

B-IMEYMAT

INSTITUTO UNIVERSITARIO DE INVESTIGACIÓN EN MICROSCOPIA ELECTRÓNICA Y MATERIALES

IMEYMAT

Nuevos materiales para construir el futuro.

www.imeymat.uca.es

twitter.com/imeymat1

facebook.com/imeymat1

IMEYMAT
Facultad de Ciencias,
11510 Puerto Real, Cádiz
956016349
imeymat@uca.es



Acerca de este boletín...

B-IMEYMAT es una revista en formato electrónico y abierto elaborada por el Instituto Universitario de Investigación en Microscopía Electrónica y Materiales (IMEYMAT) de la Universidad de Cádiz. Esta revista nace con el objetivo de hacer visibles los trabajos de investigación científica llevados a cabo en el Instituto, así como los acontecimientos más relevantes ocurridos en el ejercicio, de esta manera pretendemos acercar la actividad científica que desarrollamos a la sociedad.

El IMEYMAT es un Instituto Universitario joven pero también pionero en Andalucía, creado en 2014 por iniciativa de la Universidad de Cádiz para apoyar y dar impulso a sus actividades de investigación, de transferencia tecnológica y de creación de empresas de base tecnológica, además de la educación y la formación especializada, en el campo de los materiales y sus aplicaciones. A pesar de su reciente creación cuenta con una trayectoria de más de 15 años de trabajo como Unidad Científica que lo ha convertido en un Centro de Excelencia con reconocimiento internacional. La actividad del Instituto es especializada e interdisciplinar, se usan y desarrollan procedimientos de microscopía electrónica y rutinas para la interpretación de los resultados de estos experimentos, a la vez que se aplican otras técnicas comple-

mentarias; se analizan varios tipos de materiales con múltiples aplicaciones, y se recibe formación a la vez que se imparte enseñanza sobre éstos; e intervienen de forma sinérgica expertos de ramas de la Química y la Física del Estado Sólido, y de la Ciencia e Ingeniería de los Materiales. De esta manera el Instituto sirve a sus decenas de miembros como plataforma para identificar nuevas oportunidades de cooperación y financiación, fomentando la realización de proyectos I+D+i colaborativos. Gracias a ello la Universidad de Cádiz es una institución de referencia en Microscopía Electrónica por el valor de sus facilidades instrumentales; la capacidad, experiencia, y productividad de alto impacto de sus científicos; y su red de contactos activos y fluidos con grupos líderes en la aplicación de estas técnicas a nivel mundial.

En este tercer número del Boletín del Instituto Universitario en Microscopía Electrónica y Materiales, B-IMEYMAT, se muestran datos bibliométricos sobre nuestra producción académica y nuestra capacidad de atracción de fondos externos, para más tarde presentar artículos divulgativos que resumen varios de los proyectos de nuestro plan propio. El número termina con la exposición de nuestros servicios periféricos de investigación.

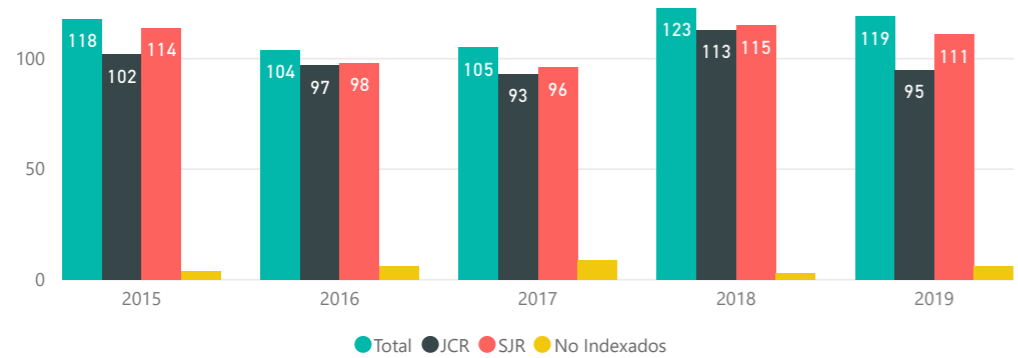
EL IMEYMAT EN CIFRAS

PERIODO 2015 - 2019

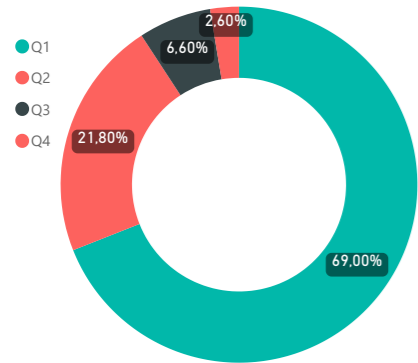
569
PUBLICACIONES

60
PROYECTOS
ACTIVOS

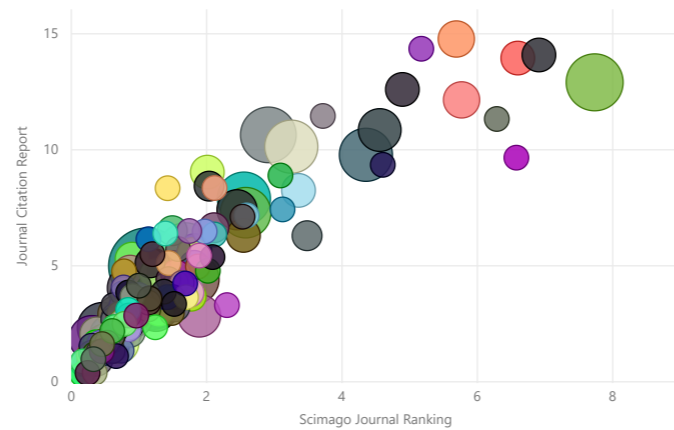
23,8M€
FINANCIACIÓN



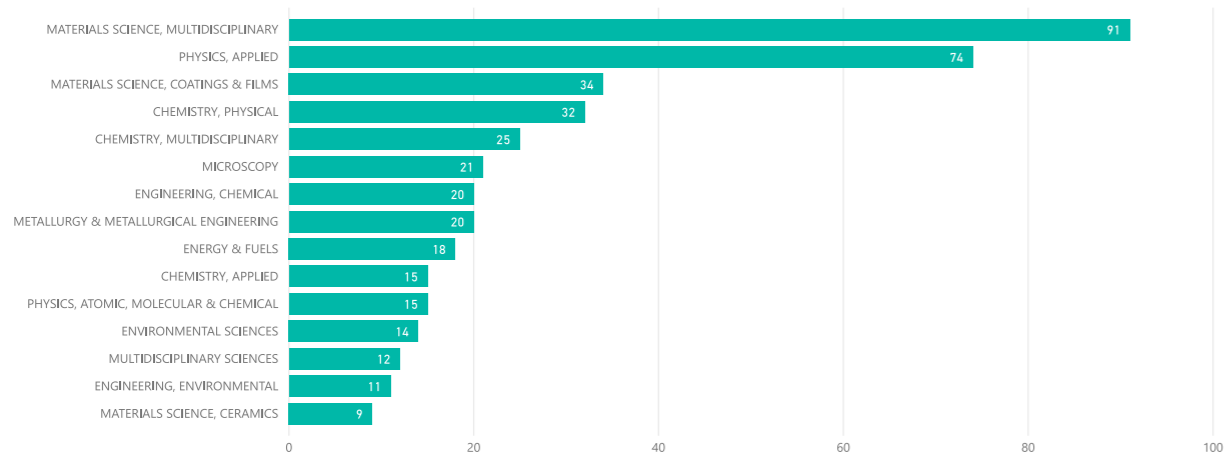
*Publicaciones anuales categorizadas por indexación.



*Publicaciones organizadas por cuartiles por factor de impacto JCR.



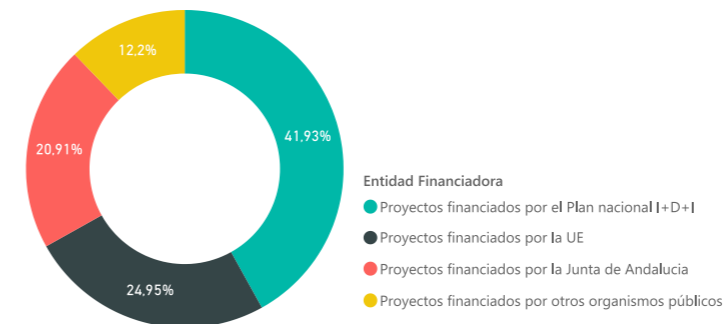
* Correlación entre indicadores de impacto (Eje x, Eje Y) y número de artículos publicados (tamaño burbuja) en las revistas más utilizadas por nuestros investigadores.



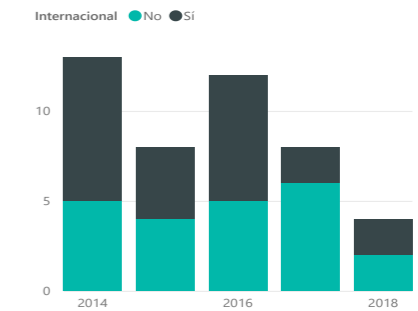
* Top 15 de las categorías más comunes de los artículos publicados por investigadores del instituto.

Tabla de financiación obtenida de proyectos organizadas por organismos financiadores.

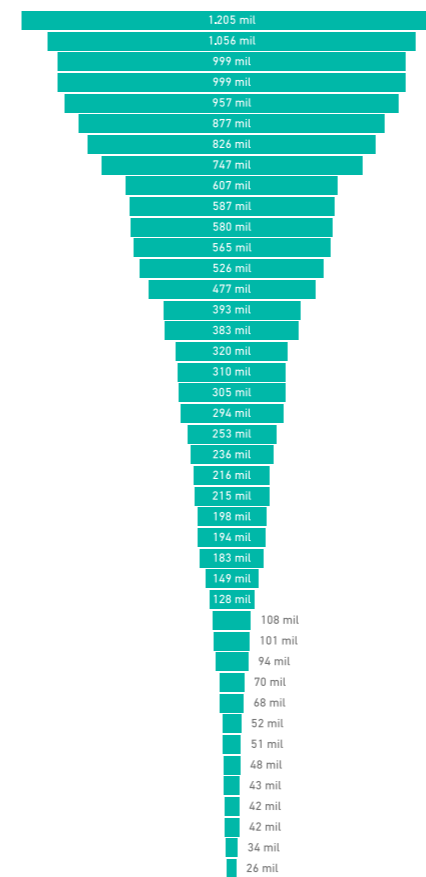
Entidad Financiadora	2015	2016	2017	2018	2019	Promedio	Total
Proyectos financiados por el Plan nacional I+D+I	1.943.673 €	486.600 €	175.450 €	942.496 €	129.786 €	735.601 €	3.678.004 €
Proyectos financiados por la Junta de Andalucía	552.621 €	0 €	0 €	0 €	1.281.899 €	366.904 €	1.834.520 €
Proyectos financiados por la UE	1.049.011 €	248.657 €	0 €	535.551 €	355.714 €	437.787 €	2.188.933 €
Proyectos financiados por otros organismos públicos	0 €	15.400 €	7.700 €	1.043.156 €	4.000 €	214.051 €	1.070.256 €
Total	3.545.305 €	750.657 €	183.150 €	2.521.203 €	1.771.399 €	1.754.343 €	8.771.713 €



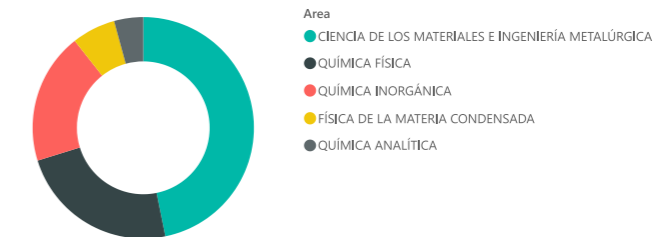
* Financiación total obtenida de proyectos organizados por organismos financiadores.



* Tesis organizadas por mención para el periodo de análisis.

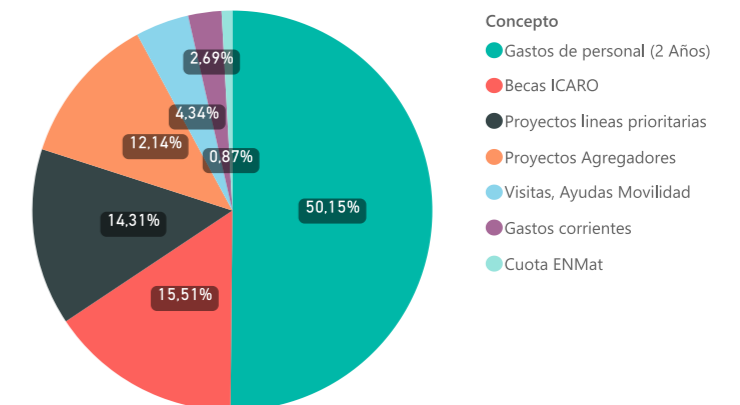


* Proyectos de infraestructuras obtenidos que han sido visados por investigadores del instituto.



* Tesis organizadas por Área de Conocimiento.

FINANCIACIÓN INTERNA DEL INSTITUTO



* Gastos organizados en categorías aprobados por el consejo del instituto.

“EN ALGÚN LUGAR, ALGO INCREÍBLE ESTÁ ESPERANDO SER CONOCIDO” - Carl Sagan

PLAN PROPIO: PROYECTOS IMEYMAT

Convocatoria 2019

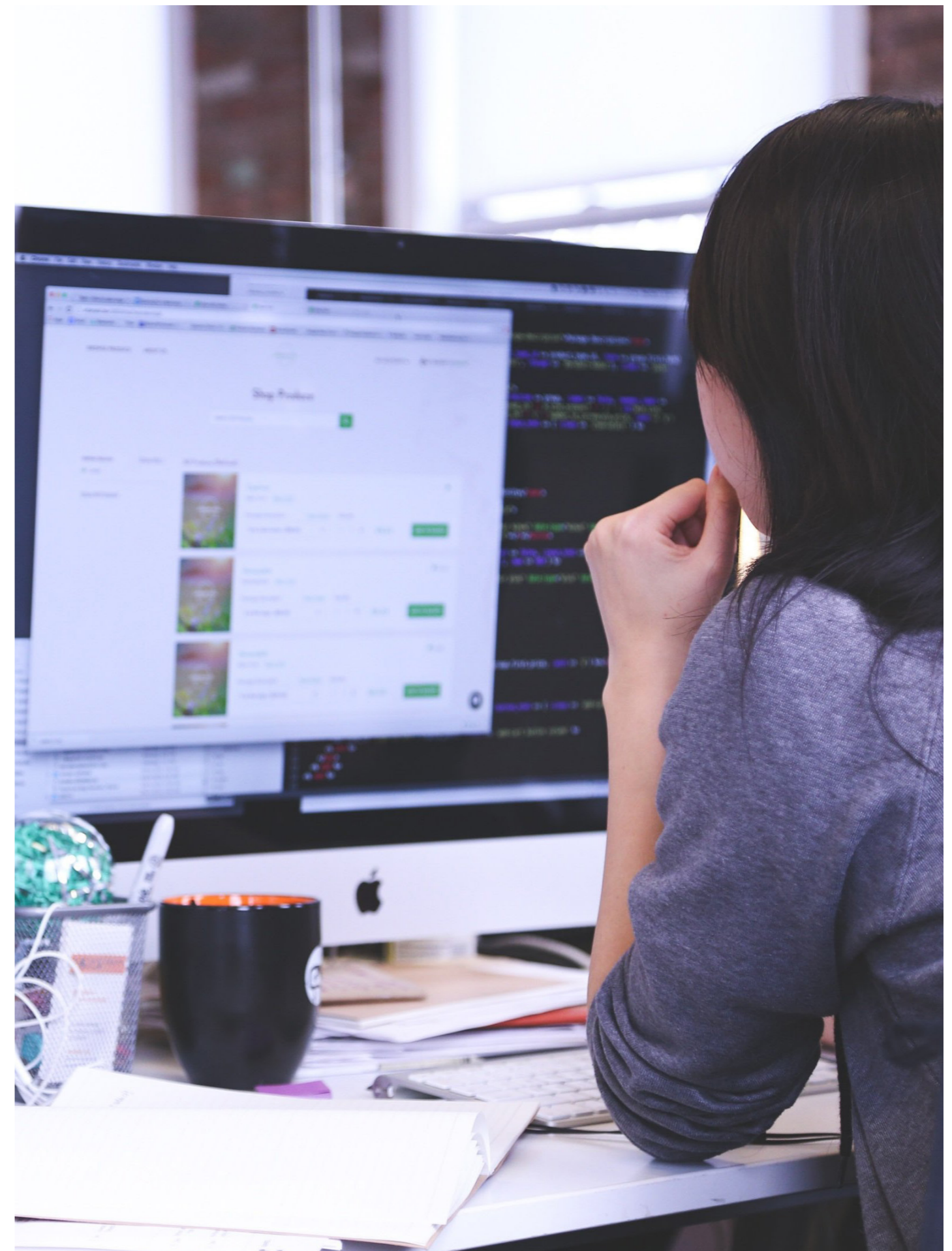
Desde 2017, el Instituto dedica fondos a desarrollar una convocatoria propia de propuestas de investigación, denominadas “Proyectos IMEYMAT”. Desde entonces, cada año se ha cumplido el compromiso de incrementar de forma consecutiva los fondos asignados a proyectos propios y el número de proyectos dotados con financiación interna del IMEYMAT. En la primera edición de 2017 se financiaron 12 proyectos por un monto total de unos 28 k€; y en 2018 se otorgaron 13 proyectos por valor de 30,5 k€. Aunque esta convocatoria es competitiva a nivel interno, los fondos dedicados al desarrollo de las propuestas no se contabilizan en las estadísticas del total de fondos externos captados por los Miembros del IMEYMAT.

