.; Wu, Z. Q.; Wunderlich, B. *Macromolecules* 1987, 20, 2802-2810.
- (77) Whinfield, J. R.; Dickson, J. T., Improvements Relating to the Manufacture of Highly Polymeric Substances. Patent, B., Ed. 1941; Vol. 578 079.
- (78) Liu, H. J.; Xu, Y. Z.; Zheng, Z. M.; Liu, D. H. *Biotechnol. J.* 2010, 5, 1137-1148.
- (79) Casey, P. K.; Chuah, H.; Greschler, I.; Vinson, R. *Cradle-to-Cradle Recycling of Corterra® Polymers*, Third Annual Conference on Recycling Fibrous Textile and Carpet Waste, Atlanta, Georgia (US), 1998; Atlanta, Georgia (US), 1998.
- (80) Lewin, M. *Handbook of Fiber Chemistry*, 3rd ed.; CRC Press Boca Raton 2007.
- (81) Chen, K. Q.; Tang, X. Z. *J. Appl. Polym. Sci.* 2004, 91, 1967-1975.
- (82) Pyda, M.; Boller, A.; Grebowicz, J.; Chuah, H.; Lebedev, B. V.; Wunderlich, B. *J. Polym. Sci. Pt. B-Polym. Phys.* 1998, 36, 2499-2511.
- (83) Motori, A.; Sacconi, A.; Sisti, L. *J. Appl. Polym. Sci.* 2002, 85, 2271-2275.
- (84) Dangseeyun, N.; Srimoanon, P.; Supaphol, P.; Nithitanakul, M. *Thermochim. Acta* 2004, 409, 63-77.
- (85) Wang, X. S.; Li, X. G.; Yan, D. Y. *Polym. Degrad. Stabil.* 2000, 69, 361-372.
- (86) Poulindandurand, S.; Perez, S.; Revol, J. F.; Brisse, F. *Polymer* 1979, 20, 419-426.
- (87) Wang, B. J.; Li, C. Y.; Hanzlicek, J.; Cheng, S. Z. D.; Geil, P. H.; Grebowicz, J.; Ho, R. M. *Polymer* 2001, 42, 7171-7180.
- (88) Ho, R. M.; Ke, K. Z.; Chen, M. *Macromolecules* 2000, 33, 7529-7537.
- (89) Wang, Y. Q.; Zhu, H.; Li, B. J. *Opt. Commun.* 2011, 284, 3276-3279.
- (90) Xing, X.; Zhu, H.; Wang, Y.; Li, B. *Nano Lett.* 2008, 8, 2839-2843.
- (91) Yu, H.; Liao, D.; Johnston, M. B.; Li, B. *Acs Nano* 2011, 5, 2020-2025.
- (92) Szymezyk, A.; Senderek, E.; Nastalczyk, J.; Roslaniec, Z. *Eur. Polym. J.* 2008, 44, 436-443.
- (93) Iijima, S. *Nature* 1991, 354, 56-58.
- (94) Radushkevich, L. V.; Lukyanovick, V. M. *Zurn Fisic Chim* 1952, 26, 88-95.
- (95) Grow, R. J., *Carbon Nanotubes: properties and Applications*, 1st ed.; O'Connell, M. J., Ed.; CRC Press Boca Raton, 2006, p 187.
- (96) Nikolaev, P.; Bronikowski, M. J.; Bradley, R. K.; Rohmund, F.; Colbert, D. T.; Smith, K. A.; Smalley, R. E. *Chem. Phys. Lett.* 1999, 313, 91-97.

