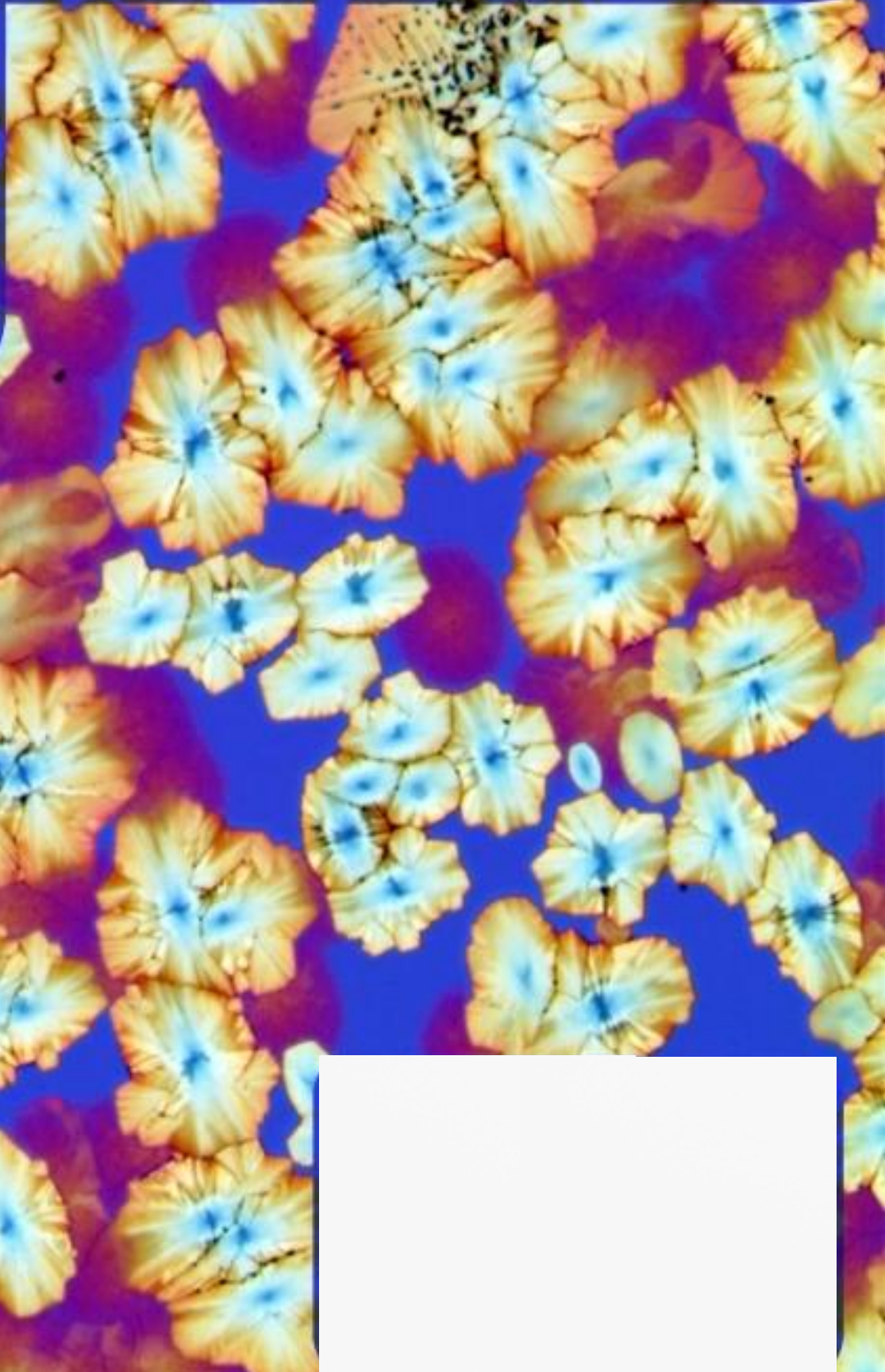


# Quan el quars es fa nano

Creació de  
nano columnes  
de quars  
mitjançant  
Sol-Gel



**When quartz goes nano**  
**(Quan el quars es fa nano)**

# Índex

1. Abstracte .....	4
2. Introducció.....	5
3. Propietats del quars.....	10
4. Usos del quars.....	14
5. Fabricació del quars.....	17
5.1. Síntesi solvotermal.....	17
5.1.1. Introducció.....	17
5.1.2. Procés.....	17
5.1.3. Factors que influeixen en la síntesi solvotermal.....	18
5.1.4. Paràmetres que s'han de controlar durant el procés.....	19
5.2. Sol-Gel.....	19
5.2.1. Introducció.....	19
5.2.2. Història.....	21
5.2.3. Procés.....	22
5.2.4. Preparació.....	24
5.2.5. Aplicacions del mètode Sol-Gel.....	24
5.2.6. Cristal·lització.....	27
5.3. Diferències de les dues tècniques.....	28
6. Pre-introducció a la part pràctica.....	31
7. Introducció a la part pràctica.....	33
7.1. Bottom-Up (Química).....	33
7.2. Top-Down+Química (Híbrida).....	34
8. Solució Precursora.....	35
8.1. TEOS.....	38
8.2. Surfactant.....	40
8.3. Etanol.....	44
8.4. HCl.....	44
8.5. $\text{Sr}^{2+}$ .....	45
9. Procediment.....	46
Preparació de la solució precursora.....	46
Infiltració.....	49
Dip-coating.....	50
Cristal·lització.....	51
Litografia.....	54
10. Epitàxia.....	55
10.1. Epitàxia.....	55
10.2. Cristal·lització.....	59

11. Policarbonat per a la via Química.....	60
12. Litografia per a la via Híbrida.....	62
13. Resultats via Química.....	63
14. Resultats via Híbrida.....	66
15. Conclusions.....	69
16. Annex 1.....	72
17. Annex 2.....	73
18. Annex 3.....	74
19. Annex 4.....	76
20. Bibliografia i Webgrafia.....	79
Agraïments.....	82

# 1. Abstracte

Aquest treball de recerca explica la creació de nano columnes de quars per via Sol-Gel i tot el que això comporta. L'objectiu del treball és saber si les columnes són possibles de crear.

El treball està compost per dues parts. En la primera s'explica de forma bibliogràfica que és el quars i les diferents formes d'obtenir-lo. En la segona part s'explica diversos experiments, proves, resultats i conclusions que s'han obtingut respecte al quars. Tota la part experimental s'ha dut a terme a l'Institut d'Electrònica de Montpeller.

El quars és un material piezoelèctric. Gràcies a aquesta propietat física el quars és utilitzat com a peça clau en tot tipus de sensors, com per exemple sensors de massa, pressió... Aquests podrien augmentar enormement la seva sensibilitat, precisió i rapidesa gràcies a la miniaturització del quars, augmentant d'aquesta forma la seva freqüència d'oscil·lació i la superfície específica del dispositiu. Per aquest motiu la formació de nano columnes de quars potenciaria la propietat piezoelèctrica. Cal destacar la importància que té poder sintetitzar cristalls de quars a escala nanomètrica.

Com a conclusió general del treball es pot afirmar que no hi ha cap dubte que les nano columnes de quars són possibles de sintetitzar.

---

## Abstract

This research project explains the creation of nano columns of quartz by Sol-Gel chemistry. The purpose is to discover if it is possible to create the columns.

The project is divided in two parts. The first part explains the quartz and the different ways to obtain it. The second part is about the experiments and conclusions that have been extracted from the quartz.

Quartz is a piezoelectric material. Thanks to this property, quartz is used as a key piece in all types of sensors, as for example mass, pressure, etc. These sensors could increase its sensibility, precision and speed thanks to nanometric quartz, increasing, in that way, its oscillation frequency and specific surface of the device. For that reason, the creation of quartz nano columns would improve the piezoelectric property. It must be stand out the importance of synthesise of nano quartz.

In conclusion, there is no doubt that it is possible to create the columns.

## 2. Introducció

El quars, les seves propietats i usos, la seva estructura, la fabricació de quars i sobretot la micro i nano fabricació, la demanda social i per què és necessari són els temes tractats en aquest treball

Deixar de veure el quars com una pedra semi preciosa i veure'l com una font d'avenços i de diners serà possible.

El quars és un material piezoelèctric, això significa que pot deformar-se sota un camp elèctric i pot produir un cap elèctric si es pressiona. Transforma l'energia mecànica en elèctrica i a la inversa. A causa d'aquesta propietat, el quars és un element actiu de moltes aplicacions quotidianes, des d'impressores fins a generadors d'ultrasons, representant una indústria de milions d'euros. Sense cap dubte el quars és una part important de la tecnologia moderna: els hospitals utilitzen quars piezoelèctric en generadors d'ultrasons per a escàners d'ecografia. La indústria automotriu usa quars piezoelèctric en detectors de xocs dins d'airbags, en posicionadors de miralls i sistemes d'aparcament entre d'altres.

Cada any surten nous models de mòbils, d'ordinadors, de reproductors i de mil productes més els quals tothom o quasi tothom té a casa i en depèn. Si s'analitza la diferència entre el model anterior i el nou que ha sortit aquest any es veuran moltes diferències, per exemple un nou disseny, un software més actualitzat, noves aplicacions... Però hi haurà una diferència la qual poca gent veurà i que tothom agraeix molt, la velocitat que té l'aparell en concret. Tothom sempre demana rapidesa, però per què els mecanismes interns vagin més de pressa els components dels diversos dispositius que formen l'aparell han de tenir una freqüència més alta, i per tant els sensors han de ser molt més petits.

Quan el quars és extremadament petit, la seva freqüència d'oscil·lació, associada a la propietat piezoelèctrica, es fa extremadament alta, possibilitant la fabricació de sensors molt més ràpids i precisos. Referència: Danel, J. S. & Delapierre, G. Quartz: a material for microdevices. *Journal of Micromechanics and Microengineering* 1, 187 (1991).



*Il·lustració 1: Cristall de quars. Font: [www.ub.edu/](http://www.ub.edu/)*

Com s'ha dit abans, el quars té innumbrables usos, des de pedra ornamental en un anell fins a micro sensor en una balança ultra precisa. Si fos possible miniaturitzar el quars, el canvi seria radical, ja que comportaria més precisió, rapidesa, sensibilitat i, com a conseqüència, molts més usos.

Actualment el quars es forma per síntesi<sup>1</sup> solvotermal, i crea uns cristalls aproximadament tan grans com telèfons fixes, la qual és una mida massa gran per a les aplicacions i els usos que el projecte li vol donar. Aquesta mida suposa un problema, ja que a l'hora de miniaturitzar-lo s'anirà retallant el bloc de quars fins a obtenir petits cristalls de quars, aproximadament de la mida d'un gra d'arròs. Aquesta mida, encara que sembli petita és insuficient. L'electrònica demana un cristall encara més petit.

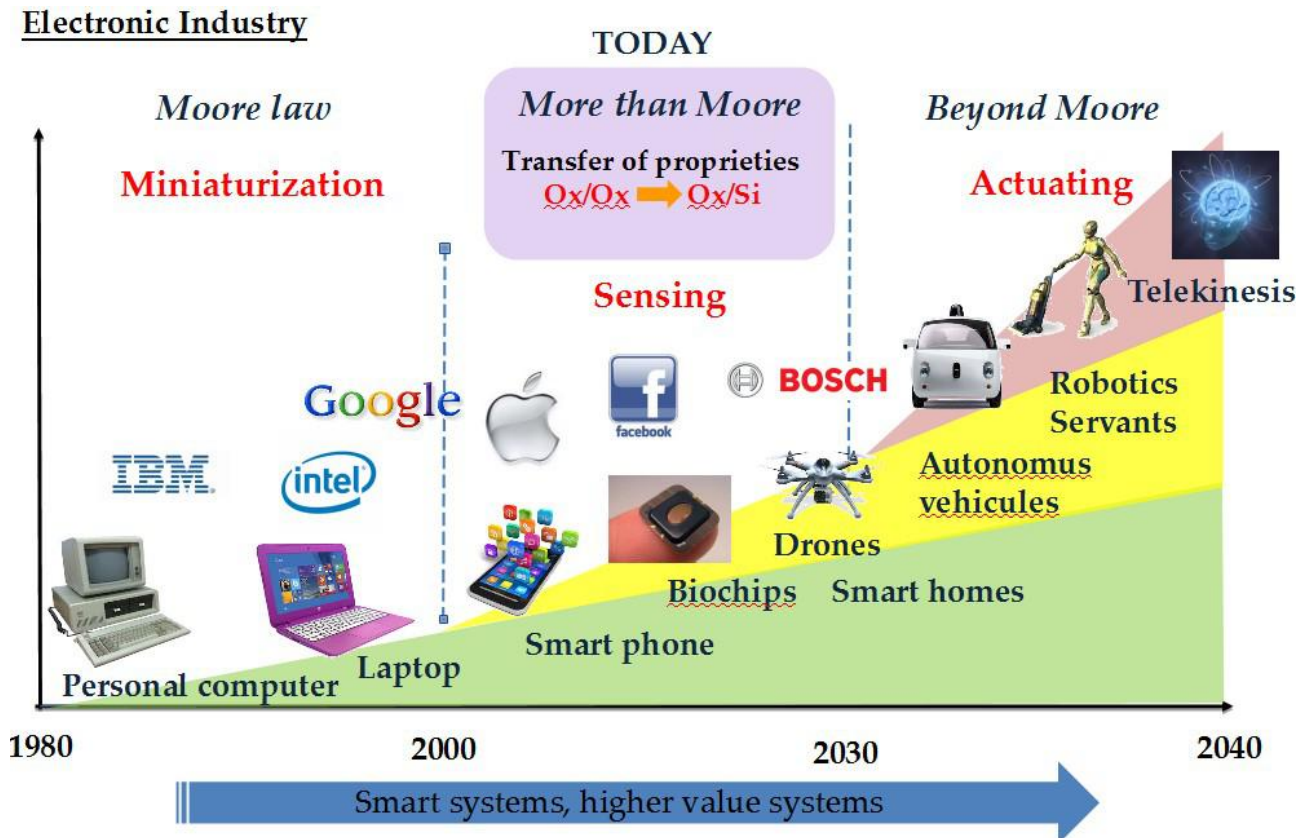
A part del problema de la mida hi ha el problema del suport, el quars estarà dipositat just a sobre d'una placa de silici, el qual és el substrat per excel·lència a dintre de la indústria elèctrica. La tècnica actual per ajuntar els cristalls de quars amb el substrat de silici s'anomena «bonding». Consisteix a agafar el substrat i encolar el quars a sobre amb una cola especial. Aquest sistema fa que el quars no sigui tot el precís que podria arribar a ser. Referència: Danel, J. S. & Delapierre, G. Quartz: a material for microdevices. *Journal of Micromechanics and Microengineering* 1, 187 (1991).

El quars forma part d'una família anomenada òxids funcionals. Els òxids funcionals són tots aquells compostos que contenen oxigen i que són sensibles als canvis externs, com per exemple un camp elèctric. Tot i que aquest treball se centra en el quars els

---

<sup>1</sup> Procés per obtenir compostos químics a partir de substàncies més simples.

òxids funcionals tenen la mateixa importància dins de la indústria electrònica, ja que en ser integrats sobre silici permeten el desenvolupament de nous dispositius gràcies a diferents propietats físiques.



Il·lustració 2: Passades i futures invencions que necessiten la integració d'òxids funcionals sobre silici. Font: Dr. Adrián Carretero

Per donar solució a aquest problema (com disminuir la mida d'aquests materials òxids, com el quars) el treball d'investigació planteja: Es pot crear el quars per via química, una tècnica poc utilitzada anomenada Sol-Gel recentment ha estat utilitzada per a la creació de quars nanomètric directament epitaxiat sobre silici. Això significa que es té un suport de silici i encaixat a sobre (sense cap cola) una capa fina de quars nanomètric. Aquest descobriment el va dur a terme el Dr. Adrián Carretero juntament amb el seu equip d'investigadors. Per si això no fos suficient Adrián està treballant en un nou projecte, la creació de columnes de quars sobre silici, això faria que algunes de les propietats del quars augmentessin considerablement i que els usos incrementessin.



S'ha dit que el quars estarà epitaxiat sobre silici. Però, quan el substrat de silici està en contacte amb l'oxigen de l'aire s'oxida, creant una capa amorfa de  $\text{SiO}_2$  damunt del substrat. Aquesta capa impedeix l'epitàxia i suposarà un problema.

Va sorgir l'oportunitat d'anar al centre de recerca Institut d'Electrònica de Montpellier on treballa el jove investigador del Centre Nacional d'Investigació Francès (CNRS) Adrián Carretero Genevrièr, qui està al capdavant d'un projecte titulat QNOSS (Quartz-based Nanomaterials On Silicon for a Sensorized world), de 4 anys de durada, enfocat al quars de forma nanomètrica i als usos que se li pot donar. Aquest projecte està finançat per l'Agència Nacional d'Investigació Francesa (ANR).

S'ha pogut fer una estada al laboratori on treballa el Dr. Carretero i s'ha ajudat en el projecte de les columnes. Aquest treball està escrit en relació a la hipòtesi següent:

**El mètode químic Sol-Gel és un mètode factible per a la creació de nano-columnes de quars epitaxiades sobre un substrat de silici, enfocat a la creació de nous sensors piezoelèctrics.**

Per a obtenir una idea general cal saber que el quars és el mineral més abundant de la superfície terrestre i es troba pràcticament en qualsevol ambient geològic. La seva fórmula química és  $\text{SiO}_2$ , diòxid de silici. La fase prèvia a la cristal·lització (també és  $\text{SiO}_2$ ) és coneguda amb el nom de sílice. El quars és un mineral que pot presentar diversos colors depenent de les impureses i de defectes en l'estructura cristal·lina, tot i que normalment és de color blanc o incolor.

Té una duresa bastant elevada, 7 en l'escala de mohs<sup>1</sup> i presenta una densitat de 2,65 g/cm<sup>3</sup>, el diamant té una duresa de 10 en l'escala de mohs. El quars sovint presenta macles<sup>2</sup>, però l'exfoliació<sup>3</sup> és rarament visible.

Les varietats del quars poden ser dividides en dos grups: les macro cristal·lines (visibles a ull nu) i les micro cristal·lines o criptocristal·lines (no visibles a ull nu). El quars és molt difícil de fabricar encara que a la natura sigui molt abundant. A continuació hi ha un diagrama de fases del diòxid de silici que mostra els diferents materials que tenen una composició igual que la del quars ( $\text{SiO}_2$ ).

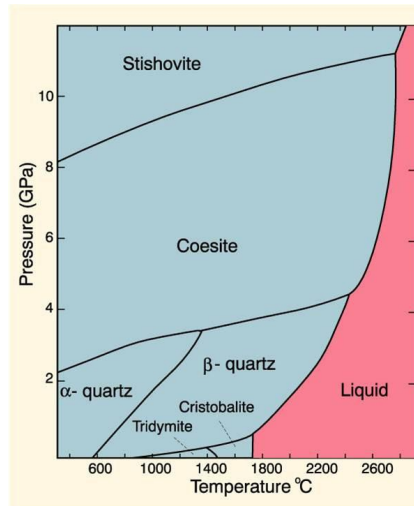
---

1 Escala de la duresa dels materials, es basa en ratllar-los entre si.

2 Agrupació simètrica de cristalls idèntics. La simetria pot ser especular respecte del pla de macla o pel gir dels seus elements al voltant de l'eix de macla en 60°, 90°, 120° o 180°.

3 Tendència d'un mineral a trencar-se per plans paral·lels, a causa de l'existència de plans amb enllaços febles.

El quars té fins a 11 materials que tenen la seva mateixa composició, però l'estructura cristal·lina és diferent.



*Il·lustració 3: Diagrama de fases SiO<sub>2</sub>. Font: <http://serc.carleton.edu/>*

El treball estarà estructurat de la següent manera:

- ◆ Primer s'explicarà el quars de forma bibliogràfica. També s'explicarà la forma de sinteritzar-lo per diverses vies.
- ◆ Després s'explicaran els experiments realitzats a l'Institut d'Electrònica de Montpeller, els quals tenen l'objectiu de sintetitzar les columnes.
- ◆ Al final del treball hi hauran les conclusions del treball, on es confirmarà o refutarà la hipòtesi.

### 3. Propietats del quars

El quars té moltes propietats i molt diferents entre elles, això fa que sigui un mineral adequat per a moltes funcions, i que les seves aplicacions siguin molt extenses.

La primera propietat que es pot observar del quars és el seu color, ja que pot presentar una àmplia gamma de colors. Els més comuns són marró, incolor, negre, verd, groc, blau, blanc o taronja. Els diferents colors sorgeixen a causa d'un canvi químic en la fórmula del quars ( $\text{SiO}_2$ ). No és necessari explicar-los tots, però un clar exemple seria el color lila (ametista) que es forma quan se substitueix el  $\text{O}_2$  pel  $\text{Fe}^{4+}$ . Si el quars es troba pur, serà incolor. Aquesta propietat s'utilitza en el camp de la joieria.



*Il·lustració 5: Quars rosat. Font: [mineraloloblog.blogspot.com.es/](http://mineraloloblog.blogspot.com.es/)*



*Il·lustració 6: Quars fumat. Font: <http://www.fotominer.com>*



*Il·lustració 4: Quars ametista. Font: [www.zapatajoyeros.com/](http://www.zapatajoyeros.com/)*

El quars és un mineral inert a temperatura ambient, això significa que no reacciona amb la majoria de compostos que l'envolten. Encara que s'augmenti moderadament la temperatura segueix sent un mineral molt estable. La raó que sigui tan estable i que tingui una reactivitat tan baixa és l'enllaç entre l'oxigen i el silici, també ajuda la seva estructura macromolecular. El quars presenta resistència a atacs àcids<sup>1</sup>, amb una excepció, l'àcid fluorhídric (HF), també resisteix les substàncies bàsiques<sup>2</sup>, per exemple l'hidròxid de potassi (KOH).

1 Compost que dona un catió hidrogen ( $\text{H}^+$ ) a un altre compost (denominat base). Això fa que el pH variï i que la dissolució pugui ser corrosiva.

2 Substància que pot absorbir ions hidrogen (protons,  $\text{H}^+$ ) del medi o cedir parells d'electrons. Això fa que el pH variï i que la dissolució pugui ser corrosiva.

La solubilitat que té el cristall en aigua depèn molt de la temperatura i de la pressió. Si es treballa a temperatura ambient el quars és pràcticament insoluble en aigua. L'aigua de l'aixeta es troba saturada de sílice dissolta, i això fa que el procés de dissolució sigui encara més lent. Quan s'arriba als 100°C la solubilitat del quars augmenta ràpidament, i als 300°C la solubilitat arriba a valors entre 700 mg/l i 1200mg/l.

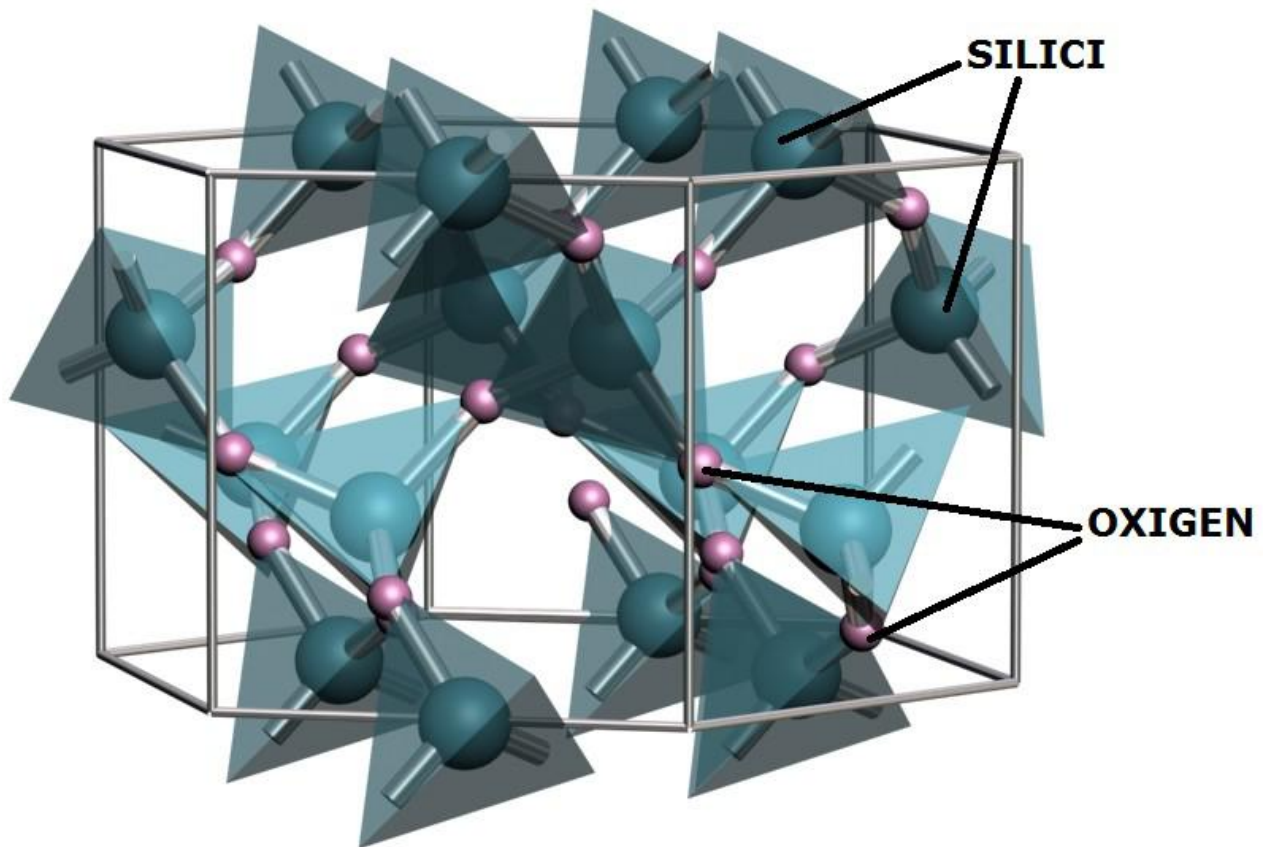
Dintre de les propietats mecàniques del quars en destaquen unes en concret. Té una duresa de 7 en l'escala de mohs, és a dir que pot ratllar l'acer. La seva tenacitat és elevada (presenta resistència a trencar-se) . La duresa de Vickers<sup>1</sup> és de 1182 kg/mm<sup>2</sup>. El seu punt de fusió es troba a 1713°C i el d'ebullició a 2477°C.