En 2019, para dar respuesta a la actuación del Plan Director 2017-2019 denominada “Disponer financiación propia para asignar a líneas de investigación prioritarias por parte de la dirección del Instituto”, se aumentaron de manera sustancial estos proyectos financiándose un total de 15 propuestas de la modalidad (líneas prioritarias), habiéndose ajustado sus importes a la disponibilidad presupuestaria. La cuota de reparto se realizó por áreas temáticas, considerando un balance entre sus números de miembros, sus artículos de impacto, y su liquidez financiera en la anualidad. Cada equipo de investigación elige su línea prioritaria estratégica y al líder del proyecto de manera motivada. De esta forma se cumple también con la actuación prevista de

incorporar la productividad investigadora entre los criterios de reparto y distribución del presupuesto propio del Instituto.

Por otro lado, para desarrollar la actuación denominada “Realizar convocatorias propias de proyectos para iniciar nuevas líneas de investigación agregadoras de nuestras actividades”, se financiaron 2 proyectos de este tipo (agregador) en 2018, y 3 en 2019. Cada proyecto agregador implica al menos a tres equipos de investigación del IMEYMAT de distintas áreas de conocimiento, y debe generar sinergias entre ellos, fomentando la multidisciplinariedad, el uso de varias técnicas y el compromiso en la coautoría de artículos. Los proyectos agregadores tienen una inversión más alta que los proyectos de líneas prioritarias, y su creación constituye una plataforma para asesorar, poner en contacto líneas o grupos de investigación afines, y potenciar la colaboración y su eficacia en la obtención de proyectos autonómicos, nacionales y europeos o contratos con empresas.

A continuación se exponen descripciones breves de los resultados de algunos de los Proyectos IMEYMAT 2019. En la Memoria de Actividades 2019 se presentaron además con más detalle una recopilación de las propuestas de los 18 proyectos de convocatorias internas, y sus memorias de ejecución.



ESTUDIO Y MODELADO DE LA REFLEXIÓN ÓPTICA DE ACABADOS SUPERFICIALES DE ACEROS INOXIDABLES

González-Leal. J.M. , Ramírez-del-Solar. M., Blanco-Ollero. E.
 Departamento de Física de la Materia Condensada Instituto IMEYMAT, Universidad de Cádiz.

El uso del acero inoxidable en elementos visuales arquitectónicos es cada vez mayor y requiere el control sobre la calidad de su acabado superficial. Texturas, pulido, acabado brillante o mate, son algunas de las características que puede encontrarse en este material para fachadas u otros elementos arquitectónicos.



Figura 1. El Walt Disney Concert Hall en Los Ángeles (California, EEUU) es un ejemplo de la aplicación arquitectónica de aceros inoxidables en fachadas con propósito visual.

ACERINOX EUROPA S.L. en su factoría de Los Barrios (Cádiz) ofrece estos productos en su catálogo de aceros inoxidables y es sensible a la innovación en este campo. ACERINOX ha suministrado las probetas que han sido objeto de este proyecto financiado con fondos propios del IMEYMAT.

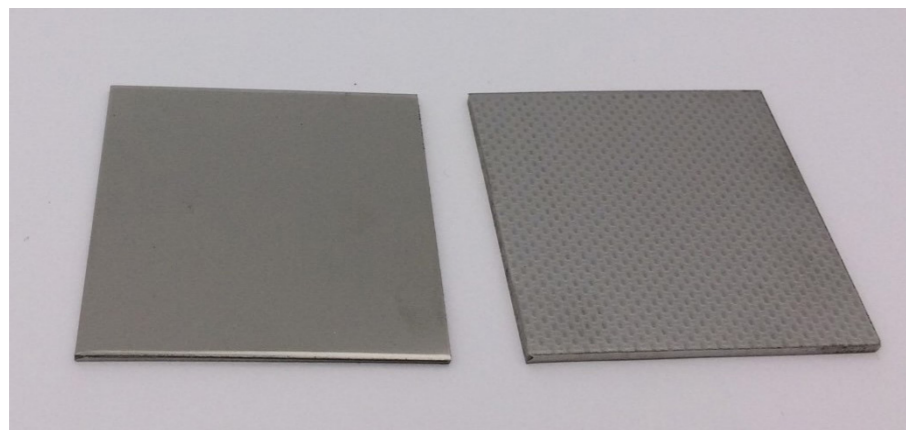


Figura 2. Fotografía de dos probetas de acero de las estudiadas en el presente proyecto.

Para caracterizar de forma objetiva el comportamiento visual de estos materiales, la medida de su reflexión óptica y de su luminancia se hace obligada. Esto supone definir procedimientos normalizados para la realización de estas medidas. Asimismo, el conocimiento teórico riguroso de para modelar la reflexión óptica de una superficie de material conductor, con alguna capa dieléctrica delgada sobre ella, bien su capa pasiva intrínseca u otra capa extrínseca con alguna funcionalidad (por ejemplo, antihuella) y una topografía arbitraria, permitiría abordar innovaciones en el diseño de este tipo de productos.

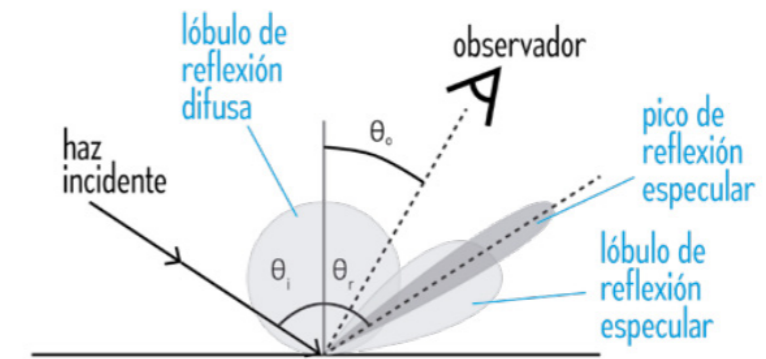


Figura 3. Componentes de la reflexión óptica en una superficie real.

En este proyecto hemos avanzado en la relación entre la topografía de la superficie de los aceros y las características de su reflexión óptica. Para ello se llevaron a cabo medidas de la reflexión óptica a ángulo variable de probetas de aceros inoxidables con diferentes acabados superficiales suministradas por ACERINOX, empleando un elipsómetro espectroscópico, lo que se conoce como escaterometría. También se realizaron medidas de la reflexión óptica de las probetas usando un espectrofotómetro UV/Vis/NIR con esfera integradora para la determinación de las coordenadas colorimétricas.

Se emplearon a fondo los perfilómetros del Servicio de Metrología de Superficies para la medida de los parámetros de rugosidad superficial de las probetas de aceros. Y se ha profundizado en el modelado matemático de la reflexión óptica a partir de las características geométricas de la superficie de los acabados y las propiedades ópticas de los aceros inoxidables.

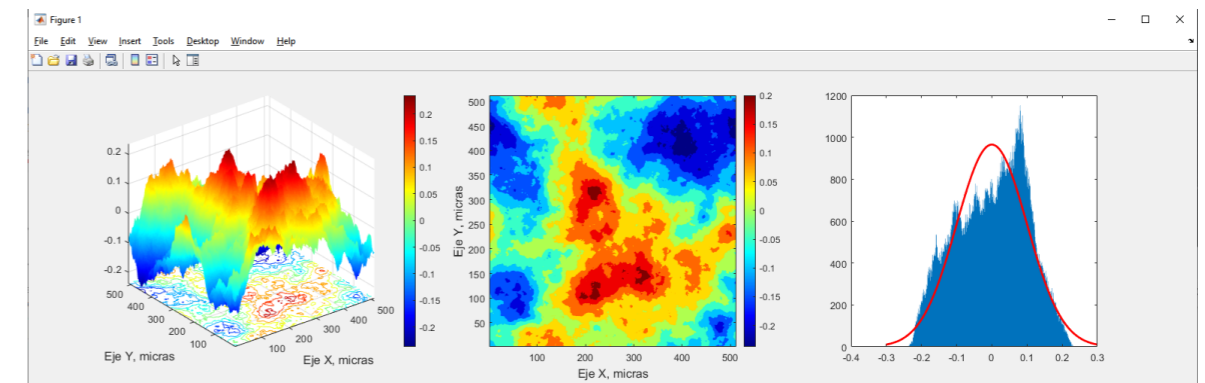


Figura 4. Detalle de la parte gráfica del software que estamos desarrollando en Matlab para el modelado de superficies rugosas de aceros inoxidable.

Los resultados preliminares de este proyecto seminal realizado con la ayuda de los fondos propios del IMEYMAT han servido como base del proyecto FEDER-UCA18-106321 que en la actualidad se está llevando a cabo en colaboración con ACERINOX y que está financiado por la Junta de Andalucía con fondos FEDER. Este proyecto persigue entre sus objetivos el desarrollo de herramientas teórico-prácticas y desarrollo de tecnología propietaria para la caracterización y el diseño de acabados superficiales en aceros inoxidables.



El Dr. Juan M^a González se licenció en Física en 1993, en la Universidad de Granada. Realizó su doctorado sobre materiales ópticos fotosensibles en el Departamento de Física de la Materia Condensada de la Universidad de Cádiz, en 2000. Realizó una estancia postdoctoral en la Universidad de Cambridge, tras la que regresó a este Departamento en 2003 como investigador Ramón y Cajal. En la actualidad es Catedrático en el Área de Física de la Materia Condensada. Su investigación principal está enmarcada en los materiales y tecnologías ópticas. Actualmente trabaja en el desarrollo teórico riguroso del modelo de reflexión óptica de aceros inoxidables, así como el diseño de tecnología de inspección óptica de sus acabados superficiales.

DISEÑO PARA LA OPTIMIZACIÓN DE CAPAS DE RECUBRIMIENTO (Al)GaAs(Sb)(N) EN SISTEMAS DE PUNTOS CUÁNTICOS InAs SOBRE SUSTRATOS GAAS PARA CELDAS SOLARES DE BANDA INTERMEDIA DE ALTA EFICIENCIA

Ben. T., Ruiz. N., Braza. V., Reyes. D. F., González. D.

Equipo de investigación Ciencia e Ingeniería de los Materiales, Instituto IMEYMAT, Universidad de Cádiz.

El suministro energético se ha convertido en uno de los mayores desafíos a los que se enfrenta la humanidad ya que los recursos convencionales como los combustibles fósiles (petróleo, gas y carbón), que cubrieron la mayor parte de la demanda de energía en el pasado, son ahora recursos limitados o los principales causantes del llamado efecto invernadero. El Consejo de Ministros remitió a las Cortes en mayo de 2020 el proyecto de Ley de Cambio Climático y Transición Energética. En él se plantean como gran reto que en 2030 el sistema eléctrico cuente con un 70% de generación a partir de energías renovables y mejorar la eficiencia energética. Este objetivo es verdaderamente ambicioso, pero deja patente que se están dando grandes pasos para poner en valor y disparar el desarrollo de un sector empresarial energético sostenible y eficiente, lo que, unido a la investigación en la generación de energía más eficiente, es clave para una solución energética mundial técnica y económicamente viable. En este sentido, las tecnologías solares fotovoltaicas serán decisivas en la transición hacia medios de producción de energía más eficientes, seguros y respetuosos con el medio ambiente, por ello se plantea que lleguen en el 2050 a suponer más del 20% dentro de sector energético.

Los avances en investigación de dispositivos optoelectrónicos con materiales semiconductores a nivel mundial han

sido clave para su abaratamiento en las telecomunicaciones. Sin embargo, queda camino por recorrer en dispositivos que cubran la producción de energía sostenible. En la actualidad existe un gran interés en las llamadas celdas solares (SCs) de 3ª generación, potencialmente capaces de superar el límite de Shockley-Queisser del 31-41% de eficiencia energética. Una de las rutas principales de investigación es fabricar celdas solares de banda intermedia (IBSC) con una sola capa de material semiconductor donde se logra la formación de un segundo material con un ancho de banda prohibido inferior. Con este tipo de células sería posible lograr la promoción directa de electrones entre las bandas de conducción (BC) y de valencia (BV) tanto por la incidencia de un único fotón de alta energía como a través de la banda intermedia mediante saltos consecutivos de dos fotones de baja energía, sin la consecuente pérdida del voltaje original del semiconductor matriz. Hasta el momento el único principio operativo que se ha podido demostrar ha sido mediante la inserción de capas apiladas de puntos cuánticos (en inglés quantum dot, QD), donde las funciones de onda de los mismos se solapan y los niveles energéticos de los estados confinados actúan como banda intermedia. La predicción para la eficiencia teórica de las IBSC ideal se aproxima al 63% en el caso de usar dispositivos concentradores para la captación de la radiación solar, lo cual es bastante mayor que el 43% alcanzado por SCs simples. El

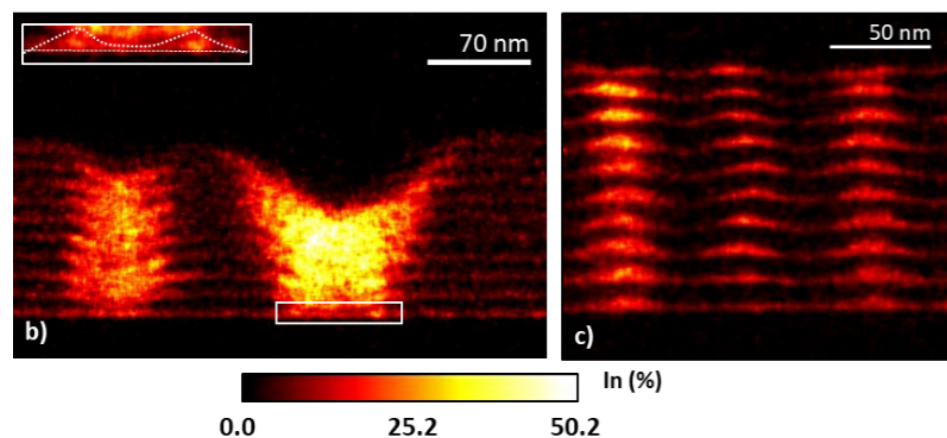


Figura 1. Mapas de EDX de la distribución de In en capas acopladas de puntos de InAs. Se observan aglomerados cuando acoplamos recubriendo con GaAs (a), y formación acoplada correcta cuando recubrimos con GaAsSb (b), demostrándose el efecto positivo de incluir Sb en la CL.

“las tecnologías solares fotovoltaicas serán decisivas en la transición hacia medios de producción de energía más eficientes, seguros y respetuosos con el medio ambiente”

uso de concentradores (con factores de concentración de entre 20 y 5000 unidades) podría permitir un precio competitivo para la electricidad de origen fotovoltaico pese al mayor coste de los materiales semiconductores requeridos.

Las limitaciones para el óptimo diseño se deben a la falta de materiales y nanoestructuras con las propiedades y alineamientos de bandas requeridos. Se requiere además una distribución homogénea de pequeños QDs en la región activa de la célula. Para obtener un correcto nivel de captación se necesita además una densidad de área de QD muy superior a los 1010 cm² de una típica capa simple de InAs sobre sustrato GaAs. Por ello es necesario recurrir a la formación de capas apiladas cuyo acople se logra solo tras un correcto recubrimiento y separación de los QD con aleaciones y dis-

tancias específicas. Entre las más recientes propuestas para el óptimo diseño de este tipo de células está la de partir de capas apiladas de QDs de InAs enterrados bajo capas de recubrimiento (CL) del sistema GaAs(Sb)(N) por su capacidad de modular las bandas de energía y el estado tensional de la estructura a partir del control de la composición de las especies. Se han propuesto también CL de GaAsSb/AlAs para minimizar la captura de portadores fuera de los QD. Sin embargo, el recubrimiento con estas complejas aleaciones puede conllevar fenómenos de segregación, separación de fases o formación de aglomerados (Fig.1).