- (97) Broza, G.; Kwiatkowska, M.; Roslaniec, Z.; Schulte, K. *Polymer* 2005, 46, 5860-5867.
- (98) García-Gutiérrez, M. C.; Nogales, A.; Hernández, J. J.; Rueda, D. R.; Ezquerra, T. A. *Opt. Pura Apl.* 2007, 40, 195-205.
- (99) Thess, A.; Lee, R.; Nikolaev, P.; Dai, H. J.; Petit, P.; Robert, J.; Xu, C. H.; Lee, Y. H.; Kim, S. G.; Rinzler, A. G.; Colbert, D. T.; Scuseria, G. E.; Tomanek, D.; Fischer, J. E.; Smalley, R. E. *Science* 1996, 273, 483-487.
- (100) Li, L. Y.; Li, B.; Hood, M. A.; Li, C. Y. *Polymer* 2009, 50, 953-965.
- (101) Hernandez, J. J.; Garcia-Gutierrez, M.-C.; Rueda, D. R.; Ezquerra, T. A.; Davies, R. J. *Compos. Sci. Technol.* 2012, 72, 421-427.
- (102) Hernández, J. J. Tesis doctoral. Universidad Autónoma de Madrid, 2010.
- (103) Szymczyk, A.; Roslaniec, Z.; Zenker, M.; Garcia-Gutierrez, M. C.; Hernandez, J. J.; Rueda, D. R.; Nogales, A.; Ezquerra, T. A. *eXPRESS Polym. Lett.* 2011, 5, 977-995.
- (104) Martín, J. Tesis doctoral. Universidad Complutense de Madrid, 2010.
- (105) Kittel, C. *Introducción a la Física del Estado Sólido, 3ª Edición*, ed.; Editorial Reverté, S.A.: Barcelona (España), 1997.
- (106) Baltá Calleja, F. J.; Vonk, C. G. *X-ray Scattering of Synthetic Polymers*, ed.; Elsevier: Amsterdam, 1989.
- (107) Margaritondo, G. *J. Synchrotron Radiat.* 1995, 2, 148-154.
- (108) Margaritondo, G. *Introduction to Synchrotron Radiation*, ed.; Oxford University Press: New York (U.S.), 1988.
- (109) Ezquerra, T. A.; García-Gutiérrez, M. C.; Nogales, A.; Gómez, M., *Applications of Synchrotron Light to Scattering and Diffraction in Materials and Life Sciences*. Springer: Berlin (Germany).
- (110) Feynman, R.; Leighton, R. B.; Sands, M. L. *The Feynman Lectures on Physics*, ed.; Addison-Wesley Publishing Company: Redwood City, 1989.
- (111) Wiedemann, H. In *Synchrotron Radiation*, ed.; Springer: Berlin, 2003.
- (112) Riekel, C.; Bosecke, P.; Delrio, M. S. *Rev. Sci. Instrum.* 1992, 63, 974-981.
- (113) Hammersley, A.
- (114) Renaud, G.; Lazzari, R.; Leroy, F. *Surf. Sci. Rep.* 2009, 64, 255-380.
- (115) Muller-Buschbaum, P. *Anal. Bioanal. Chem.* 2003, 376, 3-10.
- (116) Yoneda, Y. *Phys. Rev.* 1963, 131, 2010-&.
- (117) Perlich, J.; Rubeck, J.; Botta, S.; Gehrke, R.; Roth, S. V.; Ruderer, M. A.; Prams, S. M.; Rawolle, M.; Zhong, Q.; Koerstgens, V.; Mueller-Buschbaum, P. *Rev. Sci. Instrum.* 2010, 81.