Il·lustració 7: Escala de Mohs. Font: [www.ebah.com.br/](http://www.ebah.com.br/)

El quars és un material macromolecular que està constituït per una xarxa de tetraedres de  $\text{SiO}_4$ ; en un enllaç Si-O, els electrons presenten una afinitat major per l'oxigen, gràcies al fet que la seva electronegativitat és més elevada (enllaç polar). Per tant l'oxigen es troba negativament carregat mentre que el silici es troba carregat positivament. Els àtoms de silici comparteixen els àtoms d'oxigen amb un altre silici, d'aquesta manera la fórmula final del compost és  $\text{SiO}_2$ . Aquestes molècules s'estructuren en una simetria hexagonal formant una estructura de doble hèlix.

<sup>1</sup> Mètode per mesurar la duresa dels materials, es basa en pressionar-los entre si.



*Il·lustració 8: Estructura del quars. Font: <http://www.mim-us.es/> Editada: Pau Escofet*

Quan el quars se sotmet a un esforç mecànic, es produeix una separació de càrregues elèctriques (un desplaçament). Els àtoms de silici carregats positivament són allunyats de la seva posició central i l'estructura sencera es torna elèctricament polaritzada. El voltatge que genera cada tetraedre de quars és petit, però si es disposa d'un cristall de quars suficientment gran, es pot generar bastant electricitat. Aquest efecte s'anomena **piezoelectricitat**. La piezoelectricitat també es pot donar a l'inrevés, si s'aplica voltatge a un cristall de quars aquest oscil·larà. La piezoelectricitat és la propietat més important del quars dintre de l'àmbit electrònic, els usos que se li dóna al quars gràcies a la piezoelectricitat són innumerables. Aquesta propietat té relació amb l'estructura dels cristalls.

Un cristall de quars també pot presentar un comportament ressonant. Un pèndol, després de donar-li impuls, oscil·la a una freqüència pròpia si se'l deixa moure lliurement. Un cristall de quars funciona de forma semblant: quan és sotmès a un estímul elèctric continua vibrant a una certa freqüència (determinada per la naturalesa del cristall en qüestió) fins que perd l'impuls inicial. Si l'estímul es manté periòdicament i sincronitzadament s'aconsegueix un senyal a una freqüència

extraordinàriament precisa. Aquesta propietat també té a veure amb la piezoelectricitat. Gràcies a aquest fet existeixen rellotges tan precisos.

Els raigs còsmics, procedents de l'espai, produeixen canvis en l'estructura cristal·lina del quars que s'acumulen amb el temps. Quan el quars és sotmès a un tractament tèrmic, l'estructura torna a la normalitat, i emet llum. Com més temps ha estat radiat, més llum emet el quars. Si es mesuren les longituds d'ona, i es comparen amb elements ja datats, es pot obtenir el temps que ha estat exposat a la intempèrie. Aquest factor s'anomena termoluminescència.

## 4. Usos del quars

Els usos del quars són tan variats com les seves propietats: comprenen des de pedres ornamentals en l'àmbit de la joieria fins a micro sensors dintre de l'electrònica.

L'ús del quars més famós, o del que les persones han escoltat més és, sens dubte, el de la joieria. En l'apartat de les propietats del quars s'ha explicat que el quars pot tenir diferents colors depenent d'impureses en la seva estructura. Aquesta propietat és importantíssima en la joieria, ja que es pot obtenir un cristall de quars en diversos colors.



*Il·lustració 9: Penjoll d'ametista. Font: <http://www.cristalljoia.com/>*



*Il·lustració 10: Penjoll de quars: <http://www.cristalljoia.com/>*

Una altra propietat del quars, que molta gent desconeix, és que s'usa per a la fabricació de ciment pòrtland, un ciment destinat a construcció de cases i edificis. També s'usa per a la fabricació de tot tipus de ceràmiques per la qual cosa hi ha molts materials que tenen alguna porció de quars, per exemple vaixelles, rajoles, maons...

Si s'evita la cristal·lització i com a producte final s'obté vidre en comptes d'un cristall de quars els usos es multipliquen, ja que es poden crear infinitats d'objectes de vidre, des de copes per usar al dia a dia, finestres, miralls fins a figuretes o ornaments. Aquest no és un ús directe del quars, ja que s'usa en la forma no cristal·litzada.

La seva propietat que l'ataquen molt pocs àcids fa que sigui un excel·lent material per a fabricar estris de laboratori, com per exemple tubs d'assaig o provetes.

De les propietats piezoelèctriques del quars es deriva una gran gamma d'usos en relació a l'electrònica. El quars és usat com a sensor en oscil·ladors, rellotges, ordinadors i, fins i tot, mòbils. Com s'ha parlat en el punt anterior, la propietat piezoelèctrica del quars permet que el quars pugui vibrar, això permet crear diversos sensors que seran ultra precisos, per exemple un sensor de massa.

Un dels usos més coneguts i importants del quars és el dels rellotges. Es van començar a fabricar rellotges amb quars a partir de finals de la dècada de 1910. Aquest canvi va suposar un abans i un després en la indústria dels rellotges, ja que el quars permet calcular quasi a la perfecció la seva freqüència d'oscil·lació (depenent de la mida del cristall de quars) i això permetrà que el rellotge sigui extremadament precís. Els rellotges d'agulla d'avui en dia segueixen funcionant per aquest sistema, tot i que molt més precís. La qualitat d'un rellotge (sense tenir en compte l'estètica ni els materials) depèn de la freqüència del cristall de quars: com més precisa sigui la freqüència de més qualitat serà el rellotge.



*Il·lustració 11: Funcionament d'un rellotge de quars. Font: <http://www.inforeloj.com/>*

Un rellotge funciona de la següent manera: hi ha un cristall de quars, el qual està sotmès a un voltatge determinat i constant. En rebre el voltatge el quars oscil·la, i aquesta oscil·lació determina la mesura en què l'agulla variarà. És per aquest motiu que la freqüència d'oscil·lació del quars intervé directament en la qualitat dels rellotges.



El quars també s'utilitza en diversos esports, generalment en la construcció o adaptació de pistes, camps o superfícies on es duen a terme els esports en qüestió. Uns exemples d'aquest tipus d'aplicació són les superfícies on es practica l'equitació, que generalment són formades, en una petita porció, per quars, ja que aquest permet una millor subjecció del cavall en cas de pluja. També s'utilitza com a mètode de drenatge en camps de futbol, hoquei, rugbi o golf.

Un altre ús del quars és dins de l'àmbit de l'agricultura i la ramaderia, on s'usa per condicionar els sòls, com a fertilitzant i com a additiu en menjar d'animals.

Aquests serien els principals usos del quars, tot i que al llarg de la història ha tingut usos molt més variats. Per exemple, a la Xina s'utilitzava el quars fumat per a fabricar ulleres de sol. També s'usa com a abrasiu<sup>1</sup>, a causa de la seva elevada duresa dins de l'escala de Mohs.

---

<sup>1</sup> Substància que té com a finalitat actuar sobre altres materials amb diferents classes d'esforç mecànic (triturar, moldre, tallar, polir...). És d'elevada duresa i s'empra en tota classe de processos.

## 5. Fabricació del quars

El quars destinat a la joieria s'obté principalment de la natura, però si es necessita un quars amb poques impureses, ja que se'n farà un ús relacionat amb la propietat piezoelèctrica, la millor manera d'obtenir-lo serà sintetitzar-lo en un laboratori.

Hi ha dues vies amb les quals es pot aconseguir quars: la síntesi solvotermal i el Sol-Gel.

### 5.1. Síntesi solvotermal

#### 5.1.1. Introducció

La síntesi solvotermal és un mètode químic per a preparar materials ceràmics<sup>1</sup>, semiconductors, metalls i polímers. Hi intervenen tres materials, el solvent, la «llavor» i el precursor (en cas que el solvent sigui aigua, el procés s'anomenarà síntesi hidrotermal).

Aquest procés consisteix en dipositar el líquid (solvent) en un recipient tancat hermèticament i escalfar-lo per sobre del seu punt d'ebullició. Això provocarà que la pressió dins del recipient augmenti, per tal que el líquid no s'evapori. La pressió i la temperatura s'ajusten per a aconseguir les condicions desitjades.

L'objectiu del procés és augmentar la massa de la «llavor» mitjançant una millor dissolució dels compostos, molt poc solubles en condicions normals.

#### 5.1.2. Procés

El recipient en el qual es du a terme la síntesi solvotermal s'anomena autoclau. Per a dur la síntesi solvotermal l'autoclau ha de ser inert a àcids, a bases i a agents oxidants, ha de ser fàcil de muntar i de desmuntar. També ha de tenir la mida suficient per assolir la temperatura i la pressió desitjades. Un requisit imprescindible és que en augmentar la temperatura i la pressió no es generin fugues, per tant ha d'estar constantment hermèticament tancat.

---

<sup>1</sup> Materials sòlids, inorgànics i no metàl·lics, que necessiten la intervenció d'una quantitat de calor en la seva preparació. Poden tenir una estructura cristal·lina o ser amorfs.

Dins de l'autoclaui hi haurà:

- Solució (líquid)
- Precursor
- Mostra (llavor)

Per a simplificar-ho es pot explicar mitjançant l'exemple de la síntesi del quars:

Dins de l'autoclaui es dipositarà un petit tros de quars (que actuarà com a llavor), bastant sílice ( $\text{SiO}_2$ ) i el líquid, que serà una solució de KOH (hidròxid de potassi). El KOH trencarà els enllaços de la sílice però no els del quars. La sílice que se separi de la resta s'ajuntarà al tros de quars i en fer-ho cristal·litzarà automàticament, de tal manera que el cristall de quars serà cada cop més gran.



*Il·lustració 12: Autoclaui.  
Font: Dr. Adrián  
Carretero*

### **5.1.3. Factors que influeixen en la síntesi solvotermal**

#### **Factors químics:**

- S'han de tenir en compte: les propietats físiques i químiques del solvent.
- La composició química, l'estructura i les propietats del precursor.
- El pH de la reacció entre el solvent i el precursor.

### **Factors termodinàmics:**

- Temperatura màxima.
- Pressió adquirida dins del sistema tancat (autoclau).
- Temps total de la reacció.

### **5.1.4. Paràmetres que s'han de controlar durant el procés**

#### **Interns:**

- Concentracions dels reactius.
- Volum inicial del solvent i del reactiu respecte al volum total de l'autoclau.

#### **Externs:**

- Canvis de la temperatura externa a l'autoclau.
- Temps del tractament tèrmic.
- Velocitat de pujada i baixada de la temperatura.

## **5.2. Sol-Gel**

Quan es parla de Sol-Gel s'entra en una tècnica molt extensa i complicada. Per evitar complicacions en aquest punt només es parlarà de les dades que tinguin una gran relació amb el projecte, ja que aquest punt és només una part necessària per entendre el treball.

### **5.2.1. Introducció**

El Sol-Gel és un mètode de síntesi de materials inorgànics (principalment usat en la creació de materials ceràmics). La seva definició científica és la següent:

«El mètode de síntesi Sol-Gel és una ruta col·loïdal per sintetitzar materials ceràmics, en què una de les etapes transcorre per un estat sol i posteriorment gel.»

Una manera menys tècnica d'entendre el sol-gel seria:

El procés de Sol-Gel és una tècnica química que parteix d'una dissolució, anomenada dissolució precursora, la qual dependrà del gel que es vulgui aconseguir. Aquesta dissolució és l'etapa del sol, quan es disposa la solució el dissolvent s'evapora i només quedarà el gel.

Per entendre la definició calen uns conceptes bàsics sobre què és un sol, què és un gel i què és un col·loide.

## Col·loide

En química un col·loide és un sistema físic format per dues fases: una de contínua, la qual normalment és fluida, i una altra de dispersa en forma de partícules, generalment sòlides, de grandària mesoscòpica, entre el món microscòpic i el macroscòpic. Un clar exemple de col·loide és un got de llet o una cervesa.



*Il·lustració 13: Cervesa. Font: <http://xn--quesignificasoarcon-83b.com/>*

## Sol

Un sol es defineix com una dispersió estable de partícules col·loïdals sòlides, amb diàmetres entre  $1 \text{ nm}^1$  i  $1 \text{ }\mu\text{m}^2$ . Com que la mida d'aquestes partícules és tan petita les forces gravitacionals es consideren nul·les. Té l'aparença d'un líquid homogeni.

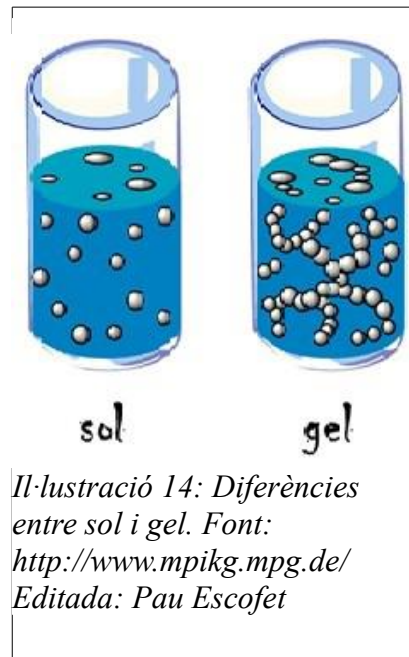
## Gel

Un gel és una xarxa porosa tridimensional formada per la interconnexió de partícules sòlides en un medi líquid. El líquid queda atrapat a dintre del sòlid.

---

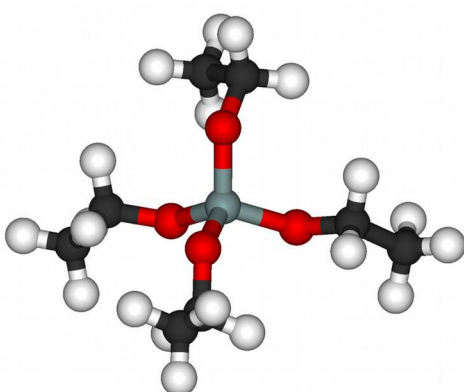
1 Nanòmetre.  $10^{-9}\text{m}$ .

2 Micròmetre.  $10^{-6}\text{m}$ .



### 5.2.2. Història

L'interès en el procés sol-gel de ceràmica inorgànica i materials de vidre va començar a mitjans del segle XIX (1850) amb els estudis d'Ebelmanl i Graham sobre gels de sílice ( $\text{SiO}_2$ ). Aquests investigadors van observar que la hidròlisi del tetraetilortosilicat (TEOS),  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ , sota condicions àcides produïa  $\text{SiO}_2$  en la forma d'un "material semblant al vidre".



Tetraetilortosilicat →  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$

*Il·lustració 15: Tetraetilortosilicat. Font: Article "Solgel process" de LARRY L. HENCH and JON K. WEST*

El 1870 el científic Cossa aconsegueix fabricar gels d'alúmina.

El 1984 Tohge fabrica el primer gel de Bor.

Ja en el segle XX, en la dècada dels 20 Kistler va utilitzar l'assecat supercrític<sup>1</sup> per a formar aerogel<sup>2</sup>.

A partir de 1960 es van començar a desenvolupar catalitzadors i es va investigar sobre el control de la mida i de la forma d'aquest procés.

A partir del 1970 l'interès per aquest procés es va veure augmentat considerablement. Es van formar tot tipus de materials, com ara:

- Pols d'alta puresa.
- Conductors elèctrics i iònics.
- Combustibles nuclears.
- Materials magnètics.

A la dècada del 1990 es van començar a usar surfactants o tensioactius, amb l'objectiu de fabricar gels porosos.

### 5.2.3. Procés

La utilitat de la tècnica radica en el fet que necessita **menys temperatura** en comparació amb els mètodes tradicionals de fabricació de vidres per fusió.

Per a començar el procés s'ha de formar una dissolució precursora, la qual dependrà del material que es vulgui crear.

A continuació s'haurà de dur a terme la síntesi de la suspensió col·loïdal de partícules sòlides o cúmuls en un líquid (sol) i la hidròlisi i condensació d'aquest sol per formar un material sòlid ple de solvent (gel). Al fer la condensació és quan es passa d'un líquid (sol) a la xarxa sòlida (gel).

Al gel se li extreu el solvent, simplement deixant-lo reposar a temperatura ambient durant un període de temps anomenat envelliment, en el qual el gel s'encongirà i expulsarà el solvent i l'aigua residual.

---

1 Permet que el líquid s'assequi lentament sense que la matriu sòlida en el gel es col·lapsi degut a la capil·laritat, com passa en un procés d'evaporació convencional.

2 Material ultralleuger, sintètic i porós derivat d'un gel, en què el component líquid del gel ha estat substituït per un gas. El resultat és un sòlid de molt baixa densitat i baixa conductivitat tèrmica.

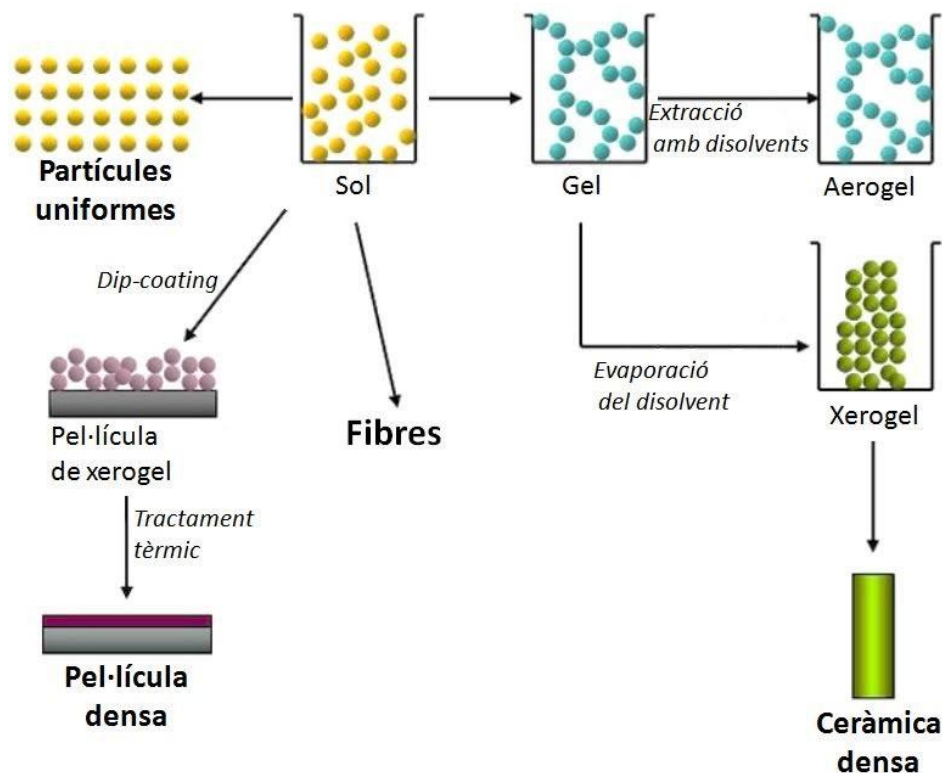
Transcorregut el temps d'envelliment, normalment encara resten aigua i solvent en el material, i a més a més el porus és considerablement gran. Per solucionar això, el material se sotmet a un tractament tèrmic, al final del qual s'obté el material en forma de monòlit o de pel·lícula prima.

Arribats a aquest punt ja es té el gel desitjat, a partir d'aquí s'hi poden fer diverses modificacions, per exemple la cristal·lització.

Tot i que s'aplica un tractament tèrmic al material, la temperatura emprada en aquest procés és insignificant comparada amb la creació de vidres pel mètode tradicional, ja que els vidres es fabriquen a temperatures molt més altes.

Si el material desitjat és un cristall s'haurà de cristal·litzar després d'aquest procés, aplicant-li tractament tèrmic i, si es vol, amb l'ajuda d'un modificador de xarxa<sup>1</sup> que ajudi a cristal·litzar a menys temperatura.

En aquesta imatge queda esquematitzat el procés Sol-Gel:



*Il·lustració 16: Procés Sol-Gel. Font: <http://documents.tips/documents/vidrio-y-ceramica.html>  
Editada: Pau Escofet*

<sup>1</sup> Material que redueix la temperatura de cristallització.



### 5.2.4.Preparació

Tot el procés comença amb la solució precursora. S'ha de preparar una dissolució amb els materials necessaris per tal que el procés es dugui a terme correctament. Es necessitarà un dissolvent, un precursor, aigua i altres materials, depenent del tipus de gel que es vulgui crear, per exemple un surfactant (el gel obtingut serà porós) o un catalitzador.

S'anomena precursor al material que s'afegeix a la solució inicial, del qual derivarà el material que es vol obtenir. Hi ha dos tipus de precursors en el procés de Sol-Gel: les sals metàl·liques i els alcòxids, però en aquest treball només s'utilitzen els alcòxids.

Un alcòxid té la següent estructura:  $M(OR)_z$

On M és un metall o un semimetall (per exemple Si), O són àtoms d'oxigen i R una cadena hidrocarbonada (composta per àtoms de Carboni i d'Hidrogen).

Gràcies a la hidròlisi i la condensació d'aquest precursor s'obté el gel que es vol. El precursor del quars és el TEOS, el qual s'ha vist en l'apartat d'història.

### 5.2.5. Aplicacions del mètode Sol-Gel

Les aplicacions d'aquest mètode són molt extenses, ja que permet crear uns materials amb unes característiques excepcionals. Per aquest motiu només es mencionaran alguns dels usos que es poden donar a materials creats per Sol-Gel sense especificar en el desenvolupament de cada aplicació, ja que l'ús que aquest projecte li donarà serà del tot diferent.

#### Capes primes i recobriment

És una de les principals aplicacions. S'aconsegueix mitjançant l'*spin-coating*<sup>1</sup> i el *dip-coating*<sup>2</sup>

S'utilitza per a recobriments protectors, òptics o senzillament decoratius.

---

1 Procediment usat per a dipositar pel·lícules primes sobre substrats plans. La mostra es fa girar i s'aplica la dissolució sobre la mostra, d'aquesta forma queda homogèniament repartida.

2 Procediment usat per a dipositar pel·lícules primes sobre substrats plans. La mostra es submergeix dins de la dissolució, i al extreure-la a la mostra hi queda una capa fina de dissolució.

## **Òptics:**

- Permet controlar l'índex de refracció.

## **Components electro-òptics<sup>1</sup>:**

- Dificultat per augmentar l'espessor.

## **Pols**

Les possibles pols que es puguin crear amb aquest mètode serviran com a punt de partida per a molts processaments ceràmics policristal·lins<sup>2</sup>.

## **Aplicacions de les pols:**

- Catalitzadors.
- Pigments.
- Combustibles nuclears.
- Abrasius.

## **Avantatges:**

- Forma i mida controlades.
- Homogeneïtat a escala molecular.
- Major reactivitat.

## **Inconvenients:**

- Cost.
- Llargs temps de processament.
- Baixos rendiments.

---

1 L'efecte electroòptic és la variació que pateix l'índex de refracció d'un mitjà quan se li aplica un camp elèctric. El camp elèctric disloca les carregues i produeix dipols o reorienta els ja existents.

2 Material compost per petits cristalls de qualsevol substància. També se'ls pot anomenar cristal·lites. Poden ser tant d'origen natural (metall o mineral) com d'origen sintètic (ceràmiques, aliatges, etc.)