Dentro de la línea de investigación “Ingeniería de aleaciones semiconductoras GaAsSbN para aplicaciones en celdas solares y fotodetectores de alto rendimiento” desarrollado por miembros del grupo de investigación Ciencia e Ingeniería de los Materiales, y en colaboración con investigadores del Instituto de Sistemas Optoelectrónicos y Microtecnología de la Universidad Politécnica de Madrid, se ha desarrollado el análisis de QDs acoplados y no acoplados con recubrimientos tipo GaAs(Sb) y capas simples recubiertas con AlAs (Fig.2). Se ha logrado una importante comprensión de los mecanismos que afectan al crecimiento durante el recubrimiento y todo ello se ha correlacionado con las propiedades funcionales resultantes. Se han aplicado también de forma óptima metodologías estadísticas basadas en la interdependencia de los QDs de AlAs/InAs con la capa de mojado (WL) para la cuantificación de la distribución de In/Al en el sistema completo. Por último y como paso previo a la formación de CL de (Al)GaAs(Sb)(N), se ha empleado una metodología específica para la determinación de la distribución del N en capas con simultánea deposición de Sb y N. En general, el trabajo ha cubierto la completa caracterización estructural y de composición mediante un conjunto de diferentes técnicas de formación de imágenes mediante microscopía electrónica (DCTEM, HREM, ADF, HAADF...) junto con técnicas analíticas tales como las espectroscopías EDX, XRD y EEL, todas utilizadas para conocer las condiciones que puedan optimizar la eficiencia de IBSC.

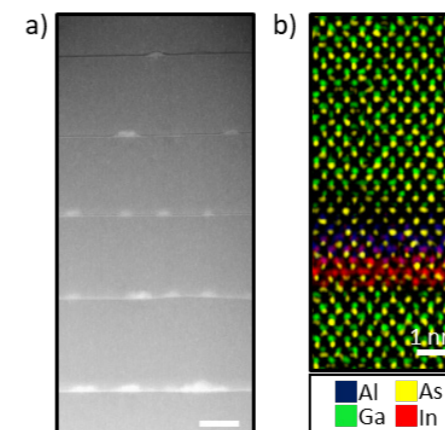


Figura 2. Imagen de microscopía electrónica de barrido transmisión en campo oscuro (ADF) de 5 capas de puntos de InAs separadas por capas de GaAs y recubiertas con GaAs (capa inferior) ó 1, 2, 3 y 5 monocapas de AlAs (capas superiores respectivamente). El contraste de la CL entre los puntos varía desde más brillante (CL de GaAs) hasta más oscuro (5 ML de CL de AlAs) con respecto al GaAs. b) Mapa EDX para la cuantificación química con resolución atómica de los componentes en una zona de la WL entre QDs recubiertos con 3 MLs de AlAs.



La Dra. Teresa Ben Fernández es Licenciada en Física por la Universidad de Sevilla, se doctoró en 2006 en la Universidad de Cádiz con una Tesis Doctoral que recibió en 2007 el Premio a la Mejor Tesis en Ciencia de los Materiales que concede la Sociedad Española de Microscopía. Desempeñó la labor de personal técnico en la puesta en marcha y el uso avanzado de la estación Focused Ion Beam (FIB) del Instituto IMEYMAT y en 2011, recibió la beca “José Castillejo” para trabajar con el grupo STEM en el LPS (Francia). Desde 2017 es Profesora Titular de Universidad.

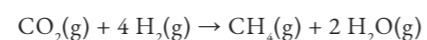
ESTUDIO NAP-XPS DE LA REDUCCIÓN DE DIÓXIDO DE CARBONO SOBRE CATALIZADORES NANOESTRUCTURADOS BASADOS EN CERIA

Barroso, A., Blanco, G., Perez-Sagasti, J.J., Pintado, J.M.

Equipo de investigación Química de Sólidos y Catálisis, Instituto IMEYMAT, Universidad de Cádiz.

Desde el comienzo de la Revolución Industrial, los combustibles fósiles ricos en carbono (carbón, petróleo y gas natural) se han convertido en materias primas esenciales para la producción no sólo de energía, sino también de productos químicos. A pesar de los beneficios medioambientales y los crecientes incentivos económicos asociados con su sustitución, se prevé que estos combustibles continúen como la principal fuente de energía primaria a corto y medio plazo. Este empleo continuado, junto con la eficiencia todavía baja de la mayoría de procesos energéticos, han causado un incremento progresivo en los niveles atmosféricos de dióxido de carbono (CO₂), principal gas de efecto invernadero, durante los dos últimos siglos y, especialmente, en la segunda mitad del siglo XX. Tal incremento se considera como la principal causa del calentamiento global del planeta y, por tanto, del cambio climático y sus efectos devastadores.

Ante este escenario, la reducción de las emisiones globales de CO₂ se ha convertido en un problema medioambiental de gran preocupación, así como en un reto para la comunidad científica internacional. Entre las estrategias y tecnologías propuestas para lograr este objetivo destaca la conversión del CO₂ en productos de alto valor añadido, tales como combustibles, mediante el uso de catalizadores apropiados, dada la enorme estabilidad química de esta molécula y, en consecuencia, su limitada reactividad. En este caso, la denominada reacción de metanación representa la opción más ventajosa, puesto que permite obtener metano (CH₄), susceptible de ser empleado como «gas natural sintético».



Un gran número de catalizadores basados en metales no-

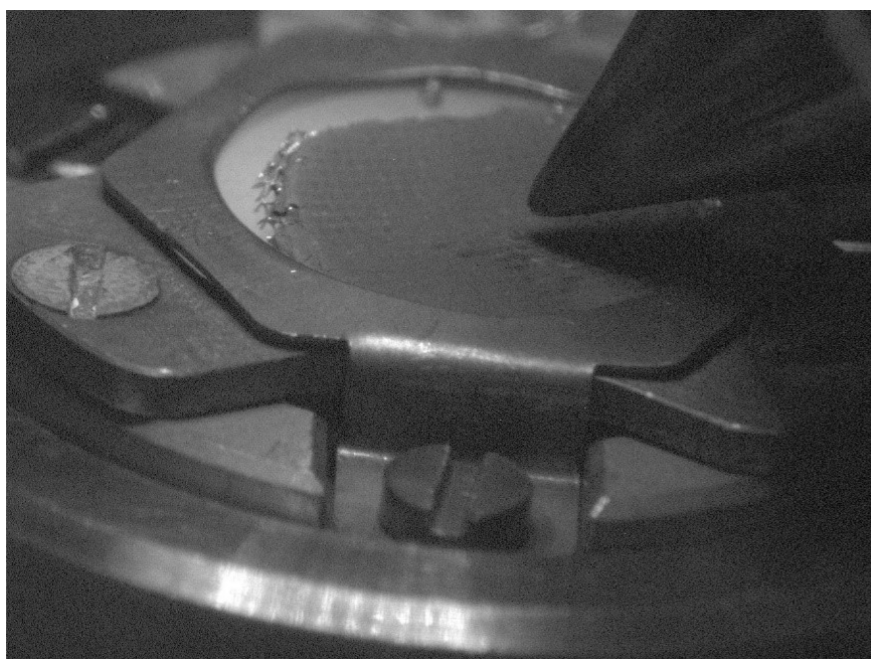


Figura 1. Fotografía de una pastilla autosoportada, preparada a partir de uno de los catalizadores nanoestructurados estudiados, situada en el portamuestras dentro de la cámara de análisis durante uno de los experimentos NAP-XPS realizados.

“en este proyecto se ha investigado en detalle el mecanismo de la reacción de metanación de CO₂ sobre dos catalizadores de níquel soportado sobre nanocubos de ceria”

bles y de transición soportados sobre diversos óxidos han sido propuestos para su uso en esta reacción. Entre ellos, los catalizadores de níquel soportado sobre óxidos reducibles, como la ceria (CeO₂), han sido extensamente estudiados. Estos sistemas actúan como catalizadores duales, es decir, el soporte de ceria permite activar la molécula de CO₂ (es decir, «aumentar su reactividad»), mientras que el níquel se encarga de disociar la molécula de hidrógeno (H₂), es decir, separar sus dos átomos constituyentes al objeto de que puedan reaccionar con la molécula de CO₂ activada, proceso que ocurre en la interfase metal-soporte. Sin embargo, aún existe una cierta controversia sobre el mecanismo exacto a través del cual se produce la activación antes mencionada y la posterior reacción con los átomos de hidrógeno.

Así, en este proyecto se ha investigado en detalle el mecanismo de la reacción de metanación de CO₂ sobre dos catalizadores de níquel (5% en peso) soportado sobre nanocubos de ceria y modificados en superficie con una capa de praseodimia (PrOx) de espesor nanométrico. Se ha optado por emplear como soporte ceria nanoestructurada, en forma de cubos con una arista promedio de 50 nm, debido a la mayor reactividad de los planos cristalográficos que limitan sus caras y a su mayor relación superficie/volumen en comparación con polvos de ceria convencionales sin ningún tipo de control morfológico. Por su parte, la incorporación de la capa ultrafina de

PrOx pretende mejorar tanto la reducibilidad como la basicidad superficial de los nanocubos de ceria pura, ambas propiedades consideradas clave para lograr una activación efectiva de la molécula de CO₂.

Para abordar el proyecto propuesto se ha empleado la técnica de espectroscopía fotoelectrónica de rayos X en condiciones ambientales (NAP-XPS, por sus siglas en inglés), disponible en la línea CIRCE del sincrotrón ALBA (Cerdanyola del Vallès, Barcelona), instalaciones catalogadas como Infraestructura Científica y Técnica Singular (ICTS) por el Ministerio de Ciencia e Innovación. Esta técnica permite analizar en detalle los cambios producidos tanto en la composición química como en el entorno químico de los elementos presentes a nivel de superficie de los materiales, hasta una profundidad máxima de unos pocos nanómetros, bajo condiciones de reacción. Por tanto, se considera una técnica adecuada para estudiar la interacción de ambos reactivos, H₂ y CO₂, con la superficie de los catalizadores nanoestructurados, revelando los posibles intermedios de reacción formados, tales como especies carbonato, hidrógenocarbonato o formiato. Asimismo, también proporciona información relativa al estado de oxidación de los átomos de níquel en superficie que, de acuerdo con la bibliografía, podría encontrarse estrechamente relacionado con la actividad y selectividad del catalizador en la reacción de metanación.



El Dr. Adrián Barroso se licenció en Química en 2010 por la Universidad de Extremadura, concluyó el Máster de Contaminación Ambiental en 2012 en esta misma Universidad, donde en 2015 recibiría su doctorado en Ciencia y Tecnología Química con la calificación de sobresaliente “cum laude”, siendo galardonado además con el Premio Extraordinario de Doctorado y el Premio a la Investigación 2016 de la Real Academia de Doctores de España en el área de Ciencias Experimentales y Tecnológicas.

DESARROLLO Y OPTIMIZACIÓN DE METODOLOGÍAS DE TEM PARA EL ESTUDIO DE (NANO)COMPOSITES POLIMÉRICOS (POLYMTEM)

De la Mata. M., Valencia. L.M., Herrera. M., Molina. S.I.

Equipo de investigación Materiales y Nanotecnología para la Innovación, Instituto IMEYMAT, Universidad de Cádiz.

Dado el interés suscitado por resinas y polímeros en el diseño y desarrollo de nuevos materiales, en especial para su integración como matrices en compuestos poliméricos, es indispensable contar con las herramientas adecuadas para su caracterización. Existen innumerables combinaciones de materiales posibles, donde la composición, morfología y distribución de las fases presentes, entre otros, determinan el comportamiento de los materiales compuestos. Por tanto, el conocimiento en detalle de la microestructura de los materiales permite establecer el nexo entre la síntesis y procesado (causas de la microestructura) y las propiedades del material (consecuencias).

En este contexto, la microscopía electrónica de transmisión (TEM) es una poderosa herramienta de caracterización capaz de ofrecer información estructural y composicional en escalas sub-nanométricas, además de permitir medir numerosas propiedades funcionales (propiedades ópticas, magnéticas, etc.). Sin embargo, la implementa-

ción de la técnica se encuentra limitada por la respuesta de la muestra bajo el haz de electrones, altamente energético, comprometiendo la resolución alcanzable e incluso imposibilitando los análisis para las condiciones habituales de dosis y/o velocidades electrónicas en el caso de materiales “blandos”, como lo son los materiales y compuestos poliméricos.

Este proyecto explora el empleo de herramientas de TEM para la caracterización de materiales compuestos constituidos por matrices poliméricas, mediante la evaluación del daño inducido durante la implementación de diversas técnicas. De este modo, se pretende establecer las condiciones experimentales de trabajo que permitan optimizar el compromiso entre el daño en el espécimen y la relación-sígnal ruido, sentando las bases del desarrollo futuro de metodologías y experimentos dedicados. Algunos ejemplos de cómo la muestra puede degradarse bajo el haz de electrones están recogidos en la Figura 1.

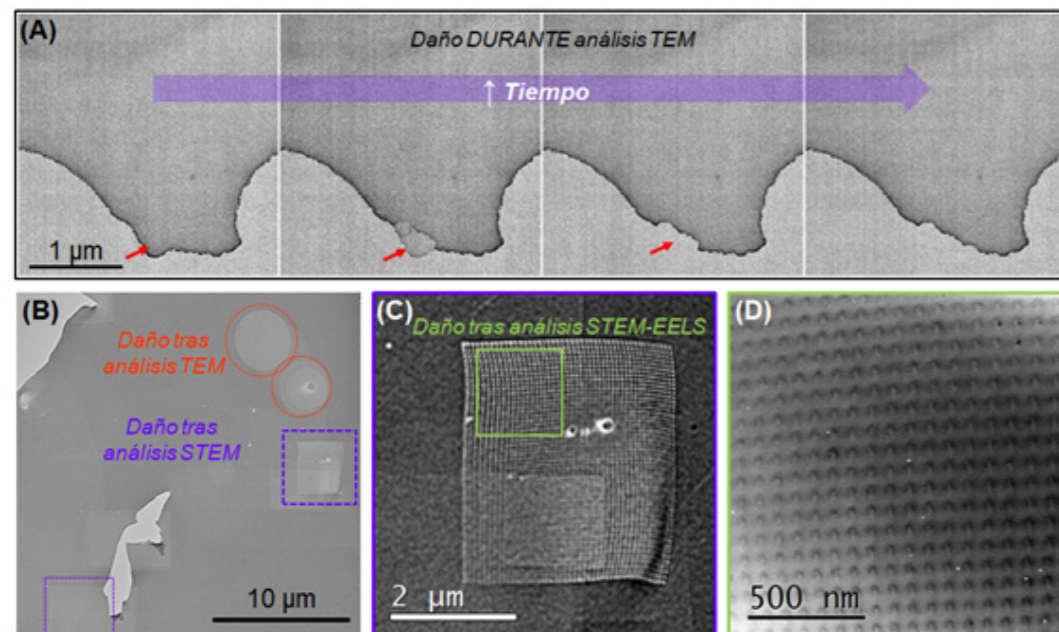


Figura 1. Ejemplos del daño inducido en materiales poliméricos durante experimentos de TEM empleando un haz de electrones paralelo (A) y una sonda electrónica rastreada sobre la muestra (C) y (D). En (B) pueden observarse daños inducidos mediante ambos modos.

“La naturaleza “blanda” de los estos materiales motiva la necesidad de explorar varias técnicas para la obtención de muestras de material transparente a los electrones”

No todas las técnicas de microscopía inducen el mismo tipo de degradación en el material, como consecuencia de los requerimientos experimentales de cada una de ellas (en términos de corrientes electrónicas, tiempos de exposición, etc., que resultan en dosis electrónicas acumuladas y velocidades de irradiación de dosis muy diferenciadas en las distintas técnicas), destacando principalmente las diferencias entre los experimentos realizados con un haz de electrones paralelo (modo TEM) o en modo rastreo (modo STEM).

La naturaleza “blanda” de los estos materiales motiva la necesidad de explorar varias técnicas para la obtención de muestras de material transparente a los electrones (optimizadas para ciertos materiales inorgánicos o muestras biológicas, pero no para compuestos), previo a los análisis de microscopía. Las estrategias de preparación de muestras examinadas en este proyecto (en concreto, pulido mecánico convencional, ultramicrotomía y haces de iones

focalizados) se recogen en la Figura 2. También se han considerado otros aspectos, como estrategias para reducir la carga electrostática durante los experimentos.

El desarrollo del proyecto nos ha permitido cubrir estas consideraciones, e iniciar los análisis del daño inducido en el material polimérico mediante diferentes metodologías. Una de las técnicas elegidas es la espectroscopía de pérdida de energía de electrones (EELS), que nos permitirá completar estos estudios monitorizando, por ejemplo, la disminución del grosor de la muestra en función de la dosis electrónica acumulada.

Estos estudios establecen, por tanto, el punto de partida de investigaciones de la cinética y mecanismos de degradación polimérica durante la realización de experimentos de (S)TEM, de gran utilidad para el desarrollo de futuras metodologías de caracterización, dedicadas al estudio de (nano)composites poliméricos.

