



# **Universidad de Navarra**

Programa de Doctorado:

## **Inestabilidades en Sistemas Disipativos**

### **Formación de estructuras coloidales mediante mecanismos interfaciales**

Maximiliano Andrés Giuliani

Servicio de Publicaciones de la Universidad de Navarra

ISBN 978-84-8081-370-9





# Universidad de Navarra

Programa de Doctorado:

Inestabilidades en Sistemas Disipativos

## Formación de estructuras coloidales mediante mecanismos interfaciales

Memoria presentada por **D. Maximiliano Andrés Giuliani** dentro del Periodo de Investigación del Programa de Doctorado

El presente trabajo ha sido realizado bajo mi supervisión y estimo que puede ser presentado en calidad de **“Memoria de investigación”**.

Pamplona, 8 de septiembre de 2008

Dr. Wenceslao González Viñas



Declaración:

Por la presente yo, **D. Maximiliano Andrés Giuliani**, declaro que esta memoria es fruto de mi propio trabajo y que en mi conocimiento, no contiene ni material previamente publicado o escrito por otra persona, ni material que sustancialmente haya formado parte de los requerimientos para obtener cualquier otro título en cualquier centro de educación superior, excepto en los lugares del texto en los que se ha hecho referencia explícita a la fuente de la información.

De igual manera, autorizo al Departamento de Física y Matemática Aplicada de la Universidad de Navarra, la distribución de esta memoria y, si procede, de la “fe de erratas” correspondiente por cualquier medio, sin perjuicio de los derechos de propiedad intelectual que me corresponden.

Pamplona, 8 de septiembre de 2008

D. Maximiliano Andrés Giuliani

© Maximiliano Andrés Giuliani

Derechos de edición, divulgación y publicación:

© Departamento de Física y Matemática Aplicada, Universidad de Navarra



## Agradecimientos

Quisiera agradecer en primer lugar a mi tutor Dr. Wenceslao González Viñas por su guía, paciencia y colaboración, sin las cuales este trabajo no hubiese dado sus frutos.

En segundo lugar a los profesores del departamento de Física y Matemática Aplicada por su buena voluntad y solicitud. A Pilar Ayucar, secretaria del departamento, sin quien la burocracia habría retrasado en gran medida este trabajo.

También quisiera agradecer a Rafael Sirera quien ha colaborado, especialmente, al inicio de mi trabajo aquí permitiéndome asistir a la 4<sup>o</sup> Reunión de la Xarxa Temática, en Barcelona en febrero 2006, y a la 8<sup>o</sup> Conferencia Internacional en Redes Ópticas Transparentes (ICTON 2006), y proveyendo material fundamental para el desarrollo de mi tarea experimental.

En particular me gustaría agradecer a Javier Burguete, Alberto de la Torre y Montserrat Miranda por sus interesantes comentarios que me han ayudado a llegar a las conclusiones del presente trabajo y a plantear mejoras para mis trabajos futuros. Así mismo, a Yago Olaizola y Noemí Perez del CEIT, que han proporcionado los contactos para implementar los campos eléctricos.

Agradezco a la Asociación de Amigos de la Universidad de Navarra por la beca que me han concedido, por la cual me ha sido posible iniciar mis estudios de posgrado.

A nivel personal quiero agradecer a mis compañeros doctorandos, Martín, Alberto, Álvaro, Cristian, Gerard, Montse, Roberto e Ivan que han permitido que mi primera estancia fuera de mi ciudad y lejos de mi familia haya sido fácilmente tolerable. También en este aspecto agradezco a Angel, Jean y Martín quienes me han introducido a las bellezas naturales de Navarra y sus alrededores a través de la BTT.

Este trabajo ha sido posible gracias a los proyectos MEC: MAT2003-02369, FIS2007-66004-C02-01.





# Índice general

<b>Prólogo</b>	<b>ix</b>
<b>1 Introducción</b>	<b>1</b>
1.1 Cristales Coloidales . . . . .	2
1.1.1 Suspensiones Coloidales . . . . .	2
1.1.2 Formación de cristales coloidales . . . . .	5
1.1.3 Campos eléctricos y suspensiones coloidales . . . . .	7
1.1.4 Triple interfaz . . . . .	7
1.2 Modelos teóricos para la formación de estructuras coloidales . . . . .	8
<b>2 Sistema Experimental</b>	<b>11</b>
2.1 Montaje experimental y procedimiento . . . . .	11
2.2 Identificación de la línea de contacto . . . . .	14
2.3 Medición de velocidades . . . . .	14
<b>3 Resultados</b>	<b>21</b>
3.1 Velocidades características . . . . .	21
3.2 Evolución temporal de las velocidades . . . . .	25
3.3 Depósitos finales . . . . .	25
3.4 Flujos macroscópicos . . . . .	28
3.5 Discusión . . . . .	28
<b>4 Conclusiones y perspectivas</b>	<b>33</b>
4.1 Conclusiones . . . . .	33
4.2 Perspectivas . . . . .	34



# Prólogo

Este estudio forma parte del trabajo del grupo de materiales meso-estructurados y materia blanda del departamento de Física y Matemática Aplicada de la Universidad de Navarra. Los materiales meso-estructurados son aquellos cuyos elementos constitutivos tienen dimensiones principales que van desde decenas de nanómetros hasta el orden de la micra. El interés sobre estos materiales ha crecido recientemente con gran ímpetu, principalmente debido a la posibilidad de aplicarlos en optoelectrónica. Las estructuras obtenidas con unidades fundamentales de decenas, o algún centenar, de nanómetros presentan propiedades ópticas que las hace muy prometedoras como elementos para transformar la tecnología electrónica actual a sus análogos ópticos. En adición a ésta, existe un sinnúmero de posibles aplicaciones que van desde membranas de filtración hasta recubrimientos ópticos especiales, pasando por distintos tipos de sensores y memorias ópticas de alta capacidad. Estas aplicaciones han llevado a una proliferación de grupos en busca de estas estructuras. Sin embargo, el objetivo de estos grupos se ha concentrado principalmente en la consecución de estructuras con posibles aplicaciones, dejando de lado la cuestión de comprender los procesos a través de los cuales se forman las estructuras.

Este es el nicho en el que hemos decidido concentrarnos: comprender los procesos de formación de las estructuras mesoscópicas obtenidas por el método de deposición vertical. Aunque menos atractivo desde el punto de vista aplicativo, no carece de importancia. Resulta claro que la comprensión de estos procesos facilitaría en gran medida la búsqueda de métodos que permitan obtener las estructuras deseadas.

Para la obtención de estructuras con un alto grado de orden, a gran escala, han surgido numerosas técnicas. Las más utilizadas se basan en dos métodos originados a partir de la técnica Langmuir-Blodgett. Aunque las técnicas originales son de relativa sencillez, respecto de su implementación práctica, aquellas que aportan buenos resultados poseen modificaciones *ad hoc* que dificultan considerablemente la comprensión de los mecanismos de formación de los depósitos.

Dado que nuestro objetivo último es entender estos procesos, hemos recurrido a una configuración de sencilla implementación, y con una simetría básica que permita estudiar el problema desde sus características primarias. Esta configuración es del tipo condensador plano paralelo, en la que la suspensión se coloca entre las placas del mismo y el depósito es formado sobre ellas debido, principalmente, a los flujos que se originan en la cercanías del menisco, que transportan las partículas, del volumen de la suspensión, a la línea de contacto.