## **Gels porosos i membranes**

Es poden crear micro filtres i membranes que permetran l'osmosi inversa<sup>1</sup>, cromatografia<sup>2</sup>, catàlisi<sup>3</sup>....

Tenen una elevada àrea superficial i el porus es pot controlar.

### **Presenten avantatges respecte a les membranes polimèriques:**

- Esterilització<sup>4</sup> a major temperatura.
- No es contrauen ni s'expandeixen en contacte amb líquids.
- Són més resistents a l'abasió<sup>5</sup>.

## **Fibres**

Per obtenir fibres s'ha d'ajustar la viscositat del sol. D'aquesta manera es tindrà un gel en forma de fibra.

### **Hi ha diverses variants pel que fa a fibres:**

- A partir de preformes.
- Pintades amb el sol viscos.
- Congelació unidireccional del gel.

### **Avantatges:**

- Components refractaris a baixa temperatura.
- Resistents a atacs químics.

- 
- 1 Procés per el qual s'inverteix l'osmosi. S'aplica la mateixa pressió osmòtica o més gran a la dissolució amb més quantitat d'aigua, s'inverteix el procés i el solut quedaria més concentrat que abans.
  - 2 Tècnica de separació que consta de dues fases, una d'estàtica i una de mòbil. La fase estàtica retarda el pas dels components de la mostra, quan passen pel sistema cada component passa a una velocitat diferent.
  - 3 Procés per el qual s'augmenta la velocitat d'una reacció química, a causa d'una substància anomenada catalitzador.
  - 4 Tractament que elimina els organismes vius d'un material.
  - 5 Acció mecànica de fregament i desgast que provoca l'erosió d'un material o teixit.

### 5.2.6. Cristal·lització

Aquest apartat està fora del procés Sol-Gel en si, però és necessari si l'objectiu final és un cristall, com per exemple el quars.

Per a dur a terme una cristal·lització s'ha d'aplicar un tractament tèrmic sobre el gel obtingut pel procediment Sol-Gel. Si en fer la solució s'afegeix un agent desvitrificant o modificador de xarxa, s'assegura que els enllaços del gel es trenquin i la temperatura de fusió sigui més baixa.

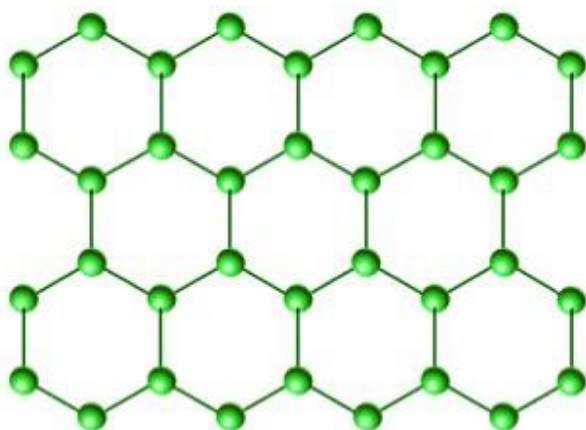
Així doncs per aconseguir un cristall cal passar de **sol a gel i de gel a cristall**.

#### Vidre – Cristall

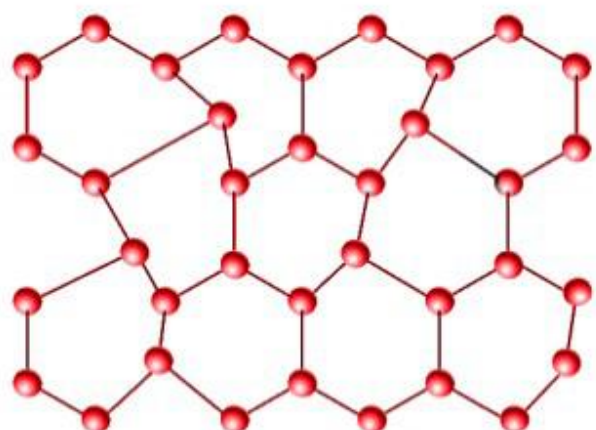
És molt probable que la diferència entre un vidre i un cristall sigui desconeguda per a molta gent.

L'estructura d'un cristall està ordenada i amb patrons de repetició que s'estenen en les 3 dimensions. Això fa que sigui dur, però fràgil.

En canvi el vidre té el que s'anomena estructura vítria, que és desordenada. Aquesta estructura fa que el material sigui més resistent. Les copes o els gots de la vida quotidiana són de vidre.



ESTRUCTURA CRISTALINA



ESTRUCTURA VÍTRIA

*Il·lustració 17: Diferència entre l'estructura del vidre i del cristall. Font:*

*<http://curioseadores.blogspot.com.es/> Editada: Pau Escofet*

Per la cristal·lització i la vitrificació es parteix d'una solució líquida concentrada. D'aquesta solució es pot obtenir tant un cristall com un vidre, i això dependrà de com es dugui a terme el pas de líquid a sòlid. La diferència principal (tot i que no l'única) és que els vidres s'han de fer sense que estiguin en contacte amb res. En canvi els cristalls necessiten un suport o centre de nucleació per poder cristal·litzar.

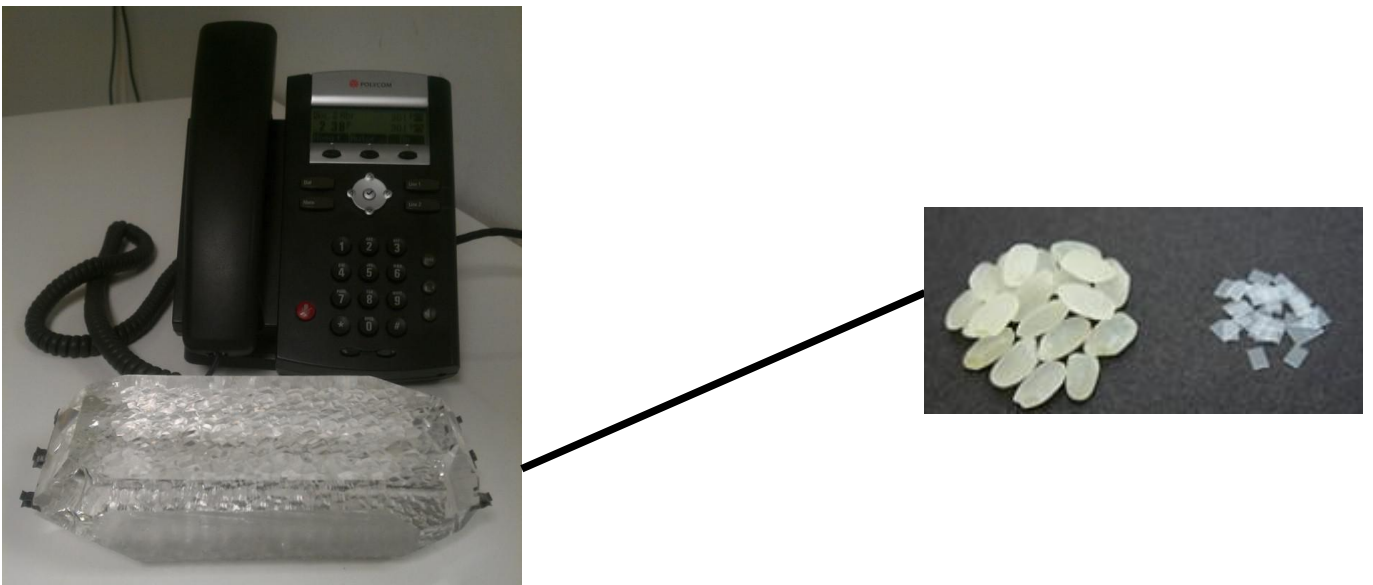
### 5.3. Diferències de les dues tècniques

Hi ha dues principals diferències entre la síntesi solvotermal i el Sol-Gel: el temps del procés i la mida de la mostra resultant.

#### Mida

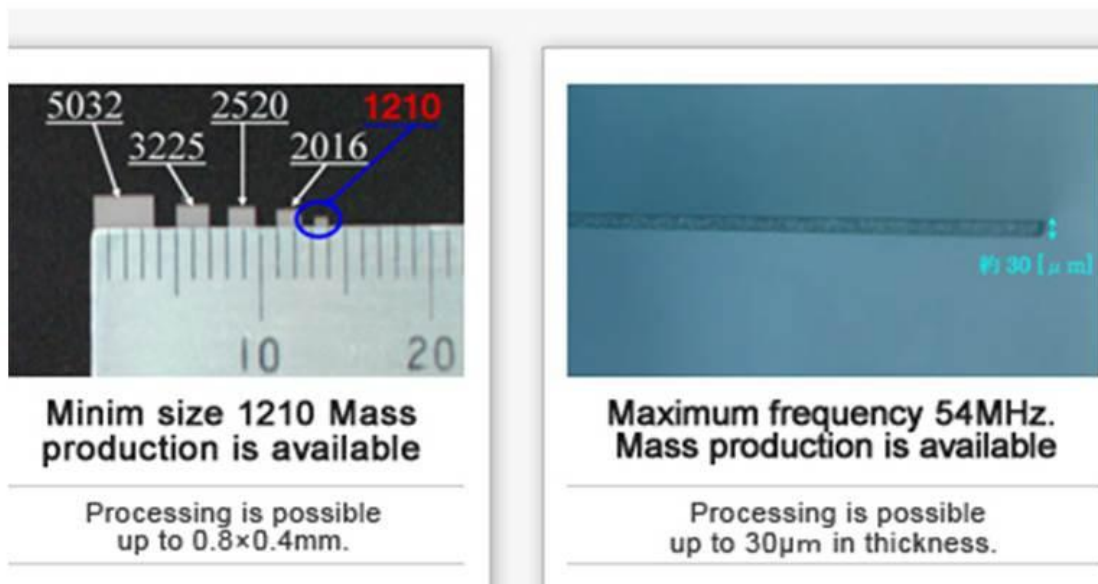
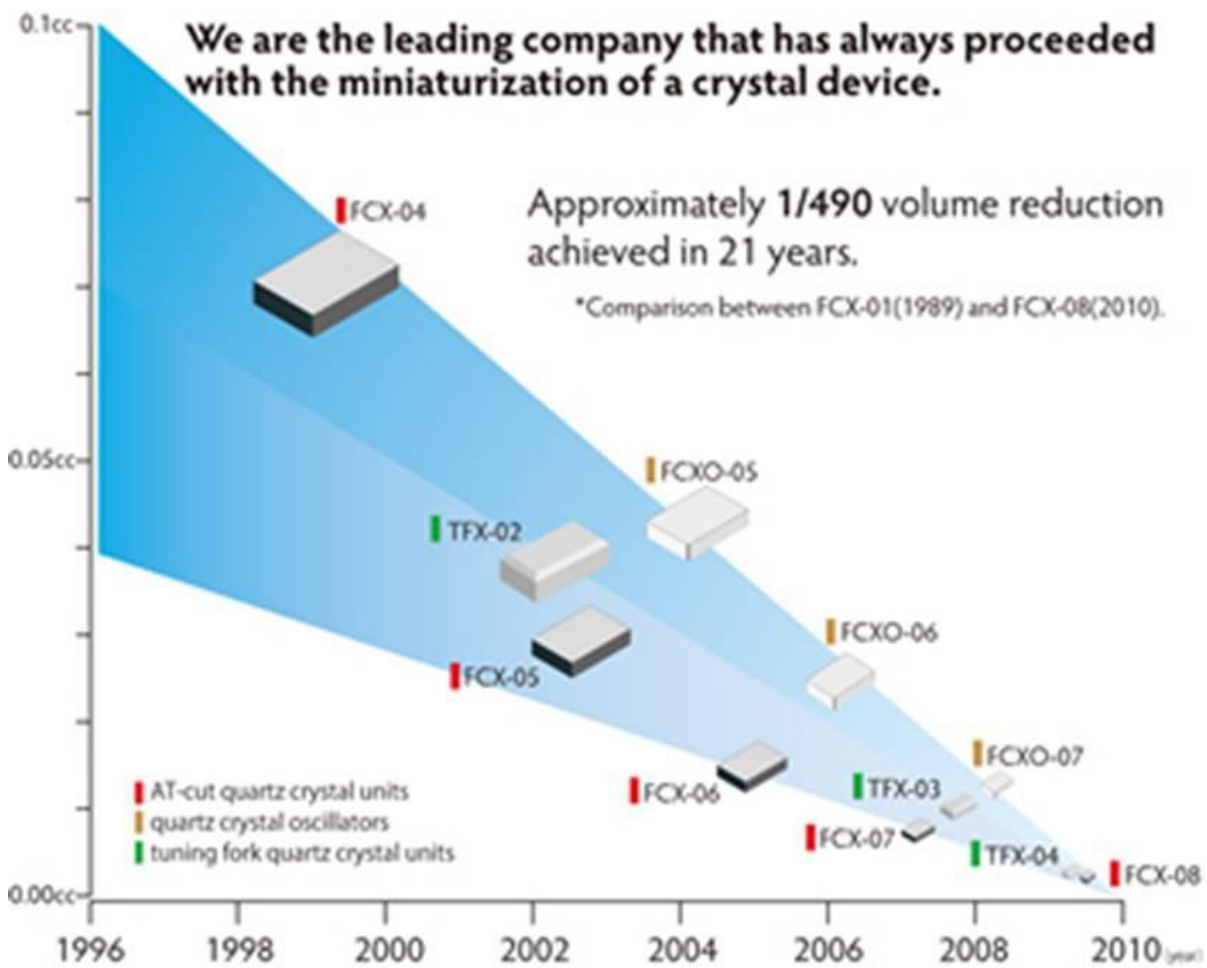
La diferència de mida és exagerada, ja que en una tècnica s'obté un cristall molt gran i en l'altre un de microscòpic.

Si s'obté el cristall mitjançant síntesi solvotermal és possible controlar la mida, però sempre s'obté una mida molt gran. Com que la demanda és de cristalls el més petit possible posteriorment a la síntesi s'haurà de tallar el bloc.



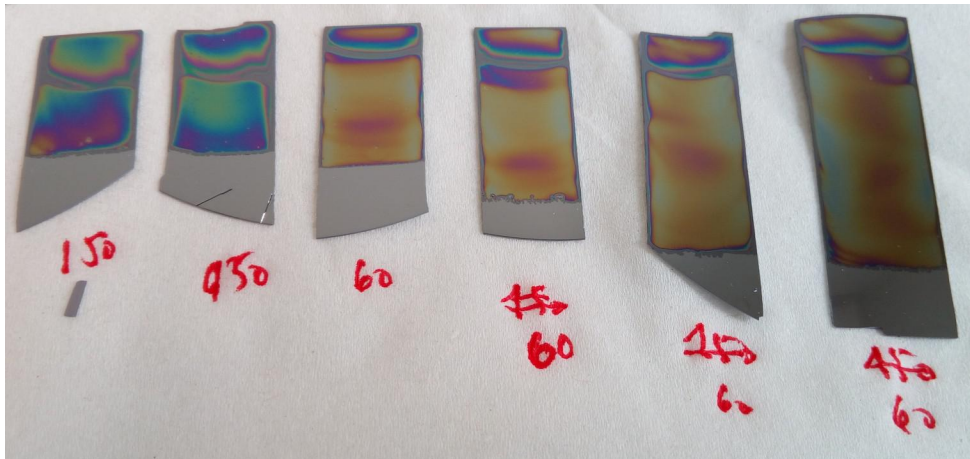
*Il·lustració 18: Mida del cristall de quars original i després de tallar-lo el màxim possible. Font: Dr. Adrián Carretero. Editat: Pau Escofet*

El quars es pot tallar fins que obté una espessor de 50  $\mu\text{m}$  i aproximadament 2 mm per costat. Si es tornés a tallar, el cristall perdria les seves propietats, ja que s'amorfitzaria i torna a un estat no cristal·litzat.



*Il·lustració 19: Miniaturització del quars per mètodes físics. Font: Dr. Adrián Carretero.*

En canvi el quars creat a partir de la tècnica Sol-Gel permet crear uns cristalls molt més petits, ja que en dipositar el sol a sobre del substrat només queda una petita capa (de 300nm d'espessor aproximadament) que cristal·litzarà a quars.



*Il·lustració 20: Diverses mostres fetes per Sol-Gel. Font: Pau Escofet*

## **Temps**

El temps de la síntesi sovotermal és extremadament més elevat que el del Sol-Gel, ja que el cristall acaba sent molt més gran. Actualment la velocitat de creixement de la síntesi solvotermal és de 1 mm/h. En el Sol-Gel (sense contar la preparació de la solució precursora) només s'ha de fer el «dip-coating» que suposa uns dos minuts.

## **Comparació**

Si es desitja un gran cristall de quars, la via recomanable és la síntesi solvotermal. Però la demanda és de cristalls de quars com més petits millors, ja que en un cristall petit es poden controlar més bé les diverses propietats i aporta rapidesa en el cas que el quars formi part d'un sistema elèctric.

## 6. Pre-introducció a la part pràctica

La hipòtesi exposada a l'inici del treball serà la base fonamental de la part pràctica. Es va escollir aquesta hipòtesi quan va sorgir la possibilitat d'anar a investigar als laboratoris de Montpeller juntament amb el Dr. Adrián Carretero. Es va parlar sobre la possibilitat de fer una estada i investigar juntament amb el seu equip.

Després de diverses reunions i idees, es van elaborar dues hipòtesi de les quals, posteriorment, se'n descartaria una, ja que no era tan rellevant com l'escollida.

Abans de l'estada a Montpeller era necessari recopilar molta informació sobre els temes que es tractarien durant la part pràctica, amb la intenció de formar una base per anar preparat al laboratori.

### Què es vol?

Es vol aconseguir unes columnes epitaxials de talla nanomètrica de quars a sobre d'un substrat de silici.

### Per què es vol?

L'objectiu del projecte és la creació de nano columnes de quars que, utilitzant la propietat piezoelèctrica, poden servir per crear nous sensors, per exemple de massa. Com més petit és el quars més sensibilitat té. Amb el quars miniaturitzat es poden crear sensors ultra sensibles, capaços de detectar, per exemple, el pes d'un àtom.

### Per què epitaxiades?

L'epitàxia és l'encaix entre els dos materials sense l'ús de cap cola. Això permet aprofitar més la propietat piezoelèctrica.

### Què s'ha fet?

El Dr. Adrián Carretero ha aconseguit epitaxiar una capa prima de quars sobre el substrat de silici i ho ha fet a través de dos passos. Primer es crea un gel porós i després s'introdueix l' $\text{Sr}^{2+}$  per a cristal·litzar el gel i obtenir el cristall de quars. L' $\text{Sr}^{2+}$  trenca els enllaços del gel de sílice i permet cristal·litzar a menys temperatura. A partir d'aquest descobriment és va plantejar la creació de columnes.



Referència: SOFT CHEMISTRY BASED ROUTES TO EPITAXIAL A-QUARTZ THIN FILMS WITH TUNABLE TEXTURES. A.Carretero-Genevrièr, M.Gich, L.Picas, J.Gazquez, J.Rodríguez-Carvajal, D.Grosso, C.Boissière, and Clement Sanchez Science. Vol 340. P. 827-831 (2013).

### **Què es farà?**

En comptes de crear una pel·lícula prima sobre el substrat de silici es crearan unes columnes. A més a més s'obtéindrà el cristall de quars en un sol pas. El  $\text{Sr}^{2+}$  formarà part de la solució precursora i no s'introduirà una vegada format el gel.

### **Quines diferències hi ha?**

La diferència primordial entre crear una capa prima o columnes és que en les columnes la superfície del cristall de quars és més elevada, i això permet aprofitar més la propietat piezoelèctrica.

## 7. Introducció a la part pràctica

Com s'ha vist en la part teòrica i bibliogràfica, el quars és difícil de fabricar i encara més de miniaturitzar. L'objectiu de la part pràctica és aconseguir-ho, amb la dificultat afegida de crear, en comptes d'una pel·lícula prima, diverses nano columnes verticals de quars.

Per aconseguir aquest objectiu es va tenir l'oportunitat de fer una estada a l'Institut d'Electrònica de Montpeller. Durant l'estada es va treballar amb l'equip i es va ajudar en una part del gran projecte en el qual estan treballant: la creació de nano columnes de quars. L'estada va durar des del 15 d'Agost fins al 30 d'agost de 2016.

Per aconseguir l'objectiu era necessari aplicar un mètode pel qual fos possible crear quars, i un altre mètode per crear les columnes, tenint en compte totes les dificultats: la mida, la forma, la capa amorfa de diòxid de silici, etc. Després de moltes idees i valoracions es van decidir dues vies diferents per les quals es podria aconseguir crear les columnes: la via Bottom-Up o **Química** i la via Top-Down+Química o **Híbrida**. En les dues vies el mètode per aconseguir el quars és molt semblant, es basen en el mètode Sol-Gel, ja que és l'únic en el qual es podrà aconseguir el quars suficientment petit. La diferència de les vies està en la forma d'aconseguir les columnes.

### 7.1. Bottom-Up (Química)

El nom fa referència a un mètode químic, el qual consisteix en la creació d'un material des d'un precursor inferior (més simple). Per a què tothom ho pugui entendre, es pot fer el símil amb les peces de Lego, es tenen diverses peces bàsiques que, en ajuntar-les entre si, poden crear cases o castells.

Aquesta via consisteix a fabricar un motlle per a les columnes. El motlle serà un policarbonat, que serà irradiat amb ions (fet a Bèlgica) i posteriorment atacat químicament. Això farà que es formin «forats» que serviran com a motlle per les columnes per tal que, quan es dugui a terme el mètode Sol-Gel, les columnes quedin formades directament. Aquest motlle es dipositarà sobre un substrat de silici que, inevitablement, tindrà la capa de diòxid de silici. Es prepararà una solució precursora on el material precursor del quars serà el TEOS, juntament amb catalitzadors, dissolvents, etc.

Aquesta solució precursora s'infiltrarà per mitjà de la capil·laritat, en aquest motlle policarbonat nano porós, i quan es dugui a terme la gelificació i la cristal·lització, la capa amorfa de  $\text{SiO}_2$  que tenia el substrat de silici cristal·litzarà juntament amb el gel.

D'aquesta manera s'obtindrà el quars just a sobre del silici, i l'epitàxia química serà possible.

## **7.2. Top-Down+Química (Híbrida)**

El Top-Down és un altre procés, justament el contrari que el Bottom-Up. Consisteix en agafar un material gran i anar-lo empetitint fins a aconseguir el material desitjat. Un exemple d'aquest procés és agafar un arbre i anar tallant la fusta, fins a tenir un objecte més petit que l'arbre, per exemple un escuradents.

Aquesta via consta de dos passos. El primer consisteix en, per mètode Sol-Gel, formar una pel·lícula prima de quars sobre un substrat de silici, de la mateixa manera que en la via anterior. La solució serà molt semblant, amb la diferència que el surfactant serà diferent i en la Top-Down+Química no es necessitarà motlle. Igual que passa amb l'altre via, en aquesta també cristal·litzarà la capa amorfa de sílice que hi havia sobre el substrat de silici.

Una vegada s'hagi obtingut la pel·lícula prima cristal·litzada s'hauran de fer les columnes. Per aconseguir-les es farà una litografia per interferometria làser. Que consisteix a "retallar", mitjançant un làser, el quars fins a obtenir les columnes verticals.

### **Tots els materials de la solució apareixen explicats més endavant.**

Les dues vies faran ús d'un forn, necessari per cristal·litzar, i de diversos microscopis i instruments per tal d'obtenir imatges, per a la comprovació de si l'experiment a resultat i per saber quina de les dues vies és la més adequada.

## 8. Solució Precursora

A continuació hi ha una petita explicació dels materials que s'utilitzaran en les diferents solucions que s'han fet. Però l'explicació completa de cadascun dels materials està just al final d'aquest punt.

El TEOS serà el precursor principal per a la formació de quars, però en la solució precursora hi haurà també etanol, aigua, F-127 o BRIJ-58 o CTAB, HCl i SrCl<sub>2</sub>. Cadascun d'aquests materials té una funció en el procés.

L'etanol (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O) serà el dissolvent de la dissolució, ja que el surfactant és molt soluble en aquest material. L'etanol s'evaporarà en el moment de dipositar la solució precursora a sobre del substrat.

L'aigua dissoldrà el TEOS i farà la hidròlisi, donant com a resultat quatre molècules d'etanol i una d'àcid silícic per cada molècula de TEOS.

El surfactant (F-127, BRIJ-58 o CTAB) és l'encarregat que, durant el procés de gelificació, es formen porus, on el Sr<sup>2+</sup> es col·locarà. En la via Bottom-Up s'utilitzarà l'F-127 i el BRIJ-58 i en la via Top-Down+Química el CTAB, el BRIJ-58 i el F-127, per qüestions de mida del porus.

L'HCl actuarà com a catalitzador, farà que la hidròlisi del TEOS sigui més ràpida, ja que afegirà protons a la solució.