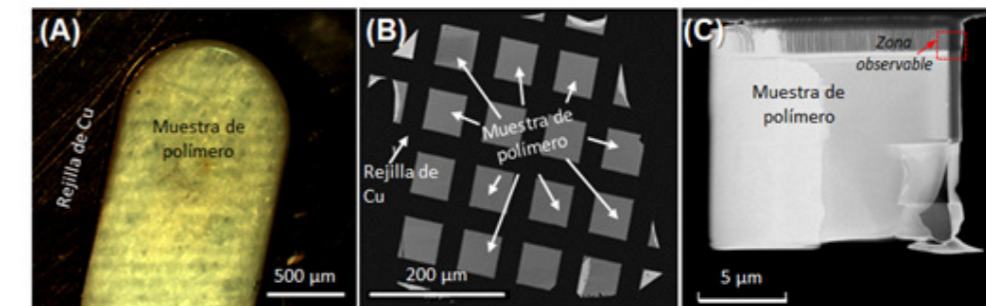


Figura 2. Muestras para su análisis por técnicas de TEM obtenidas a partir del mismo material polimérico mediante el empleo de diferentes estrategias de preparación: (A) pulido mecánico, (B) ultramicrotomía y (C) haces de iones focalizados.



La Dra. María de la Mata se licenció en Química por la Universidad de Oviedo. Tras cursar estudios de Máster en Ciencia y Tecnología de Materiales en la Universidad Autónoma de Barcelona, realiza allí su tesis doctoral finalizada en 2015 y galardonada con el premio extraordinario de doctorado del departamento y con el premio a la mejor tesis doctoral de la Sociedad de Microscopía Española. Posteriormente, ha disfrutado de contratos posdoctorales en el ICN2, en la Universidad de Lund (Suecia) y en la Universidad de Cádiz, donde actualmente es investigadora Juan de la Cierva.

FIBRA DE CARBONO RECUBIERTA DE DIAMANTE ALTAMENTE DOPADO PARA APLICACIONES AEROESPACIALES

Lloret-Vieira, F.

Equipo de investigación Ciencia e Ingeniería de los Materiales, Instituto IMEYMAT, Universidad de Cádiz.

Los materiales poliméricos reforzados con fibra de carbono (CFRP) están hechos de láminas de fibras de carbono que están unidas entre sí por una resina. Esta estructura les confiere grandes prestaciones mecánicas que hacen de ellos unos materiales con numerosas aplicaciones, entre las que destaca la aeronáutica. Sin embargo, uno de los grandes problemas de estos materiales son sus bajas propiedades en la dirección perpendicular a las fibras. Su conductividad térmica y eléctrica, así como sus propiedades mecánicas a través del espesor de las fibras (dirección perpendicular a las fibras) son varios órdenes de magnitud menores que en la dirección longitudinal. Esto le confiere una inhomogeneidad a la estructura que limita sus aplicaciones y puede convertirse en un serio problema cuando se enfrenta a problemas particulares (como puede ser el impacto de un rayo en un avión). En la actualidad,

existen soluciones para mejorar la conductividad eléctrica del composite, como es añadir mallas de cobre, pero estas añaden peso, son muy complejas de reparar, complican el mecanizado del conjunto y empeoran las propiedades mecánicas, por lo que existe en el sector una continua búsqueda de soluciones alternativas.

Este proyecto propone el uso de recubrimientos de diamante policristalino altamente dopado con boro como solución a este problema. Esta solución implica depositar mediante MPCVD (deposición de vapor química activada por plasma de microondas, por sus siglas en inglés) varios nanómetros de diamante policristalino alrededor de la fibra. El diamante sintético es un material muy prometedor para la tecnología del futuro. La posibilidad de ser dopado con otros elementos (fósforo, boro, nitrógeno,...)

“ha resultado todo un reto obtener unas condiciones óptimas que permitan un crecimiento de diamante homogéneo con un daño mínimo sobre la fibra”

le confiere una gran versatilidad ya que, controlando el nivel de agentes dopantes, podemos tener desde diamante intrínseco aislante, hasta un material superconductor. Además, es bien conocida su alta dureza (el material más duro conocido) y se trata igualmente de un gran conductor térmico. La muy buena adherencia entre la fibra de carbono y el diamante (enlaces de carbono sp²-sp³) garantiza una interfaz diamante/fibra continua y estable. Esto permite transformar la fibra, nominalmente lisa, en una fibra “rugosa” favoreciendo de este modo la interacción en los bordes de los cristales depositados. Es decir, a pesar de la existencia de la resina, se maximiza el contacto entre las fibras. Al ser altamente dopado con boro, los cristales de diamante son muy buenos conductores eléctricos y térmicos (aproximadamente 5 veces más que el cobre). Además, las propiedades mecánicas del composite no solo mejoran por la presencia del diamante, sino también debido a esta “rugosidad” que aumenta la adhesión fibra/matriz.

En el seno de este proyecto, se han depositado capas de

espesor variable (ver Figura). Las condiciones de crecimiento han debido optimizarse para estas deposiciones concretas. Normalmente, el diamante es depositado por MPCVD a alta temperatura (800-1000°C). Sin embargo, en esas condiciones, la fibra de carbono se daña pudiendo incluso llegar a desaparecer quemada al cabo de un proceso de deposición. Por tanto, ha resultado todo un reto obtener unas condiciones óptimas que permitan un crecimiento de diamante homogéneo con un daño mínimo sobre la fibra. Además, la particularidad de las muestras (finos hilos como “pelos” de unos pocos micrómetros de diámetro, 10⁻⁵ m) ha requerido de nuevos métodos de preparación y caracterización para su estudio. En cualquier caso, las observaciones por microscopía electrónica son muy prometedoras evidenciando una capa de diamante dopado homogénea sobre la fibra y sin que ésta muestre daño evidente. Además, se ha hecho uso de sondas micrométricas para las medidas eléctricas de las fibras por el método kelvin de cuatro puntas. Se obtiene una conductividad eléctrica transversal al sentido de las fibras superior a la longitudinal de las fibras sin recubrir.

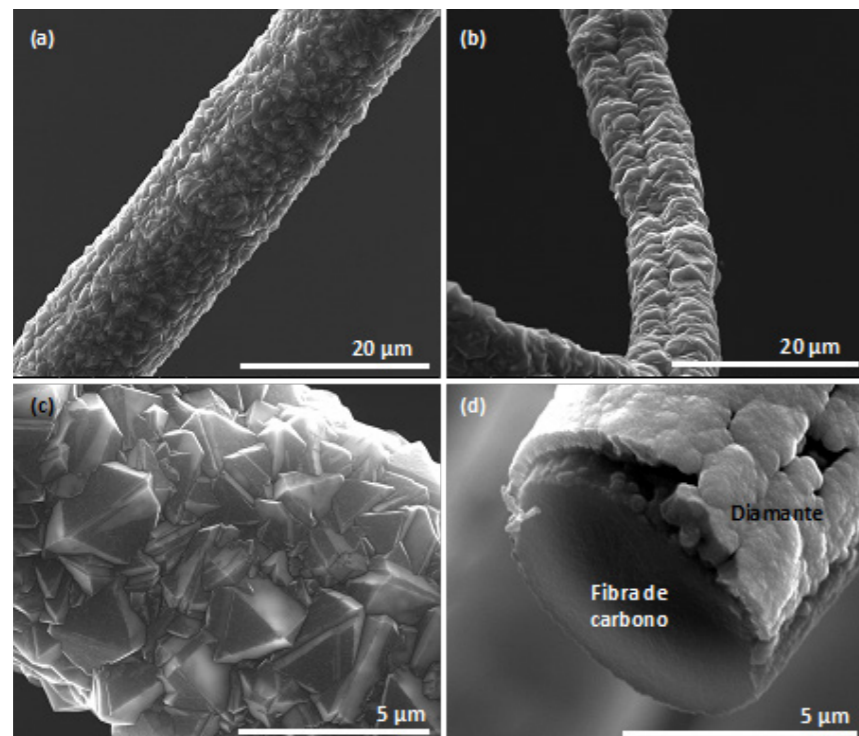


Figura 1. Imágenes de microscopía electrónica de barrido. (a) Se observa una fibra de carbono recubierta de cristales de diamante. (b) Dos fibras de carbono unidas por el recubrimiento de diamante cristalino. (c) Detalle del recubrimiento de diamante donde se aprecian las caras de los cristales. (d) Corte transversal de una fibra recubierta. Se evidencia que la fibra no ha sufrido daños.



El Dr. Fernando Lloret es licenciado en Física por la Universidad de Sevilla y Master en Ciencias y Tecnologías Químicas por la Universidad de Cádiz. Trabajó durante 3 años como investigador en la Foundation for Research and Technologies de Grecia. En 2017 se doctoró en Física con sobresaliente Cum Laude por la Universidad de Grenoble Alpes (Francia) y en Ciencias por la Universidad de Cádiz, la cual le otorgó el premio extraordinario de doctorado. Tras un contrato pos-doctoral en el IMEC de Bélgica regresó a la Universidad de Cádiz donde trabaja como Profesor Sustituto Interino.

OPTIMIZACIÓN DE METODOLOGÍAS DE TOMOGRAFÍA ANALÍTICA STEM-EDS EN NANOMATERIALES PARA CATÁLISIS HETEROGÉNEA

López-Haro, M, Calvino, JJ, Cauqui, MA, Chen, X, Hungría, AB.

Equipo de investigación Estructura de Química de Nanomateriales, Instituto IMEYMAT, Universidad de Cádiz.

Actualmente la Nanociencia y las Nanotecnologías son considerados pilares básicos del progreso socioeconómico en el futuro más inmediato. El espectacular desarrollo experimentado por estas disciplinas en las últimas décadas ha puesto a disposición de la comunidad científica herramientas para diseñar y generar materiales con prestaciones mejoradas en multitud de aplicaciones. En gran medida, los diseños innovadores se relacionan con el control tanto de la estructura como de la morfología a los niveles atómico y nanométrico, respectivamente y, en este contexto, debe considerarse que el éxito de las estrategias de síntesis empleadas para incorporar en los materiales los detalles deseados en la estructura o la composición requiere de una confirmación, mediante observación directa, a las escalas de interés.

Para este fin tan relevante, los microscopios electrónicos, tanto en modo transmisión (TEM) como en barrido-transmisión (STEM), que combinan técnicas de imagen y difracción con modos analíticos (p.e. espectroscopia dispersiva de rayos X (X-EDS) y espectroscopia de pérdida de energía de los electrones (EELS), han demostrado ser una herramienta esencial, por tratarse de los únicos que pueden proporcionar información tanto estructural (tamaño,

morfología y cristalografía) como química, incluyendo la relativa a estados electrónicos, de cualquier tipo de material, con la resolución espacial y en energía requeridas.

En particular, los avances experimentados más recientemente en elementos de óptica electrónica, tales como los correctores de aberraciones o los monocromadores; en la calidad de las fuentes de electrones o de los sistemas de detección, así como en las metodologías de registro y análisis de la información, han permitido rebasar el límite del angstrom en la resolución espacial de las imágenes y de la décima del eV en la resolución en la escala de energía, en los estudios de tipo espectroscópico. Así, usando microscopios electrónicos de última generación, que incorporan estos avances instrumentales, resultan ya numerosos los problemas abordados en relación con el conocimiento básico y aplicado de multitud de nanomateriales.

Si bien la información obtenida en estos equipos resulta extremadamente valiosa para el desarrollo y conocimiento fundamental de nuevos nanomateriales, es importante recordar que, en los experimentos TEM/STEM convencionales, la información corresponde a proyecciones a través del material estudiado y, por tanto, tiene carácter

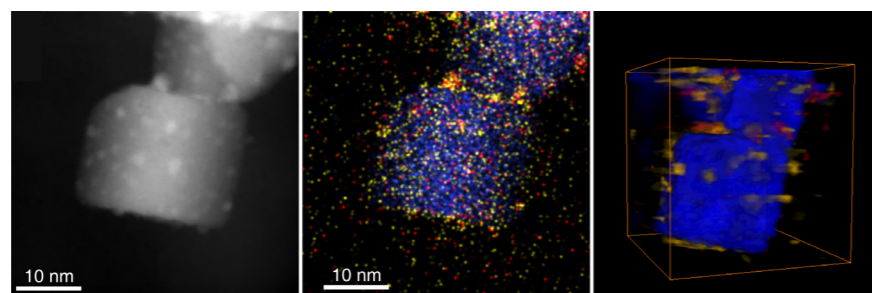


Figura 1. Imagen HAADF-STEM de un catalizador formado por nanopartículas de Au y Pd soportado en nanocubos de óxido de Ce (izquierda). Mapa elemental EDS bidimensional del catalizador AuPd soportado sobre nanocubos de Ce; en amarillo se muestra la señal de Pd, rojo la señal de Au y en azul la señal de Ce (centro). Volumen 3D del registro de tomografía EDS, en amarillo se muestra la señal de Pd, en rojo la señal de Au y en azul la señal de Ce.

“Las técnicas de tomografía electrónica en modo analítico son de desarrollo muy reciente y su aplicación en el ámbito de los materiales resulta hasta el momento limitada”

bidimensional. Es por esto que, en las últimas décadas se han dedicado grandes esfuerzos al desarrollo de técnicas de tomografía electrónica (ET), que permitieran registrar información tridimensional, no solo desde el punto de vista morfológico pero también analítico, a la escala característica TEM/STEM.

Las técnicas de tomografía electrónica en modo analítico son de desarrollo muy reciente y su aplicación en el ámbito de los materiales resulta hasta el momento limitada. En efecto, a pesar de las mejoras instrumentales, los tiempos de registro necesarios para conseguir mapas químicos con relaciones señal/ruido adecuadas para realizar una reconstrucción se encuentran aún en el orden de las decenas de minutos. Dado que una serie tomográfica incluye un número alto de imágenes, el tiempo total de adquisición resulta elevado, lo que da lugar a dosis totales de irradiación que resultan impracticables para muchos materiales. La irradiación no solo puede dar lugar a cambios irreversibles en el material sino, eventualmente, a modificaciones súbitas de la orientación de los nanocristales bajo el haz de electrones. Esta reorientación modifica el eje de giro y hace imposible la reconstrucción de la serie.

Estas dificultades explican que hasta el momento el número de artículos en los que se usa la tomografía analítica sea aún muy bajo. Los primeros trabajos datan del año 2013/2014, y en todos ellos se emplean algoritmos convencionales para reconstruir la información analítica en 3D de materiales con suficiente resistencia al haz de electrones. Esta seria limitación plantea, por tanto, la necesidad de desarrollar nuevas estrategias de registro de la información y

nuevas herramientas de procesado, especialmente adaptadas a la tomografía analítica.

En el marco del Proyecto Líneas Prioritarias IMEYMAT 2019 nuestro grupo ha implementado y optimizado nuevas metodologías para realizar estudios de distribución elemental en 3D mediante tomografía electrónica en modo barrido-transmisión analítico, es decir empleando series de mapas elementales EDS (Espectroscopia de Dispersión de Rayos X) registrados para un conjunto de inclinaciones de muestra en un amplio intervalo de giro.

En concreto, nos hemos centrado en el uso de dos métodos muy recientes:

- (1) Reconstrucciones tomográficas con algoritmos basados en *Compressed Sensing*, en concreto, en algoritmos TVM3D (Minimización de la Variación Total en 3 dimensiones);
- (2) Interpolación de píxeles muertos en mapas EDS, mediante los algoritmos conocidos como *“in-painting”*.

Los desarrollos metodológicos se han aplicado al estudio de la distribución de elementos en diversos materiales con interés en Catálisis Ambiental. En concreto se han analizado con las herramientas que se desarrollaron en el proyecto, diversos experimentos de tomografía 3D que se registraron sobre nanocatalizadores basados en óxidos de cerio, que encuentran aplicación en procesos relacionados con el control de emisiones contaminantes y la producción de combustibles alternativos (fig.1).



El Dr. Miguel López Haro es licenciado en Química por la Universidad de Cádiz. Su tesis doctoral fue galardonada con el premio extraordinario de doctorado de la Universidad de Cádiz y con el premio de mejor tesis doctoral de la Sociedad de Microscopía Española en 2011. Durante el periodo 2011-2012 obtuvo las becas CEA-Eurotalents Cofund Marie Curie y MEC Fulbright. Ha trabajado en el laboratorio LEPMI de la escuela politécnica INP-Grenoble, y en la empresa FEI Company (Eindhoven). Actualmente tiene un contrato Juan de la Cierva en la Universidad de Cádiz.

CARACTERIZACIÓN A LA NANOESCALA DE CAPAS FOTÓNICAS ANTIRREFLECTANTES FABRICADAS MEDIANTE DEPOSICIÓN FÍSICA DE VAPOR EN ÁNGULOS OBLICUOS

Lacroix. B., Santos-Izquierdo-Bueno. A.J., García-Roja. R., Morales-Sánchez. F.M.

Equipo de investigación Ciencia e Ingeniería de los Materiales, Instituto IMEYMAT Universidad de Cádiz.