- (118) Roth, S. V.; Doehrmann, R.; Dommach, M.; Kuhlmann, M.; Kroeger, I.; Gehrke, R.; Walter, H.; Schroer, C.; Lengeler, B.; Mueller-Buschbaum, P. *Rev. Sci. Instrum.* 2006, 77.
- (119) Lazzari, R. *J. Appl. Crystallogr.* 2002, 35, 406-421.
- (120) Meier, R.; Chiang, H.-Y.; Ruderer, M. A.; Guo, S.; Koerstgens, V.; Perlich, J.; Mueller-Buschbaum, P. *J. Polym. Sci. Pt. B-Polym. Phys.* 2012, 50, 631-641.
- (121) Hindeleh, A. M.; Hosemann, R. *J. Mater. Sci.* 1991, 26, 5127-5133.
- (122) Binnig, G.; Quate, C. F.; Gerber, C. *Phys. Rev. Lett.* 1986, 56, 930-933.
- (123) Binnig, G.; Rohrer, H.; Gerber, C.; Weibel, E. *Phys. Rev. Lett.* 1983, 50, 120-123.
- (124) Klinov, D.; Magonov, S. *Appl. Phys. Lett.* 2004, 84, 2697-2699.
- (125) Schönherr, H.; Vancso, G. J. *Scanning Force Microscopy of Polymers*, ed.; 2010.
- (126) Garcia, R.; Perez, R. *Surf. Sci. Rep.* 2002, 47, 197-301.
- (127) Butler, J. H.; Joy, D. C.; Bradley, G. F.; Krause, S. J. *Polymer* 1995, 36, 1781-1790.
- (128) Hedvig, P., *Dielectric spectroscopy of polymers*. Adam Hilger LTD: Budapest (Hungary), 1977.
- (129) Blithe, T.; Bloor, D. *Electrical properties of polymers*, Second ed.; Cambridge University Press: Cambridge (U.K.), 2005.
- (130) Garrido, L.; Ibarra, L.; Marco, C., *Ciencia y tecnología de materiales poliméricos*. Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros (CSIC): Madrid (Spain), 2004; Vol. 1.
- (131) Raman, C. V.; Krishnan, K. S. *Nature* 1928, 121, 501-502.
- (132) Fleischm.M; Hendra, P. J.; McQuilla.Aj. *Chem. Phys. Lett.* 1974, 26, 163-166.
- (133) Champion, A.; Kambhampati, P. *Chem. Soc. Rev.* 1998, 27, 241-250.
- (134) Smith, E.; Dent, G., In *Modern Raman Spectroscopy - A Practical Approach*, John Wiley & Sons, Ltd: 2005, pp 1-21.
- (135) Chang, H.-W.; Tsai, Y.-C.; Cheng, C.-W.; Lin, C.-Y.; Lin, Y.-W.; Wu, T.-M. *J. Colloid Interface Sci.* 2011, 360, 305-308.
- (136) Rebollar, E.; Sanz, M.; Perez, S.; Hernandez, M.; Martin-Fabiani, I.; Rueda, D. R.; Ezquerro, T. A.; Domingo, C.; Castillejo, M. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2012, 14, 15699-15705.
- (137) Theeten, J. B.; Aspnes, D. E. *Annu. Rev. Mater. Sci.* 1981, 11, 97-122.
- (138) Reiter, G.; de Gennes, P. G. *Eur. Phys. J. E: Soft Matter Biol. Phys.* 2001, 6, 25-28.
- (139) Reiter, G. *Langmuir* 1993, 9, 1344-1351.
- (140) Segalman, R. A.; Green, P. F. *Macromolecules* 1999, 32, 801-807.
- (141) Reiter, G. *Phys. Rev. Lett.* 1992, 68, 75-78.
- (142) Kalakkunnath, S.; Kalika, D. S. *Polymer* 2006, 47, 7085-7094.

- (143) Sanz, A.; Nogales, A.; Ezquerra, T. A.; Soccio, M.; Munari, A.; Lotti, N. *Macromolecules* 2010, 43, 671-679.
- (144) Soccio, M.; Nogales, A.; Ezquerra, T. A.; Lotti, N.; Munari, A. *Macromolecules* 2012, 45, 180-188.
- (145) Bravard, S. P.; Boyd, R. H. *Macromolecules* 2003, 36, 741-748.
- (146) Luo, W.-a.; Liao, Z.; Yan, J.; Li, Y.; Chen, X.; Mai, K.; Zhang, M. *Macromolecules* 2008, 41, 7513-7518.
- (147) Chuang, W.-T.; Su, W.-B.; Jeng, U. S.; Hong, P.-D.; Su, C.-J.; Su, C.-H.; Huang, Y.-C.; Laio, K.-F.; Su, A.-C. *Macromolecules* 2011, 44, 1140-1148.
- (148) Blundell, D. J.; Osborn, B. N. *Polymer* 1983, 24, 953-958.
- (149) Vonk, C. G.; Kortleve, G. *Kolloid Z. Z. Polym.* 1967, 220, 19.
- (150) Strobl, G. R.; Schneider, M. *J. Polym. Sci. Pt. B-Polym. Phys.* 1980, 18, 1343-1359.
- (151) Hsiao, B. S.; Verma, R. K. *J. Synchrotron Radiat.* 1998, 5, 23-29.
- (152) Denchev, Z.; Nogales, A.; Ezquerra, T. A.; Fernandes-Nascimento, J.; Balta-Calleja, F. J. *J. Polym. Sci. Pt. B-Polym. Phys.* 2000, 38, 1167-1182.
- (153) Cruz, C. S.; Stribeck, N.; Zachmann, H. G.; Calleja, F. J. B. *Macromolecules* 1991, 24, 5980-5990.
- (154) Nogales, A.; Denchev, Z.; Sics, I.; Ezquerra, T. A. *Macromolecules* 2000, 33, 9367-9375.
- (155) Soccio, M.; Nogales, A.; Garcia-Gutierrez, M. C.; Lotti, N.; Munari, A.; Ezquerra, T. A. *Macromolecules* 2008, 41, 2651-2655.
- (156) Ashcraft, C. R.; Boyd, R. H. *J. Polym. Sci. Pt. B-Polym. Phys.* 1976, 14, 2153-2193.
- (157) Hong, P. D.; Chuang, W. T.; Yeh, W. J.; Lin, T. L. *Polymer* 2002, 43, 6879-6886.
- (158) Huo, P.; Cebe, P. *Colloid Polym. Sci.* 1992, 270, 840-852.
- (159) Sisti, L.; Finelli, L.; Lotti, N.; Berti, C.; Munad, A. *e-Polym.* 2003.
- (160) Castagna, A. M.; Fragiadakis, D.; Lee, H.; Choi, T.; Runt, J. *Macromolecules* 2011, 44, 7831-7836.
- (161) Capsal, J. F.; Dantras, E.; Dandurand, J.; Lacabanne, C. *Polymer* 2010, 51, 4606-4610.
- (162) Bello, A.; Laredo, E.; Grimau, M. *J. Non-Cryst. Solids* 2007, 353, 4283-4287.
- (163) Georgoussis, G.; Kyritsis, A.; Pissis, P.; Savelyev, Y. V.; Akhranovich, E. R.; Privalko, E. G.; Privalko, V. P. *Eur. Polym. J.* 1999, 35, 2007-2017.
- (164) Yan, M.; Gibaud, A. *J. Appl. Crystallogr.* 2007, 40, 1050-1055.
- (165) Wernecke, J.; Scholze, F.; Krumrey, M. *Rev. Sci. Instrum.* 2012, 83.