De la molècula de SrCl<sub>2</sub> interessa el Sr<sup>2+</sup>, el qual estarà repartit pels porus i, en el seu moment, trencarà els enllaços per tal que es pugui dur a terme la cristal·lització del quars.

A continuació hi ha un recull de totes les solucions que s'han fet durant l'estada al laboratori.

<b>Dimecres 17</b>		<b>50g</b>		<b>Híbrida macroporosa</b>	
<b>Material</b>	<b>TEOS</b>	<b>HCl</b>	<b>ETANOL</b>	<b>SrCl<sub>2</sub></b>	<b>CTAB</b>
<b>Proporció</b>	1	0,7	25	0,06	0,14
<b>Grams teòrics</b>	6,88	3,44	37,98	2,28	1,68
<b>Grams reals</b>	6,88	3,46	37,95	2,3	1,79

<b>Dijous 18</b>	<b>25 ml</b>
<b>SrCl<sub>2</sub></b>	6,67

<b>Dijous 18</b>		<b>60g</b>		<b>Híbrida</b>	
<b>Material</b>	<b>TEOS</b>	<b>HCl</b>	<b>ETANOL</b>	<b>SrCl<sub>2</sub></b>	<b>BRIJ-58</b>
<b>Proporció</b>	1	0,7	25	0,06	0,05
<b>Grams teòrics</b>	8,43	2,95	56,57	2,43	1,38
<b>Grams reals</b>	8,43	2,95	46,52	2,43	1,39

<b>Dijous 18</b>		<b>60g</b>		<b>Híbrida</b>	
<b>Material</b>	<b>TEOS</b>	<b>HCl</b>	<b>ETANOL</b>	<b>SrCl<sub>2</sub></b>	<b>F-127</b>
<b>Proporció</b>	1	0,7	25	0,06	0,05
<b>Grams teòrics</b>	8,32	2,92	46	2,43	2,77
<b>Grams reals</b>	8,37	2,93	46	2,43	2,77

<b>Divendres 19</b>	<b>25 ml</b>
<b>SrCl<sub>2</sub></b>	6,67

*Taula 1: Solucions fetes. Font: Pau Escofet*

<b>Dilluns22</b>		<b>30g</b>		<b>Química + Híbrida</b>	
<b>Material</b>	<b>TEOS</b>	<b>HCl</b>	<b>ETANOL</b>	<b>SrCl<sub>2</sub></b>	<b>BRIJ-58</b>
<b>Proporció</b>	1	0,7	25	0,06	0,05
<b>Grams teòrics</b>	4,22	1,48	23,29	1,22	0,69
<b>Grams reals</b>	4,22	1,5	23,26	1,24	0,7

<b>Dilluns 22</b>		<b>10g</b>		<b>Química</b>	
<b>Material</b>	<b>TEOS</b>	<b>HCl</b>	<b>ETANOL</b>	<b>SrCl<sub>2</sub></b>	<b>BRIJ-58</b>
<b>Proporció</b>	1	0,7	12,5	0,06	0,05
<b>Grams teòrics</b>	2,34	0,82	6,46	0,41	0,38
<b>Grams reals</b>	2,34	0,8	6,41	0,41	0,38

<b>Dilluns 22</b>		<b>10g</b>		<b>Química</b>	
<b>Material</b>	<b>TEOS</b>	<b>HCl</b>	<b>ETANOL</b>	<b>SrCl<sub>2</sub></b>	<b>BRIJ-58</b>
<b>Proporció</b>	1	0,7	8,33	0,06	0,05
<b>Grams teòrics</b>	2,98	1,04	5,48	0,41	0,49
<b>Grams reals</b>	3,01	1,03	5,82	0,43	0,48

<b>Dimarts 23</b>		<b>25 ml</b>
<b>SrCl<sub>2</sub></b>		6,67

<b>Dimecres 24</b>		<b>10g</b>		<b>Química</b>	
<b>Material</b>	<b>TEOS</b>	<b>HCl</b>	<b>ETANOL</b>	<b>SrCl<sub>2</sub></b>	<b>BRIJ-58</b>
<b>Proporció</b>	1	0,7	12,5	0,06	0,05
<b>Grams teòrics</b>	2,34	0,82	6,46	0,41	0,38
<b>Grams reals</b>	2,38	0,81	6,49	0,41	0,38

*Taula 2: Solucions fetes. Font: Pau Escofet*

I per últim una taula on hi ha expressat en grams (g) les quantitats que s'han utilitzat de cada producte en total.

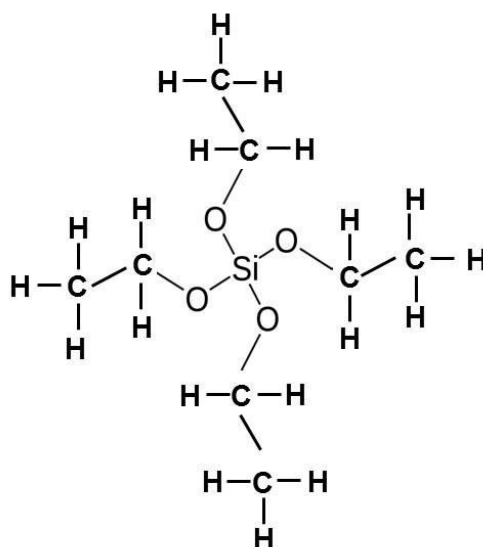
MATERIAL	GRAMS UTILITZATS
TEOS	35,63
HCl	13,48
ETANOL	172,44
SrCl <sub>2</sub>	20
CTAB	1,79
BRIJ-58	3,33
F-127	2,77

Taula 3: Materials utilitzats. Font: Pau Escofet

Ara s'analitzaran d'un en un els materials de la solució:

## 8.1. TEOS

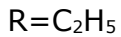
En aquest treball el precursor utilitzat és el TEOS (tetraetilortosilicat), Si (OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>, el qual va ser el primer precursor utilitzat en el mètode Sol-Gel per Ebelmanl i Graham. La seva estructura és la següent:



Il·lustració 21: Formula desenvolupada del TEOS. Font: [america.pink/tetraethyl-orthosilicate\\_4321204.html](http://america.pink/tetraethyl-orthosilicate_4321204.html)

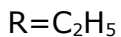
Gràcies a la seva estructura es pot, en fer la hidròlisi i la condensació, obtenir sílice (SiO<sub>2</sub>).

Com es pot veure en l'apartat de **Procediment** el TEOS és el quart material que s'afegeix a la solució. Quan s'afegeix comença a produir-se la hidròlisi. Les cadenes hidrocarbonades passaran a ser hidrògens, i aquestes, al no estar ajuntades amb el TEOS, passaran a ser etanols. Es pot veure en aquesta reacció:

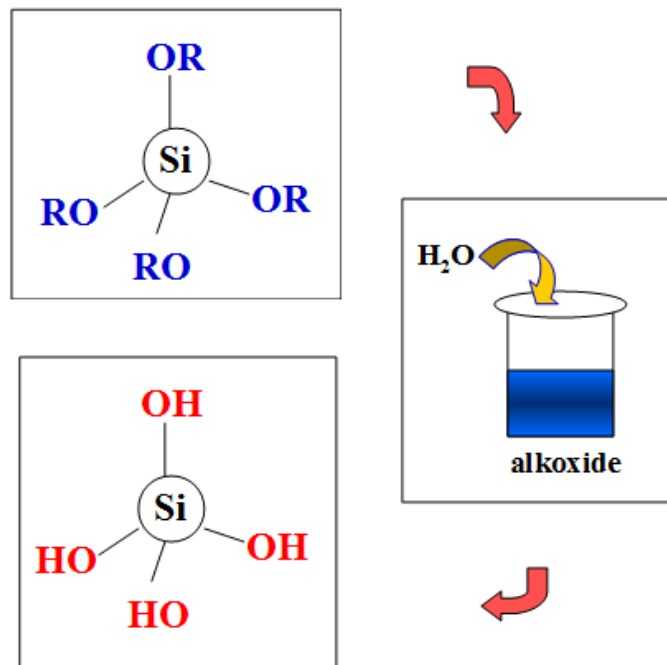


Es veu doncs que SiOR és una cadena del TEOS, que al reaccionar amb una molècula d'aigua forma SiOH i etanol (ROH).

Per tant l' hidròlisi de tot el TEOS és:



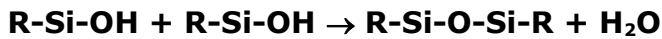
Arribats a aquest punt s'ha passat de tenir TEOS a tenir Àcid Silícic,  $\text{Si}(\text{OH})_4$ , i ha acabat la hidròlisi.



*Il·lustració 22: Pas de TEOS a Àcid Silícic. Font: Dr. Adrián Carretero. Editada: Pau Escofet*

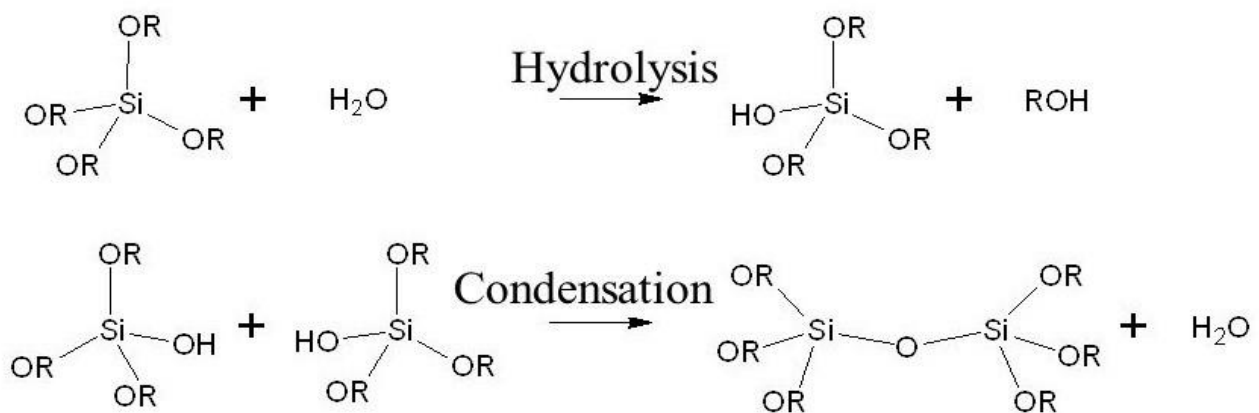


La condensació es durà a terme mentre l'etanol s'evapora. Les cadenes que el TEOS tenia al principi han desaparegut, ja que s'han convertit en etanol i s'han barrejat amb la resta d'etanol que hi havia a la solució. I ara hi ha OH en el seu lloc. Durant la condensació es formarà aigua i s'obtindrà diòxid de silici.



Així doncs ja es té el diòxid de silici (...-Si-O-Si-...), el qual està en estat de gel.

Aquí hi ha una imatge que resumeix la hidròlisi i la condensació del TEOS:



*Il·lustració 23: Hidròlisi i condensació del TEOS. Font: <http://slideplayer.com/slide/7278894/>  
Editada: Pau Escofet*

Aquest procés es du a terme en totes les cadenes del TEOS. Així que el resultat final és una xarxa de Si-O-Si-O-Si. Cal recordar que el silici forma quatre enllaços, per tant estarà unit a 4 oxígens, però com que cada oxigen també està unit a un altre silici la fórmula final serà SiO<sub>2</sub> i no SiO<sub>4</sub>, com es podria pensar.

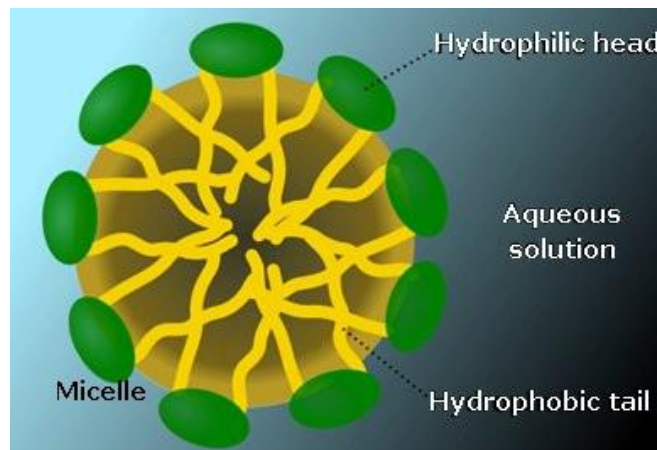
## 8.2. Surfactant

Un surfactant és una substància que influeix en la superfície d'un líquid, mitjançant la tensió superficial. És necessari per a la formació de porus a dintre del gel.

Els surfactants o tensioactius utilitzats en aquest treball seràn l'F-127, el BRIJ-58 i el CTAB, depenent de la via que s'utilitzi i de l'experiment que es faci. La seva gran diferència és la mida del porus que formen, l'F-127 i el BRIJ-58 formen una mida bastant semblant, al voltant de 10 nm de diàmetre, mentre que el CTAB forma macro porus, al voltant d'uns 50 nm de diàmetre.

Anteriorment el surfactant utilitzat per Adrián Carretero Genevrier ha estat el CTAB, però amb la dificultat afegida de crear columnes en lloc de crear una capa fina el tensioactiu ha de formar nano porus. Els adequats per fer-ho són l'F-127 i el BRIJ-58, ja que el CTAB forma macro porus, i no resulten adequats per a la formació de columnes a causa de la seva grandària. Tot i això es faran diverses proves per via Híbrida utilitzant el CTAB com a tensioactiu.

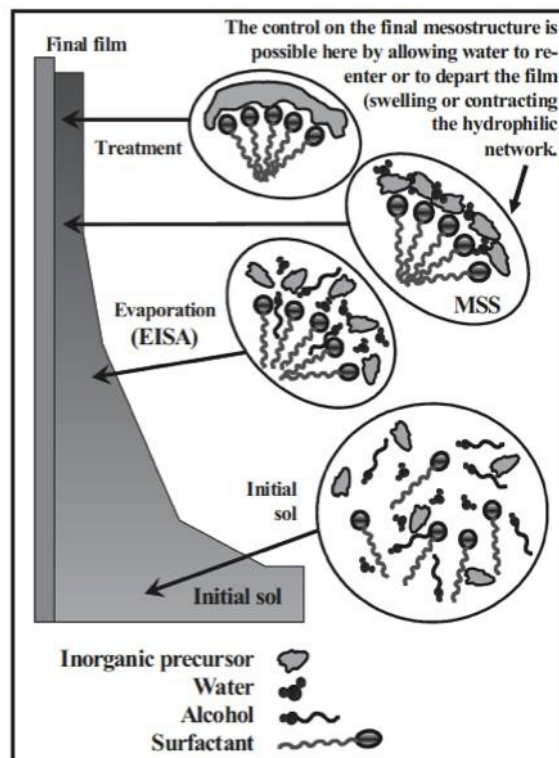
El surfactant té una part hidròfoba (cadena hidrocarbonada) i una altra hidròfila així que, quan hi ha aigua en la dissolució, es formen unes micel·les amb les cadenes hidrocarbonades del tensioactiu escollit. La part hidròfoba queda dintre de la micel·la sense estar en contacte amb l'aigua, en canvi la part hidròfila serà la que delimitarà la micel·la.



*Il·lustració 24: Formació de la micel·la. Font: [www.chm.bris.ac.uk](http://www.chm.bris.ac.uk)*

Això farà que, quan es dipositi la solució precursora del quars a sobre del substrat i, per capil·laritat, entri als forats on es formaran les columnes o es formi la capa prima (depenent de la via en la qual s'estigui treballant) l'etanol s'evaporarà i es donarà la condensació necessària per a la gelificació, fent que les micel·les (on hi haurà les parts hidrofòbiques del surfactant) quedin intactes a dintre del gel. Aquest procés s'anomena EISA (Evaporation Induced Self Assembly) o en català, «l'evaporació indueix a un auto-ensamblatge».

En la foto de continuació es veu com l'etanol es va evaporant a mesura que s'extreu el substrat de la solució i com, al quedar-se sense etanol, les micel·les s'organitzen i queden envoltades del precursor en un lloc en concret. Al voltant dels porus hi hauria el gel de sílice. En la via Química funciona exactament igual, encara que no es faci dip-coating. En entrar la solució en el motlle per les columnes l'etanol s'evapora i es dona el mateix procés.

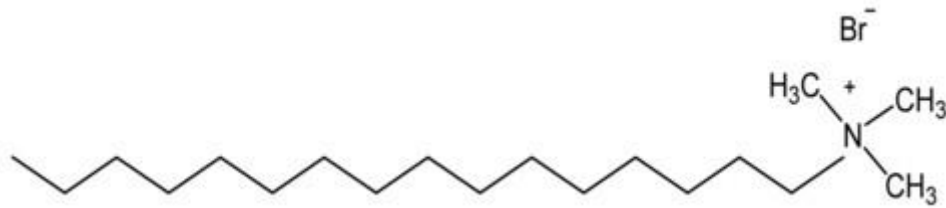


*Il·lustració 25: Procediment de formació de porus. Font: [www.labos.upmc.fr](http://www.labos.upmc.fr) Editada: Pau Escofet*

El següent pas és aplicar-li tractament tèrmic, estarà 5 hores en un forn a 1000°C. Això farà que el gel, el qual ja serà SiO<sub>2</sub>, cristal·litzi i es converteixi en quars, i a més a més desintegrarà les cadenes hidrocarbonades de dintre de les micel·les fent que quedin els porus ben formats (buits). El quars només pot formar un porus de més de 40 nm de diàmetre. Com que els porus formats per el F-127 o pel BRIJ-58 tenen 10 nm de diàmetre, quedaran col·lapsats i l'aspecte final (quan ja hagi cristal·litzat) serà sense porus. Això no és d'importància, ja que els porus només són necessaris perquè el Sr<sup>2+</sup> es col·loqui en ells. Però una vegada el Sr<sup>2+</sup> ja no sigui d'importància, els porus poden desaparèixer sense que afecti cap part del procés.

El Dr. Adrián Carretero Genevrièr va treballar amb CTAB en els inicis de la nano fabricació de quars, explicat en la següent referència: WATER-INDUCED PHASE SEPARATION FORMING MACROSTRUCTURED EPITAXIAL QUARTZ FILMS ON SILICON A.Carretero-Genevrièr, Glenna L. Drisko, Martí Gich, Jaume Gàzquez, Djawhar Ferrah, David Grosso, Cédric Boissière, Juan Rodríguez-Carvajal, and Clément Sanchez. Volume 24, Issue 35, pages 5494–5502, September 17, 2014. Però si es vol crear columnes, el porus que forma el CTAB no permet que es puguin crear per via Química. Per via Híbrida sí que es podrien crear, però probablement quedarien massa desiguals.

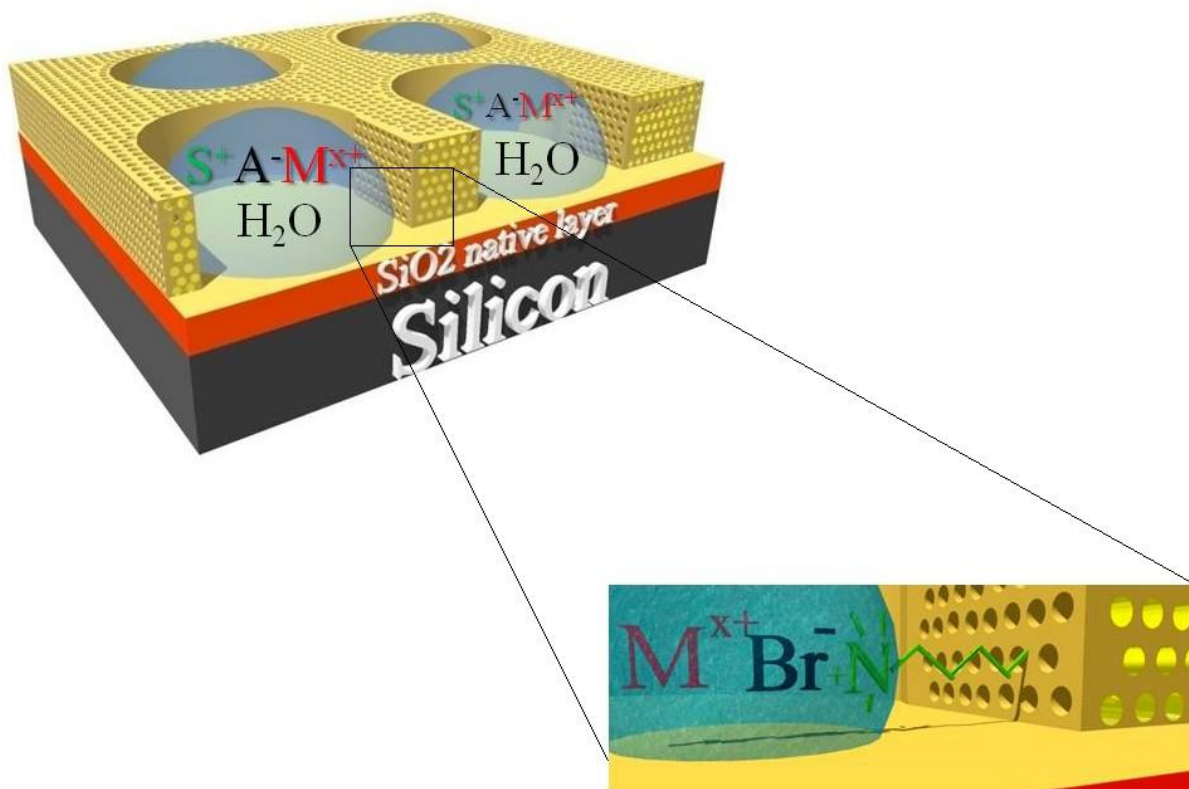
El problema dels macro porus radica en la combinació de CTAB i de  $\text{Sr}^{2+}$ . L'estructura del CTAB és la següent:



*Il·lustració 26: Estructura del CTAB. Font: nanohybrids.net*

El  $\text{Br}^-$  que es veu en la fórmula, tendeix a ajuntar-se amb el  $\text{Sr}^{2+}$ . Així que quan la cadena hidrofòbica (zig-zag a la imatge) formi la micel·la, el  $\text{Br}^-$  i el  $\text{Sr}^{2+}$  quedaran a fora de la micel·la i necessitaran  $\text{H}_2\text{O}$  en tot moment per estar estables. Així doncs, l'aigua necessària per a mantenir estable aquest compost impedirà que la sílice gelifiqui sobre de l'aigua i ho haurà de fer al voltant. Per tant formarà una capa amb moltes variacions en el relleu.

En aquesta imatge es mostra com queda el gel rodejant la gota d'aigua. Els altres porus petits que es veuen els formen les cadenes hidrocarbonades.



*Il·lustració 27: Macro porositat formada per el CTAB. Font: Dr. Adrián Carretero. Editada: Pau Escofet*

### 8.3. Etanol

El dissolvent de la dissolució serà l'etanol, també conegut com a alcohol etílic. La seva fórmula química és  $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$ . És un líquid incolor i molt inflamable. El seu punt d'ebullició és de  $78^\circ\text{C}$  i és molt soluble en aigua. A més a més de tot això l'etanol és un dels dissolvents més freqüents, i no té un preu molt elevat, cosa que permet obtenir-ne fàcilment.

Aquest dissolvent és perfecte per a la dissolució, ja que dissol tots els materials que s'utilitzen i, quan n'hi ha una quantitat molt petita, s'evapora tan fàcilment (inclús a temperatura ambient) que fa possible la gelificació del  $\text{SiO}_2$  (procediment EISA). A més a més, durant la hidròlisi del TEOS, les cadenes que se substitueixen per hidrògens surten a la dissolució en forma d'etanol, que es barrejarà amb l'etanol que ja està a la solució. Per aquest motiu no suposen cap problema les cadenes del TEOS, i queden dissoltes.

És per aquests motius que es fa servir l'etanol com a dissolvent de la solució precursora.

### 8.4. HCl

Per tal que la hidròlisi del TEOS (reacció fonamental en l'experiment) es dugui a terme el màxim de ràpid possible es farà ús d'un àcid, que actuarà com a catalitzador i farà que la reacció es dugui a terme més ràpidament. D'aquesta manera, s'assegura que la hidròlisi del TEOS es dugui a terme en, si no totes, quasi totes les molècules de TEOS.

El catalitzador usat és el clorur d'hidrogen o àcid clorhídric, la seva fórmula química és HCl, i tindrà una puresa del 37%.

S'ha dit que aquest àcid catalitza la reacció, és a dir, fa que esdevingui més de pressa. Això ho aconsegueix gràcies al fet que aporta protons a la solució. Quan es dissol HCl en aigua, s'obté els  $\text{H}^+$  i els  $\text{Cl}^-$  separats. Així que, en el moment d'hidrolitzar el TEOS, els ions d'hidrogen carregats positivament ( $\text{H}^+$ ) substituiran els radicals de les cadenes del TEOS i posteriorment, aquestes cadenes es convertiran en etanol.