La ingeniería de superficies es un área de la Ciencia y Tecnología de los Materiales de gran interés que persigue dotar a estos de cualidades excepcionales y novedosas. A través del diseño de superficies con características y arquitecturas nanométricas bien determinadas, se pretende modificar, modular y mejorar significativamente las propiedades físicas y químicas de los materiales para su utilización en campos con alto potencial tecnológico e industrial (óptica, electrónica, catálisis, biotecnología, entre otros). Dicha funcionalización superficial se puede realizar mediante la fabricación de nanoestructuras con formas, tamaños y composiciones específicamente controlados. Este procesamiento se puede lograr mediante aproximaciones descendentes (top-down), que consisten en crear estructuras muy pequeñas desde materiales de mayores dimensiones, o ascendente (bottom-up), en los cuales la organización de la superficie de un sólido se consigue ensamblando poco a poco bloques de dimensión atómica. Una ruta *bottom-up* prometedora hacia la

de bajos niveles de luz. Sin embargo, aunque la nanoestructura de las películas OAD juega un papel central, su relación con las condiciones de fabricación y las propiedades aún no se conocía bien.

En este contexto, el reto principal del proyecto liderado por el Dr. Bertrand Lacroix fue profundizar el conocimiento de estos recubrimientos complejos, con especial énfasis en las escalas nanométrica y atómica. Por ello, un grupo de expertos miembros del grupo de investigación "Ciencia e Ingeniería de los Materiales (TEP-120)" del Instituto IMEYMAT llevó a cabo un conjunto de análisis morfológicos, composicionales y estructurales avanzados mediante técnicas de microscopía electrónica de transmisión (TEM) y de barrido (SEM). Las actividades se centraron por una parte en estudiar y optimizar la preparación de lamelas transversales de alta calidad, transparentes a los electrones, para tratar de maximizar la información extraíble a partir de experimentos (S)TEM. Esta etapa fue crucial para llevar a cabo análisis

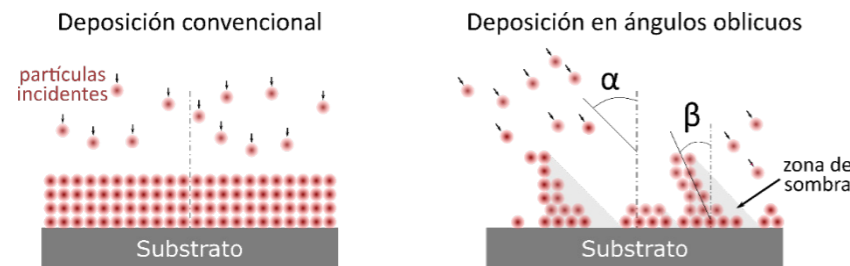


Figura 1. Geometrías de la deposición PVD convencional y en ángulos oblicuos. α y β son los ángulos del flujo de partículas incidentes y la inclinación de las nanocolumnas con respecto a la normal de la superficie del sustrato.

preparación de superficies nanoestructuradas funcionales es la deposición en ángulos oblicuos (oblique angle deposition, OAD). A diferencia de los procesos de deposición física de vapor (PVD) convencionales, donde los átomos se aproximan a la superficie del sustrato perpendicularmente y se fisisorben para formar una película densa y compacta, la deposición OAD se efectúa inclinando el sustrato con respecto al flujo de partículas incidentes. A medida que los átomos se agregan al sustrato, se forman núcleos microscópicos que van generando efectos de sombras impidiendo la condensación de materia en regiones posicionadas detrás de estos núcleos, favoreciendo así el desarrollo de arquitecturas originales formadas por nanocolumnas separadas e inclinadas respecto a la fuente del vapor precursor (Fig. 1).

En los últimos años, se ha ido demostrando que este método de deposición tiene varias ventajas ya que no solo permite mejorar considerablemente la transmitancia óptica de sustratos transparentes en rangos espectrales amplios mediante la inserción controlada de material y de porosidad en la superficie, sino que también ofrece la posibilidad de dotarlos de nuevas funcionalidades autolimpiantes (hidrofobicidad, oleobicidad). Por lo tanto, la técnica OAD es idónea para lograr dispositivos fotónicos de alto rendimiento (cámaras, sensores, ventanas, etc.) capaces de funcionar en condiciones

nanoestructurales finos dado que las películas OAD generalmente tienen un elevado grado de porosidad y por tanto una menor robustez a sollicitaciones mecánicas que las capas compactas convencionales, lo que puede dificultar o incluso imposibilitar la preparación de lamelas homogéneas muy finas para su posterior análisis mediante técnicas (S)TEM. Se demostró que el pulido mecánico suave y controlado micrométricamente mediante el método del trípode, seguido por un bombardeo iónico de corta duración y de baja energía (~30 minutos o menos, con iones de Ar^+ acelerados a 2.5-3 keV) es el procedimiento más adecuado para obtener áreas transparentes a los electrones muy finas ($t/\lambda \approx 0,3$), homogéneas y amplias (varios μm , Fig. 2).

Con el conocimiento adquirido para la preparación de lamelas electrón-transparentes, se estudiaron un conjunto de recubrimientos de mayor interés depositados por métodos PVD-OAD. El proyecto permitió (i) apoyar la línea de investigación de reciente creación del grupo TEP-120 relacionada con el estudio de capas antirreflectantes innovadoras, con diseños basados en gradientes de índice de refracción, en cooperación con el Instituto francés PPRIME (CNRS, Universidad de Poitiers), y también (ii) contribuir a iniciar una nueva colaboración internacional con otros expertos de la deposición OAD para estudiar sistemas termocrómi-

cos basados en óxidos de vanadio (Instituto FEMTO-ST, Francia). Mediante técnicas de microscopía (S)TEM avanzadas (CTEM, HRTEM, difracción de electrones, STEM-HAADF, espectroscopias EDS y EELS y tomografía) se han caracterizado una gran variedad de materiales (SiO_2 , TiO_2 , $In_2O_3:Sn$, Si, Ge, y VO_x) preparados por OAD sobre diferentes sustratos (vidrio, silicio) mediante evaporación por haz de electrones y/o pulverización iónica. Se ha podido acceder tanto a la estructura cristalina (fases presentes, orientaciones cristalinas, tamaño de granos), como a la composición local (evaluación de la homogeneidad de las capas, química de intercargas) y a la morfología (espesores, inclinación, forma y tamaño de nanocolumnas, reconstruc-

sultados más destacables y pionero, relacionado con esta investigación, es el uso de la tomografía de electrones aplicada a gran escala sobre un sistema compuesto de una bicapa SiO_2 de unos 300 nm de espesor fabricada por OAD junto con su sustrato (sistema de la Fig. 2). La extracción directa del perfil de porosidad del recubrimiento a partir del volumen reconstruido permitió validar la estimación indirecta que se había realizado a partir de simulaciones (Fig. 3) y construir modelos ópticos más robustos para obtener informaciones morfológicas a partir de experimentos de elipsometría generalizada. El volumen 3D reconstruido se implementó también de manera exitosa en simulaciones ópticas FDTD (Finite-difference time domain) demostrando que este tipo

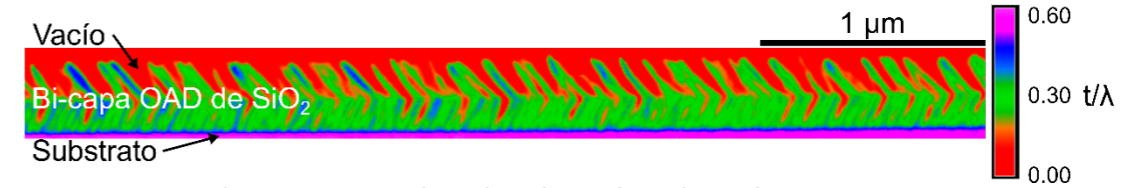


Figura 2. Mapa de espesor STEM-EELS de una de una bi-capa de SiO_2 depositada por OAD (primera capa $\alpha=65^\circ$, segunda capa $\alpha=85^\circ$). La escala de color representa el grosor relativo de la muestra (t/λ). Se puede apreciar la gran homogeneidad ($t/\lambda \approx 0,3$ a lo largo de más de 4 micras), demostrando todo el interés del método de preparación por trípode para obtener lamelas transparentes a los electrones de gran calidad para recubrimientos porosos.

ción 3D en volumen). Estos estudios fueron fundamentales para eliminar ciertos obstáculos científicos y tecnológicos en los recubrimientos OAD: mejor comprensión de los procesos de deposición y de las propiedades físicas, identificación problemas de oxidación en capas basadas en Si o Ge debido al alto grado de superficie expuesta al medio ambiente que limita sus rendimientos, propuestas de soluciones de mejora de los procesos de fabricación. Sin embargo, uno de los re-

de sistema OAD simple puede ser de gran interés en futuros diseños ópticos ya que permite incrementar considerablemente la transmitancia de un sustrato de vidrio en un rango espectral amplio (~ 99% en 400-1800 nm), limitando las pérdidas de luz por difusión que suelen ser importantes en otros tipos de sistemas nanoestructurados como los de tipo "moth eyes".

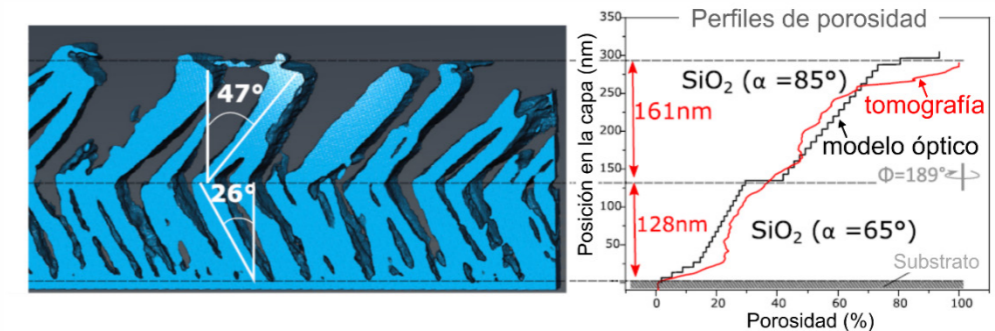


Figura 3. Reconstrucción 3D de una bicapa de SiO_2 depositada mediante evaporación por haz de electrones en ángulos oblicuos, obtenida a partir de una serie de tomografía de electrones. El perfil de porosidad extraído en función del espesor de la capa es muy similar al perfil obtenido a partir de un modelo óptico.



Tras realizar en 2006 el Máster de Física e Ingeniería de Materiales en la Universidad de Poitiers (Francia), el Dr. Bertrand Lacroix completó en 2009 su Doctorado en Física en esta misma Universidad. Realizó varias estancias de investigación posdoctorales en centros de prestigio en Francia (CNRS-CIMAP) y en España (CSIC-ICMS). Desde 2017, es investigador posdoctoral en la Universidad de Cádiz, seleccionado a través de una convocatoria de Atracción de Talento del plan propio. Su línea de investigación en el IMEYMAT se centra principalmente en estudios en la nanoescala de superficies nanoestructuradas como películas delgadas, heteroestructuras y arquitecturas porosas para aplicaciones relacionadas con la óptica y la (opto)electrónica.

NUEVAS METODOLOGÍAS DE PREPARACIÓN DE REACTORES ESTRUCTURADOS PARA CATÁLISIS MEDIOAMBIENTAL (NUPREGAT)

Gatica. J.M.

Equipo de investigación Química de Sólidos y Catálisis, Instituto IMEYMAT, Universidad de Cádiz.

El término “catalizador monolítico” se emplea para referirse a reactores estructurados que difieren de los diseños convencionales donde se empaqueta el catalizador en forma de polvo o de gránulos. El diseño en forma de panal de abeja (honeycomb) se refiere, particularmente, a estructuras unitarias atravesadas longitudinalmente por canales paralelos. Esta característica permite que el material activo, altamente disperso en las paredes internas de los canales, entre en contacto con el flujo de reactivos en condiciones de alta velocidad espacial y con una mínima caída de presión. Además, este diseño permite que la relación entre la cantidad de fase activa y el volumen total del catalizador sea mucho menor, minimizando el peso y el requerimiento de espacio.

Gracias a estas características, y desde su introducción a mediados de la década de 1970, los diseños en forma de monolitos tipo *honeycomb* se han convertido en la forma estándar para los catalizadores utilizados en la mayoría de las aplicaciones medioambientales. Los más destacados son, por ejemplo, los catalizadores de tres vías TWC (Three Way Catalysts) de automoción para la depuración de los gases de escape, y los catalizadores DeNOx utilizados para la reducción catalítica selectiva (SCR) de los óxidos de nitrógeno emitidos por centrales térmicas e incineradoras. En la actualidad, se producen más de 100.000 m³ de materiales monolíticos tipo *honeycomb* en todo el mundo utilizados como soportes de catalizadores, o catalizadores, y adsorbentes para satisfacer la demanda global de las aplicaciones indicadas y otras emergentes. Entre estas últimas, podemos destacar aquellas en las que este tipo de diseños permiten

la máxima eficiencia energética y la reducción del coste de los siguientes procesos: eliminación de compuestos orgánicos volátiles (VOCs), combustión catalítica en centrales de producción de energía, oxidación selectiva de alcanos para obtener olefinas o gas de síntesis en la industria petroquímica, y la oxidación preferencial de CO (PROX) en procesos de generación (y purificación) de hidrógeno a partir de hidrocarburos ligeros.

En los últimos 16 años, el grupo de Química de Sólidos y Catálisis de la UCA (FQM110), ha desarrollado una línea de investigación en torno a catalizadores y filtros monolíticos con aplicación, fundamentalmente en catálisis medioambiental. De esta forma, se han preparado y caracterizado *honeycombs* integrales de carbón mineral y de arcilla que se han utilizado directamente como filtros o como soportes estructurados para fases catalíticas constituidas por diferentes óxidos metálicos. Igualmente, se han empleado soportes comerciales cerámicos (cordieritas) y metálicos (acero inoxidable). En cuanto a las aplicaciones estudiadas, han sido variadas y numerosas: retención de colorantes orgánicos y metales pesados en fase líquida, adsorción y combustión de VOCs en fase gaseosa, diversas reacciones de oxidación selectiva en medio orgánico, y reacciones relacionadas con la generación limpia de hidrógeno como la descomposición catalítica de metano o su reformado seco con CO₂.

Con el bagaje antes mencionado, en este proyecto se han abordado 3 campos de actuación en los que el empleo de reactores monolíticos tipo *honeycomb* aún no se había ex-

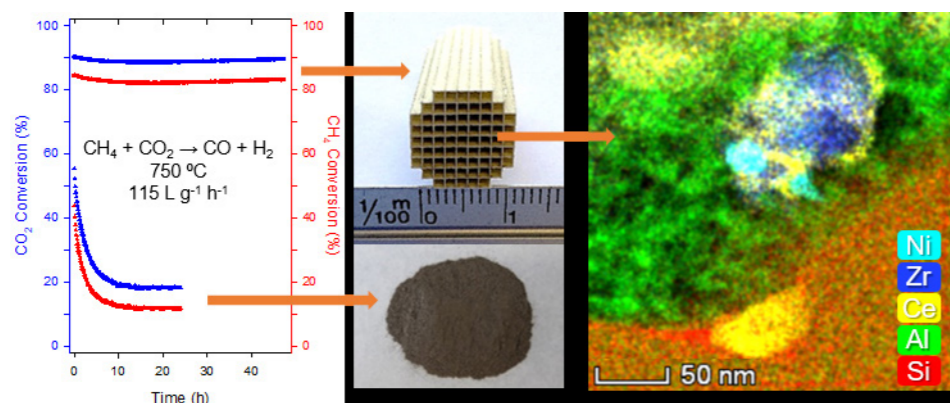


Figura 1. Resultados catalíticos para el reformado seco de metano de catalizadores de níquel soportado en forma de polvo y de monolitos honeycomb con detalle de su caracterización estructural.

“los diseños en forma de monolitos tipo honeycomb se han convertido en la forma estándar para los catalizadores utilizados en la mayoría de las aplicaciones medioambientales”

plorado en nuestro laboratorio: 1) Diseño y preparación de monolitos metálicos *honeycomb* obtenidos por fabricación aditiva *3D printing*, 2) Preparación y caracterización de catalizadores de níquel-cerio sobre soportes *honeycomb* de acero y cerámicos para procesos de reformado seco de metano, y 3) Nuevas formas de dispersar óxido de cerio sobre soportes estructurados utilizados como filtros catalíticos para la eliminación del hollín de las emisiones de motores diésel.

Los resultados más destacables relacionados con este proyecto se han publicado en:

- Capítulo 6 “Porosity enhancement in non-cordierite honeycomb monoliths, 147-189. José .M. Gatica, Juan .C. Hernández-Garrido, H. Vidal. en ADVANCES IN MATERIALS SCIENCE RESEARCH. VOLUME 38. Editor: Maryann C. Wythers. Nova Science Publishers, Inc. Nueva York (USA). Año 2019. ISBN: 978-1-53615-598-3 (ebook), ISSN: 2159-1997.
- Ultrathin washcoat and very low loading monolithic

catalyst with outstanding activity and stability in dry reforming of methane. Fazia Agueniou, Hilario Vidal, María Pilar Yeste, Juan C. Hernández-Garrido, Miguel A. Cauqui, José M. Rodríguez-Izquierdo, José J. Calvino, José M. Gatica. *Nanomaterials* 10(3) (2020) 445. DOI: 10.3390/nano10030445.