La velocidad con que la línea de contacto se desplaza sobre el sustrato se plantea como un factor determinante en la formación de los depósitos. En trabajos recientes se han asociado las velocidades de formación bajas a los depósitos de mayor número de capas. Sin embargo, estas conclusiones son obtenidas a partir de modelos complejos y que reproducen cualitativamente ciertos aspectos pero, su acuerdo con las mediciones experimentales, es muy relativo. Medidas directas del movimiento de la línea de contacto y su evolución temporal no han sido realizadas en sistemas experimentales como el nuestro hasta este trabajo.

Las partículas en suspensión poseen una carga eléctrica que permite mantenerlas en equilibrio, son, por tanto, susceptibles a la influencia de campos eléctricos. La configuración de nuestro sistema experimental permite aplicar campos eléctricos homogéneos para estudiar su efecto en el proceso de deposición.

El presente trabajo de investigación comienza con un capítulo donde se describen brevemente las principales características de las suspensiones coloidales y sus elementos constituyentes. Asimismo, se presentan los fenómenos físicos que influyen en la formación del depósito y el efecto esperado de los campos eléctricos sobre la suspensión. Finalmente, realizaremos una descripción de los diferentes modelos que se han aplicado para describir este tipo de experimentos, centrándonos en la evolución a partir del modelo básico original, introducido en 1996 por Dimitov y Nagayama [1].

En el siguiente capítulo se describe el experimento, los procedimientos de preparación y medición. Además, se explica el funcionamiento de los programas desarrollados para la detección de la posición de la línea de contacto y el cálculo de las velocidades instantáneas. Por último, mostramos como se obtienen las velocidades características y su evolución temporal.

En el tercer capítulo nos centraremos en los resultados referentes a las medidas de la velocidad de la línea de contacto, presentaremos el efecto de diferentes concentraciones iniciales y voltajes. Mostraremos su evolución temporal y la compararemos con los diferentes tipos de estructuras que se encuentran en los depósitos. También se describirán, cualitativamente, los flujos que se observan en la suspensión y su dependencia con la concentración inicial y el voltaje. Este capítulo finaliza con una discusión de los resultados presentados, conformando una imagen global de un posible mecanismo de formación que toma en cuenta los hechos observados.

Finalmente, se presentan las conclusiones finales de este trabajo y sus perspectivas a corto y mediano plazo.

# Capítulo 1

## Introducción

Desde el punto de vista de la física básica, las suspensiones coloidales, y sus depósitos, han sido objeto de interés desde finales de la década de 1960 [2–4]. Sin embargo, no ha sido hasta principios de la década de 1990 que su capacidad de estructuración [3, 5–8] ha sido investigada sistemáticamente tanto desde el punto de vista experimental como teórico. A lo largo de esta década, y del principio del nuevo siglo, se alcanzó una comprensión cabal y profunda del fenómeno. Hoy en día, el tema se considera prácticamente agotado. Las estructuras obtenidas por ordenamiento de suspensiones coloidales presentan un alto grado de correlación espacial pero no constituyen estructuras rígidas pues se forman en el seno de la suspensión y se desordenan con el tiempo [9].

En el contexto de estos estudios surgió un interés por parte de la comunidad científica y tecnológica por las estructuras sólidas periódicas en escalas que van desde las decenas de nanómetros hasta el orden de la micra. La importancia de estas estructuras está basada en el gran abanico de aplicaciones posibles que van desde rejillas de difracción, membranas filtrantes o sensores hasta elementos de memoria óptica y cristales fotónicos tridimensionales [1, 4, 10–14]. Se han desarrollado técnicas muy diversas para obtener estas estructuras. De entre todas ellas, destacan las basadas en las suspensiones coloidales, prometiendo una alta calidad de estructuración a un bajo coste, tanto en lo económico como respecto a los tiempos de formación.

Uno de los primeros trabajos dedicado al estudio del proceso de formación de cristales coloidales es el presentado en 1996 por Dimitrov y Nagayama [1]. En él, los autores introducen un método, basado en la técnica de Langmuir-Blodget, que consiste en introducir un sustrato en la suspensión y, una vez el depósito se haya comenzado a formar, subir el sustrato lentamente, controlando la velocidad de ascenso para que se forme un depósito homogéneo. En este mismo trabajo se presenta un modelo para el proceso de formación. Con las sucesivas investigaciones este modelo será modificado por diferentes grupos. En algunos casos con el objeto de aplicarlo a otras técnicas de deposición (como la de deposición vertical). Nosotros hemos utilizado esta última técnica, en ella el sustrato permanece quieto, dentro de la suspensión, mientras ésta se evapora y deposita las partículas coloidales sobre el sustrato.

A continuación haremos una breve introducción conceptual de las suspensiones coloidales, sus elementos constitutivos y las diferentes técnicas de estabilización. Detallaremos los aspectos relativos a la técnica de la deposición vertical que sean relevantes para este estudio. Posteriormente, introduciremos los conceptos teóricos de los principales fenómenos físicos que influyen en la formación del depósito. Finalmente, presentaremos el modelo utilizado por Dimitrov para representar este tipo de experimentos y las sucesivas modificaciones que se le han realizado para adaptarlo a las diferentes condiciones experimentales.

## 1.1 Cristales Coloidales

### 1.1.1 Suspensiones Coloidales

**Materiales y estabilización.** Las suspensiones coloidales consisten en un fluido donde coexisten dos fases, una continua (el medio dispersivo) y otra discreta (las partículas en suspensión). La fase discreta suele estar constituida por partículas esféricas de diámetros que van del orden de decenas de nanómetros a algunos micrómetros. Las partículas suelen ser de poliestireno o sílice ( $\text{SiO}_2$ ). En ambos casos, las densidades de los materiales son superiores a la del agua, por ende, las partículas tienden a depositarse en el fondo del recipiente donde se contiene la suspensión. Además, entre las esferas, existe un potencial de interacción atractivo (llamado Potencial de London-Van der Waals) que tiende a aglomerarlas formando estructuras, que pueden llegar a ser irreversibles, estas estructuras, a su vez, se depositan más fácilmente que las partículas individuales. Ambos fenómenos son indeseables, puesto que se quiere trabajar con suspensiones homogéneas y que se mantengan en ese estado por largos períodos de tiempo (días o semanas). El mecanismo por el cual se los evita se conoce como *estabilización* de la suspensión.

En general, la estabilización se logra incorporando algún tipo de potencial repulsivo que compense el de London-Van der Waals. De forma que impida a las partículas formar las estructuras irreversibles dentro de la suspensión y ralentizando la aglomeración reversible para que tenga lugar tras largos períodos de tiempo.

Cuando se trata de partículas de sílice, el potencial repulsivo se logra colocando una densidad carga eléctrica superficial. De esta manera, se obtiene una estabilización puramente electrostática. Estas partículas son hidrófilas, lo cual facilita la formación de estructuras ordenadas. Sin embargo son mucho más densas que el agua y se depositan rápidamente, por lo que requieren ser redispersadas frecuentemente.

Las partículas de poliestireno, en cambio, tienen una densidad similar a la del agua, lo que permite utilizar una carga superficial menor para lograr la estabilización. Además, se pueden utilizar recubrimientos poliméricos que estabilizan la suspensión mediante fuerzas de origen estérico. Cuando las partículas están en suspensión, las cadenas poliméricas forman una barrera que mantiene las esferas alejadas unas de otras. Sin embargo, al evaporarse la fase continua, las cadenas se depositan sobre la superficie del núcleo original, recobrando la forma esférica maciza. De acuerdo a como se hayan estabilizado, las suspensiones se clasifican en electrostáticas, estéricas o electro-estéricas. Como el poliestireno es hidrófobo, las partículas se pueden recubrir con un polímero hidrófilo para mejorar las propiedades de mojado, y así, la calidad del ordenamiento de las estructuras obtenidas.