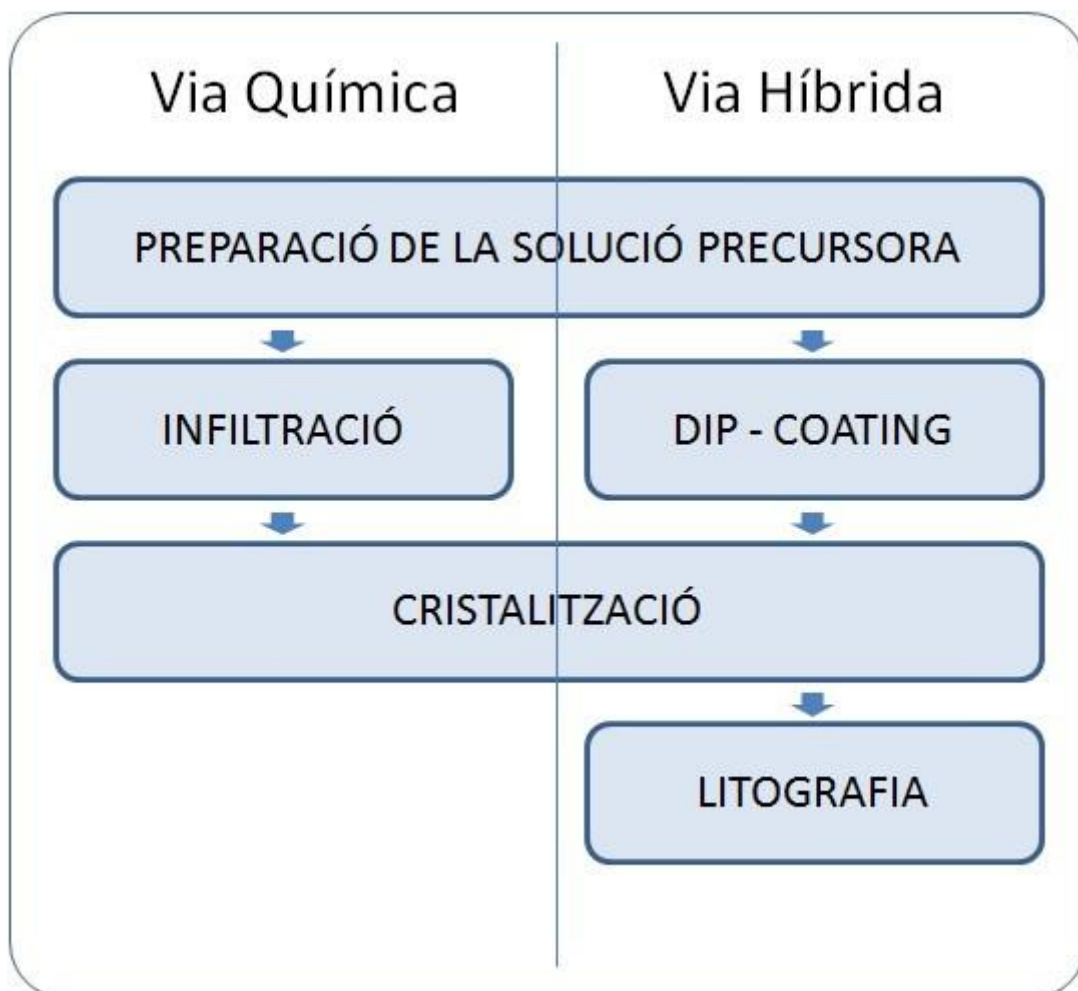
## 8.5. Sr<sup>2+</sup>

L'últim material que queda per analitzar de la solució és l'estronci. Si es troba pur i en pols reduïda, el metall crema a temperatura ambient. Això fa que en la solució s'introdueixi Sr<sup>2+</sup> combinat amb Cl<sup>-</sup>, que formen clorur d'estronci (SrCl<sub>2</sub>), tot i que l'únic que interessa és el Sr<sup>2+</sup>. La funció de l'estronci és molt simple. Una vegada ja es té el gel porós sobre el substrat de silici i està dintre del forn, el que es vol és que el gel de sílice es fongui per tal que pugui cristal·litzar. Quan la temperatura arriba als 800°C el Sr<sup>2+</sup> trenca els enllaços entre el silici i l'oxigen i fa que la seva temperatura de fusió sigui extremadament més baixa.

Com s'ha dit abans la temperatura de fusió del SiO<sub>2</sub> és de 1713°C. Gràcies al Sr<sup>2+</sup> aquest valor baixa fins als 800°C. Tot i saber que amb 800°C teòricament ja n'hi ha prou, com que el forn permet arribar fins a més de 1000°C, a l'hora de fer el tractament tèrmic s'arriba fins al 1000°C, d'aquesta manera s'assegura que la sílice estigui del tot fosa.

## 9. Procediment

Per tal d'aconseguir les columnes de quars, s'ha de seguir tot un procés extens i complicat. Per fer-ho el més entenedor possible, el procés es dividirà en cinc parts diferents. La primera consisteix en una part comuna en les dues vies possibles. La segona tracta sobre una de les dues vies, la via Química o Bottom-Up. La tercera part parla sobre la via restant, l'Híbrida o Top-Down+Química. La quarta també parla d'una part comuna entre les dues tècniques. I per últim la cinquena és sobre la via Híbrida.



Taula 4: Taula comparativa de les dues vies. Font: Pau Escofet

### Preparació de la solució precursora

La quantitat de cada material depèn del pes total de la dissolució que es vulgui preparar. Per fer possible explicar-ho apareixen les dades per preparar una dissolució de 60 g. Dintre de l'apartat **Solució Precursora** hi ha les dades de totes les solucions precursorses que s'han fet en el projecte. Per a preparar aquesta solució es necessitaran els següents materials:

- 8,43 g de TEOS
- 2,95 g d'HCl 37%
- 46,57 g d'etanol
- 2,43 g de  $\text{SrCl}_2$  1M
- 1,383 g de BRIJ-58

O bé:

- 8,32 g de TEOS
- 2,92 g d'HCl 37%
- 46 g d'etanol
- 2,43 g de  $\text{SrCl}_2$  1M
- 2,77 g de F-127

Les dues dissolucions són per a 60g, però depenent del surfactant usat, les mesures varien. En aquest punt no apareixen les dades necessàries per a utilitzar el surfactant CTAB, ja que només s'ha utilitzat una vegada i el resultat no va ser satisfactori. Tot i això, les mesures en relació al CTAB apareixen en l'apartat **Solució Precursora**.

Apart d'aquests compostos també es necessitarà:

- Balança
- Vas de precipitats de 100ml
- Espàtula
- Agitador magnètic
- Aforat de 25 mL

Aquests són tots els materials que es necessitaran per a fer la solució precursora. Instruccions per fer la solució:

- 1- Pesar el surfactant (BRIJ-58 o F-127) i afegir-lo al vas de precipitats.
- 2- Directament al mateix vas de precipitats s'afegeix l'etanol, sempre es pesa tot en la balança.
- 3- S'afegeixen els grams corresponents d'HCl 37%. L'àcid ja ve en aquesta concentració quan es compra. Aquest pas és molt important fer-lo a la campana<sup>1</sup>.

---

1 Dispositiu de ventilació dissenyat per limitar l'exposició de substàncies nocives o perilloses.



4- S'agita la solució amb l'ajuda de l'agitador magnètic fins que el surfactant s'hagi dissolt completament. El BRIJ-58 serà més difícil de dissoldre a causa de la seva consistència. Arribats a aquest punt, es tindrà una dissolució incolora i transparent.

5- Es pesa i s'afegeix el TEOS.

6- Tot seguit es començarà a fer el procés d'hidròlisi, del que s'ha parlat en la part teòrica (en el punt Sol-Gel), tot i no haver afegit en cap moment aigua. La hidròlisi del TEOS es fa a terme amb l'aigua que conté l'HCl. Per tal que la hidròlisi es faci correctament, s'haurà de deixar la solució agitant-se moltes hores. En aquest cas s'ha deixat agitant-se (en totes les solucions) unes 14 hores.

7- Just abans de treure la solució de l'agitador magnètic es prepara la dissolució de  $\text{SrCl}_2$  1M.

7.1- S'agafa un aforat de 25 ml i s'afegeix 6,665 g de  $\text{SrCl}_2$ .

7.2- S'afegeix aigua destil·lada a l'aforat fins que quedi ben enrasat.

8- La dissolució es treu de l'agitador magnètic i s'afegeixen els grams corresponents de la dissolució de  $\text{SrCl}_2$  que s'acaba de preparar. És important que no es deixi passar molt de temps entre que es prepara la dissolució de  $\text{SrCl}_2$  i que aquesta s'afegeix a la solució precursora, ja que la dissolució de  $\text{SrCl}_2$  començaria a cristal·litzar.

9- Una vegada afegit el  $\text{SrCl}_2$  es posarà la dissolució una vegada més a agitar-se. Però aquesta vegada s'ha de controlar molt el temps. S'ha observat que, si es deixa la solució agitar-se molt temps, quan la sílice cristal·litza a quars forma dominis<sup>1</sup> molt grans. En aquest treball s'ha anat variant el temps, però sempre al voltant dels 15 minuts, i els resultats han estat satisfactoris.

10- Passats els 15 minuts d'agitació ja es pot retirar la solució, i només falta treure l'imant de dintre del vas de precipitats per tenir la solució precursora ja preparada per gelificar.

Aquí acaba la preparació de la solució precursora, i tot el procés que es fa després ja és diferent entre la via Híbrida i la via Química. És important que, una vegada obtinguda la dissolució, no es trigui molt a fer les mostres, ja que els dominis seran massa grans si es deixa molt temps.

---

<sup>1</sup> Regió pseudo-hexagonal que es trenca a causa de la petita imperfecció de l'epitàxia.

## Infiltració

Una vegada es té la solució feta s'han de formar les columnes. Per fer-ho s'agafen uns substrats especials que s'han preparat prèviament. En aquests substrats hi ha una base de silici i, a sobre del silici, un policarbonat. Aquest policarbonat conté uns forats els quals serviran com a motlle per fer les columnes.

Aquest policarbonat actua com a motlle per a les columnes. S'ha obtingut mitjançant una col·laboració científica entre el Dr. Adrián Carretero i una empresa de Bèlgica. Tot el procés per a obtenir el policarbonat està explicat a l'apartat **Policarbonat per a la via Química**.

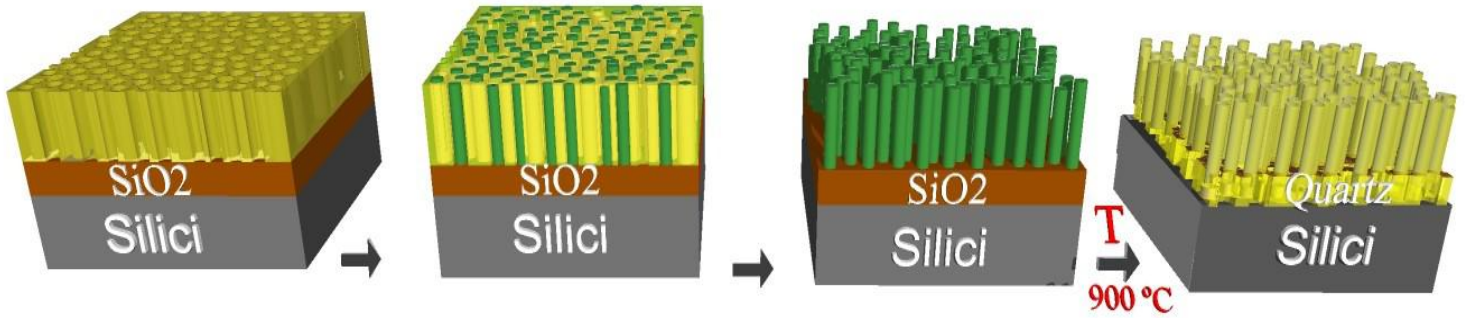


*Il·lustració 28: Substrat de silici amb el polímer. Font: Pau Escofet*

Quan tot estigui preparat, amb un comptagotes, s'agafarà solució i, amb molta cura, s'aplicarà una sola gota a sobre del substrat. Just després, amb un paper, es netejarà la superfície del polímer per tal que no quedi solució a sobre del motlle.

Si tot ha sortit com es tenia previst, la solució s'haurà infiltrat en el policarbonat i estarà repartida pels forats que hi ha en el polímer. I en el moment de cristal·litzar, ho farà amb aquesta forma.

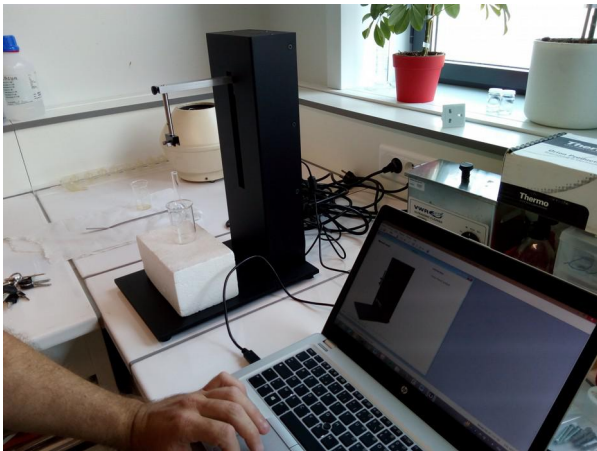
When quartz goes nano



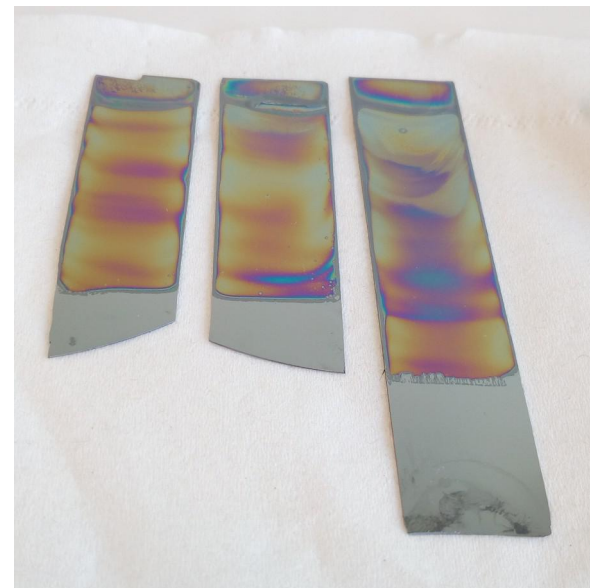
*Il·lustració 29: Esquematzació de la via Química. Font: Dr. Adrián Carretero Editada: Pau Escofet*

## Dip-coating

El primer pas (després de fer la solució) de la via Híbrida és formar una capa prima a sobre del substrat. Per fer-ho s'utilitzarà la tècnica dip-coating. Es prepararà el substrat de silici sobre el qual es vol crear la capa prima i serà submergit en la solució. La velocitat d'immersió elegida és de 60 mm/s (ni massa ràpida ni massa lenta, la capa tindrà uns 300 nm de gruix) i romandrà totalment submergit un segon.

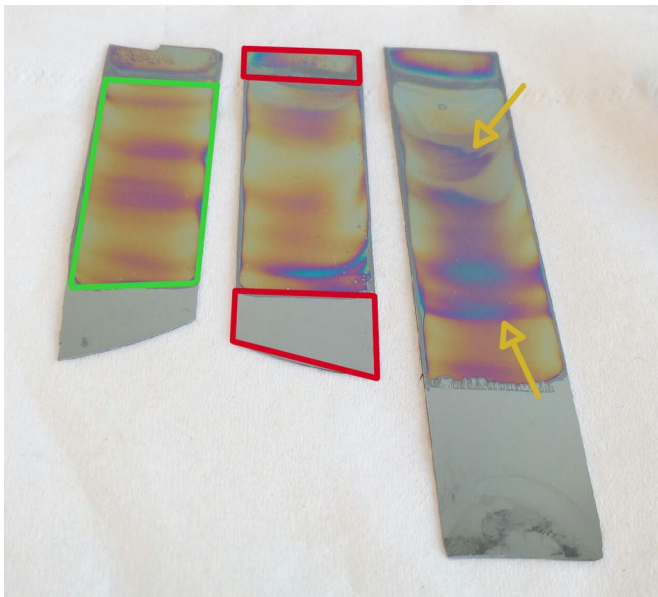


*Il·lustració 31: Instrument per fer Dip-coating. Font: Pau Escofet*



*Il·lustració 30: Aspecte que tindran les mostres fetes per dip-coating. Font: Pau Escofet*

Després d'obtenir les mostres, s'haurà de seleccionar la part que interessa, ja que a l'inici i al final del substrat la capa no es diposita uniformement.



*Il·lustració 32: Mostres fetes per dip-coating.*

*En verd: Zona de la mostra idònia per a fer les columnes.*

*En vermell: Zona de la mostra que haurem de treure.*

*En taronja: Porus de la mostra*

*Font: Pau Escofet*

## **Cristal·lització**

Una vegada ja s'hagin fet les mostres, s'haurà de dur a terme el tractament tèrmic. Aquesta és la part més fàcil de totes, ja que només consisteix en cristal·litzar el quarz. S'agafen les mostres i es dipositen a sobre d'un suport que servirà per introduir les mostres al forn. Quan estiguin ben col·locades es programarà el forn. S'haurà de triar la temperatura màxima a la qual arriba, quantes hores està en aquella temperatura i, per últim, la velocitat a la qual s'escalfarà i es refredarà. Per l'elecció d'aquest paràmetre s'ha de tenir en compte que si el forn s'escalfa o es refreda molt ràpid podria ser que el seu rendiment no fos l'idoni o que directament s'espatlles i deixes de funcionar.

Per a les mostres s'han utilitzat les següents dades:

- ◆ El forn arriba fins a una temperatura màxima de 1000°C.
- ◆ Es manté a aquesta temperatura un total de 5 hores.
- ◆ A l'inici, el forn augmentarà de temperatura a una velocitat de 3°C per minut.
- ◆ Es refredarà a la mateixa velocitat, 3°C per minut.

Així doncs el tractament tèrmic tindrà una durada de 16 hores i 7 minuts, 5 hores i 33 minuts per arribar fins a 1000°C, 5 hores mantenint-se a 1000°C i 5 hores i 33 minuts per tornar al seu punt de partida.

Aquest tractament tèrmic fa que les micel·les on hi havia les cadenes hidrofòbiques del surfactant quedin buides, ja que a aproximadament 600°C, les cadenes (que són orgàniques) es descomponen i desapareixen. En quedar el forat buit, quan el quars cristal·litzi l'omplirà tot, així que el resultat serà una capa sense porus.

Exclusivament en la via Química el forn té una altra utilitat. El policarbonat que s'ha fet servir com a motlle de les columnes també és orgànic, així que, quan les micel·les desapareixen, també ho fa el motlle. D'aquesta manera s'obtidran les columnes de quars sense cap obstacle al mig.

Una vegada s'obté el quars cristal·litzat la via Química arriba a la seva fi. Si tot ha sortit com s'esperava, les columnes s'hauran format i es mantindran verticals sobre el substrat de silici. En canvi encara falta la part més important de la via Híbrida.



*Il·lustració 33: Forn utilitzat per cristal·litzar. Font: Pau Escofet*

Tot i això s'ha de comprovar (en les dues vies) que el quars hagi cristal·litzat i que ho hagi fet correctament. Per fer-ho s'observen les mostres en diversos instruments per tal de descobrir què s'ha obtingut.

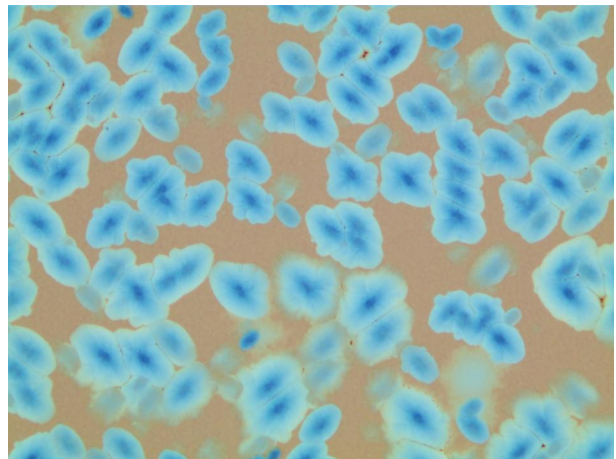
El primer instrument utilitzat és el microscopi òptic, el qual servirà per observar si el gel ha passat a ser quars. Si la cristal·lització ha sortit bé, es veuran (en la via Híbrida) diverses taques sobre un fons. Aquestes taques són els dominis cristal·lins que es formen quan s'obté quars.

També podria ser que els dominis del quars fossin tan grans que no es veiés el fons, i que només es distingís una gran capa del mateix color. Però si es donés aquesta situació, també es podria saber si s'ha obtingut quars, ja que quan els dominis es fan grans es limiten el creixement entre ells i xoquen de tal manera que es formen línies quan acaba un i comença l'altre.

Pel que fa a la via Química, el microscopi òptic no serveix per saber si l'experiment ha funcionat, ja que les columnes impedeixen veure si s'ha obtingut quars.

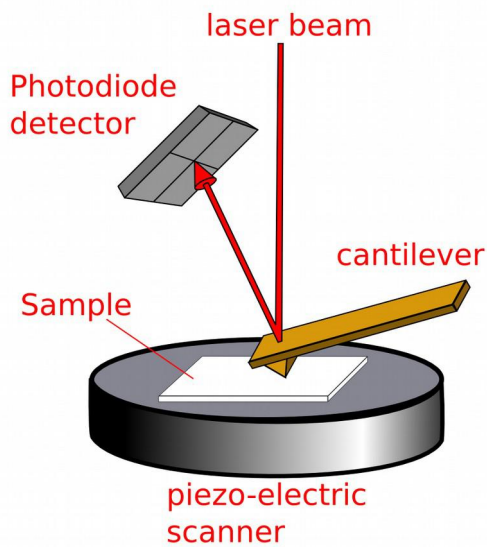


*Il·lustració 34: Microscopi òptic.  
Font: iesfredericmarti.xtec.cat*

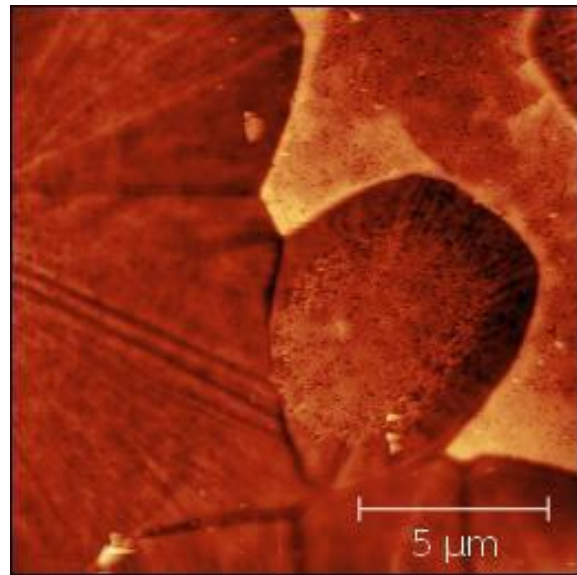


*Il·lustració 35: Quars vist per microscopi òptic. Font: Pau Escofet*

Una vegada comprovat que el quars hagi cristal·litzat, s'observa la mostra amb diferents instruments que proporcionaran informació addicional. Un d'aquests és l'AFM (Atomic Force Microscopy o en català Microscopi de Força Atòmica). Aquesta tècnica consisteix a resseguir la superfície de la mostra amb una punta, anomenada *cantilever*, a la qual hi ha aplicat un làser a sobre, la punta fa que el làser reboti i vagi a parar a uns fotodíodes que actuen com a detector. En pujar i baixar la punta (a causa del relleu del material) el làser també varia, i els fotodíodes són els encarregats de saber si puja o si baixa. Gràcies a aquesta variació s'obtindrà una imatge del relleu de la mostra.



*Il·lustració 37: Funcionament de l'AFM. Font: <http://www.freesbi.ch/>*



*Il·lustració 36: Quars vist per AFM. Font: Pau Escofet*

Una altra manera d'observar les mostres seria a través d'un microscopi electrònic o d'altres instruments per a poder saber diferents aspectes de la mostra.

## Litografia

Un cop es té la capa prima cristal·litzada s'han de fer les columnes. Per poder-les fer s'utilitzarà un làser que "retallarà" les columnes. Aquest procés s'anomena litografia, i està explicat en el punt **Litografia per a la via Híbrida**. Gràcies a això s'obtingran les columnes de quars.

Per desgràcia durant l'estada al laboratori de Montpeller no es va poder dur a terme el tractament làser sobre la mostra de quars, ja que en ser al mes d'agost moltes seccions del laboratori estaven sense funcionar. Tot i això, com que el projecte finalitza amb l'obtenció de les columnes a través de les dues vies el Dr. Adrián Carretero ha proporcionat els resultats de diferents proves de la litografia.