- (166) Rueda, D. R.; Hernandez, J. J.; Garcia-Gutierrez, M. C.; Ezquerra, T. A.; Soccio, M.; Lotti, N.; Munari, A.; Perlich, J.; Serna, R. *Langmuir* 2010, 26, 17540-17545.
- (167) Rebollar, E.; Perez, S.; Hernandez, J. J.; Martin-Fabiani, I.; Rueda, D. R.; Ezquerra, T. A.; Castillejo, M. *Langmuir* 2011, 27, 5596-5606.
- (168) Martin-Fabiani, I.; Rebollar, E.; Perez, S.; Rueda, D. R.; Garcia-Gutierrez, M. C.; Szymczyk, A.; Roslaniec, Z.; Castillejo, M.; Ezquerra, T. A. *Langmuir* 2012, 28, 7938-7945.
- (169) Mark, J. E. *Physical properties of polymers Handbokk*, ed.; Springer: Berlin, 2007.
- (170) Mate, C. M. *IEEE Trans. Magn.* 2011, 47, 124-130.
- (171) Tsutsumi, N.; Fujihara, A. *J. Appl. Phys.* 2007, 101.
- (172) Seemann, R.; Herminghaus, S.; Neto, C.; Schlagowski, S.; Podzimek, D.; Konrad, R.; Mantz, H.; Jacobs, K. *J. Phys.-Condes. Matter* 2005, 17, S267-S290.
- (173) Wensink, K. D. F.; Jerome, B. *Langmuir* 2002, 18, 413-416.
- (174) Rebollar, E.; Bounos, G.; Oujja, M.; Domingo, C.; Georgiou, S.; Castillejo, M. *Appl. Surf. Sci.* 2005, 248, 254-258.
- (175) Rebollar, E.; Bounos, G.; Oujja, M.; Domingo, C.; Georgiou, S.; Castillejo, M. *J. Phys. Chem. B* 2006, 110, 14215-14220.
- (176) Kuper, S.; Stuke, M. *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.* 1989, 49, 211-215.
- (177) Dillon, R. O.; Woollam, J. A.; Katkanant, V. *Phys. Rev. B* 1984, 29, 3482-3489.
- (178) Luo, W.-a.; Liao, Z.; Yang, J.; Chen, X.; Zheng, X.; Mai, K. *Macromol. Chem. Phys.* 2011, 212, 1176-1184.
- (179) Forster, M.; Kautek, W.; Faure, N.; Audouard, E.; Stoian, R. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2011, 13, 4155-4158.
- (180) Costache, F.; Henyk, M.; Reif, J. *Appl. Surf. Sci.* 2002, 186, 352-357.
- (181) Hwang, T. Y.; Guo, C. *Opt. Lett.* 2011, 36, 2575-2577.
- (182) Sipe, J. E.; Young, J. F.; Preston, J. S.; Vandriel, H. M. *Phys. Rev. B* 1983, 27, 1141-1154.
- (183) Bonse, J.; Munz, M.; Sturm, H. *J. Appl. Phys.* 2005, 97.
- (184) Keldysh, L. V. *Soviet Physics Jetp-Ussr* 1965, 20, 1307-&.
- (185) Rajopadhye, N. R.; Bhoraskar, S. V. *J. Mater. Sci. Lett.* 1986, 5, 603-605.
- (186) Virgili, D.; Cocchi, M.; Fattori, V.; Sabatini, C.; Kalinowski, J.; Williams, J. A. G. *Chem. Phys. Lett.* 2006, 433, 145-149.
- (187) Vogel, A.; Noack, J.; Huttman, G.; Paltauf, G. *Appl. Phys. B-Lasers Opt.* 2005, 81, 1015-1047.
- (188) Reif, J.; Costache, F.; Henyk, M.; Pandelov, S. V. *Appl. Surf. Sci.* 2002, 197, 891-895.