En este estudio se utilizaron partículas de poliestireno hidrófobas, estabilizadas electrostáticamente, de  $1,3 \mu\text{m}$  de diámetro.

**Suspensiones coloidales de partículas cargadas.** Consideremos partículas con carga eléctrica (moléculas, macromoléculas o coloides) que se encuentran suspendidas, o conforman un fluido, en las cercanías de una superficie también cargada eléctricamente (asumimos que, partículas y superficie, poseen cargas de signo opuesto). El potencial real, observado en las cercanías de la superficie, dependerá de la forma en que se distribuyan las partículas alrededor de aquella. Esta distribución será el resultado de la competencia de dos fuerzas: por un lado, la atracción electrostática entre partículas y superficie, y por otro, la agitación térmica (movimiento browniano). Este último tiende a alejar las partículas de la superficie en su movimiento aleatorio.

Varios modelos se han planteado para representar esta distribución. Inicialmente se supuso

que la carga se distribuía según un modelo de condensador molecular (modelo de Helmholtz), donde las cargas de la superficie eran completamente equilibradas por partículas adheridas a la superficie con carga opuesta (figura 1.1 a). Posteriormente, se consideró que la agitación térmica impediría la formación de esta “monocapa” de cargas y, por lo tanto, habría una región finita (doble capa difusa) donde estarían distribuidas cargas. Éstas serían de ambos signos, pero con una carga neta, que equilibraría la de la superficie (modelo de Gouy-Chapman, figura 1.1 b). El modelo que actualmente se toma por válido fue introducido por Stern en 1924. En él la carga de la superficie es compensada por dos conjuntos de cargas: uno que forma una monocapa como en el modelo de Helmholtz, y un segundo grupo, que consiste en una distribución difusa de cargas que (como en el modelo de Gouy-Chapman) posee una carga neta (ver figura 1.1 c) [15]. La primera región suele llamarse capa de Stern y se considera que está separada por un plano de cizalla de la segunda. Esto se debe a que la capa de Stern se considera fija a la superficie, mientras que la doble capa difusa posee libertad de desplazamiento.

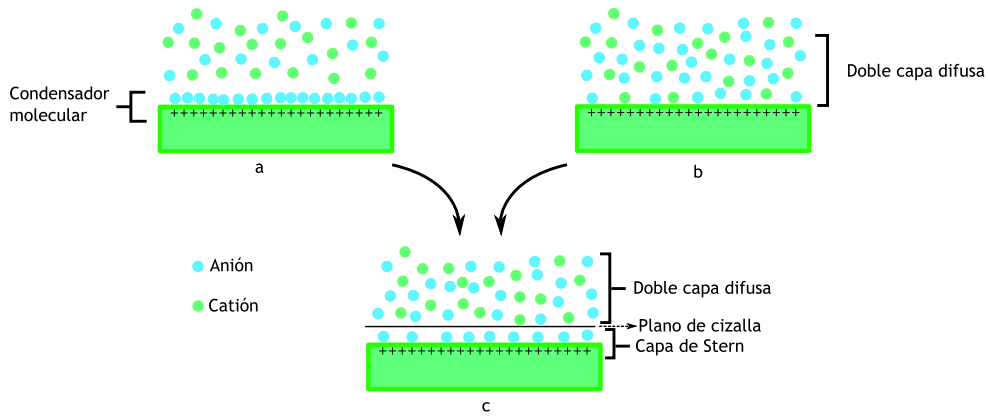


Figura 1.1: Modelos de la distribución de cargas en los alrededores de una superficie a un determinado potencial. a) Modelo de Helmholtz (condensador molecular), b) Modelo de Gouy-Chapman (doble capa difusa), c) Modelo de Stern.

La capa de Stern normalmente tiene un espesor de unos pocos nanómetros y tiene en cuenta el tamaño finito de las cargas de los iones asociados a la superficie. La longitud de la doble capa difusa se obtiene asumiendo un decaimiento exponencial, del potencial eléctrico, con la distancia a la superficie. El potencial se puede expresar, por lo tanto, como:

$$\Psi = \Psi_0 e^{-\kappa z} \quad (1.1)$$

en donde  $1/\kappa$  es la longitud de la doble capa difusa llamada longitud de Debye. Si bien esta ecuación está expresada en coordenadas cartesianas, la longitud de Debye para nuestro caso es del orden de 10 nm, muy pequeña respecto el radio de las esferas que utilizamos ( $1,3\mu\text{m}$ ), por lo que la ecuación 1.1 es aplicable. Para pequeños potenciales ( $<25$  mV) esta longitud puede expresarse como:

$$\frac{1}{\kappa} = \left( \frac{\epsilon_0 \epsilon k T}{e^2 \sum c_i z_i^2} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (1.2)$$

donde  $\epsilon_0 \epsilon$  es la permitividad eléctrica del fluido,  $k$  es la constante de Boltzman,  $T$  la temperatura absoluta,  $e$  la carga eléctrica del electrón,  $c_i$  es la concentración de los iones y  $z_i$  su valencia.



Normalmente, al referirse a la densidad de carga eléctrica en la superficie de las esferas, se habla del potencial Zeta ( $\zeta$ ). Este potencial es el medido en el plano de cizalla, por ende, se consideran, en conjunto, las cargas de la superficie y las presentes en la capa de Stern. En la práctica, a la hora de determinar la carga de las esferas lo que se mide realmente es este potencial que, en definitiva, es el potencial neto que presenta la partícula coloidal (recordemos que los iones presentes en la capa de Stern se consideran fijos por lo que conforman un conjunto estable junto con la esfera y sus cargas superficiales).

En nuestra situación experimental tenemos partículas coloidales esféricas en suspensión. Para este caso, puede verse que el potencial eléctrico, más allá de la capa de Stern, puede expresarse como [16],

$$\Psi = \frac{1}{4\pi\epsilon} \frac{Q_p}{1 + \kappa a} \frac{e^{-\kappa(r-a)}}{r} \quad (1.3)$$

donde  $Q_p$  es la carga total en la superficie de la esfera,  $\kappa$  es la longitud de Debye,  $\epsilon$  la permitividad del medio que rodea la esfera y  $a$  el radio de la esfera más el espesor de la capa de Stern.

En la suspensión, las esferas interactúan repeliéndose entre sí, a través de este potencial de corto alcance. Además, existe un potencial atractivo de largo alcance, conocido como potencial de London-Van der Waals [16]. Este potencial, que tiene orígenes cuánticos complejos, puede entenderse considerando que surgen de la interacción en los momentos dipolares que emergen de las variaciones estadísticas en la distribución superficial de cargas de las esferas. Estos dos potenciales se combinan resultando en un potencial como el de la figura 1.2. En esta figura, el primer mínimo se conoce como de coagulación y es un estado irreversible, si las partículas alcanzan este mínimo, se mantendrán juntas. El segundo mínimo se llama de floculación y representa una aglomeración que se puede revertir, por ejemplo, mediante un baño de ultrasonido. Uno de los objetivos de la estabilización es evitar que las partículas alcancen el mínimo de coagulación.