## 10. Epitàxia

En aquest treball s'han tractat molts punts, però aquest és un dels més fascinants. És possible que al llarg del treball hagin sorgit dubtes sobre la sílice i el quars. Com s'ha dit al principi del treball, el diòxid de silici té moltes fases cristal·lines, per exemple la tridimita o el quars. Llavors perquè quan es té el gel de sílice i es posa a una temperatura de 1000°C cristal·litza en quars i no en coesita (una altra fase cristal·lina de la sílice)?

Aquest punt tracta sobre això, s'explica la funció del substrat de silici i com és que de  $\text{SiO}_2$  es passa a quars.

### 10.1. Epitàxia

L'epitàxia o el creixement epitaxial consisteix en dipositar una capa cristal·lina sobre un substrat, on encaixen la capa i el substrat.

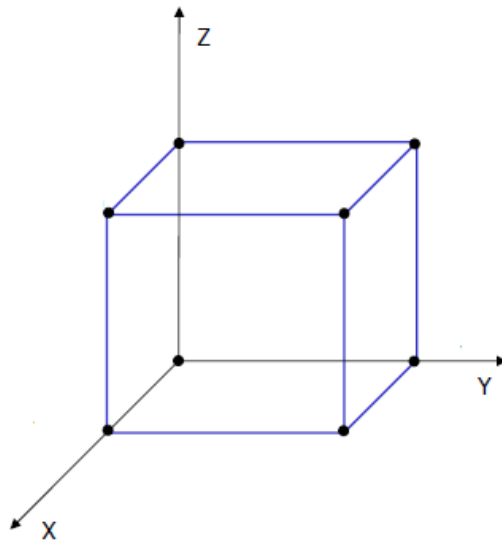
Per entendre-ho millor es pot fer el símil amb les peces de Lego altre cop. Una peça de Lego encaixa sobre l'anterior i la següent encaixarà sobre aquesta. Per dur a terme un procés així les mesures de les dues estructures han de ser molt semblants, si no idèntiques.

Primer s'analitzarà l'estructura del substrat de **silici**: el silici s'organitza en cubs perfectes, tots els angles fan  $90^\circ$  i els costats fan  $5,4 \text{ \AA}^1$  i els cubs de silici es van repeteixen idènticament per tot el substrat. Per veure l'estructura i sobretot per entendre les dimensions de l'espai, aquí apareix una imatge que ajuda a entendre les dimensions del quars i del silici.

---

1 Angstrom.  $10^{-10}$  m.



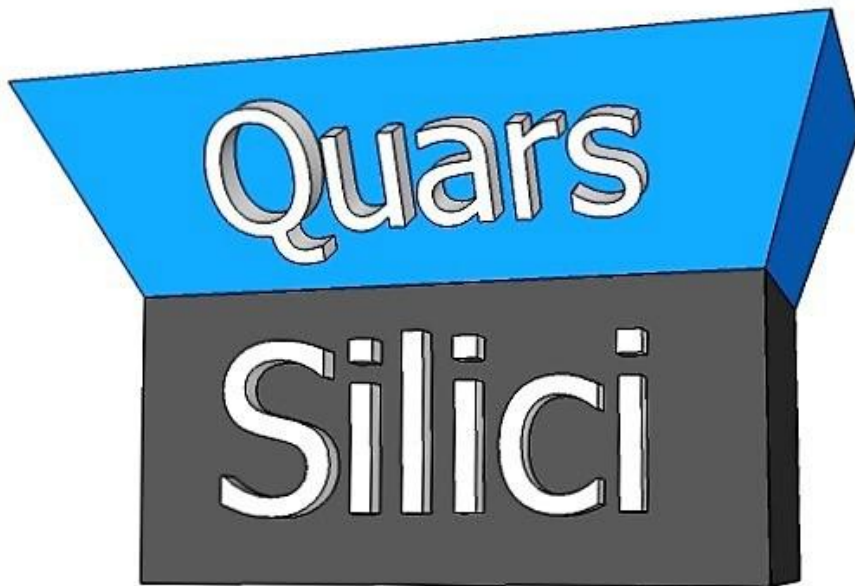


*Il·lustració 38: Estructura del silici amb dimensions. Font: itzelmr49.files.wordpress.com*

El **quars** és més complicat d'entendre. Per comprendre-ho s'ha de mirar en 3 dimensions (X, Y i Z). El costat Y mesura 5,4 Å, el costat X mesura 4,92 Å i el costat Z mesura 5,4 Å. Els angles tampoc són els mateixos que el silici, el quars els té tots de 90° excepte l'angle format pels costats Y i Z. El costat Z està inclinat enfora formant un angle de 120° amb el costat Y.

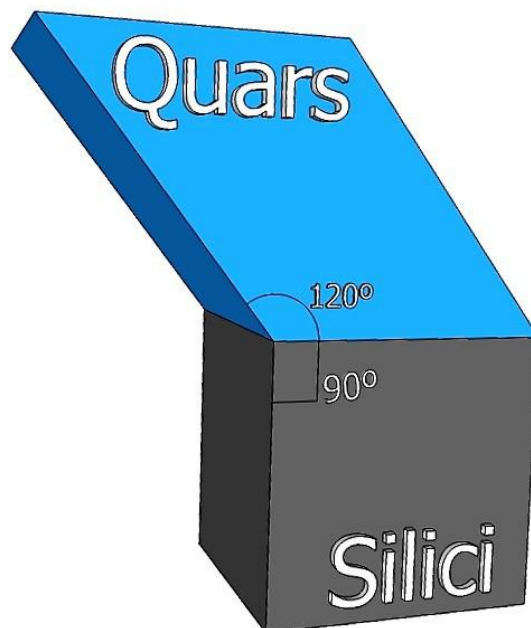
Això significa que l'epitàxia no és perfecte, però no suposarà un problema, ja que seguirà sent una molt bona epitàxia i el quars creixerà de forma epitaxial sobre el silici. En les imatges següents, es pot veure l'epitàxia amb les mesures dels costats i dels angles, amb la intenció de fer més entenedora l'explicació.

Aquí es pot veure l'epitàxia entre el quars i el silici.



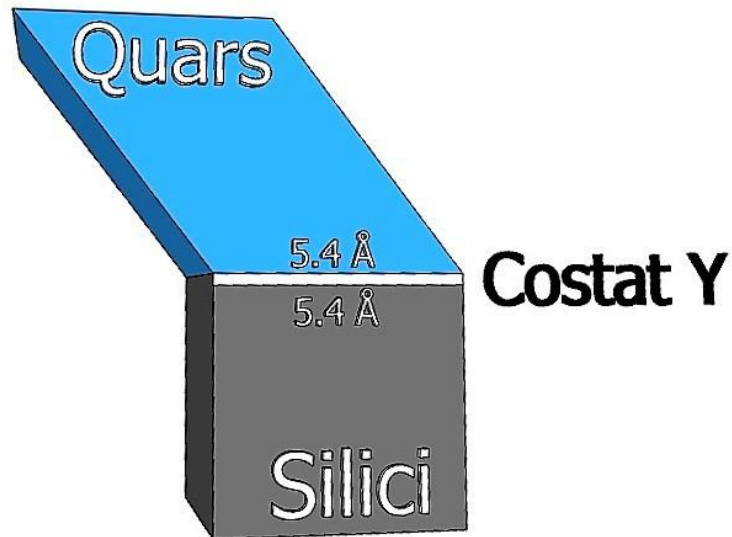
*Il·lustració 39: Quars epitaxiat sobre silici. Font: Pau Escofet*

En la foto següent es veu la diferència d'angles entre el quars i el silici.



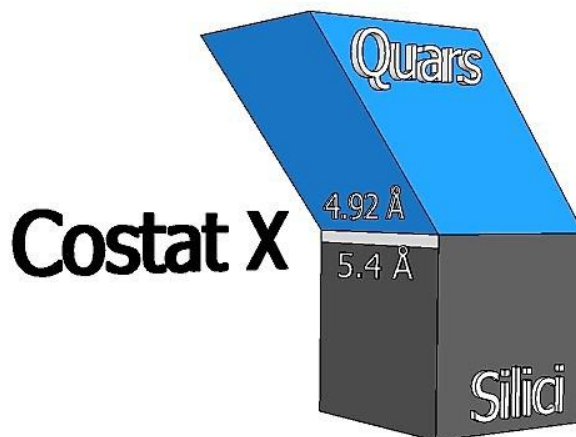
*Il·lustració 40: Diferència d'angles del quars i el silici. Font: Pau Escofet*

En la foto que hi ha a continuació es veu les mesures del costat Y.



*Il·lustració 41: Costat Y. Font: Pau Escofet*

I en aquesta última foto es veuen les mesures del costat X.



*Il·lustració 42: Costat X. Font: Pau Escofet*

No és necessari posar les mesures del costat Z, ja que no es toquen i podrien ser de mides diferents, tot i això en els dos casos fa 5,4 Å,

## 10.2. Cristal·lització

La funció del substrat de silici no és només fer de suport pel quars. Com s'ha vist en el punt anterior, el quars i el silici encaixen. Gràcies a aquest encaix no hi ha perill que cristal·litzin les altres formes cristal·lines de la sílice. Per entendre el que s'explicarà a continuació cal formular una pregunta: si hi ha tantes fases cristal·lines del diòxid de silici com és que s'obté quars i no una altra forma cristal·lina?

La resposta a aquesta pregunta és fascinant. Com s'ha parlat en la part teòrica es necessita que la sílice fosa estigui en contacte amb algun material. Si ho està s'obtindrà un cristall, i en el cas que no ho estigués, s'obtindria un vidre. El substrat de silici actua com a desvitrificant.

L'epitàxia que hi ha entre el quars i el silici (i que si el cristall no fos quars no existiria) fa que el creixement sigui directe i exclusivament de quars. És com si el silici "seleccionés" el cristall de quars. D'aquesta manera, s'assegura el creixement de quars i no de cap de les altres fases de la sílice.

Un dels grans problemes de l'epitàxia, és la fase amorfa del substrat de silici. Quan el substrat de silici s'oxida i forma  $\text{SiO}_2$  no es podrà cristal·litzar de forma epitaxial. La solució a aquest problema també està relacionada amb la cristal·lització. Quan es té el gel dipositat sobre el substrat, el gel està realment sobre la fase amorfa. Per tant l'epitàxia no seria possible. Però, quan es posa al forn, el diòxid de silici que molestava també cristal·litza, juntament amb tot el gel. Així s'obté quars cristal·litzat directament sobre de silici i l'epitàxia serà possible.

## 11. Policarbonat per a la via Química

Per dur a terme la Via Química és necessari que, enganxat al substrat de silici hi hagi el motlle de les columnes. Aquest motlle està format per un policarbonat.

Els policarbonats són un tipus de plàstic dins del grup de polièsters. Per aconseguir el motlle s'ha de dur a terme un procés extens.

1- Per començar s'ha d'obtenir el policarbonat desitjat (comprant-lo).

2- El policarbonat és sòlid, però per poder-lo ajuntar amb el substrat de silici es dissol en cloroform<sup>1</sup>. D'aquesta manera s'obté una dissolució líquida.

3- Amb la dissolució i mitjançant la tècnica spin-coating, es diposita el policarbonat a sobre del substrat.

4- Per poder tenir el policarbonat ben fixat sobre el substrat de silici, s'aplica un tractament tèrmic, no molt elevat, a la mostra. D'aquesta manera s'estabilitza el policarbonat.

5- La mostra és portada a un sincrotró<sup>2</sup> d'ions pesats<sup>3</sup>. Allà la mostra serà bombardejada amb ions pesats que trencaran algunes de les cadenes dels carbonis.

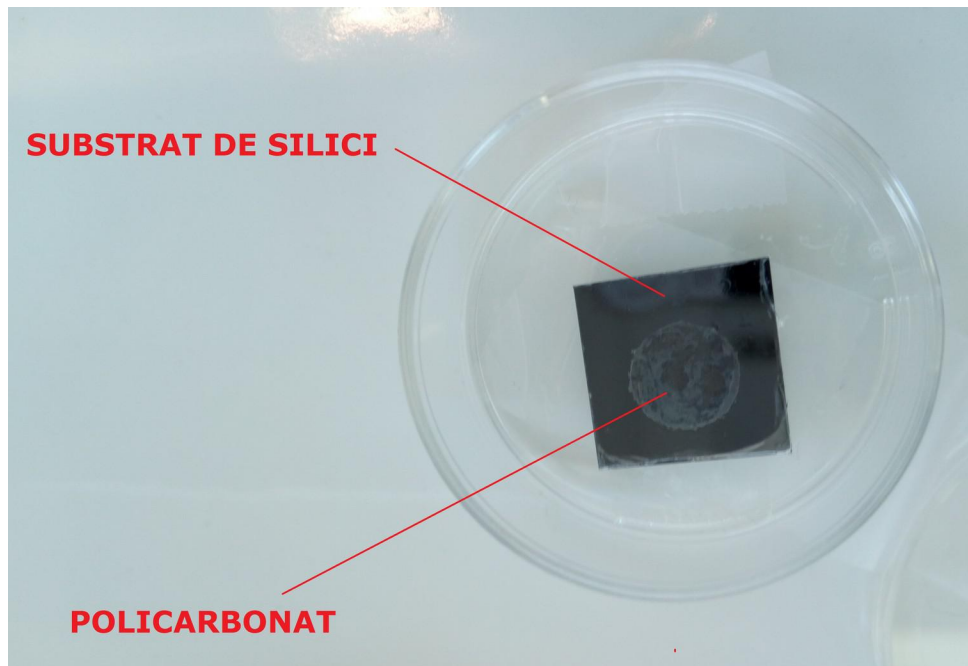
6- Posteriorment es fa un atac químic amb àcid a la mostra. D'aquesta manera l'àcid acaba de trencar les zones bombardejades per ions pesats i forma un forat de forma allargada.

---

1 Compost orgànic de fórmula química  $\text{CHCl}_3$ .

2 Tipus d'accelerador de partícules circular en què el camp magnètic (que fa que les partícules girin) i el camp elèctric (que accelera les partícules) estan sincronitzats amb el feix de partícules en moviment.

3 Un ió pesant és un àtom ionitzat (carregat positiva o negativament) que sol ser més pesant que l'heli.



*Il·lustració 43: Substrat de silici amb policarbonat. Font: Pau Escofet*

En aquest punt s'obté la mostra definitiva. Posteriorment, aquesta mostra serà infiltrada amb la solució precursora ja preparada i d'aquesta manera s'obtindran les columnes.

Durant l'estada a Montpeller es van usar uns policarbonats creats a partir d'una col·laboració científica entre el Dr. Adrián Carretero i una empresa de Bèlgica anomenada it4ip.

L'empresa es va encarregar d'irradiar el policarbonat amb ions pesats i el Dr. Adrián Carretero va fer l'spin-coating i l'atac químic a la mostra.

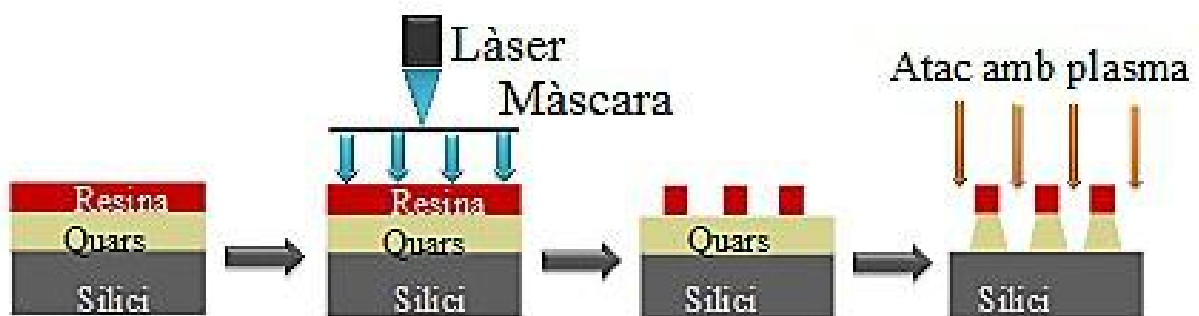
D'aquesta manera es va obtenir el motlle per les columnes fetes per via Química.

## 12. Litografia per a la via Híbrida

De la mateixa manera que per la via Química, és necessari l'ús d'un policarbonat que actui com a motlle. Per a la via Híbrida és necessari un làser per poder "retallar" la capa densa de quars.

La litografia làser funciona de la següent manera:

- 1- Una resina és dipositada sobre la capa de quars.
- 2- Mitjançant un programa informàtic s'estableixen els patrons del làser, formant una quadrícula, anomenada màscara.
- 3- El làser destruirà la part de la resina indicada pels patrons però no tindrà cap efecte en el quars.
- 4- Arribat a aquest punt, la mostra té quars i la resina només cobreix petites seccions del quars.
- 5- Es fa un atac amb oxigen en estat de plasma<sup>1</sup>, que no afecta la resina però sí al quars. Les seccions de la mostra que estaven protegides per la resina, no tindran cap modificació però les zones de quars que estaven al descobert seran eliminades.
- 6- Per acabar, es fa un atac químic sobre la mostra, que no afecta al quars però destruirà la resina.



*Il·lustració 44: Esquematzació del làser usat en la via Híbrida. Font: Dr. Adrián Carretero Editada: Pau Escofet*

En aquest punt les columnes de quars ja han aparegut i finalitza l'experiment.

<sup>1</sup> Estat de la matèria en que tots els àtoms estan ionitzats. És un fluid.

## 13. Resultats via Química

Mitjançant la via Química s'ha aconseguit el principal objectiu de tot el projecte: aconseguir quars cristal·litzat i epitaxiat sobre un substrat de silici. Les columnes han aparegut cristal·litzades però no tan bé com es desitjava.

Les columnes resultants tenen altures molt diverses i això fa que no sigui del tot idoni. Els diàmetres de les columnes també varien molt. Les columnes més altes i més amples tenen aproximadament uns 200 nm d'altura i entre 100 i 200 nm d'amplada.

Tot i que les columnes han aparegut no s'ha pogut controlar el nombre de columnes que s'han format. El resultat hauria estat més satisfactori si el nombre de columnes hagués estat més gran.

També s'ha observat que el "terra" on estan subjectes les columnes (el qual també és quars) no és pla, té molt relleu. Tot indica que el policarbonat que actuava com a motlle no estava ben enganxat al substrat i això ha causat les diverses imperfeccions (varietat de columnes i irregularitats en la mostra).

Les columnes van ser observades mitjançant AFM, no és la millor tècnica per a poder veure-les però les instal·lacions de Montpeller no estaven al 100% en funcionament i va ser l'única opció viable. Posteriorment es va observar la mostra en microscopi electrònic.

Les diferents mostres de la via Química van ser fetes amb diverses solucions, les quals es diferenciaven per la concentració de TEOS que contenien.

Aquí apareixen les diferents solucions que s'han fet exclusivament per a la via Química.



Dilluns 22		10g			Química	
Material	TEOS	HCl	ETANOL	SrCl <sub>2</sub>	BRIJ-58	
Proporció	1	0,7	12,5	0,06	0,05	
Grams teòrics	2,34	0,82	6,46	0,41	0,38	
Grams reals	2,34	0,8	6,41	0,41	0,38	

Dilluns 22		10g			Química	
Material	TEOS	HCl	ETANOL	SrCl <sub>2</sub>	BRIJ-58	
Proporció	1	0,7	8,33	0,06	0,05	
Grams teòrics	2,98	1,04	5,48	0,41	0,49	
Grams reals	3,01	1,03	5,82	0,43	0,48	

Dimecres 24		10g			Química	
Material	TEOS	HCl	ETANOL	SrCl <sub>2</sub>	BRIJ-58	
Proporció	1	0,7	12,5	0,06	0,05	
Grams teòrics	2,34	0,82	6,46	0,41	0,38	
Grams reals	2,38	0,81	6,49	0,41	0,38	

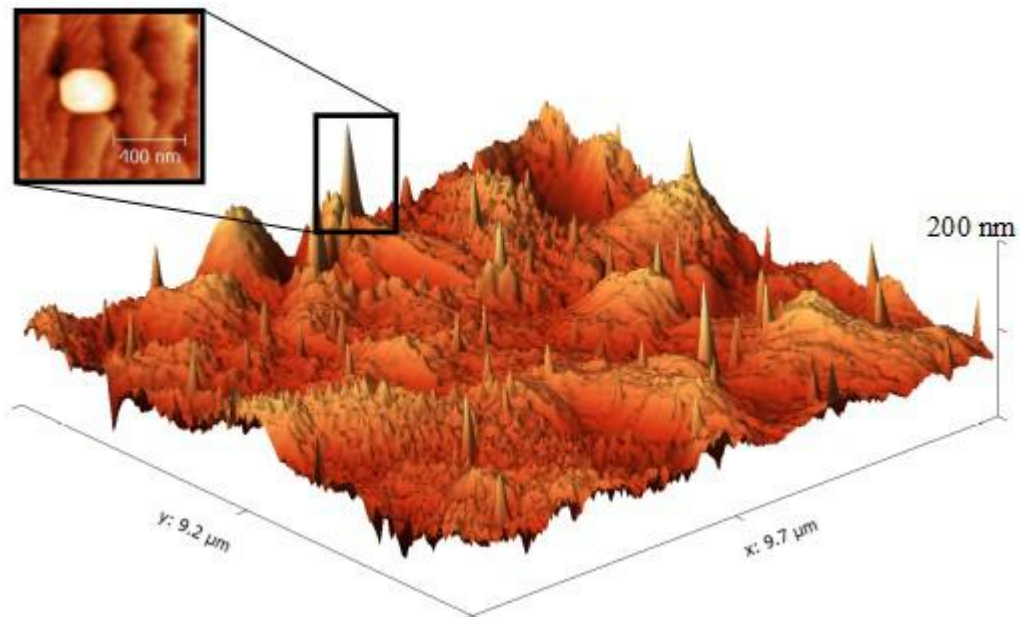
Taula 5: Mostres fetes. Font: Pau Escofet

Com s'observa a les taules, la primera solució de Dilluns 22 i la de Dimecres 24 són pràcticament idèntiques, mentre que la segona solució de Dilluns 22 és diferent. Això és a causa que les columnes amb una concentració més elevada de TEOS no sortien tan bé com les que tenien una concentració més baixa (a causa de l'excés de TEOS), i per aquest motiu es va repetir l'experiment amb una solució semblant a la de Dilluns 22 (ja que els resultats van ser més satisfactoris).

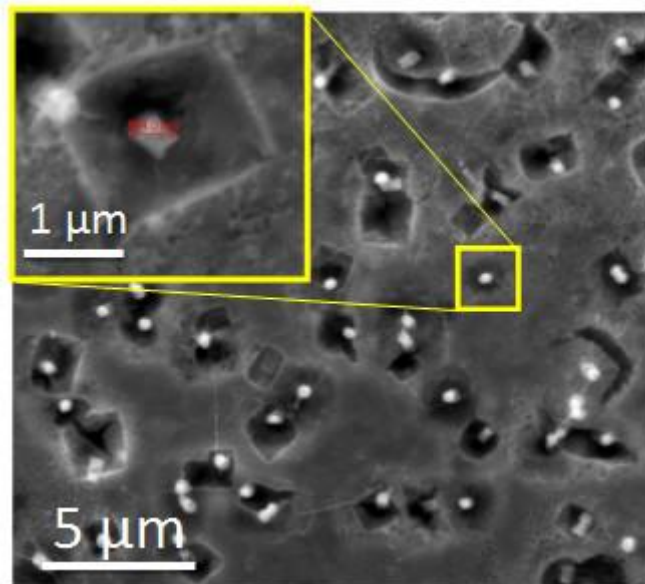
Tot i que es repeteix l'experiment amb una concentració més petita de TEOS, es pot observar en el punt **Solució Precursora** que en les solucions destinades a la via Química la concentració de TEOS és molt més elevada en comparació amb les solucions destinades a la via Híbrida. Això es dona perquè si la concentració de TEOS fos massa baixa, podria ser que les columnes no quedessin plenes i només s'obtingués una forma cilíndrica buida.

Tot i que les columnes no han sortit a la perfecció, els resultats d'aquesta via han estat molt satisfactoris.

Aquí apareixen dues imatges de la mostra feta per via Química que van quedar millor. Una està feta per AFM i l'altre s'ha observat a través d'un microscopi electrònic:



*Il·lustració 45: Columnes via Química vistes per AFM. Font: Pau Escofet*



*Il·lustració 46: Columnes via Química vistes per microscopi electrònic d'escombrat. Font: Dr. Adrián Carretero Editada: Pau Escofet*

En aquestes dues imatges (sobretot en la d'AFM) es pot veure que les columnes han crescut aleatòriament i de mides molt diferents. També es pot apreciar la irregularitat del terreny.

Es poden veure més imatges de columnes fetes per via Química en l'**annex 1**.