- (189) Guay, J. M.; Villafranca, A.; Baset, F.; Popov, K.; Ramunno, L.; Bhardwaj, V. R. *New J. Phys.* 2012, 14.
- (190) Wu, Q. H.; Ma, Y. R.; Fang, R. C.; Liao, Y.; Yu, Q. X.; Chen, X. L.; Wang, K. *Appl. Phys. Lett.* 2003, 82, 1703-1705.
- (191) Miyaji, G.; Miyazaki, K. *Opt. Express* 2008, 16, 16265-16271.
- (192) Anisimov, S. I.; Kapeliov, B.I.; Perelman, T. L. *Zhurnal Eksperimentalnoi Teor. Fiz.* 1974, 66, 776-781.
- (193) Derrien, T. J.; Sarnet, T.; Sentis, M.; Itina, T. E. *J. Optoelectron. Adv. Mater.* 2010, 12, 610-615.
- (194) Gaspard, S.; Oujja, M.; de Nalda, R.; Abrusci, C.; Catalina, F.; Banares, L.; Lazare, S.; Castillejo, M. *Appl. Surf. Sci.* 2007, 254, 1179-1184.
- (195) Rebollar, E.; de Aldana, J. R. V.; Perez-Hernandez, J. A.; Ezquerro, T. A.; Moreno, P.; Castillejo, M. *Appl. Phys. Lett.* 2012, 100.
- (196) Fan, M. K.; Andrade, G. F. S.; Brolo, A. G. *Anal. Chim. Acta* 2011, 693, 7-25.
- (197) Zhang, Y. W.; Liu, S.; Wang, L.; Qin, X. Y.; Tian, J. Q.; Lu, W. B.; Chang, G. H.; Sun, X. P. *RSC Adv.* 2012, 2, 538-545.
- (198) Kong, L.; Dong, R. H.; Ma, H. M.; Hao, J. C. *Langmuir* 2013, 29, 4235-4241.
- (199) Cabrera, F. C.; Aoki, P. H. B.; Aroca, R. F.; Constantino, C. J. L.; dos Santos, D. S.; Job, A. E. *J. Raman Spectrosc.* 2012, 43, 474-477.
- (200) Domingo, C.; Resta, V.; Sanchez-Cortes, S.; Garcia-Ramos, J. V.; Gonzalo, J. *J. Phys. Chem. C* 2007, 111, 8149-8152.
- (201) Novoselov, K. S.; Geim, A. K.; Morozov, S. V.; Jiang, D.; Zhang, Y.; Dubonos, S. V.; Grigorieva, I. V.; Firsov, A. A. *Science* 2004, 306, 666-669.
- (202) Joo, T. H.; Kim, M. S.; Kim, K. *J. Raman Spectrosc.* 1987, 18, 57-60.
- (203) Gi, X.; Ma, M.; Zhang, J. F.; Lu, Y.; Carron, K. T. *J. Colloid Interface Sci.* 1992, 150, 1-6.
- (204) Sandroff, C. J.; Herschbach, D. R. *Journal of Physical Chemistry* 1982, 86, 3277-3279.
- (205) Siegel, J.; Slepicka, P.; Heitz, J.; Kolska, Z.; Sajdl, P.; Svorcik, V. *Appl. Surf. Sci.* 2010, 256, 2205-2209.
- (206) Siegel, J.; Heitz, J.; Svorcik, V. *Surf. Coat. Technol.* 2011, 206, 517-521.
- (207) Zenkevitch, A.; Chevallier, J.; Khabelashvili, I. *Thin Solid Films* 1997, 311, 119-123.
- (208) Perea, A.; Gonzalo, J.; Budtz-Jorgensen, C.; Epurescu, G.; Siegel, J.; Afonso, C. N.; Garcia-Lopez, J. *J. Appl. Phys.* 2008, 104.
- (209) Gonzalo, J.; Perea, A.; Babonneau, D.; Afonso, C. N.; Beer, N.; Barnes, J. P.; Petford-Long, A. K.; Hole, D. E.; Townsend, P. D. *Phys. Rev. B* 2005, 71.