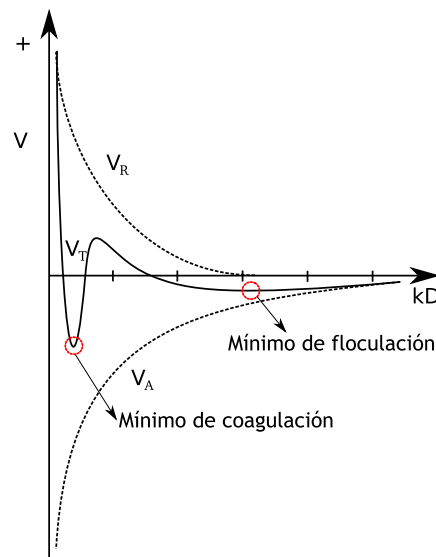


Figura 1.2: Curvas esquemáticas ilustrando el potencial de interacción entre dos partículas coloidales que poseen la misma carga eléctrica superficial. Se muestra el potencial repulsivo (de corto alcance)  $V_R$ , el potencial de Van der Waals (atractivo de largo alcance)  $V_A$  y el potencial resultante  $V_T = V_R + V_A$ .

**Medios dispersivos** En la bibliografía encontramos que las partículas coloidales se dispersan en medios muy diversos. Esto se debe a que, en general, el objetivo principal de la investigación es obtener un cristal coloidal con buen ordenamiento, y luego utilizarlo en alguna otra etapa que es el objeto principal del estudio. Por ello, en función de las necesidades, al medio dispersivo (normalmente agua) se le adicionan: surfactantes, para mejorar las propiedades de mojado; sales, para regular la intensidad de la interacción electrostática; u otros fluidos, normalmente más volátiles, para disminuir los tiempos de secado. Sin embargo, la concentración de estos aditivos no es constante a lo largo del experimento, pues su tasa de evaporación difiere de la del medio dispersivo, complicando en gran medida la comprensión del proceso de formación desde un punto de vista básico, es por ello que hemos utilizado exclusivamente agua ultrapura como medio dispersivo.

### 1.1.2 Formación de cristales coloidales

Como ya se mencionó al principio de esta introducción, se conoce bien la posibilidad de lograr buenos ordenamientos tridimensionales en el seno de una suspensión coloidal. Sin embargo, los cristales coloidales han de ser estructuras sólidas, y no estar conformados en un medio fluido que, prácticamente, carece de resistencia mecánica. En la búsqueda de estos cristales, se ha trabajado con gran variedad de técnicas: desde dejar evaporar la suspensión en una superficie horizontal, hasta ordenar partícula a partícula mediante nanorobots. Sin embargo, las que han cobrado un mayor interés en el ámbito científico-tecnológico son técnicas derivadas de la de Langmuir-Blodget. En ésta, la estructura ordenada es generada en la interfase de dos fluidos y luego se traslada, de alguna manera, a un sustrato sólido que le proporcione rigidez. Normalmente, el traslado de estas estructuras resulta en depósitos muy dañados por las tensiones mecánicas presentes en el proceso. Para salvar este inconveniente, se buscó formar la estructura directamente sobre el sustrato. De entre este grupo de técnicas destacan, por su amplia utilización, dos variantes: la primera de ellas, es la técnica de dip-coating, introducida por Dimitrov y Nagayama en 1996 [1], donde el sustrato, se sumerge en la suspensión y se retira cuidadosamente controlando la estructura con la velocidad de extracción; la otra técnica, de gran popularidad por su sencillo montaje experimental, es la de deposición vertical. En ésta, el sustrato permanece dentro de la suspensión y las esferas son depositadas en él al evaporarse la fase continua en la cual se encuentran suspendidas. En ambas técnicas, la calidad del depósito depende, principalmente, de la velocidad de deposición de las partículas. En la deposición vertical se suele inclinar ligeramente el sustrato para obtener un menisco más extenso y una transición, de la suspensión al cristal, lo más cuasiestática posible.

En las dos técnicas mencionadas existe una velocidad relativa entre la superficie libre de la suspensión y el sustrato. En 2006, Shimmin *et al.* [17], consideran el problema de la superficie de una suspensión que desciende a velocidad constante  $u_e$  respecto del sustrato. El problema estudiado está simplificado pues sólo consideran la velocidad en la dirección vertical y no se toma en cuenta la deposición de partículas en el sustrato. De esta manera, consideran el problema unidimensional, despreciando los efectos de convección y difusión horizontal. La superficie libre desciende debido a la evaporación de la fase continua, dado que no hay deposición de partículas, habrá un aumento en la concentración de la suspensión. Que este aumento sea local (en las cercanías del menisco, donde se está produciendo la evaporación) o global (en todo el volumen restante de la suspensión) depende, básicamente, del balance de tres fuerzas: la gravitacional y la osmótica, que actúan sobre las partículas trasladándolas fuera de la región de evaporación (favoreciendo por tanto un aumento global de la concentración), y las fuerzas viscosas que se oponen a este movimiento. En [17] se resuelve numéricamente la ecuación de conservación adimensionalizada:

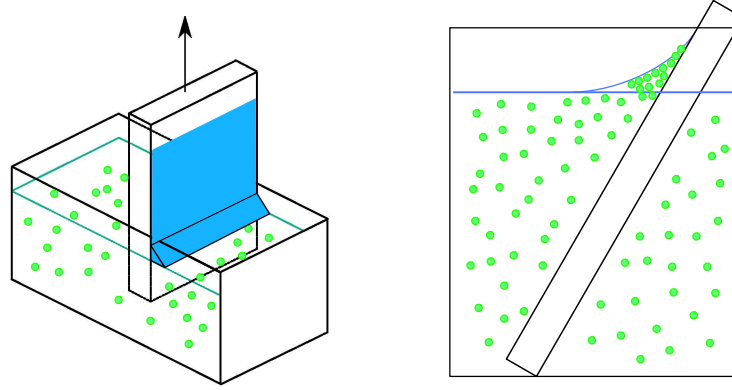


Figura 1.3: Esquemas de las dos técnicas más utilizadas para la formación de estructuras coloidales. Izquierda: técnica dip-coating. Derecha: deposición vertical con el sustrato ligeramente inclinado.

$$\frac{\partial \phi}{\partial \tau} = \frac{\partial \phi}{\partial \chi} - \frac{u_s}{u_e} \frac{\partial (\phi K(\phi))}{\partial \chi} + \frac{D_0}{hu_e} \frac{\partial \left( K(\phi) \frac{d}{d\phi} (\phi Z(\phi)) \frac{\partial \phi}{\partial \chi} \right)}{\partial \chi} \quad (1.4)$$

donde  $\phi$  es la fracción volumétrica de partículas (% Vol/Vol),  $u_e$  y  $u_s$  son las velocidades de evaporación y sedimentación respectivamente,  $h$  es la posición de la superficie libre de la suspensión medida respecto de un origen arbitrario,  $D_0$  el coeficiente de difusión de Stokes-Einstein,  $K(\phi)$  el coeficiente de sedimentación y  $Z(\phi)$  el factor de compresibilidad para el sistema coloidal en particular,  $\tau = tu_e/h$  y  $\chi = x/h$  son el tiempo y la distancia adimensionales. La solución encontrada, para partículas de poliestireno de  $1\mu\text{m}$  de diámetro y una concentración inicial de 0,008 %, muestra que la variación en la concentración es local. En la figura 1.4 se muestran los resultados presentados en [17] para esta ecuación. En la gráfica se representan cinco curvas, para tiempos sucesivos, de la concentración de la suspensión en función de la distancia a la línea de contacto. En ellas, se observa que existe una región de mayor concentración que se incrementa progresivamente en las cercanías de la línea de contacto hasta saturar a una concentración cercana a 0,75 %.