• Honeycomb monolithic design to enhance the performance of Ni-based catalysts for dry reforming of methane. Fazia Agueniou, Hilario Vidal, M. Pilar Yeste, Juan C. Hernández-Garrido, Miguel A. Cauqui, José M. Rodríguez-Izquierdo, José J. Calvino, José M. Gatica. *Catalysis Today* (En prensa). DOI: 10.1016/j.cattod.2020.07.030.

• 3D-printing of metallic honeycomb monoliths as a doorway to a new generation of catalytic devices: the Ni-based catalysts in methane dry reforming showcase. Fazia Agueniou, Hilario Vidal, Juan de Dios López, Juan C. Hernández-Garrido, Miguel A. Cauqui, Francisco J. Botana, José J. Calvino, Vladimir V. Galvita, José M. Gatica. *Catalysis Communications* 148 (2021) 106181. DOI: 10.1016/j.catcom.2020.106181.



Figura 2. Resultados catalíticos para el reformado seco de metano de catalizadores de níquel soportado sobre monolitos honeycomb de acero obtenidos mediante impresión aditiva 3D, con detalle de su caracterización textural.



El Dr. José Manuel Gatica Casas se licenció en Química en 1991 por la UCA, donde también defendió su Tesis doctoral en 1998 por el que obtuvo el Premio Extraordinario de Doctorado. En 1999 realizó una estancia de un año con una beca TMR de la UE en la Università degli Studi di Trieste (Italia) donde trabajó en la caracterización química de óxidos mixtos de Ce-Zr como modelo de catalizadores TWC. Desde 1992 pertenece al grupo de Química de Sólidos y Catálisis (FQM110) donde lidera una línea de investigación relativa a catalizadores estructurados con aplicaciones medioambientales. Es Profesor Titular de la UCA del área de Química Inorgánica desde 2004.

NUEVOS SENSORES Y BIOSENSORES APLICADOS A CONTAMINANTES EMERGENTES Y OTROS ANALITOS DE INTERÉS

Palacios-Santander. JM, López-Iglesias. D, García-Guzmán. JL, Cubillana-Aguilera. L, Bellido-Milla. D.
Equipo de investigación 'Instrumentación y Ciencias Ambientales', Instituto IMEYMAT, Universidad de Cádiz.

Los sensores químicos son dispositivos, generalmente, de pequeño tamaño que sirven para detectar y cuantificar sustancias químicas. Por tanto, son herramientas empleadas en el análisis, al igual que otros instrumentos mucho más complejos, como los cromatógrafos o los espectrofotómetros. La ventaja que presentan los sensores, sobre todo los de tipo electroquímico, es que suelen fabricarse con bajo coste, no se requiere un personal cualificado para su uso, ofrecen respuesta rápida y casi en tiempo real y son portátiles, pudiendo utilizarse para llevar a cabo medidas in situ, es decir, en el propio lugar donde se requiere realizar el análisis. Su principal mecanismo de funcionamiento para detectar la sustancia de interés (analito) se basa en una reacción química que, en el caso de los sensores electroquímicos, consiste en una reacción de oxidación o reducción de la especie química mediante el empleo de corrientes eléctricas. De este modo, la magnitud de la señal eléctrica obtenida será directamente proporcional a la concentración del analito en el medio de medida.

Por otra parte, los biosensores son un tipo específico de sensores químicos que se caracterizan porque la parte receptora está formada por una biomolécula como, por ejemplo, una proteína, una cadena de oligonucleótidos, una enzima, un anticuerpo, una célula o microorganismo o incluso un tejido. La principal ventaja que presentan los biosensores frente a los sensores es su alta especificidad y selectividad frente al analito de interés, gracias sobre todo a la enorme complementariedad entre biomolécula receptora y analito, hecho que redundará en una mejora en algunos parámetros analíticos de calidad como la sensibilidad y el límite de detección.

En nuestro grupo de investigación, llevamos muchos años

En nuestro grupo de investigación, llevamos muchos años

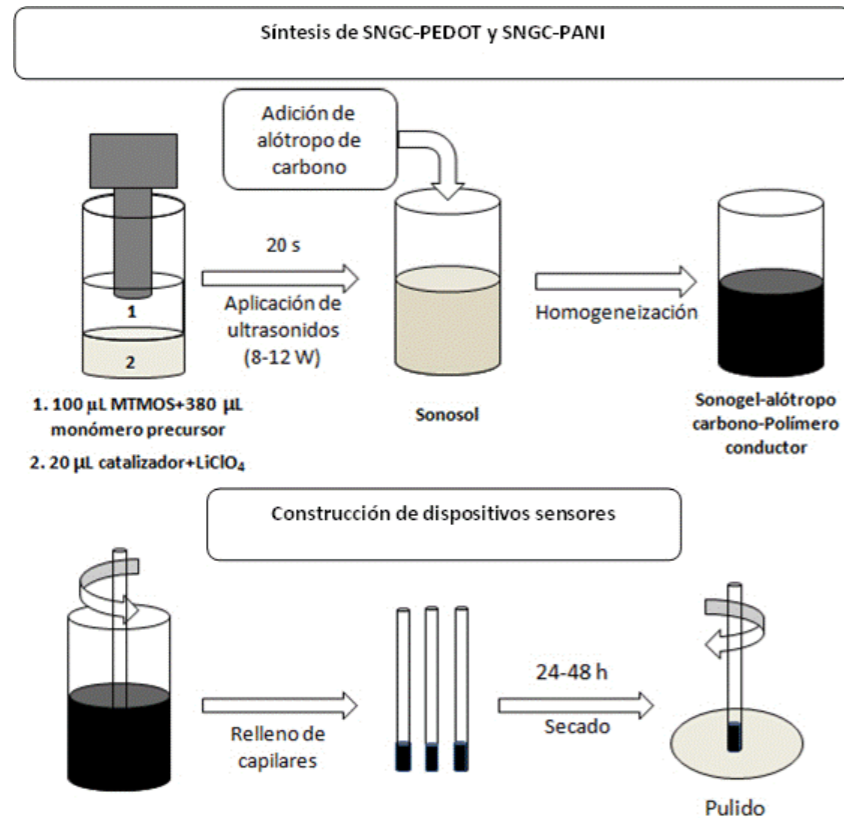


Figura 1. Esquema general de fabricación de un dispositivo sensor basado en el material Sonogel-Carbono polímero conductor: poli-(3,4-etilendioxitiofeno) (PEDOT) y polianilina (PANI).

“el nuevo material evita la degradación, ya que el polímero se encuentra en la estructura interna del material, por lo que con un pulido suave se puede renovar su superficie de manera sencilla”

diseñando sensores y biosensores químicos, principalmente de tipo electroquímico. Por ejemplo, uno de nuestros últimos logros se basa en el desarrollo de sensores basados en el material Sonogel-Carbono y polímeros conductores (SNGC-PC), concretamente, el poli-(3,4-etilendioxitiofeno) (PEDOT). Este material está compuesto por una red de óxido de silicio, con grupos metilos hidrofóbicos, y el citado polímero conductor, el cual incrementa de forma considerable la conductividad del dispositivo (hasta un 50%). Además, presenta algunas ventajas frente a otros materiales de electrodo comerciales (Au, Pt o C) recubiertos en su superficie con películas de este polímero conductor (la forma más típica de uso en la bibliografía), siendo la principal de ellas, el evitar el procedimiento de degradación o envenenamiento típico que sufren dichas películas de polímero tras varias medidas sucesivas del analito. El nuevo material SNGC-PC evita esta degradación, ya que el polímero se encuentra en la estructura interna del material (otorgándole estabilidad adicional) y no en el exterior, por lo que con un pulido suave se puede renovar su superficie de manera rápida y sencilla, aumentando su tiempo de vida y disponiendo de un nuevo electrodo en segundos, y con una durabilidad y robustez multiplicadas por 20 respecto al sensor basado en una película de polímero conductor en su superficie. El diseño y fabricación de este dispositivo se ha llevado a cabo mediante ultrasonidos de alta energía, tecnología verde y simple que reduce drásticamente los tiempos de síntesis y ahorra mucha energía y, además, ha estado asistido por diseño de experimentos, herramienta estadística empleada para optimizar los valores de los parámetros de síntesis más importantes. Así, el nuevo material reduce al mínimo la cantidad de silano precursor y maximiza la de polímero conductor. El sensor SNGC-PC ha demostrado con éxito su utilidad en el análisis de muestras farmacológicas y biológicas. Más aún, hasta donde nosotros conocemos, se trata del primer dispositivo sensor que contiene polímero conductor como un componente importante y fundamental

del material, con funciones no sólo estructurales, sino también electrocatalítica y de transferencia de carga. Los resultados relativos al diseño, optimización, caracterización electroquímica y estructural, así como la aplicación de este novedoso dispositivo sensor se han publicado en la revista científica de alto impacto internacional indexada en JCR: Journal of the Electrochemical Society, en la categoría Materials Science, Coatings and Films (4/20), con un factor de impacto de 3,120 (2018): doi:10.1149/2.1021816jes. Este material se ha empleado también, recientemente, para el establecimiento de un procedimiento electroquímico que permita la determinación rápida y fiable de cannabidiol y cannabinol, ambos derivados no psicoactivos del tetrahidrocannabinol, y cuya publicación se prevé en breve. Dicha metodología es bastante novedosa para la determinación de este tipo de cannabinoides. Actualmente, también se están llevando a cabo estudios sobre un nuevo material SNGC-PC a base de otro polímero conductor, la polianilina. Este nuevo sensor está demostrando una gran aplicabilidad en la determinación de contaminantes polifenólicos orgánicos, como el 4-cloro-3-metilfenol, permitiendo su detección a valores de concentración más bajos que los publicados hasta ahora en la bibliografía (también se prevé su publicación en breve).

Por otra parte, nuestro grupo de investigación también ha desarrollado una nueva metodología para la fabricación de dispositivos biosensores basada en la aplicación de corrientes y voltajes sinusoidales para polimerizar el PEDOT e inmovilizar, al mismo tiempo en su matriz, la enzima tirosinasa, con vistas a analizar cervezas y vinos. La superficie generada PC/enzima mediante esta metodología está nanoestructurada, según estudios de microscopía de fuerza atómica. El biosensor se utilizó para la obtención de un índice de polifenoles y la capacidad antioxidante de diversas muestras de vinos (tres tintos y uno blanco) y cervezas (cuatro lager, tres stout y dos sin alcohol) comer-

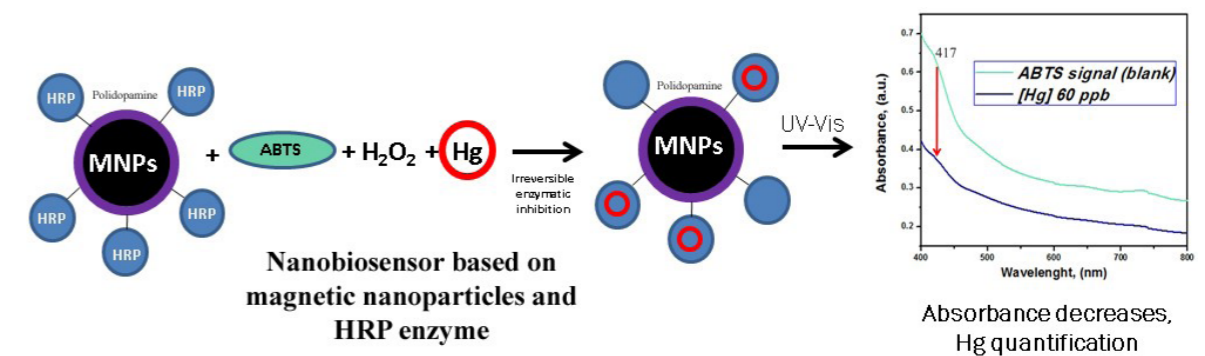


Figura 1. Esquema del funcionamiento de un nanobiosensor basado en nanopartículas magnéticas, recubiertas de polidopamina y con HRP inmovilizada en su superficie, para la detección de Hg mediante espectrofotometría ultravioleta/visible a través de un proceso de inhibición de la actividad enzimática.

“hemos desarrollado recientemente un sensor químico basado en nanopartículas de oro obtenidas de manera respetuosa con el medio ambiente para determinar aminotioles”

ciales, obteniéndose una muy buena correlación entre los resultados del biosensor y el método espectrofotométrico basado en el radical ABTS, que es el que se emplea comúnmente como referencia. Dicho estudio se ha publicado en la revista científica Open Access de alto impacto indexada en JCR: Sensors, primer cuartil en la categoría Instruments & Instrumentation (15/61), con un factor de impacto de 3,031 (2018): DOI: doi:10.3390/s19010066. Los orígenes de estos estudios se recogen también en el capítulo de libro: ‘Electrochemical Biosensors for Antioxidants’, que forma parte del libro titulado: ‘Advanced Biosensors for Health Care Applications’, publicado por la editorial Elsevier en 2019: <https://doi.org/10.1016/C2017-0-02661-7>.

En la misma línea de la síntesis verde y ecológica de materiales mediante ultrasonidos de alta energía, también hemos desarrollado recientemente un sensor químico basado en nanopartículas de oro (AuNPs) obtenidas de manera respetuosa con el medio ambiente. Dichas nanopartículas, predominantemente esféricas y con un tamaño de 9 ± 2 nm (>87% de las AuNPs con un tamaño entre 5 y 12 nm), se depositaron sobre electrodos serigrafados de oro para determinar aminotioles (conjunto de sustancias antioxidantes que sirven para reducir el estrés oxidativo, contrarrestando el efecto negativo de radicales libres). Los aminotioles investigados fueron: cisteína, metionina, glutatión y homocisteína. El funcionamiento de las AuNPs en el electrodo se comparó con el de otro nanomaterial (nanotubos de carbono de pared múltiple), obteniéndose mejores resultados para las AuNPs en términos de parámetros analíticos de calidad: sensibilidad, reproducibilidad, repetibilidad, intervalo lineal y límite de detección. Los dispositivos sensores modificados con las AuNPs se aplicaron con éxito a la determinación de cisteína y metionina en suplementos dietéticos mediante cromatografía líquida con detección amperométrica. Los resultados del presente trabajo se publicaron también en una revista científica de alto impacto indexada en JCR: Journal of Electroanalytical Chemistry, primer cuartil en la categoría Chemistry,

Analytical (19/84), con un factor de impacto de 3,218 (2018): <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2019.05.066>.

Finalmente, cabe destacar que nuestro grupo de investigación, asimismo, ha desarrollado algunos sensores o biosensores de tipo óptico. Es el caso de un biosensor para mercurio basado en la inmovilización de enzima peroxidasa de rábano picante (HRP) sobre la superficie de nanopartículas magnéticas recubiertas con polidopamina. Una ventaja que presenta este biosensor es que está basado en nanopartículas magnéticas sintetizadas en un solo minuto mediante el empleo de ultrasonidos de alta energía. Hasta ahora, y según la bibliografía, se trata del proceso de síntesis de este tipo de nanopartículas más rápido jamás empleado hasta la fecha. Además, dicha síntesis está asistida también por diseño de experimentos, lo que nos ha permitido optimizar el proceso y obtener nanopartículas magnéticas de óxido de hierro con un tamaño de 10 ± 2 nm. La particularidad de este dispositivo radica en que cada nanopartícula magnética se comporta como un nanobiosensor óptico, el cual funciona de la siguiente manera: el mercurio presente en el medio inhibe la actividad enzimática de la HRP inmovilizada sobre la película de polidopamina que recubre la nanopartícula, y dicha variación de la actividad, en función de la concentración de mercurio, puede monitorizarse mediante espectrofotometría ultravioleta/visible, en presencia de ABTS: a mayor concentración de mercurio, menor señal de oxidación del ABTS por la enzima a la longitud de onda de 417 nm. El límite de detección alcanzado para el mercurio con este biosensor es de 4 ppb, muy próximo a las 2 ppb que recomienda la Agencia de Protección Medioambiental de EEUU (USEPA). Dichas nanopartículas también se han empleado con éxito como soporte para el anclaje de anticuerpos, los cuales reaccionan con una línea celular de osteosarcoma que expresa la proteína objetivo (TRIB2-GFP), como parte de un estudio de inmunoprecipitación. Todos estos resultados se prevén publicar en breve en una revista científica de alto impacto.



El Dr. José María Palacios Santander se doctoró en 2003 en la Universidad de Cádiz con una Tesis Doctoral con Mención Internacional y Premio Extraordinario de Doctorado. Obtuvo una beca ‘José Castillejo’ en 2008 y colabora con varios grupos de investigación a nivel nacional e internacional (Marruecos, Italia, Rumanía, Cuba, etc.). Es Profesor Titular de Universidad desde 2017 e IP del grupo de investigación FQM-249: ‘Instrumentación y Ciencias Ambientales’ desde 2018, desempeñando sus labores docentes, de investigación y gestión en el Dpto. de Química Analítica de la Universidad de Cádiz.