- (210) Canamares, M. V.; Garcia-Ramos, J. V.; Sanchez-Cortes, S.; Castillejo, M.; Oujja, M. *J. Colloid Interface Sci.* 2008, 326, 103-109.
- (211) Futamata, M. *Faraday Discuss.* 2006, 132, 45-61.
- (212) Beck, M.; Graczyk, M.; Maximov, I.; Sarwe, E. L.; Ling, T. G. I.; Keil, M.; Montelius, L. *Microelectron. Eng.* 2002, 61-2, 441-448.
- (213) Baumbach, T.; Lubbert, D. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 1999, 32, 726-740.
- (214) Metzger, T. H.; HajYahya, K.; Peisl, J.; Wendel, M.; Lorenz, H.; Kotthaus, J. P.; Cargill, G. S. *J. Appl. Phys.* 1997, 81, 1212-1216.
- (215) Mikulik, P.; Jergel, M.; Baumbach, T.; Majkova, E.; Pincik, E.; Luby, S.; Ortega, L.; Tucoulou, R.; Hudek, P.; Kostic, I. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2001, 34, A188-A192.
- (216) Leiderer, P.; Bartels, C.; Konig-Birk, J.; Mosbacher, M.; Boneberg, J. *Appl. Phys. Lett.* 2004, 85, 5370-5372.
- (217) Xue, M. L.; Sheng, J.; Yu, Y. L.; Chuah, H. H. *Eur. Polym. J.* 2004, 40, 811-818.
- (218) Heitz, J.; Arenholz, E.; Bauerle, D.; Hibst, H.; Hagemeyer, A.; Cox, G. *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.* 1993, 56, 329-333.
- (219) Reiter, G.; Sommer, J. U. *J. Chem. Phys.* 2000, 112, 4376-4383.
- (220) Ma, Z.; Zhang, G.; Zhai, X.; Jin, L.; Tang, X.; Yang, M.; Zheng, P.; Wang, W. *Polymer* 2008, 49, 1629-1634.
- (221) Sommer, J. U.; Reiter, G. *J. Chem. Phys.* 2000, 112, 4384-4393.
- (222) Wuttig, M.; Yamada, N. *Nat. Mater.* 2007, 6, 824-832.
- (223) Siegel, J.; Gawelda, W.; Puerto, D.; Dorronsoro, C.; Solis, J.; Afonso, C. N.; de Sande, J. C. G.; Bez, R.; Pirovano, A.; Wiemer, C. *J. Appl. Phys.* 2008, 103, 023516.1-7.
- (224) Rosenthal, M.; Portale, G.; Burghammer, M.; Bar, G.; Samulski, E. T.; Ivanov, D. *A. Macromolecules* 2012, 45, 7454-7460.
- (225) Jorio, A.; Pimenta, M. A.; Souza, A. G.; Saito, R.; Dresselhaus, G.; Dresselhaus, M. S. *New J. Phys.* 2003, 5, 139.1-139.17.
- (226) Hernandez, J. J.; Garcia-Gutierrez, M. C.; Nogales, A.; Rueda, D. R.; Sanz, A.; Sics, I.; Hsiao, B. S.; Roslaniec, Z.; Broza, G.; Ezquerra, T. A. *Polymer* 2007, 48, 3286-3293.
- (227) Garcia-Gutierrez, M. C.; Hernandez, J. J.; Nogales, A.; Pantine, P.; Rueda, D. R.; Ezquerra, T. A. *Macromolecules* 2008, 41, 844-851.
- (228) Ma, Y.; Hu, W. B.; Hobbs, J.; Reiter, G. *Soft Matter* 2008, 4, 540-543.
- (229) Martin, J.; Mijangos, C.; Sanz, A.; Ezquerra, T. A.; Nogales, A. *Macromolecules* 2009, 42, 5395-5401.

(230) Martin, J.; Krutyeva, M.; Monkenbusch, M.; Arbe, A.; Allgaier, J.; Radulescu, A.; Falus, P.; Maiz, J.; Mijangos, C.; Colmenero, J.; Richter, D. *Phys. Rev. Lett.* 2010, 104, 197801.

(231) Chatterjee, T.; Mitchell, C. A.; Hadjiev, V. G.; Krishnamoorti, R. *Macromolecules* 2012, 45, 9357-9363.