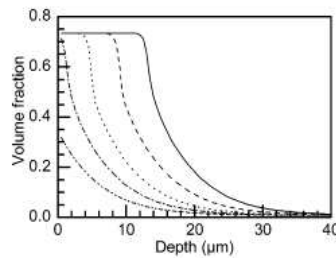


Figura 1.4: Soluciones de la ecuación 1.4 para una concentración inicial de 0,008 % después de haberse evaporado 0,3 (línea-punto-punto), 0,6 (línea-punto), 1,0 (línea punteada), 1,5 (línea a trazos) y 2 mm (línea continua) de la suspensión coloidal.

### 1.1.3 Campos eléctricos y suspensiones coloidales

Puesto que las esferas en suspensión se encuentran cargadas eléctricamente, resulta natural utilizar campos eléctricos para influir en ellas durante la deposición [18]. Se ha estudiado el efecto de campos eléctricos constantes y alternos en suspensiones con geometrías cuasi-bidimensionales [19–25]. Los campos han sido aplicados en dirección perpendicular o paralela al plano del sustrato. También en geometría cuasi-bidimensional, se ha estudiado el efecto de campos eléctricos, coplanares al sustrato, sobre el proceso de formación de la estructura. En estos casos, los depósitos son obtenidos por evaporación de suspensiones colocadas sobre planos horizontales o ligeramente inclinados [26]. Los campos eléctricos aplicados, en todos los casos, son alternos y mucho mayores a los utilizados en el presente estudio.

Para los casos con campos coplanares se observa, inicialmente, un ordenamiento lineal de las esferas en la dirección del campo eléctrico, formando largas cadenas unidimensionales, que posteriormente se acoplan originando una estructura hexagonal bidimensional compacta. Con los campos perpendiculares al sustrato, Yethiraj [22] ha construido un diagrama de fases de las distintas estructuras que se obtienen en función de la concentración y de la intensidad del campo eléctrico.

**Electroforesis** Este término hace referencia al movimiento de una partícula en un campo eléctrico constante. En particular, se utiliza para describir un movimiento de traslación estacionario, cuando las fuerzas presentes se han equilibrado y las partículas se mueven a velocidad constante. En el caso de partículas coloidales suspendidas en agua, experimentalmente se encuentra que éstas se desplazan con una velocidad proporcional al campo eléctrico aplicado y en su misma dirección. El sentido del movimiento dependerá del signo de las cargas superficiales de las partículas. Las fuerzas presentes en nuestra situación son sólo la fuerza eléctrica y la fuerza viscosa de Stokes. Plantenado el balance entre estas dos fuerzas se encuentra que, para una partícula esférica que posea un potencial Zeta  $\zeta$  (en presencia de un campo eléctrico  $\vec{E}$ , homogéneo y constante, e inmersa en un fluido con permitividad  $\epsilon\epsilon_0$  y viscosidad  $\mu$ ), su velocidad es [27]:

$$\vec{u} = \frac{\epsilon\epsilon_0\zeta\vec{E}}{\mu} \quad (1.5)$$

### 1.1.4 Triple interfaz

Al depositar una gota de un líquido sobre una superficie, la gota adopta cierta forma. El perímetro en contacto con la superficie y el aire se conoce como línea de la triple interfaz aire-líquido-sólido (o línea de contacto). En esta situación, el ángulo de contacto (ángulo que forma la superficie de la gota con la superficie donde apoya) vendrá dado por el balance entre las diversas fuerzas superficiales presentes. Éstas, son las tensiones superficiales que existen entre los distintos pares de medios (sólido-líquido, líquido-gas y gas-sólido). En el equilibrio el ángulo de contacto vendrá dado por la ecuación de Young ( ver figura 1.5):

$$\sigma_{SG} = \sigma_{LG} + \sigma_{LS}\cos(\theta) \quad (1.6)$$

Se observa experimentalmente que, si la gota se está moviendo, el ángulo de contacto difiere en gran medida del calculado por la ecuación 1.6. En particular se observa que depende de si la superficie está avanzando, o retrocediendo, respecto de la gota (figura 1.5 derecha). Por ello, se definen dos nuevos ángulos: el de avance ( $\theta_A$ ) y el de retroceso ( $\theta_R$ ) que pueden relacionarse con el ángulo de Young por:

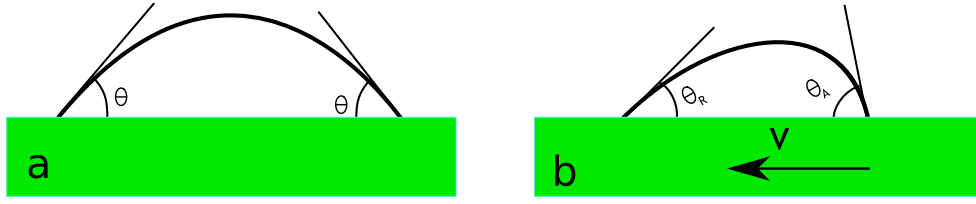


Figura 1.5: Diagramas esquemáticos del a) ángulo de contacto de Young ( $\theta$  en 1.6) y b) los ángulos de avance y retroceso (respectivamente,  $\theta_A$  y  $\theta_R$  en 1.7)

$$\theta_0 = \arccos \frac{r_A \cos \theta_A + r_R \cos \theta_R}{r_A + r_R} \quad (1.7)$$

donde

$$r_A = \left( \frac{\sin^3 \theta_A}{2 - 3 \cos \theta_A + \cos^3 \theta_A} \right)^{1/3} \quad r_R = \left( \frac{\sin^3 \theta_R}{2 - 3 \cos \theta_R + \cos^3 \theta_R} \right)^{1/3} \quad (1.8)$$

La diferencia entre éstos dos ángulos  $\theta_h = \theta_A - \theta_R$  se conoce como histéresis del ángulo de contacto [28]. De esta manera, el ángulo de contacto medido, entre un fluido y una superficie en movimiento respecto a aquel, podrá estar en el rango  $[\theta_R, \theta_A]$ .

## 1.2 Modelos teóricos para la formación de estructuras coloidales

El primer modelo que intenta predecir la velocidad de formación, y espesor, de un depósito coloidal fue presentado por Dimitrov y Nagayama en 1996 [1]. Aunque se desarrolló para la técnica de dip-coating, ha sido aplicado a gran variedad de experimentos realizados con otras técnicas (como la deposición vertical). En la figura 1.6, se esquematiza el proceso de formación asumido por los autores. En él, el sustrato es retirado de la suspensión con una velocidad  $v_w$  y el depósito crece con velocidad  $v_c$ , debido al flujo de partículas ( $J_p$ ). Éstas son arrastradas por el flujo de agua ( $J_w$ ), que proviene del volumen y se dirige hacia el sustrato. Además existe el flujo evaporativo ( $J_e$ ), que se debe a la evaporación del líquido presente entre las partículas depositadas. La distancia  $h$  representa el espesor del depósito y la longitud de evaporación,  $l$ , es utilizada como parámetro de ajuste del modelo a los resultados experimentales.