MEJORA DE LAS PRESTACIONES TERMOCRÓMICAS DE RECUBRIMIENTOS DE VO₂ PARA SU APLICACIÓN EN VENTANAS INTELIGENTES

Domínguez-de-la-Vega. M., Bakkali. H., Ramírez. M., Blanco. E.

Equipo de investigación Magnetismo y Óptica Aplicados, Instituto IMEYMAT, Universidad de Cádiz.

El dióxido de vanadio es un fascinante material termocrómico que exhibe una transición de fase reversible semiconductor-metal (SMT) a una temperatura relativamente baja ($T_{trans} \approx 68^\circ\text{C}$), que puede modificarse mediante dopado con diversos metales. La SMT puede iniciarse con un determinado número de estímulos externos, como la temperatura, la presión, la aplicación de campos eléctricos o la inyección de portadores de carga, y va acompañada de una variación intensa tanto de las propiedades eléctricas como ópticas del material. Estas propiedades hacen posible un buen número de aplicaciones como interruptores ópticos y eléctricos, así como ventanas inteligentes, que limitarían el paso de la radiación infrarroja en las horas de más calor y la permiten cuando las temperaturas son bajas, permitiendo una considerable reducción del gasto energético del sistema de acondicionamiento de aire.

Para la optimización de la síntesis de láminas delgadas vía sol-gel mediante recubrimiento por inmersión de dióxido de vanadio, se han fijado algunos de los parámetros estudiados anteriormente. Así, se han preparado láminas con 5 o 10 capas sucesivas, depositadas sobre un soporte plano de Borofloat®, a una velocidad de 100 mm/min a partir de una solución 0.125 M de VO(acac)₂ en metanol con unas gotas de agua acidulada, sometida previamente a ultrasonidos de alta potencia y envejecida durante al menos una semana. Asimismo, se ha añadido al sol una cantidad variable de 5%PVP (3-9%wt respecto al alcóxido de vanadio), ya que se demuestra que no sólo mejora la calidad de las películas sino también su efectividad. En concreto, se han usado dos polímeros de bajo peso (K12, MW=1200) y alto peso molecular (K90, MW≈1.3M). Por último, la temperatura de secado de cada capa durante la formación de la lámina se ha fijado en 70°C o 150°C, con objeto de analizar su efecto.

Otros factores analizados han sido el efecto que tienen la atmósfera (inerte o no) y el tiempo de envejecimiento del sol de vanadio precursor en la calidad y reproducibilidad de las películas resultantes, siendo el segundo factor mucho más determinante. Por último, el camino térmico (tiempo, temperatura y atmósferas) seguido por las láminas ha sido monitorizado en detalle con objeto de optimizar las muestras. Dicho camino ha constado de una o más etapas, en las que las temperaturas involucradas oscilaron en el rango de 250-600°C, las atmósferas fueron aire, N₂ o 5%H₂/N₂ y los tiempos de 1-2 horas. Debido a la débil resistencia a la oxidación que presentan estas láminas, para obtener una concentración suficiente de V(IV) en la lámina, de modo que muestre un efecto termocrómico significativo, se ha constatado que es necesaria una atmósfera reductora de H₂/N₂ en la última etapa.

En conclusión, se han preparado diferentes muestras basadas en un sol de V(IV) con diferente espesor y tratamiento térmico que presentan un apreciable efecto termocrómico en el infrarrojo, de diferente magnitud y características dependiendo de la ruta de procesado seguida, mientras su transmitancia en el visible se ve inalterada en el rango de temperatura analizado (25-100°C). Los mejores resultados se han obtenido para muestras preparadas con ayuda de PVP de alto peso molecular, oxidadas previamente y reducidas a 500°C. El comportamiento mostrado es compatible con su aplicación a ventanas inteligentes pero será preciso optimizar la relación entre la transmitancia luminosa integrada (T_{lum}) y la transmitancia solar promedio (T_{sol}), así como disminuir la temperatura crítica de transición por debajo de 50°C.

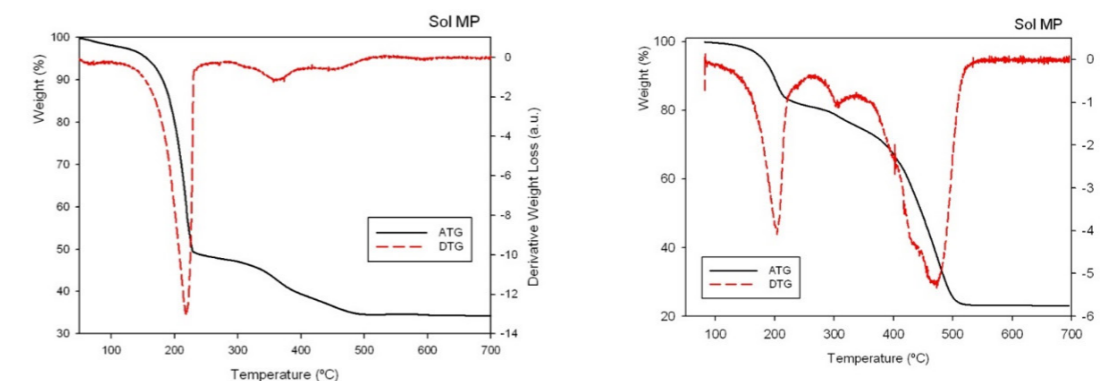


Figura 1. ATG y DTG correspondiente a dos muestras preparadas a partir de soles sin PVP y con PVP. En el segundo caso la pérdida de peso es mayor y se extiende en un rango de temperatura próximo a los 500°C.

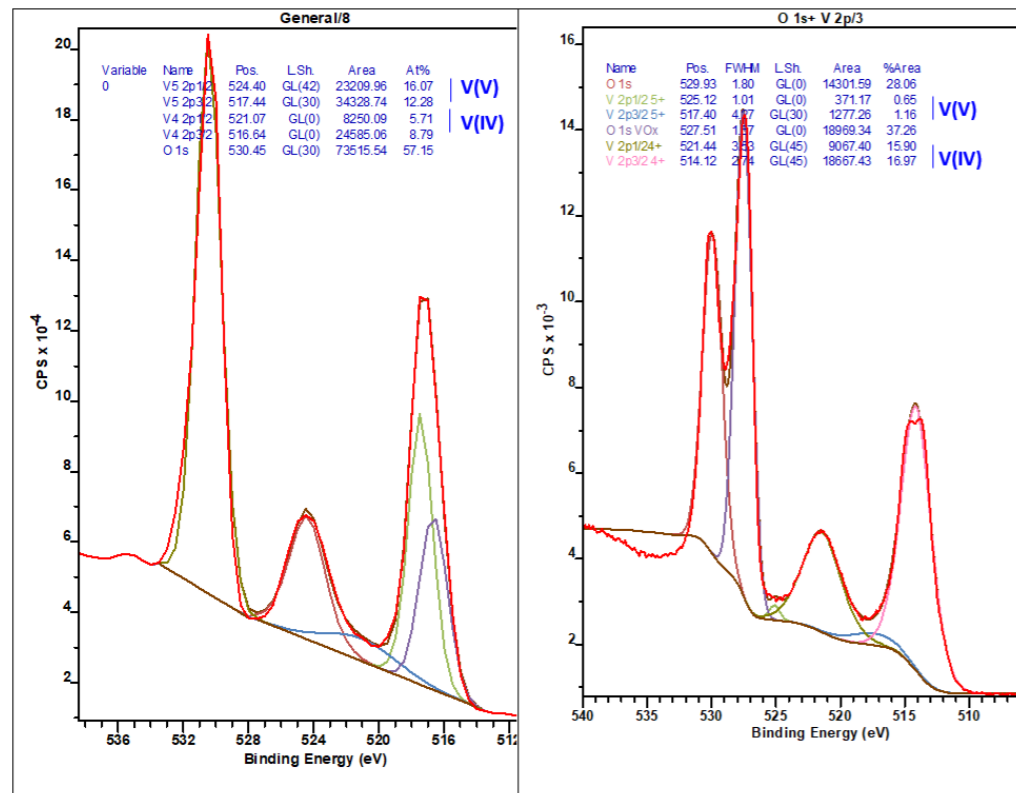


Figura 2. A) Detalle de la región de energía de enlace correspondiente al vanadio y oxígeno en el XPS realizado sobre una muestra obtenida por deposición directa del sol y secado al aire a 150°C, B) Idem para una muestra que, tras el secado, se ha sometido a un tratamiento de oxidación a 500°C y posterior reducción también a 500°C, ambos durante 1 hora.

Figura 3. Imágenes de microscopía SEM de la superficie de diferentes láminas preparadas como se indica en cada caso. Se pone de relieve en rojo el aspecto más diferencial del procesamiento de cada lámina con respecto a las situadas en su proximidad, con objeto de dirigir la comparación, y entre paréntesis se indica en los casos más relevantes la magnitud del efecto termocrómico medido en las curvas de transmitancia a 2000nm (figura 5).

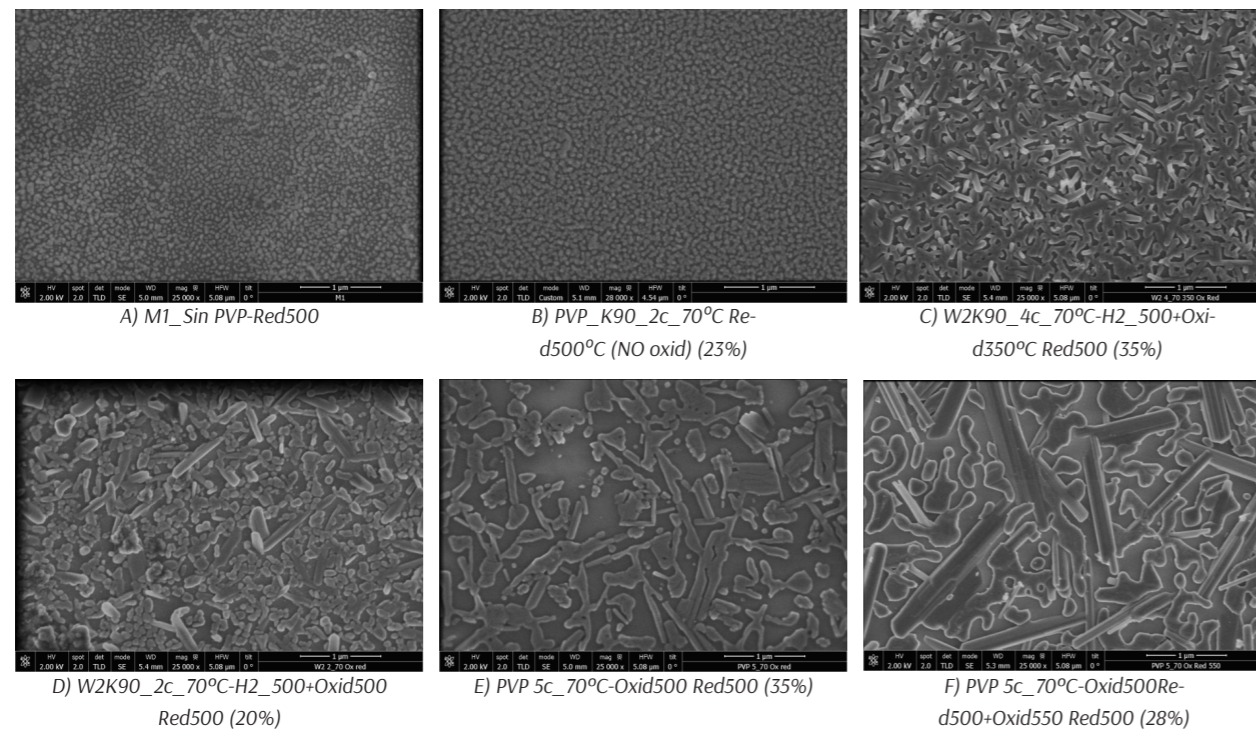


Figura 4. Imágenes de microscopía SEM de la superficie de dos láminas preparadas mediante deposición de 5 (A) y 10 capas (B y C), con secado a 150°C entre capas, seguido de tratamiento térmico de oxidación y posterior reducción, ambos durante 1 hora a 500°C. Se indica entre paréntesis en cada caso la magnitud del efecto termocrómico medido en las curvas de transmitancia a 2000 nm (figura 5).

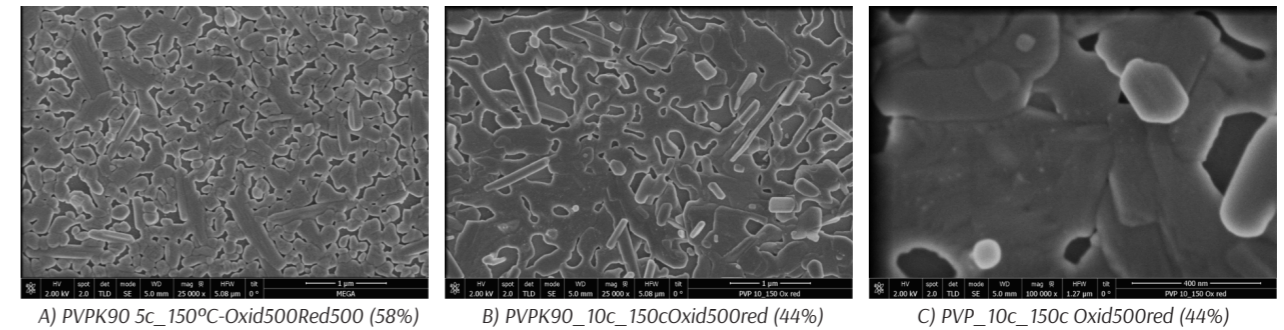
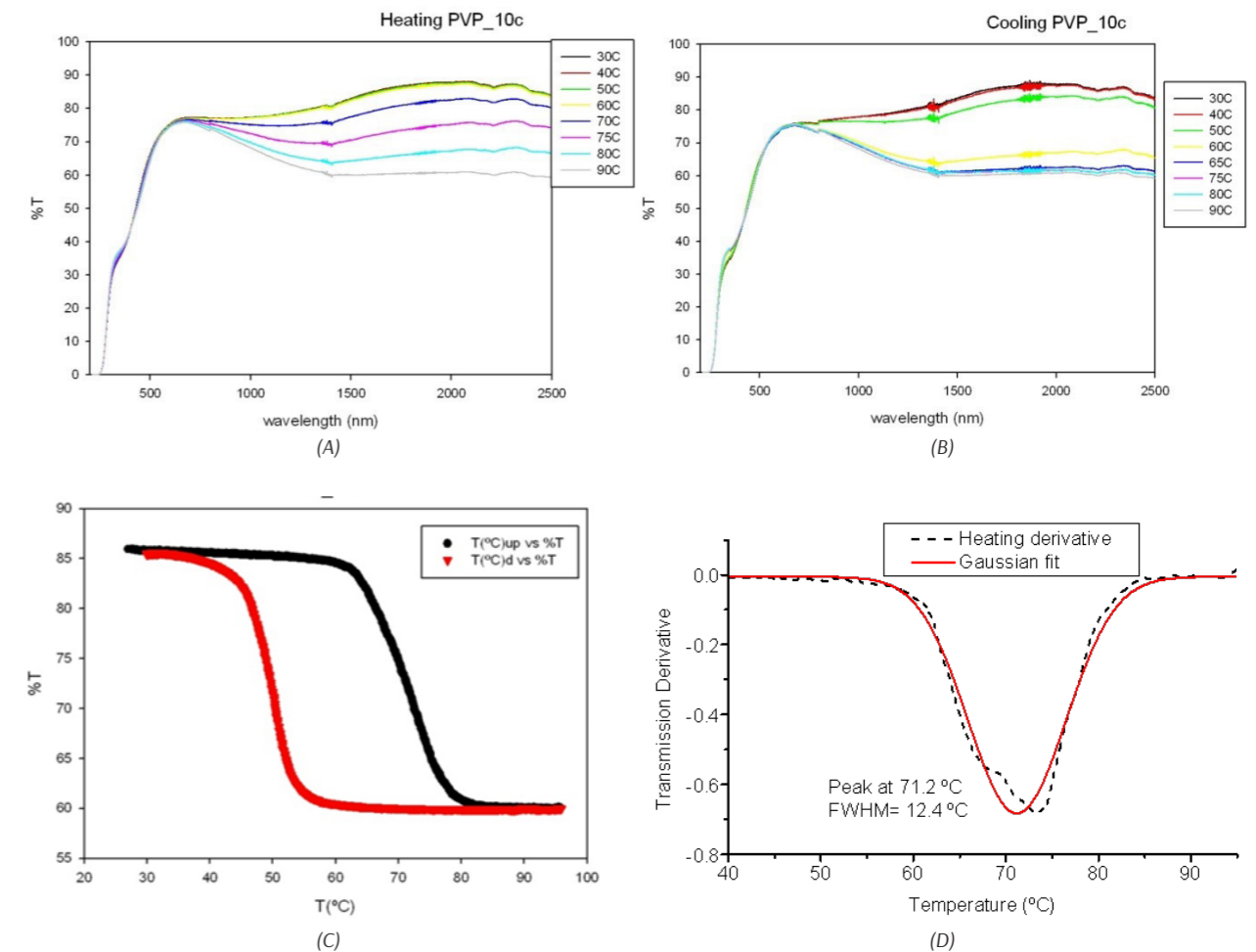


Figura 5. Resultados del estudio de la muestra PVP_10c_70°C_Ox500°C_Red500°C mediante espectroscopía UV-Vis a distintas temperaturas. A) Espectros de transmisión UV-Vis-NIR a temperaturas crecientes, B) Espectros de transmisión UV-Vis-NIR a temperaturas decrecientes, C) Evolución con la temperatura de la transmitancia de la lámina durante el calentamiento (negro) y el enfriamiento (rojo), D) y E) Derivadas de las curvas en C) para la determinación de la temperatura de máxima transformación.