# LISTA DE PUBLICACIONES GENERADAS DURANTE LA TESIS DOCTORAL

---

- Rebollar, E.; Pérez, S.; Hernández, J. J.; Martín-Fabiani, I.; Rueda, D. R.; Ezquerra, T. A.; Castillejo, M. *Assessment and Formation Mechanism of Laser-Induced Periodic Surface Structures on Polymer Spin-Coated Films in Real and Reciprocal Space*. Langmuir (2011), 27, 5596-5606.
- Martín-Fabiani, I.; Rebollar, E.; Pérez, S.; Rueda, D. R.; García-Gutiérrez, M.C.; Szymczyk, A.; Roslaniec, Z.; Castillejo, M.; Ezquerra, T. A. *Laser-Induced Periodic Surface Structures Nanofabricated on Poly(trimethylene terephthalate) Spin-Coated Films*. Langmuir (2012), 28, 7938-7945.
- Rueda, D. R.; Martín-Fabiani, I.; Soccio, M.; Alayo, N.; Pérez-Murano, F.; Rebollar, E.; García-Gutiérrez, M. C.; Castillejo, M.; Ezquerra, T.A. *Grazing-incidence small-angle X-ray scattering of soft and hard nanofabricated gratings*. Journal of Applied Crystallography (2012), 45, 1038-1045.
- Rebollar, E.; Sanz, M.; Pérez, S.; Hernández, M.; Martín-Fabiani, I.; Rueda, D. R.; Ezquerra, T. A.; Domingo, C.; Castillejo, M. *Gold coatings on polymer laser induced periodic surface structures: assessment as substrates for surface-enhanced Raman scattering*. Physical Chemistry Chemical Physics (2012), 14, 15699-15705
- Rebollar, E.; Vázquez de Aldana, J. R.; Martín-Fabiani, I.; Hernández, M.; Rueda, D. R.; Ezquerra, T. A.; Domingo, C.; Moreno, P.; Castillejo, M. *Assessment of Femtosecond Laser Induced Periodic Surface Structures on Polymer Films*. Physical Chemistry Chemical Physics (2013), 15, 11827.
- Martín-Fabiani, I.; García-Gutiérrez, M.C.; Rueda, D.R.; Linares, A.; Hernández, J. J.; Ezquerra, T. A.; Reynolds, M. *Crystallization under one-dimensional confinement in alumina nanopores of Poly(trimethylene terephthalate) and its composites with Single Wall Carbon Nanotubes*. ACS Applied Materials & Interfaces (2013), 5, 5324-5329.
- Martín-Fabiani, I.; Linares, A.; Nogales, A.; Ezquerra, T. A. *Dielectric Relaxation of poly (trimethylene terephthalate) in a broad range of crystallinity*. Polymer (2013), 54, 5892-5898.

- Martín-Fabiani, I.; Siegel, J.; Riedel, S.; Boneberg, J.; Ezquerra, T. A.; Nogales, A. *Nanostructuring thin polymer films with optical near fields*. Aceptado para su publicación en ACS Applied Materials & Interfaces. En prensa.
- Soccio, M.; Alayo, N., Martín-Fabiani, I.; Rueda, D.R.; García-Gutiérrez, M. C.; Ezquerra, T. A. *On the assessment by Grazing Incidence Small Angle X-Ray Scattering of replica quality in polymer gratings fabricated by Nanoimprint Lithography*. Journal of Applied Crystallography. (En revision).

# ABSTRACT

---

## Introduction

Controlling nanostructure formation is a key aspect for the development of many applications in nanotechnology and nanoscience, in particular in fields such as plasmonics, electronics and photovoltaics. Polymer nanostructures are of special interest, since they might benefit from the flexibility, light weight, functionality, enhanced durability and low cost of the polymeric materials. However, the application of nanostructuring techniques to such materials require a long-term study that involves assessing the feasibility of nanostructuring methods in polymers, the election of appropriate characterization techniques and optimization of the processes as well as those for the nanostructures. All along these stages an understanding of the Physics that lie underneath the structuring process is expected to come up.

## Objectives

The main goal of this work is to apply several top-down nanoprocessing techniques to polymeric materials in an attempt to learn about the Physics that lie underneath them. The model polymer used has been poly (trimethylene terephthalate) and the first step was to characterize its molecular dynamics and crystalline structure in its bulk form. Following this study, the possibility of applying several nanostructuring methods to this model polymer have been explored. These include:

- Generation and optimization of spontaneous structures due to illumination of polymer thin films by intense laser pulses (Laser Induced Periodic Surface Structures, LIPSS), with periodicities closely related to the wavelength of the irradiating laser.
- Fabrication of hard molds with nanometric motifs and their polymer replicas using Nanoimprint Litography (NIL).
- Imprint of the Optical Near Field (ONF) of dielectric microspheres on the film surface, nanostructuring the polymer surface with a single laser pulse
- Melt wetting of nanoporous alumina membranes, which will allow studying the influence of one-dimensional confinement in polymer crystallization.