En el planteamiento del modelo se asume que existe una relación proporcional entre las velocidades medias de los elementos de fluido y las de las partículas en suspensión. El factor de proporcionalidad entre éstas ( $\beta$ ) es determinado experimentalmente y tiene en cuenta la eficiencia de los flujos de la fase continua a la hora de arrastrar las partículas suspendidas. Bajo estos supuestos, se obtiene una expresión para la velocidad de formación del depósito  $v_c(k)$  (donde  $k$  hace referencia al número de capas depositadas), como función de la fracción volumétrica de partículas ( $\phi$ ), su diámetro ( $d$ ), así como de  $\beta$ ,  $l$  y  $k$ :

$$v_w = v_c^{(k)} = \frac{\beta l}{0,605} \frac{j_e \phi}{kd(1 - \phi)} \quad (1.9)$$

El valor 0,605 es la relación entre el volumen ocupado por esferas y el volumen total considerando una estructura hexagonal perfecta. En la deducción de la ecuación 1.9 se asume que el flujo de evaporación es compensado completamente por el flujo  $J_w$ , despreciando la acumulación de agua en la estructura depositada. La primera igualdad en la ecuación 1.9 resulta de que los

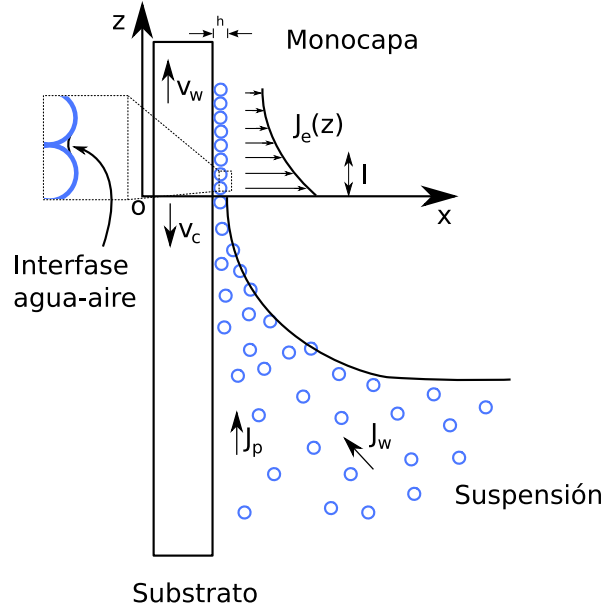


Figura 1.6: Esquema de los flujos y velocidades supuestos por Dimitrov y Nagayama [1] en el desarrollo de su modelo para el método dip-coating. El inset muestra el menisco entre partículas vecinas. El sustrato es elevado con velocidad  $v_w$ , y la de la tasa de crecimiento del depósito es  $v_c$ . Los tres flujos marcados corresponden al flujo de agua de la suspensión hacia el menisco ( $J_w$ ), el de partículas ( $J_p$ ) y el de el agua que se evapora en la estructura ( $J_e$ ). La altura  $h$  denota el espesor del depósito y  $l$  es usado como parámetro de ajuste del modelo a los datos experimentales.

investigadores regulaban la velocidad del motor que eleva el sustrato de tal forma que  $v_w$  igualase, en magnitud, a  $v_c^{(k)}$ , con esto, se consigue formar una capa homogénea. Se comprueba, además, que el flujo de evaporación total crece linealmente con el diámetro de las partículas, y, de la ecuación 1.9, se obtiene que la tasa de evaporación de la fase continua ha de ser constante, pudiendo extraer  $J_e$  de sus datos experimentales. Comparando este valor con el medido para el caso de agua pura extraen un valor para la longitud de evaporación  $l$  de 2 mm, que está dentro del mismo orden del encontrado experimentalmente (5 mm).

La ecuación 1.9 ha sido utilizada ampliamente para experimentos similares al de Dimitrov [4, 17, 29]. Recientemente, Ko y Shin [30], introdujeron una modificación (ec. 1.10) para mejorar el ajuste del modelo en los casos de depósitos multicapa de gran espesor. Dado que, en este tipo de depósitos, gran cantidad de agua está acumulada en su interior, no se pueden despreciar los flujos presentes allí. Para tener en cuenta este hecho, introducen el flujo de agua, entre partículas de una monocapa, en la dirección vertical ( $\Gamma$ ). En este caso,  $\Gamma$  es utilizado como parámetro de ajuste a los datos experimentales y la ecuación se usa para ajustar el número de capas depositadas, tomando la forma:

$$k = \frac{\beta l}{0,605 d v_w + \Gamma} \frac{j_e \phi}{1 - \phi} \quad (1.10)$$

El modelo de Dimitrov también se ha utilizado en experimentos de deposición vertical. A modo de ejemplo, citamos el experimento de Jiang *et al* [4] donde utilizan partículas de sílice. En este caso, el sustrato no es retirado de la suspensión, y se considera la velocidad de crecimiento del depósito y el flujo de evaporación iguales. Con esta simplificación la ecuación 1.9 se reduce a:

$$k = \frac{\beta l}{0,605d} \frac{\phi}{1 - \phi} \quad (1.11)$$

Otro experimento más reciente es el de Zhou y Zhao [31] donde se identifica la velocidad  $v_w$  del sustrato, del modelo de Nagayama, con la velocidad de descenso de la superficie de la suspensión. En este experimento, la suspensión es extraída del contenedor (contribuyendo al descenso de la superficie de la suspensión con una velocidad  $v_d$ ), regulando el caudal de extracción controlan la velocidad de descenso durante la deposición y, de esta manera, el espesor del depósito. Por lo tanto,  $v_w = j_e + v_d$  y la expresión resulta modificada según:

$$k = \frac{\beta l}{0,605d(v_d + j_e)} \frac{j_e \phi}{1 - \phi} \quad (1.12)$$

En 2006, Shimmin *et al.* [17], consideran la deposición vertical de partículas de poliestireno. Trabajan en situaciones con y sin inyección de fluido, la inyección se realiza por la base de la celda de deposición. En este experimento el proceso de formación es extremadamente lento, observando un crecimiento lineal del espesor del depósito. Para tomar en cuenta este aspecto, introducen una modificación en el proceso de formación (ver 1.1.2) de los cristales coloidales. Los investigadores asumen que el ordenamiento tiene lugar en las inmediaciones de la superficie libre de la suspensión dentro del fluido y, posteriormente, se traslada esta “pre-estructura” sobre el sustrato, como si fuese un proceso de Langmuir-Blodgett. Asumiendo este proceso de formación, y que la altura del depósito final coincide con la profundidad de la pre-estructura, plantean una ecuación lineal (en el tiempo) para el número de capas depositadas. En este trabajo, establecen que la ecuación lineal es válida a tiempos largos, mientras que a tiempos cortos es la ecuación 1.9 la que prevalece. Sumando éstos dos términos obtienen una expresión para el espesor del depósito para todo tiempo:

$$h(t) = \frac{\phi_0 v_e}{(1 - \epsilon)} \left( \frac{\beta l}{u_g(1 - \phi)} + t \left(1 - \frac{v_s}{v_e}\right) \right) \quad (1.13)$$

Donde  $\phi_0$  es la concentración inicial de la suspensión,  $t$  el tiempo transcurrido,  $v_e$  la velocidad de evaporación y  $v_s$  la de sedimentación de las partículas suspendidas.