## 14. Resultats via Híbrida

Mitjançant la via Híbrida també s'ha aconseguit el principal objectiu de tot el projecte, crear quars cristal·litzat i epitaxiat sobre un substrat de silici. Les columnes han aparegut a la perfecció, tal com s'havia desitjat.

Com que s'han format les columnes a través de litografia làser totes han sortit idèntiques, tenen una altura de  $1\mu\text{m}$  (1000nm) i una amplada de 600nm aproximadament.

El nombre de columnes s'ha pogut controlar i han sortit homogèniament, a totes les regions de la mostra han aparegut per igual. A més el nombre de columnes és molt gran.

Com que el plasma no ha destruït tot el quars que no estava protegit per la resina les columnes no estan directament epitaxiades sobre el substrat. Això no és un inconvenient. S'ha obtingut una petita capa de quars (on hi ha les columnes) epitaxiada sobre el substrat de silici.

En la via Química s'han fet diversos experiments variant la concentració de TEOS de la mostra. Per a la via Híbrida els experiments variaven segons el surfactant utilitzat. Com que el CTAB formava macro porositat, només es va dur a terme un sol experiment. I entre els altres dos surfactants (Brij-58 i F-127) els resultats variaven molt poc.

Aquí apareixen les diferents solucions que s'han fet exclusivament per a la via Híbrida.

<b>Dimecres 17</b>		<b>50g</b>		<b>Híbrida macroporosa</b>	
<b>Material</b>	<b>TEOS</b>	<b>HCl</b>	<b>ETANOL</b>	<b>SrCl<sub>2</sub></b>	<b>CTAB</b>
<b>Proporció</b>	1	0,7	25	0,06	0,14
<b>Grams teòrics</b>	6,88	3,44	37,98	2,28	1,68
<b>Grams reals</b>	6,88	3,46	37,95	2,3	1,79

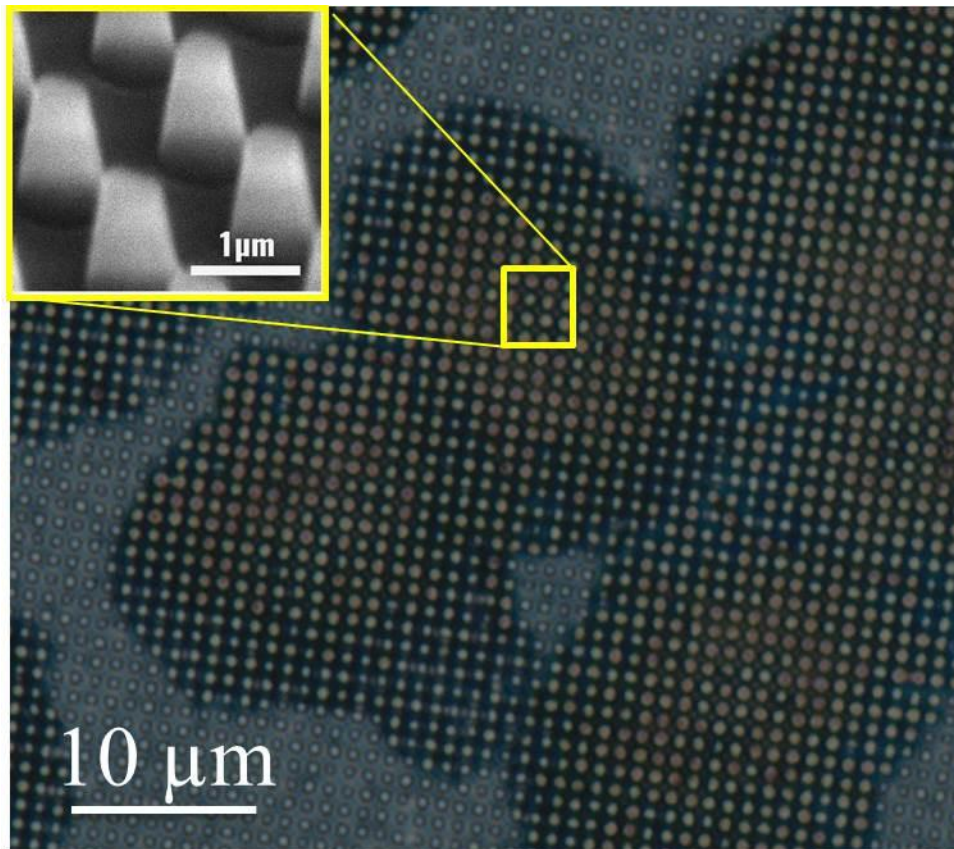
<b>Dijous 18</b>		<b>60g</b>		<b>Híbrida</b>	
<b>Material</b>	<b>TEOS</b>	<b>HCl</b>	<b>ETANOL</b>	<b>SrCl<sub>2</sub></b>	<b>BRIJ-58</b>
<b>Proporció</b>	1	0,7	25	0,06	0,05
<b>Grams teòrics</b>	8,43	2,95	56,57	2,43	1,38
<b>Grams reals</b>	8,43	2,95	46,52	2,43	1,39

<b>Dijous 18</b>		<b>60g</b>		<b>Híbrida</b>	
<b>Material</b>	<b>TEOS</b>	<b>HCl</b>	<b>ETANOL</b>	<b>SrCl<sub>2</sub></b>	<b>F-127</b>
<b>Proporció</b>	1	0,7	25	0,06	0,05
<b>Grams teòrics</b>	8,32	2,92	46	2,43	2,77
<b>Grams reals</b>	8,37	2,93	46	2,43	2,77

*Taula 6: Mostres fetes. Font: Pau Escofet*

Com s'observa, només s'ha fet una dissolució per a cada surfactant, però s'ha fet més d'una capa per a cada dissolució.

En la solució del BRIJ-58 i del F-127 les mesures no varien quasi gens, ja que l'un i l'altre són molt semblants. En la dissolució del CTAB les mesures varien una mica, però no és important, ja que no han cristal·litzat com es desitjava.



*Il·lustració 47: Columnes via Híbrida vistes per microscopi electrònic.  
Font: Dr. Adrián Carretero Editada: Pau Escofet*

En aquesta imatge apareixen les columnes fetes per via Híbrida, amb el surfactant BRIJ-58. Es pot veure que totes les columnes tenen la mateixa mida i que han sortit ordenadament. En la imatge també es poden apreciar els macro dominis que es veien en la capa de quars abans de formar les columnes.

Es poden veure més imatges de capes denses de quars (fase de la mostra abans de dur a terme la litografia) en l'**annex 2**, l'**annex3** i l'**annex 4**

## 15. Conclusions

Com s'ha explicat a l'inici del treball la hipòtesi del projecte és:

**El mètode químic Sol-Gel és un mètode factible per a la creació de nano columnes de quars epitaxiades sobre un substrat de silici, enfocat a la creació de nous sensors piezoelèctrics.**

Per aconseguir demostrar la hipòtesi i descobrir si és possible crear les columnes, s'han fet diversos experiments relacionats amb diferents vies amb l'objectiu d'aconseguir les columnes. Aquests experiments s'han dut a terme a l'Institut d'Electrònica de Montpellier juntament amb el Dr. Adrián Carretero Genevrier.

En els diversos experiments s'han anat variant diversos paràmetres per entendre quines són les millors condicions per a la creació de les columnes.

A l'inici del projecte es van plantejar dues vies, la Química i l'Híbrida.

### Conclusions generals

- ◆ Com s'ha demostrat repetidament al llarg de tots els resultats, és possible obtenir **quars epitaxiat sobre un substrat de silici** per via Sol-Gel. Aquest és el fet principal en el projecte, ja que sense quars no es pot parlar de columnes.
- ◆ En les dues vies s'han pogut crear les **nano columnes de quars**. I els resultats han estat molt satisfactoris.

### Conclusions via Química

- ◆ Mitjançant la via Química s'han obtingut **columnes de quars epitaxiades sobre silici**.
- ◆ **No es pot controlar el nombre de columnes** que apareixen, ja que quan s'irradia el polímer amb ions pesats no es pot preveure quins enllaços trencaran.

- ◆ En el cas que la solució no s'infiltri del tot bé en el polímer, les columnes tindran **altures i diàmetres diferents**. Aquest fet dificulta la creació de dispositius, ja que no és uniforme.
- ◆ Pot ser que el polímer que actua com a motlle no estigui ben enganxat sobre el substrat de silici i que, quan s'infiltri la solució precursora, s'escoli entre el polímer i el substrat. Si passa això, s'obté un **relleu en la base de les columnes**.
- ◆ La via consta de diverses fases. La fabricació del motlle i la creació del quars **no són fàcilment compatibles**, ja que el polímer s'ha de bombardejar amb ions pesats, i per fer-ho és necessari un sincrotró.

## Conclusions via Híbrida

- ◆ Mitjançant la via Híbrida s'han obtingut **columnes de quars epitaxiades sobre silici**.
- ◆ Com que el patró que es segueix per a la formació de columnes està dissenyat des de l'ordinador, és fàcil de **controlar el nombre de columnes**.
- ◆ De la mateixa manera també es pot **controlar el diàmetre de cada columna i l'espai entre cada columna**.
- ◆ L'altura de les columnes depèn del gruix de les capes denses de quars. Normalment són de 300 nm però **ajustant la velocitat de l'instrument per fer el dip-coating es pot controlar l'altura**. Com més lent va el «dip» més prima és la capa, però si va molt ràpid la capa no surt bé.
- ◆ La via consta de diverses fases, però com que no fa ús de cap sincrotró **és més fàcil de combinar una fase i l'altra**. L'únic instrument necessari per a fer la litografia és el làser.

## Comparació de les dues vies

La hipòtesi queda demostrada en les dues vies, però els resultats no són idèntics. En la via Híbrida es poden controlar més les característiques que tindrà la mostra, en canvi en la Química no es poden controlar gens.

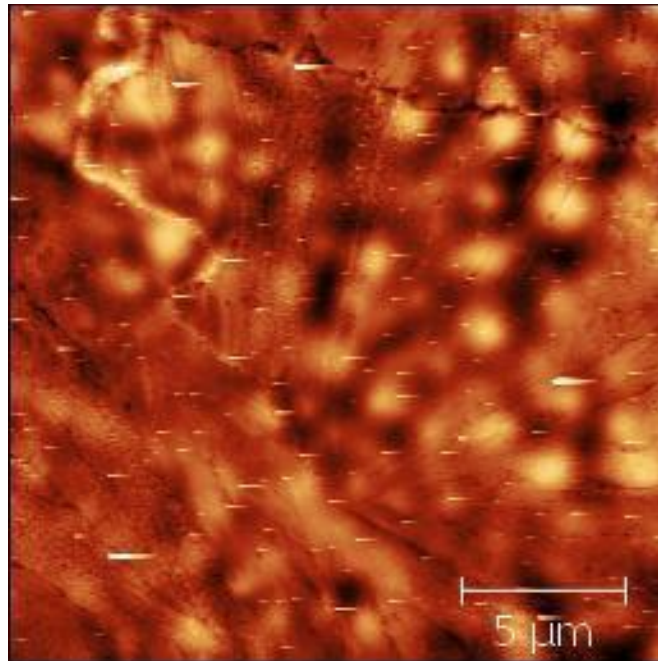
També s'ha de tenir en compte que la via Química fa ús d'un accelerador de partícules (sincrotró) i que els policarbonats per dur a terme els diferents experiments s'han obtingut d'una col·laboració científica entre el Dr. Adrián Carretero i una empresa de Bèlgica.

En conclusió, per a la creació de nous sensors piezoelèctrics **aporta més avantatges la via Híbrida**, ja que les propietats piezoelèctriques milloren com més columnes hi hagi a la mostra i més uniformes siguin, d'aquesta manera la superfície de la mostra serà més gran.

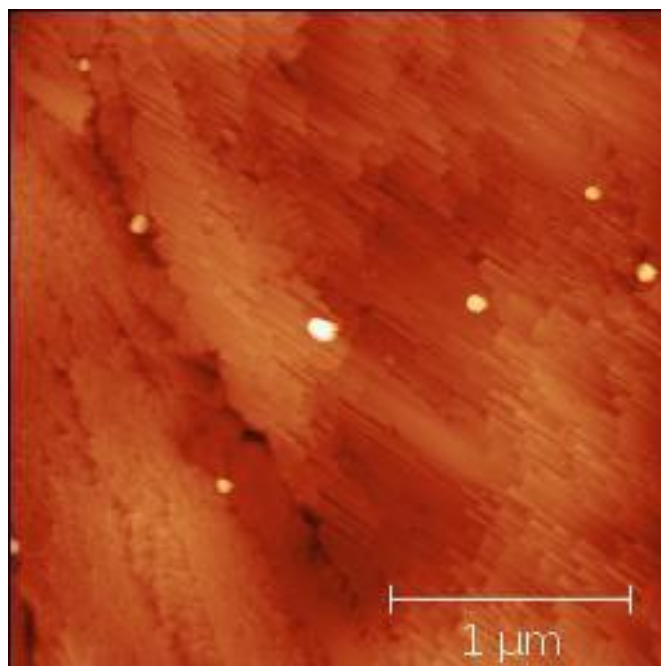


## 16. Annex 1

### Resultats via Química AFM



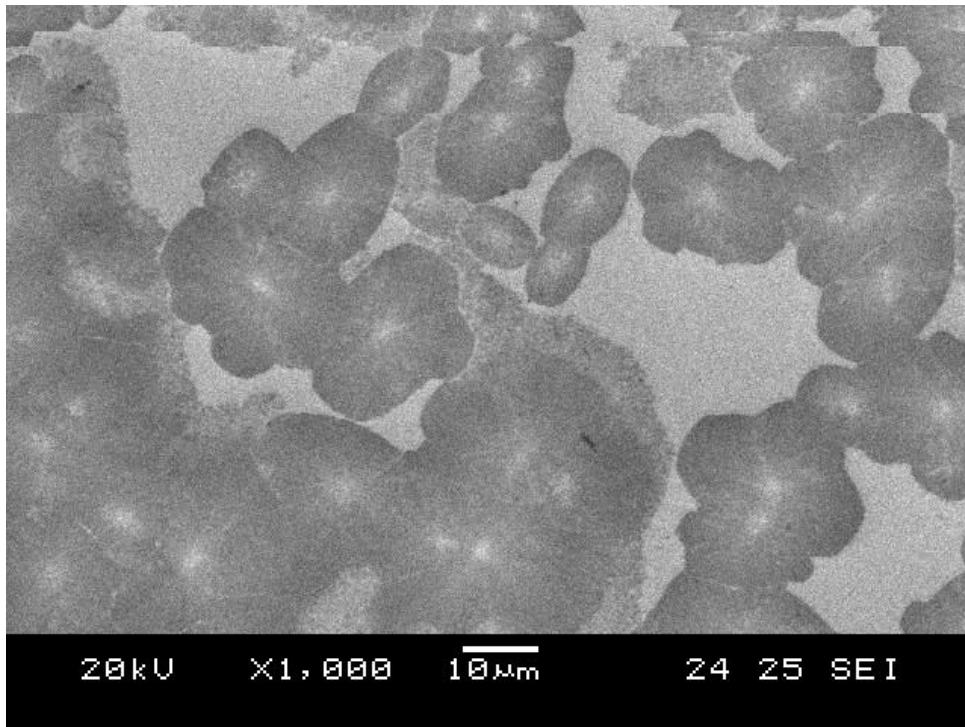
*Il·lustració 48: Nano columnes de quars vistes per AFM. Font: Pau Escofet*



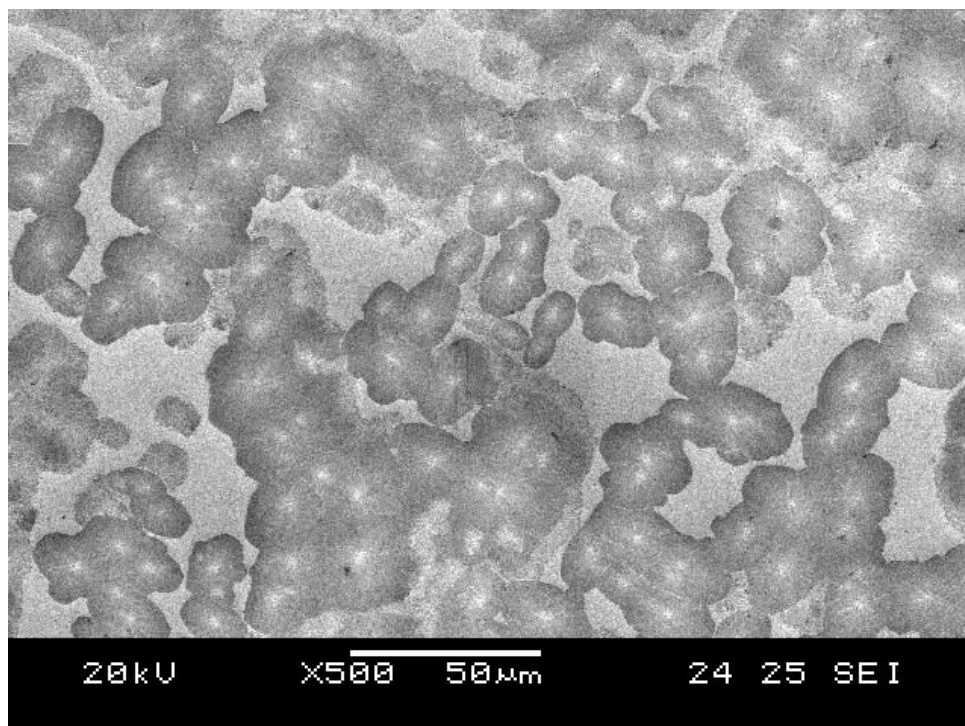
*Il·lustració 49: Nano columnes de quars vistes per AFM. Font: Pau Escofet*

## 17. Annex 2

### Resultats via Híbrida SEM



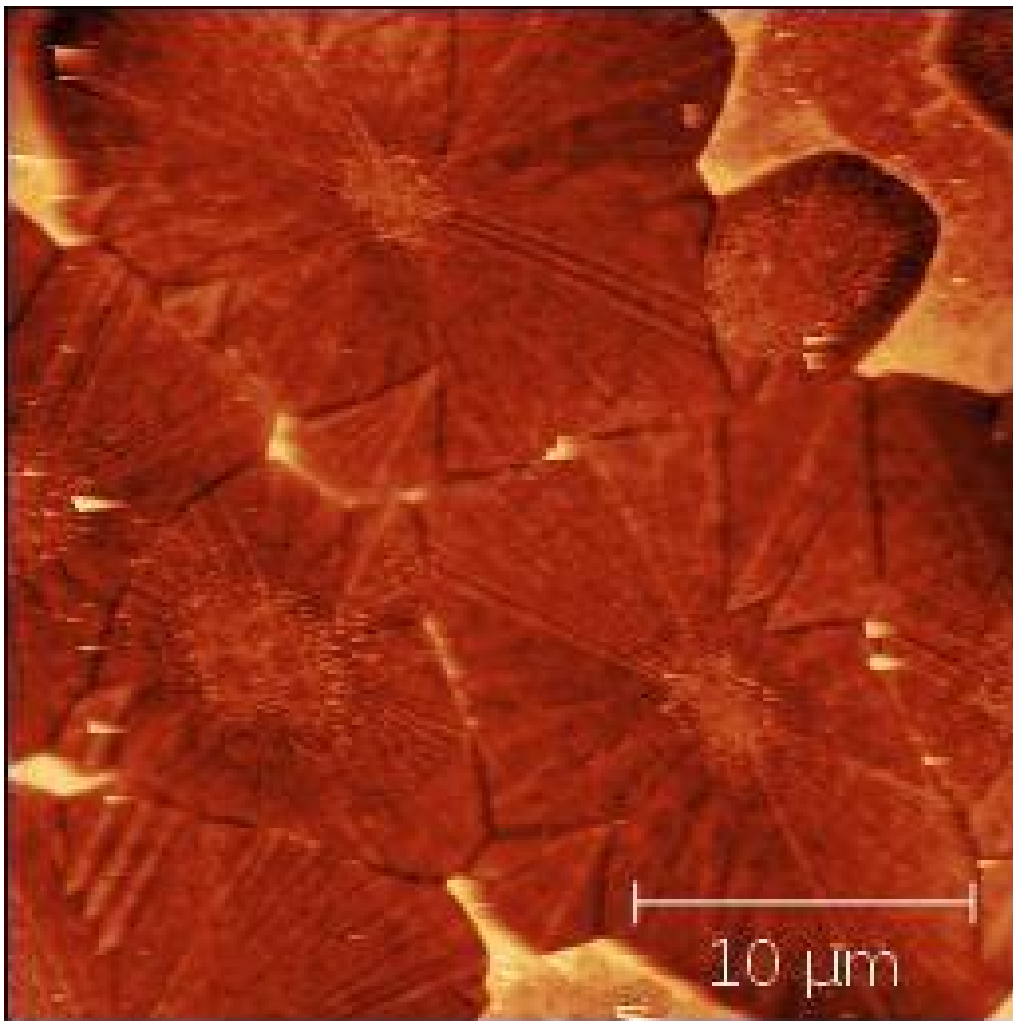
*Il·lustració 50: Capa densa de quars vista per SEM. Font: Pau Escofet*



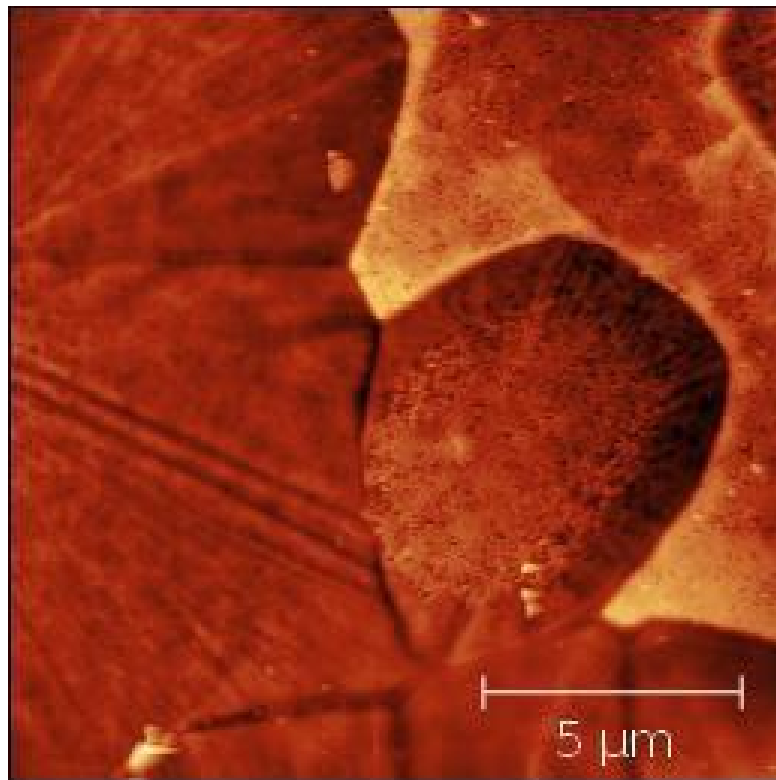
*Il·lustració 51: Capa densa de quars vista per SEM . Font: Pau Escofet*