## Results

The study of the crystalline structure and molecular dynamics has been carried out in samples with different degrees of crystallinity. The existence of an induction period previous to crystallization, where precursors of crystalline nuclei are formed, has been proven by means of Broadband Dielectric Spectroscopy (BDS) and Wide Angle X-Ray

Scattering (WAXS). A high temperature process has been detected in the highly semicrystalline samples, and it has been associated with an interfacial polarization process (Maxwell-Wagner-Sillars).

Nanometric LIPSS on polymer thin films have been obtained using both nano and femtosecond laser pulses, and characterized by a combination of techniques in real space (Atomic Force Microscopy, AFM) and in reciprocal space (Grazing Incidence Small Angle X-Ray). Varying the laser parameters (fluence and number of pulses) allows finding out the optimum value for the formation of LIPSS. The application of hybrid materials made of LIPSS polymer structures coated with gold as substrates for Surface-Enhanced Raman Spectroscopy (SERS) has been studied.

Silicon molds with nanometric motifs have been fabricated, and also their polymer replicas by Nanoimprint Lithography (NIL), and characterized by the same combination of techniques used in the case of LIPSS. Computer simulations of the GISAXS diagrams allow obtaining valuable information to understand the experimental GISAXS diagrams, and assess the influence of the length of the motifs in them.

The optical field of a dielectric microsphere has been imprinted on the surface of polymer thin films by illuminating with a single laser pulse. The influence of the nature of the laser used has been studied, as well as the comparison with the same structuring process in an inorganic material,  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_3$  (GST).

Polymeric nanocylinders have been prepared by melt wetting of nanoporous anodized alumina (AAO) membranes and its composites with Single Wall Carbon Nanotubes (SWCNTs). Microdiffraction experiments allow evaluating the influence of the one-dimensional confinement in the crystallization process of polymer and nanocomposite, as well as the competition between the confinement and the template effect of the SWCNTs.

## **Conclusions**

1. It has been proven that controlled nanostructuring of polymer materials can be achieved by using laser light (LIPSS and imprinting of ONF), NIL and melt wetting of nanoporous AAO membranes.
2. For bulk PTT, the existence of an induction period previous to nucleation where precursors of crystalline nuclei are formed has been revealed. Moreover, a high temperature process has been detected for the high crystallinity samples and associated with an interfacial polarization process (Maxwell-Wagner-Sillars).
3. It was demonstrated that both nano and femtosecond laser pulses can be used in order to obtain LIPSS on polymer thin films. In addition, it has been proven

that the characterization of LIPSS in real space by AFM can be complemented with the corresponding characterization in the reciprocal space by GISAXS.

4. It was shown that numerical modeling of the GISAXS diagrams of LIPSS structures provides a description of them in terms of one-dimensional paracrystalline lattice of parallelepipeds. In addition to this, the study of the dependence of the paracrystalline distortion parameter has allowed determining the values of laser fluence and number of pulses that optimize LIPSS formation.
5. The potential of hybrid gold-polymer LIPSS structures as SERS substrates has been proven, with an enhancement of the Raman signal of around an order of magnitude when compared to the gold-coated film without structures.
6. Hard silicon mold nanogratings have been imprinted on polymeric thin films by NIL, fabricating successfully their replicas in the polymer.
7. Numerical modeling of the GISAXS diagrams has allowed concluding that the transition from an arc-like pattern, characteristic of polymer grating replicas fabricated by NIL, to a fringe pattern, characteristic of LIPSS, is determined by a reduction of the effective length of the motifs.
8. The nanostructuring by imprinting of ONF has been applied for the first time on a polymeric material. The experiments presented in this work show that the structuration by ONF takes place by polymer ablation and that the nature of the laser used determines the appearance of dendritic structures on the polymer film surface.
9. It has been proven that the one-dimensional confinement of PTT in AAO nanopores induces the growth axis of the crystalline lamellae to align with the main axis of the nanopores.
10. The template effect of the SWCNTs in the crystallization process of polymer nanocomposites is inhibited by the one-dimensional confinement in AAO membranes.