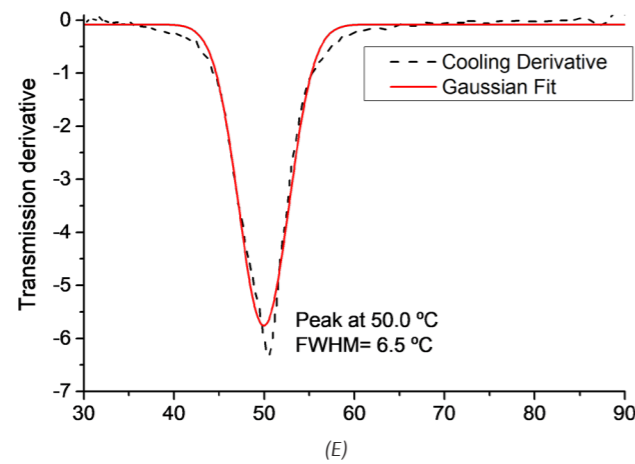


Figura 6. Visualización del efecto termocrómico a partir de la evolución con la temperatura de las curvas espectroscópicas de las distintas constantes ópticas de una lámina PVP_5c_70°C_Ox500°C_Red500°C.

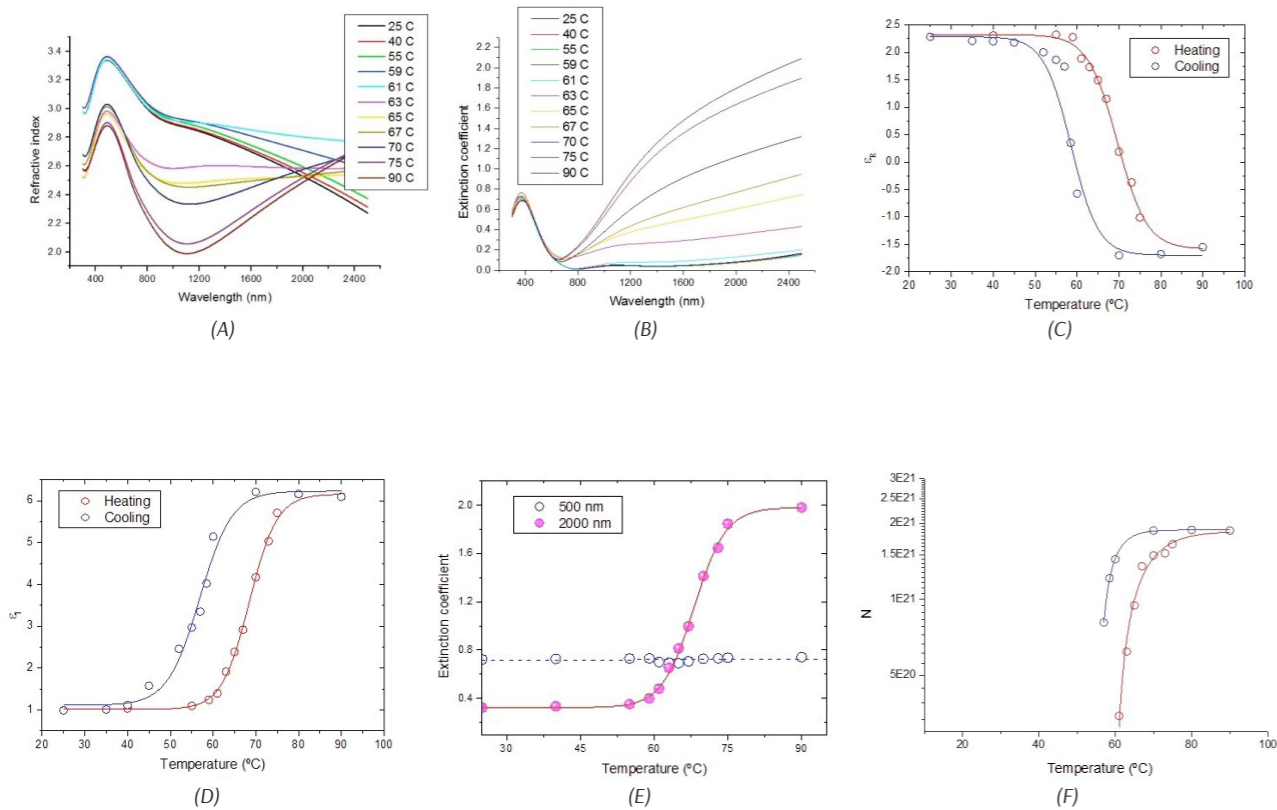
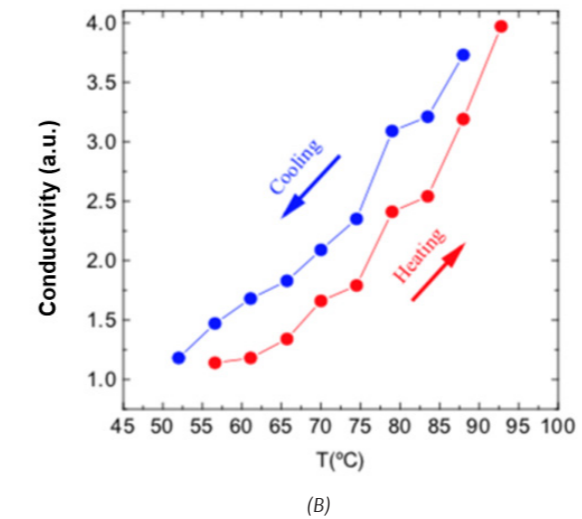
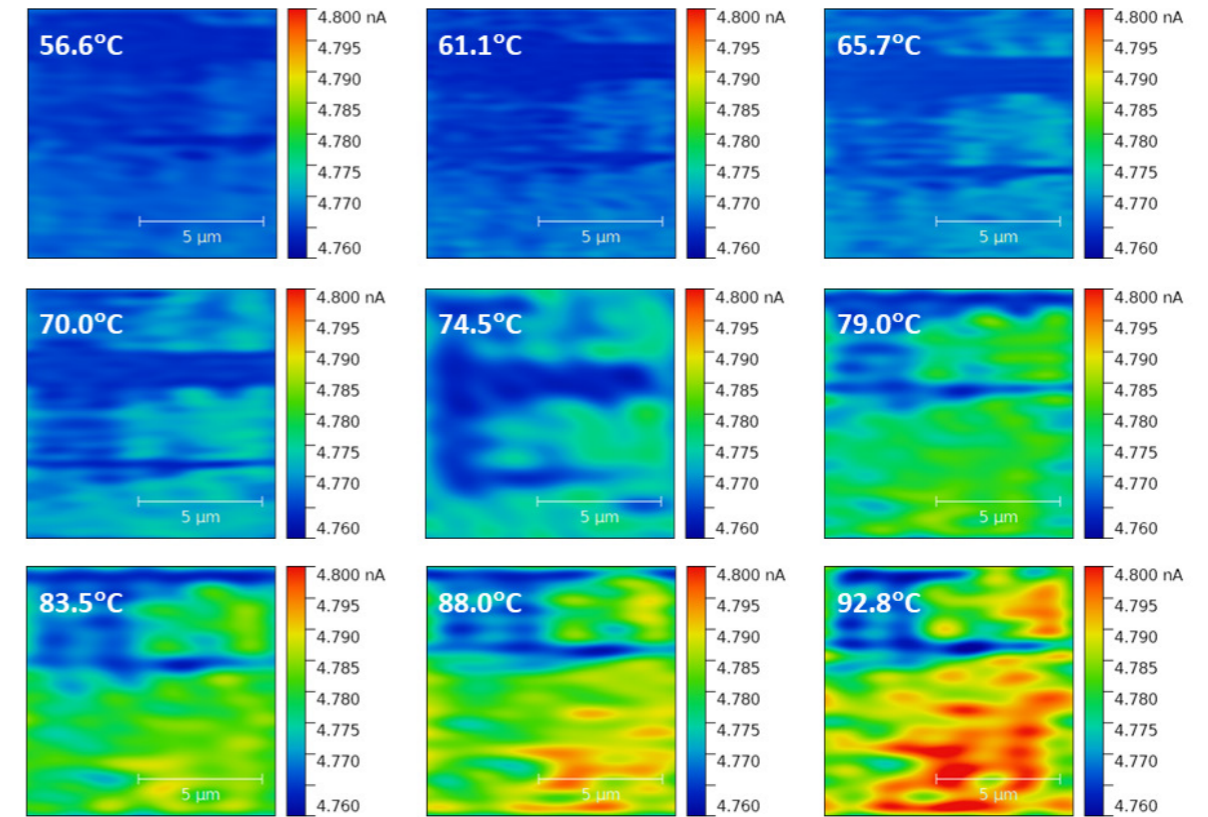


Figura 7. (A) Medidas de AFM-Conductivo (C-AFM): evolución de la corriente eléctrica en la superficie de una muestra de dióxido de vanadio al aumentar la temperatura, que muestra la transición SMT. En todas las medidas el voltaje aplicado es constante ($V_{ap} = 10$ V). (B) Valor medio de la conductividad eléctrica superficial medida en los experimentos de C-AFM, durante el calentamiento y el enfriamiento de la muestra. Al igual que en la transición SMT óptica, la conductividad eléctrica muestra un comportamiento histerético.



El Dr. Manuel Domínguez de la Vega se licenció en Química en 1985 por la Universidad de Cádiz. Tras este periodo trabajó en Saginaw/Delco y Tioxide en el departamento de I+D. A finales de 1991 regresó a la Universidad de Cádiz para retomar una Tesis Doctoral que defendió en 1993. En 1995 formó parte de Departamento del Física de la Universidad de Maryland donde se familiarizó con las técnicas y materiales que más usa en la actualidad. En 1997 tomó posesión como Profesor Titular de Universidad en la UCA, donde es responsable del grupo "Magnetismo y Óptica Aplicados".



Servicios Periféricos de Investigación ofertados por el Instituto IMEYMAT

Microscopio de Fuerza Atómica (AFM) Bruker

Topografía en modo contacto y contacto intermitente para la obtención de imágenes 3D de superficies mediante microscopía de fuerza atómica (AFM), microscopía de fuerza magnética (MFM) y microscopía térmica de barrido (S_{Th}M), con resolución nanométrica (hasta 5 nm en resolución vertical y hasta 100 nm x 100 nm en cuanto a tamaño del barrido). Determinación de rugosidad de superficies en este rango dimensional. Determinación de tamaño y forma de estructuras de tamaño nanométrico, con límite inferior determinado por el tamaño de la sonda empleada (mínimo 2 nm). Determinación y localización de objetos nanométricos magnéticos situados sobre una superficie de un material no magnético, mediante MFM. Determinación de tamaño y forma de regiones de diferente conductividad térmica en una superficie de baja rugosidad, mediante S_{Th}M. Además, se pueden emplear estas técnicas para el estudio de sistemas biológicos (células, estructuras celulares, macromoléculas, etc.) siempre que estos entes puedan ser depositados sobre un soporte plano (vidrio, mica, etc.) y que su tamaño no exceda los límites del equipo.

Medidor de conductividad térmica en materiales LASERCOMP, FOX 200.

Instrumento para medida de la conductividad térmica a una temperatura, de medida rápida mediante el método del flujo de calor. Permite operar con cualquier material sólido: metales, cerámicos, polímeros, compuestos, vidrios y gomas. Está especialmente pensado para plásticos celulares y láminas delgadas, además de permitir ensayos de piezas de tamaños típicos para edificación (normas ASTM C518 e ISO 8301). También permite medir espesores hasta 0,025mm. El tamaño y geometría típicos de las muestras son cuadradas de 200mm de lado y espesores hasta 52mm. El rango de temperaturas para el ensayo puede variar desde -20 °C hasta 75 °C.

Elipsómetro Espectroscópico Woollam V-VASE

Equipo para la determinación de las constantes ópticas de materiales, tanto masivos, como películas delgadas, en el rango entre 190 nm y 3200 nm de longitud de onda. En este último caso permite la determinación de espesores con resolución del Angstrom y la realización de mapas topográficos de superficies de hasta 5 cm x 5 cm, con una resolución lateral de hasta 100 micras. El equipo también permite la realización de medidas de transmitancia, reflectancia y escaterometría de las muestras estudiadas.

Espectrofotómetro UV-Vis-NIR Agilent Cary 5000

Equipo para la realización de espectros de transmisión y reflexión, especular y difusa, de muestras sólidas y líquidas, en el rango 200-3000 nm de longitud de onda. Equipado con esfera integradora.

Espectrofotómetro UV Vis – PGI INSTRUMENTS T80+.

Espectrofotómetro UV Vis de doble haz, con rendija variable a 0.5, 1.0, 2.0 y 5.0 nm. Sistema de detección mediante fotodiodo de silicio. Equipo autónomo que integra display LCD, conexión RS232 y cargador automático para 8 cubetas. Funciona bajo Software UV Win 5 para control desde PC. Rango de medida: 190 - 1100 nm. Rango fotométrico: de -0.3 a 3 Abs

Estación de haces focalizados FIB - FEI QUANTA 3D

Preparación de muestras electrón-transparentes para microscopía electrónica de materiales y dispositivos. Nano-mecanizado mediante FIB de materiales y dispositivos. Preparación de muestras en forma de nano-agujas para análisis mediante tomografía electrónica y de sonda atómica (atom probe tomography), así como para otras aplicaciones que requieran esta geometría de muestra. Manipulación de muestras de distintos materiales a escala micro y nanométrica, incluyendo cortes en el material por ataque iónico, deposición de carbono o platino, transferencia de porciones de material a rejillas, etc. Análisis de materiales mediante electrones secundarios y con el haz de iones. Análisis 3D por haces de iones de distribución de precipitados u otras inclusiones en materiales y dispositivos mediante reconstrucción tomográfica. Otras operaciones específicas que requieran el uso de haces de iones focalizados, definidas específicamente por el peticionario del servicio.

Perfilómetro óptico multimodo, ZETA, ZETA300

Microscopio óptico 3D multimodo. Modos de medida: Confocal, Interferométrica, Multisuperficie, Texturas (QDIC/Nomarski), Reflectometría. Resolución hasta 1 nm (dependiendo de la técnica de medida). Incluye reflectómetro para medidas de espesores de capas delgadas.

Perfilómetro mecánico, VEECO, DEKTAK 150

Perfilómetro mecánico de tipo palpador con puntas de medida: 50 nm, 0.7 micras y 12.5 micras. Resolución vertical 1 nm.

Espectrómetro raman, JASCO, NRS7200

Espectrómetro Raman dispersivo Jasco, modelo NRS-7200 con láseres de excitación de 532 nm, 785 nm y 1064 nm de longitud de onda. Máxima resolución 0.7 cm⁻¹. Intervalo espectral 10 - 8000 cm⁻¹.

Microscopio Electroquímico de Barrido - SENSOLITICS

Equipo electroquímico multifuncional para aplicaciones en el campo de la nanotecnología.

Elipsómetro Espectroscópico Woollam V-VASE

Medidas de imanación a temperatura ambiente y en función de la temperatura (entre 2 y 400 K). Determinación de temperaturas de transición magnética (Curie, Neel) en el intervalo anterior. Granulometría magnética para estudios de pequeñas partículas metálicas y óxidos magnéticos. Medidas de ciclos de histéresis, permeabilidad, coercitividad para materiales blandos e imanes permanentes hasta campos magnéticos de 7 Teslas. Obtención de curvas de magnetización tras enfriamiento con campo y sin campo (curvas FC/ZFC).

¿Como acceder a estos servicios?

Los servicios periféricos de investigación listados anteriormente son prestados por los investigadores del IMEYMAT responsables de los equipos y en algunos de ellos junto a técnicos que operan los equipos, pueden consultar las tarifas de dichos servicios a través del portal de atención al usuario del Instituto IMEYMAT accediendo a la siguiente URL <https://cau-imeymat.uca.es/> o en caso de ser usuario externo, puede realizar consultas o peticiones de presupuesto al correo imeymat@uca.es



UCA

Universidad
de Cádiz