Finalmente, en 2007 Lozano y Miguez [32] reproducen los cálculos realizados por Adachi *et al.* [33] en 1995 y llegan a una expresión para el número de capas,  $h$ , del depósito en función del tiempo que reproduce patrones oscilatorios y escalonados en depósitos obtenidos por diferentes técnicas:

$$h(t) = \frac{\phi v_e \beta l}{(1 - \epsilon)(1 - \phi)V_s} \left[ 1 + e^{-\lambda t} \left( \frac{\lambda}{\nu} \sin(\mu t) - \cos(\mu t) \right) \right]^{-1} + \frac{\phi}{(1 - \epsilon)} (v_e - v_s)t \quad (1.14)$$

En esta ecuación  $(1 - \epsilon)$  es la densidad del depósito. La velocidad de evaporación se representa por  $v_e$  y la de sedimentación por  $v_s$ . A la hora de ajustar con este modelo los datos experimentales cuentan con cinco parámetros libres: el tiempo de inicio  $t_0$ , la posición inicial del menisco  $R_0$ , la velocidad de sedimentación a tiempos largos  $V_s$ , el coeficiente de extinción de las fluctuaciones  $\lambda$  y el período de dichas fluctuaciones  $\mu$ . Ajustando con este modelo los perfiles de espesor de diferentes cristales coloidales, y concluyen que un mayor número de capas tiene asociado una velocidad menor.

## Capítulo 2

# Sistema Experimental

### 2.1 Montaje experimental y procedimiento

En este estudio se han obtenido estructuras coloidales compuestas por esferas de poliestireno. Estas estructuras se producen por evaporación de suspensiones coloidales donde las esferas están dispersas. La suspensión fue adquirida del Dr. Paulke (IAP, Alemania) con una concentración de 7,43% y una polidispersidad (medida adimensional de la dispersión de la distribución del tamaño de las partículas en suspensión) de 0,039. Las partículas en cuestión poseen un diámetro de  $1,3 \mu\text{m}$ , son hidrófobas y estabilizadas electrostáticamente. Su carga eléctrica superficial es de  $7 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ . A partir de esta suspensión, se realizan diluciones apropiadas con agua ultrapura a las diversas concentraciones de trabajo.

Las partículas en suspensión se depositan sobre unos substratos de vidrio ( $17 \times 18 \times 1 \text{ mm}^3$ ). En una de sus caras ( $17 \times 18 \text{ mm}^2$ ) presentan un recubrimiento transparente de óxido de estaño e indio (ITO, espesor del depósito  $\sim 10 \text{ nm}$ ).

Con el objeto de observar el proceso de formación de depósito coloidal se diseñó una celda que permite la visualización directa de la línea de contacto. El montaje hace posible la aplicación de campos eléctricos con una configuración tipo capacitor plano paralelo, con una separación de placas de  $1 \text{ mm}$  y un área de  $17 \times 17 \text{ mm}^2$ . La celda consta de un cuerpo principal de teflon<sup>®</sup>, cuyo diagrama se muestra en la figura 2.1.

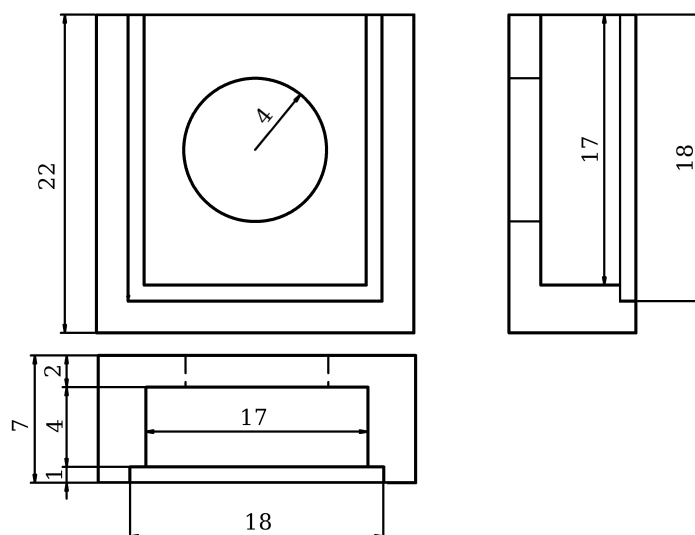


Figura 2.1: Proyecciones del cuerpo principal de la celda de deposición



En la figura 2.2 (derecha) se presenta el despiece del conjunto de elementos que conforman la celda. Esta posee un orificio circular, de 8 mm de diámetro, en la parte posterior del cuerpo principal, con el fin de iluminar la suspensión. La estanqueidad de la celda se obtiene mediante una junta tórica en la parte posterior y por un lámina de caucho en la anterior. El conjunto es sujetado por dos bastidores que lo comprimen garantizando resistencia mecánica y estanqueidad. La separación y paralelismo de los sustratos es garantizada por tres cerámicas, de 1 mm de espesor, colocadas entre ellos, una en la base y dos en la parte superior. Las dos cerámicas superiores tienen un recubrimiento conductor, que permiten aplicar una diferencia de potencial entre los sustratos.

La celda se coloca en el interior de una estufa que mantiene la temperatura constante a  $63^{\circ}\text{C}$ . Para poder enfocar la línea de contacto se utiliza un desplazador micrométrico, controlado por ordenador. Este dispositivo no puede ser sometido a más de  $50^{\circ}\text{C}$ , por lo que es preciso colocarlo en la parte exterior del horno. Un sistema óptico, formado por una lente y dos espejos, ubica la imagen de la línea de deposición en la pantalla para su visualización y adquisición mediante una cámara CCD (figura 2.2, izquierda).

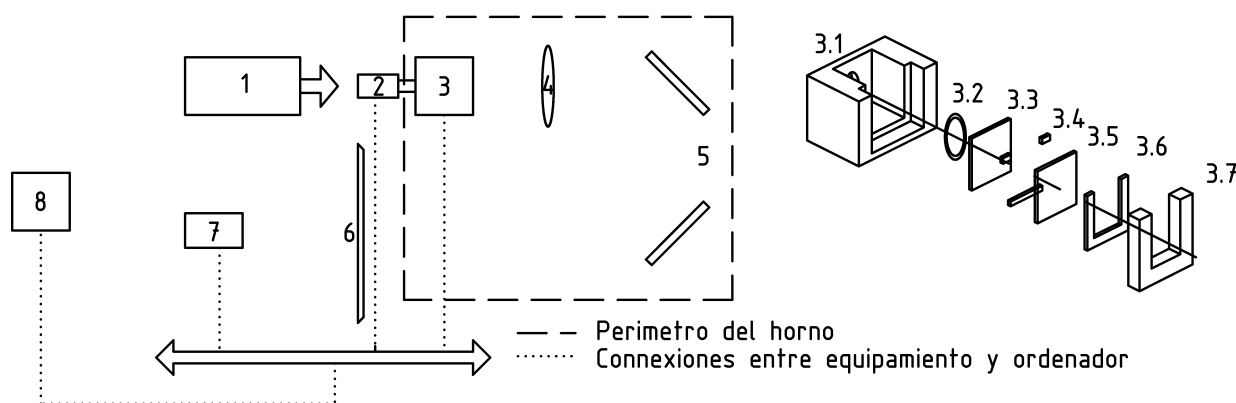


Figura 2.2: Izquierda: Esquema de la disposición del sistema experimental para la visualización in-situ, 1- Fuente de Luz, 2- Desplazador, 3- Celda, 4- Lente, 5- Espejos, 6- Pantalla, 7- Camara CMOS, 8- Ordenador. Derecha: Despiece de la celda de deposición (3): 3.1- Cuerpo Principal, 3.2- O-ring, 3.3- ITO trasero, 3.4- Cerámicas, 3.5- ITO frontal, 3.6- Lámina de caucho, 3.7- Bastidor frontal. El bastidor trasero no se muestra por claridad del dibujo

Antes de cada experimento, los elementos de la celda se limpian cuidadosamente. Los elementos plásticos (cuerpo principal y cauchos) son limpiados con detergente y aclarados con abundante agua, primero destilada y luego ultrapura, y, finalmente, son secados con nitrógeno. Los sustratos son sometidos a una limpieza estándar (SC-1 del protocolo RCA [34]). En ésta, los mismos permanecen 15 minutos con acetona, en un baño de ultrasonido, y 30 minutos en una mezcla 5/1/1 de agua ultrapura/amoníaco/peróxido de hidrógeno a  $66^{\circ}\text{C}$ . Finalmente, son aclarados con abundante agua ultrapura y secados con nitrógeno.