## 18. Annex 3

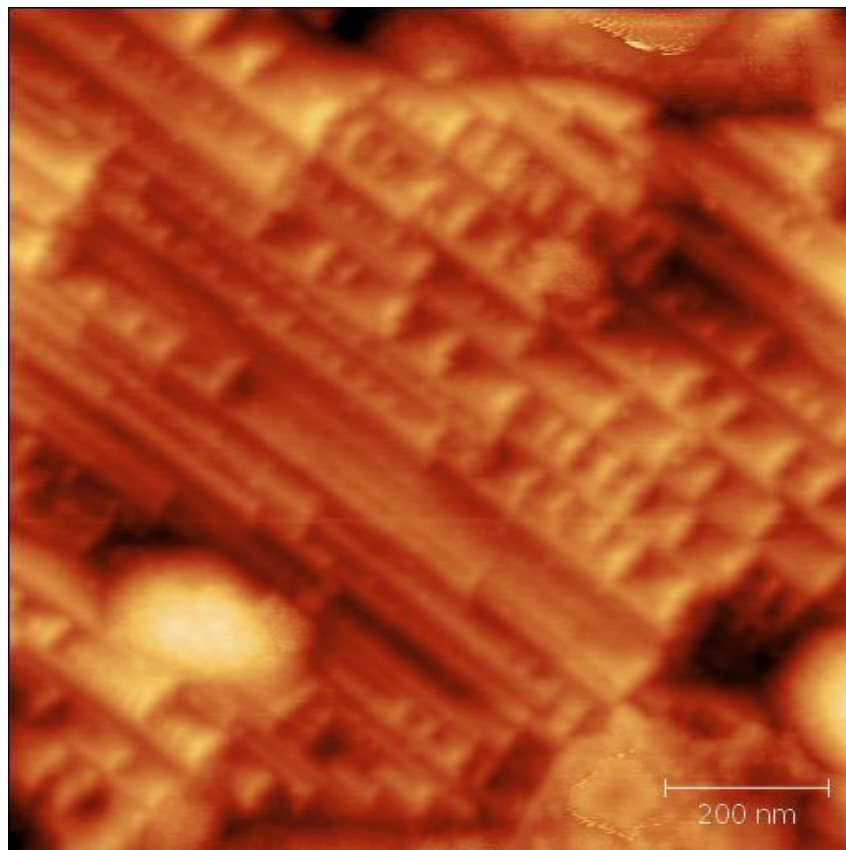
### Resultats via Híbrida AFM



*Il·lustració 52: Capa densa de quars vista per AFM. Font: Pau Escofet*



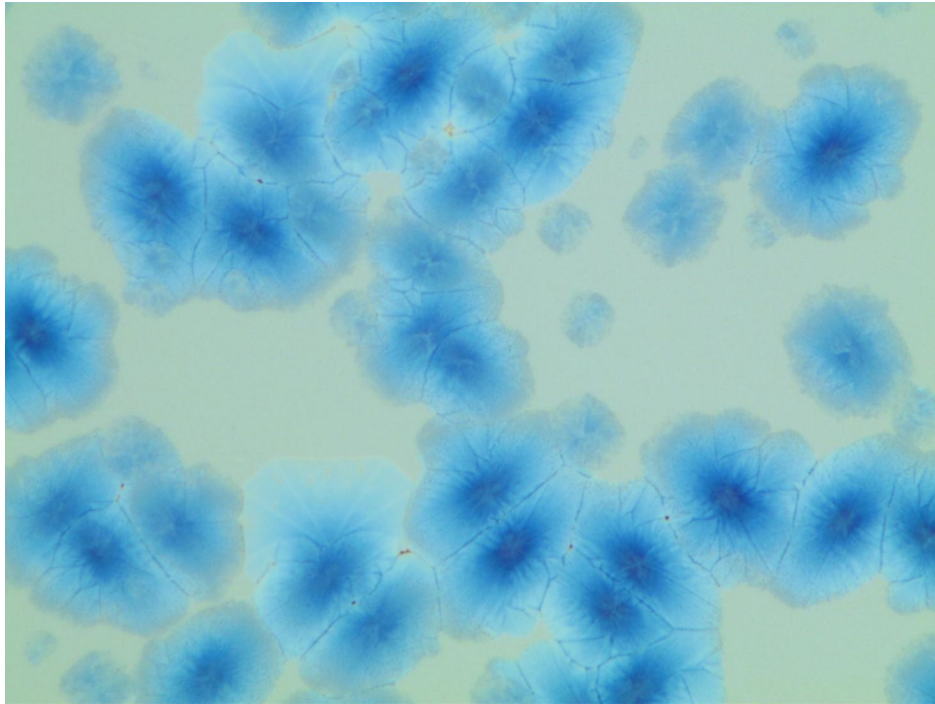
*Il·lustració 53: Capa densa de quars vista per AFM. Font: Pau Escofet*



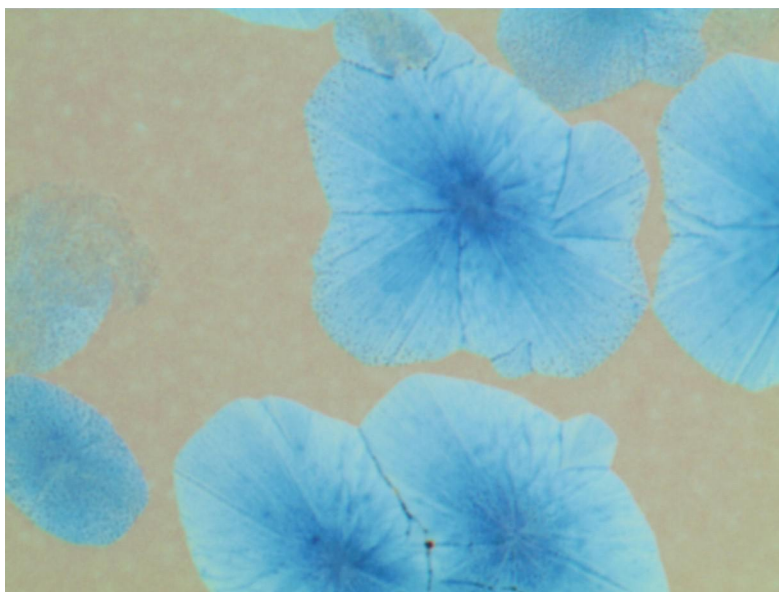
*Il·lustració 54: Capa densa de quars vista per AFM. Font: Pau Escofet*

## 19. Annex 4

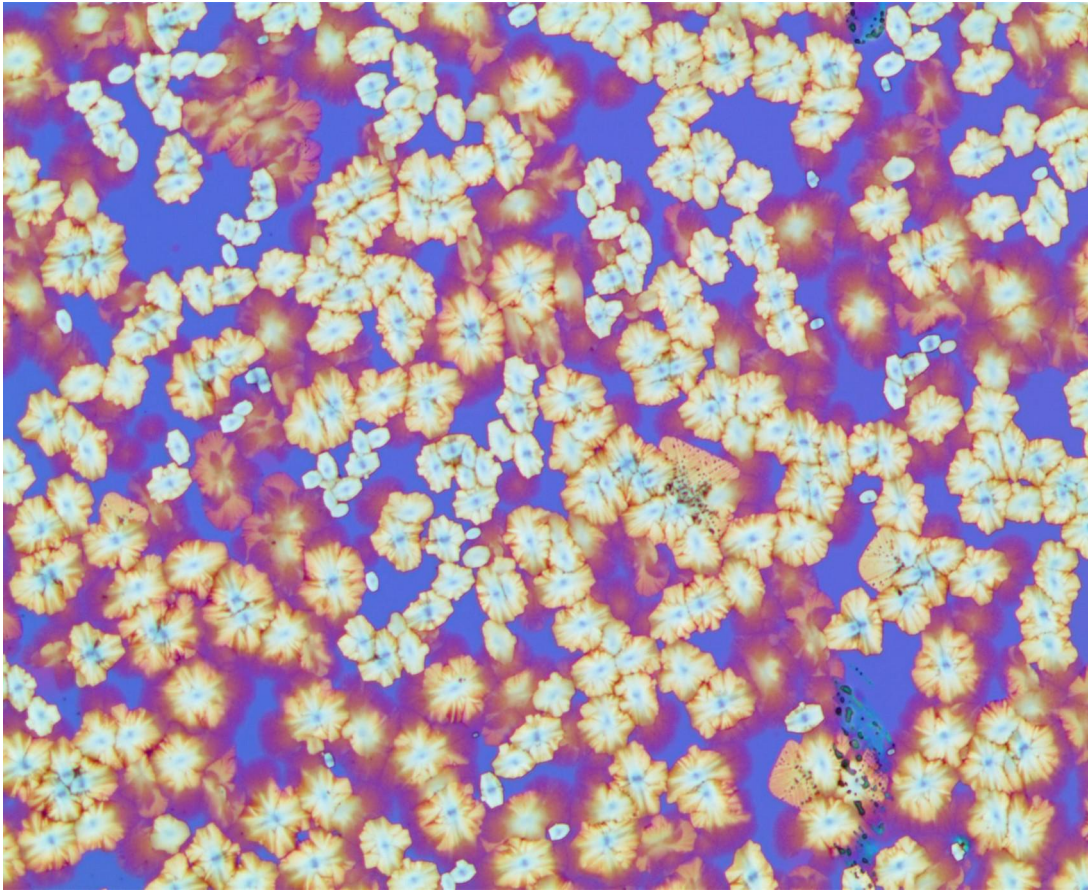
### Resultats via Híbrida Microscopi Òptic



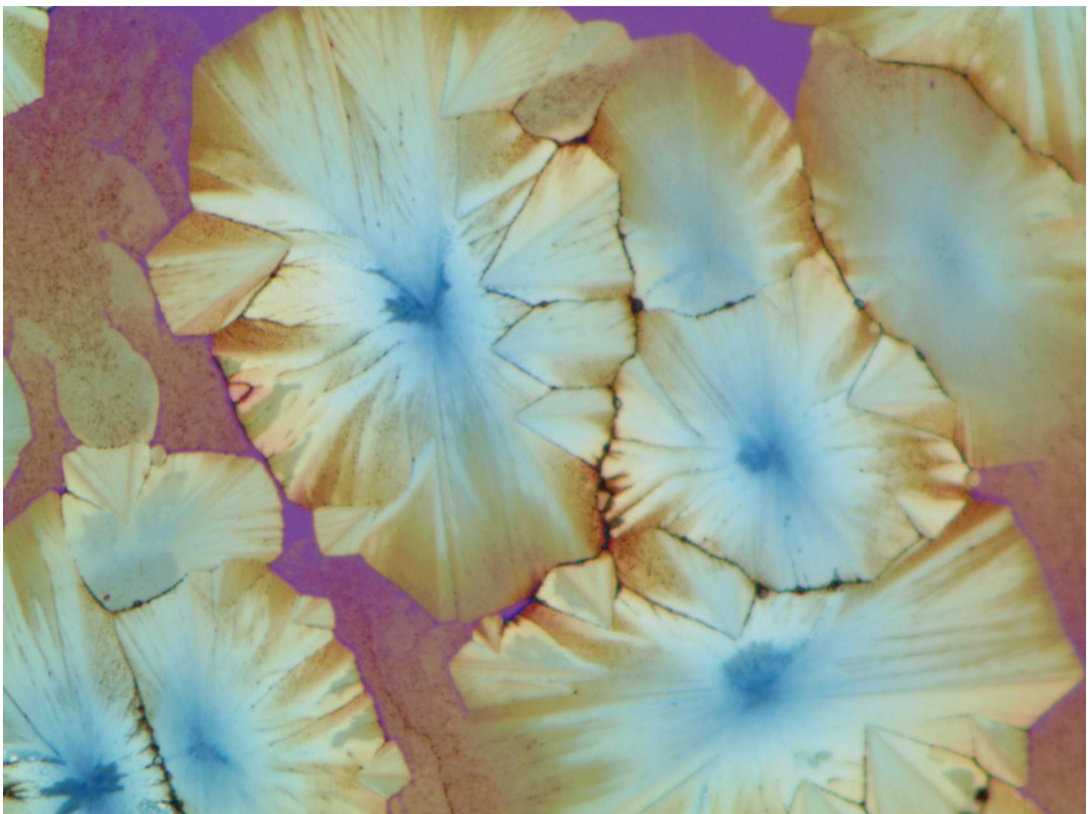
*Il·lustració 55: Capa densa de quars vista per microscopi òptic. Font: Pau Escofet*



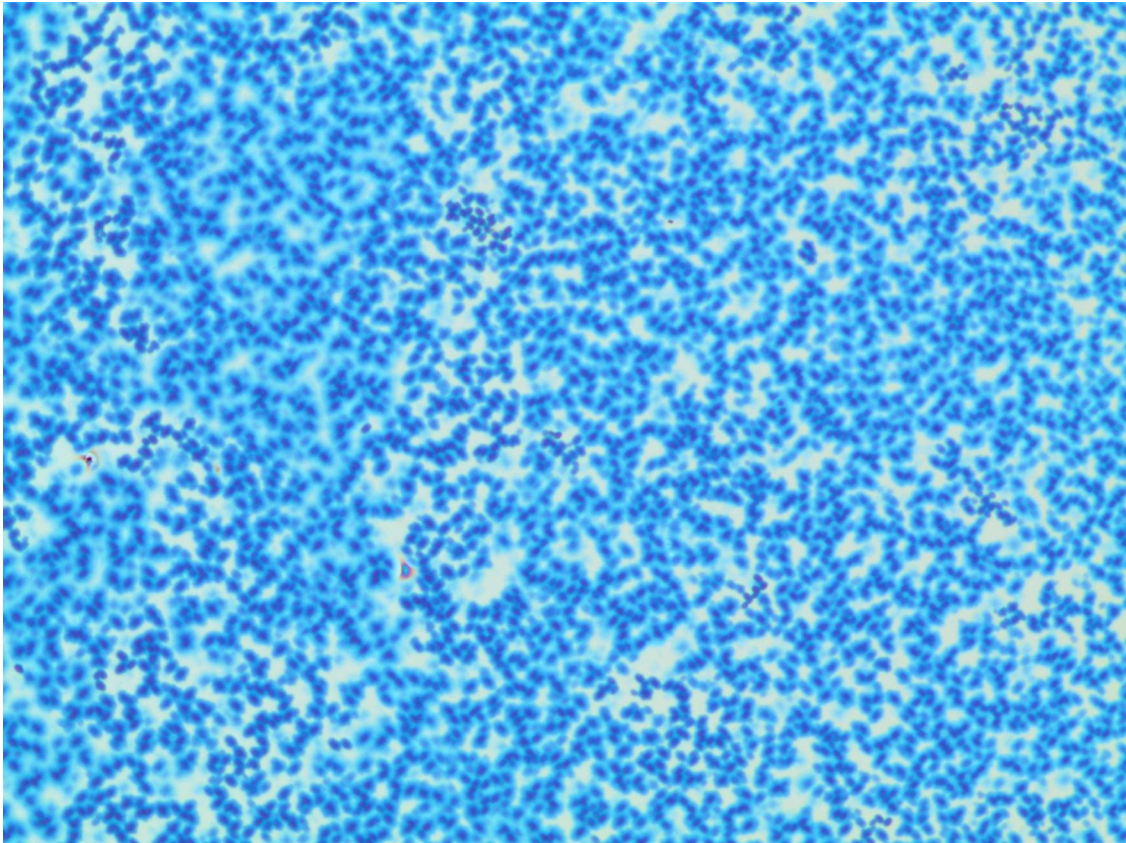
*Il·lustració 56: Capa densa de quars vista per microscopi òptic. Font: Pau Escofet*



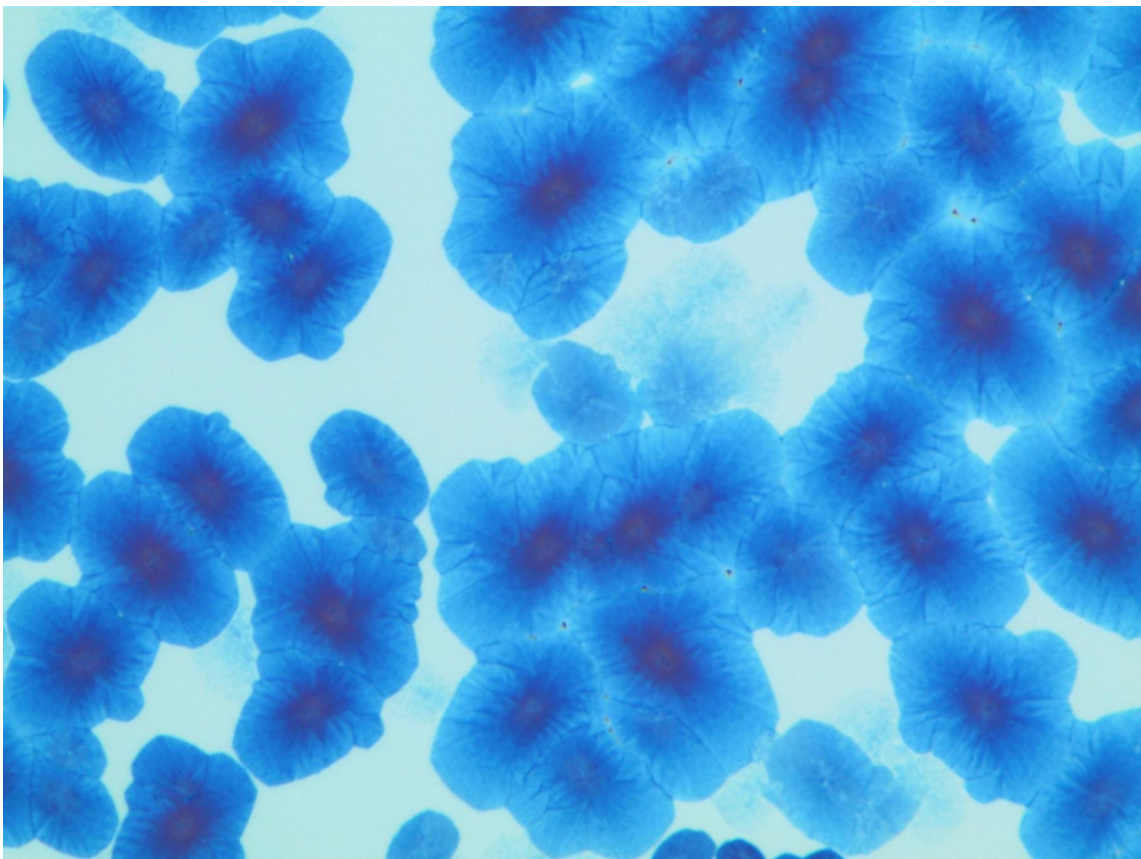
*Il·lustració 57: Capa densa de quars vista per microscopi òptic. Font: Pau Escofet*



*Il·lustració 58: Capa densa de quars vista per microscopi òptic. Font: Pau Escofet*



*Il·lustració 59: Capa densa de quars vista per microscopi òptic. Font: Pau Escofet*



*Il·lustració 60: Capa densa de quars vista per microscopi òptic. Font: Pau Escofet*

## 20. Bibliografia i Webgrafia

**Molta informació s'ha extret de l'estada a Montpeller.**

### Pàgines web

Cathel Hutchison. ¿Cómo se hace el cuarzo natural? [en línia]. [Consulta: 6 d'octubre de 2016]. Disponible a: [http://www.ehowenespanol.com/cuarzo-natural-info\\_232911/](http://www.ehowenespanol.com/cuarzo-natural-info_232911/)

Chris Woodford. Piezoelectricity [en línia]. Darrera modificació: 20 de juny de 2016. [Consulta: 27 de juny de 2016]. Disponible a: <http://www.explainthatstuff.com/piezoelectricity.html>

Colaboradores de Wikipedia. Abrasivo [en línia]. Darrera modificació: 30 d'abril de 2016. [Consulta: 30 de juny de 2016]. Disponible a: <https://es.wikipedia.org/wiki/Abrasivo>

Colaboradores de Wikipedia. Nanopartícula [en línia]. Darrera modificació: 4 de juny de 2016. [Consulta: 30 de juny de 2016]. Disponible a: <https://es.wikipedia.org/wiki/Nanopart%C3%ADcula>

Colaboradores de Wikipedia. Síntesis\_solvotermal [en línia]. Darrera modificació: 19 de juny de 2016 [Consulta: 6 d'octubre de 2016]. Disponible a: [https://es.wikipedia.org/wiki/S%C3%ADntesis\\_solvotermal](https://es.wikipedia.org/wiki/S%C3%ADntesis_solvotermal)

Col·laboradors del projecte Viquipèdia. Hidròlisi [en línia]. Darrera modificació: 14 de juliol de 2016. [Consulta: 3 de setembre de 2016]. Disponible a: <https://ca.wikipedia.org/wiki/Hidr%C3%B2lisi>

Col·laboradors del projecte Viquipèdia. Quars [en línia]. Darrera modificació: 6 de juny de 2016. Quars [en línia]. [Consulta: 24 de juny de 2016]. Disponible a: <https://ca.wikipedia.org/wiki/Quars>

Felipe Illanes Gonzalez. FORMULACION GEL [en línia]. Darrera modificació: 14 de setembre de 2015. [Consulta: 24 de juny de 2016]. Disponible a: <http://documents.tips/documents/formulacion-gel.html>



Francisco Blanco. Materiales CERAMICOS Sintesis SOL GEL [en línia]. [Consulta: 15 de juny de 2016]. Disponible a:

<http://www6.uniovi.es/usr/fblanco/Tema4.MaterialesCERAMICOS.SintesisSOL.GEL.pdf>

Johny Jaramillo. Rutas convencionales de síntesis: Solvotérmica/hidrotérmica [en línia]. Darrera modificació: 3 d'octubre de 2012 [Consulta: 6 d'octubre de 2016]. Disponible a: [https://prezi.com/\\_bhh4kq4o1ts/rutas-convencionales-de-sintesis-solvotermicahidrotermica/](https://prezi.com/_bhh4kq4o1ts/rutas-convencionales-de-sintesis-solvotermicahidrotermica/)

José Luis Mesa Rueda. SÍNTESIS HIDROTERMAL [en línia]. [Consulta: 6 d'octubre de 2016]. Disponible a: [http://www.joseluismesarueda.com/documents/TEMA\\_3.pdf](http://www.joseluismesarueda.com/documents/TEMA_3.pdf)

Manuel d'Alessandro. EL CUARZO [en línia]. Darrera modificació: 13 de juny de 2016. [Consulta: 24 de juny de 2016]. Disponible a: <http://www.rocasym minerales.net/el-cuarzo/>

Miguel Yesid Hernández Sánchez. Síntesis de pigmentos cerámicos por métodos no convencionales: Técnica Sol-Gel [en línia]. [Consulta: 15 de juny de 2016]. Disponible a: <http://www.bdigital.unal.edu.co/39725/1/79219018.2014.pdf>

R. A. Martin, S. Yue, J. V. Hanna, P. D. Lee, R. J. Newport, M. E. Smith, J. R. Jones. Characterizing the hierarchical structures of bioactive sol-gel silicate glass and hybrid scaffolds for bone regeneration [en línia]. Darrera modificació: 20 de febrer de 2012. [Consulta: 24 de juny de 2016]. Disponible a: <http://rsta.royalsocietypublishing.org/content/370/1963/1422>

Stuart Schmitt. Creences sobre el Cristall de Quars [en línia]. [Consulta: 24 de juny de 2016]. Disponible a: <http://www.mineraltown.com/Reports/9/9.php?idioma=0>

Universidad de Cádiz. MÉTODO SOL-GEL [en línia]. [Consulta: 15 de juny de 2016]. Disponible a: <http://www2.uca.es/grup-invest/geles/paginas/intro.html>

Wikipedia contributors. Dip-coating [en línia]. Darrera modificació: 7 d'abril de 2016. [Consulta: 30 de juny de 2016]. Disponible a: <https://en.wikipedia.org/wiki/Dip-coating>

Wikipedia contributors. Spin coating [en línia]. Darrera modificació: 23 d'octubre de 2015. [Consulta: 30 de juny de 2016]. Disponible a: [https://en.wikipedia.org/wiki/Spin\\_coating](https://en.wikipedia.org/wiki/Spin_coating)

## Articles revista

A Carretero-Genevrièr, M Gich, L Picas, J Gazquez, GL Drisko, C Boissiere, D Grosso, J Rodriguez-Carvajal, C Sanchez. «Soft-chemistry-based routes to epitaxial  $\alpha$ -quartz thin films with tunable textures». Science. 2013/5/17, vol. 340, núm. 6134, p. 827-831.

Andres Gomez, Marti Gich, Adrian Carretero-Genevrièr, Teresa Puig, Xavier Obradors. «Piezo-generated charge mapping revealed through Direct Piezoelectric Force Microscopy». ArXiv:1609.04250. 2016/9/14.

Danel, J. S. & Delapierre, G. «Quartz: a material for microdevices». Journal of Micromechanics and Microengineering. 1991, vol. 1, núm. 4, p. 187.

Glenna L Drisko, Adrian Carretero-Genevrièr, Alexandre Perrot, Martí Gich, Jaume Gàzquez, Juan Rodriguez-Carvajal, Luc Favre, David Grosso, Cédric Boissière, Clément Sanchez. «Crystallization of hollow mesoporous silica nanoparticles». Chemical Communications. 2015, vol. 51, núm. 20, p. 4164-4167.

José M Vila-Fungueiriño, Romain Bachelet, Guillaume Saint-Girons, Michel Gendry, Marti Gich, Jaume Gazquez, Etienne Ferain, Francisco Rivadulla, Juan Rodriguez-Carvajal, Narcis Mestres, Adrián Carretero-Genevrièr. «Integration of functional complex oxide nanomaterials on silicon». Frontiers in Physics. 2015/6/9, vol. 3, p. 38.

## Patents

Cedric Boissiere, Adrien Carretero-genevrièr, Marti Gich, David Grosso, Clement Sanchez. PROCESS FOR PREPARING AN EPITAXIAL ALPHA-QUARTZ LAYER ON A SOLID SUPPORT, MATERIAL OBTAINED AND USES THEREOF. Número de patent: 20150176149. Número de sol·licitud: 14/416098. Oficina de patent: US. 2015/6/25

## Agraïments

A l'Adrián, que m'ha ajudat en aquest treball, m'ha ensenyat innumerables coses i ha fet possible l'estada al laboratori.

A la meva cosina Laura, per acollir-me durant dues setmanes senceres en el seu pis de Montpeller.

Als pares, per tots els moments en què m'han aconsellat sobre el treball.

Als meus germans, per fer veure que es llegien el treball i dir que estava bé.

I a la Conchi, per tota l'ajuda i tot el suport que m'ha donat al llarg de tot el projecte.