El proceso de limpieza activa la superficie de los sustratos, dejándolos con una alta hidrofiliadad [34, 35]. Sin embargo, ésta disminuye progresivamente al dejar el sustrato en contacto con el ambiente [36]. En experiencias previas se encontró que, para iguales condiciones experimentales, la velocidad cambia notablemente en función de la hidrofiliadad inicial del sustrato. A modo de ejemplo, consideremos el caso de 0.1% a 0 V. En estas condiciones, la velocidad de deposición,

para sustratos utilizados inmediatamente después de la limpieza, es de  $(3.08 \pm 0.19) \mu\text{m/s}$  mientras que, si se los deja en la estufa alrededor de 24 h, la velocidad disminuye a  $(0.68 \pm 0.03) \mu\text{m/s}$ . Estas diferencias hacen incomparables ambas medidas de velocidad. Por ello, hemos optado por dejar reposar los sustratos dentro de la estufa por 22 horas, en la celda ya montada, y luego colocar la dispersión. De esta manera, la hidrofiliicidad del sustrato será baja, cercana a la saturación, y la misma, para todos los experimentos.

Cuando las dispersiones no están siendo utilizadas se las mantiene refrigeradas ( $\approx 5^\circ\text{C}$ ) para de evitar aglomeraciones irreversibles. Sin embargo, la floculación reversible es inevitable. Por ello, al momento de utilizar una dispersión, se la somete a ultrasonidos 5 minutos homogeneizándola. Además, existen gases disueltos en la fase líquida de la dispersión que, al aumentar su temperatura, son liberados. Para evitar que la liberación tenga lugar dentro de la celda, donde pueden formar burbujas que quedan atrapadas en el seno del líquido, se la somete a un baño caliente (a  $66^\circ\text{C}$ ) durante 3 minutos y, luego, a un burbujeo de  $\text{N}_2$  por 1 minuto. posteriormente, la suspensión es colocada dentro de la celda.

Durante el experimento se registra la temperatura de la suspensión con dos termopares de tipo J. Además la temperatura y humedad dentro del horno son almacenadas en un termo-higrómetro. Inicialmente, la línea de contacto se ubica por encima de la zona de visión. Esta región ocupa un círculo de 8 mm de diámetro, aproximadamente centrado en el ITO frontal. Cuando la línea de contacto alcanza esta región, los fenómenos transitorios iniciales ya se han producido y el sistema se encuentra estacionario (figura 2.3). Los transitorios son inevitables ya que se originan en las perturbaciones introducidas por la apertura de la puerta, al colocar la suspensión en la celda, y a la relajación de la superficie libre de la suspensión, desde su geometría inicial a la de mínima energía.

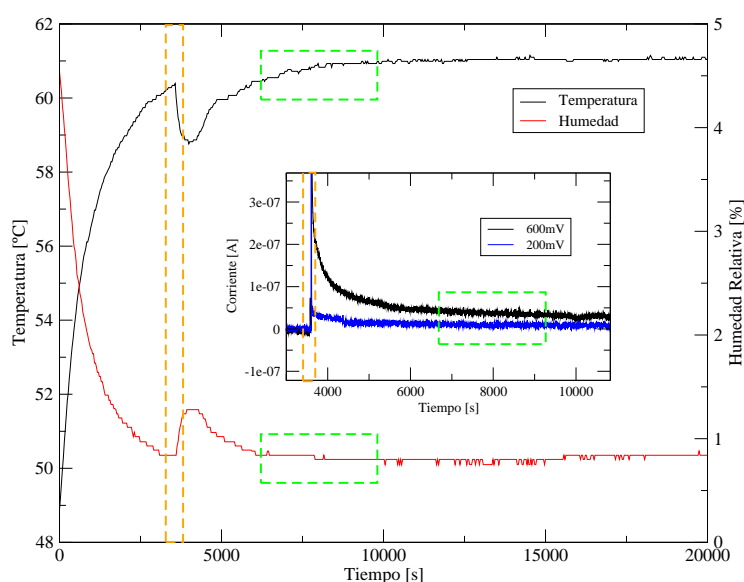


Figura 2.3: Aspecto típico de las medidas de temperatura, humedad y corriente eléctrica (inset). Los recuadros naranjas marcan el tiempo aproximado en el que se realiza la inserción de la suspensión. El recuadro verde indica los tiempos donde se realizan las fotografías para posterior análisis.

Para registrar la evolución de la línea de contacto se toman imágenes del ITO frontal con una cámara digital monocromática con sensor tipo CMOS ( $640 \times 480 \text{ px}^2$ , 3 fps). En la figura 2.4 (izquierda) se muestra la región central de una imagen in-situ típica, la línea negra es la línea de

contacto detectada por el mecanismo que describimos a continuación.

## 2.2 Identificación de la línea de contacto

En las imágenes in-situ se observan, en general, una franja angosta, brillante, encerrada entre dos mas oscuras (figura 2.4 izquierda). En la zona brillante se encuentra la línea de contacto, la zona inferior se corresponde con el volumen de la suspensión y la superior con el depósito ya seco. Estas dos regiones dispersan la luz con mayor eficacia que el menisco, por ello, se ven mas oscuras. En la región seca pueden aparecer regiones brillantes si el depósito es muy tenue o no se depositaron partículas, mientras que en la suspensión la luminosidad es más homogénea.

La línea de contacto se extrae de las imágenes in-situ por medio de un programa escrito en Octave<sup>®</sup>. En este programa, para cada posición  $x$  en la imagen (figura 2.4 izquierda), se extrae el nivel de gris (figura 2.4 centro). Luego se calcula la pendiente entre cada punto de esta curva y su último punto (líneas rojas en la figura 2.4 centro). Se elije el último punto porque, si se observan máximos de magnitud comparables con el que se desea detectar (por ejemplo, los dos máximos mas importantes de la figura 2.4 centro), se encuentran en la parte seca del depósito. Entonces, al generar las pendientes entre cada punto y el último, para detectar erróneamente un máximo hace falta que su magnitud sea mucho mayor que el asociado a la línea de contacto. Esto puede verse en la figura 2.4 derecha, donde la intensidad del máximo de la línea de contacto, que en la gráfica central aparece muy cercano al máximo erróneo, se detecta claramente.

Finalmente, se asigna como posición de la línea de contacto la coordenada  $y$  del máximo de estas pendientes (punto azul en la figura 2.4, derecha). Repitiendo el proceso para todos los  $x$  se detecta la línea de contacto a lo largo de la imagen.

Sin embargo, el sistema de detección de máximo es muy sensible al ruido y puede ocurrir que puntos consecutivos, de la línea de contacto detectada, estén separados uno o dos píxeles (ver figura 2.5 izquierda). Para salvar este problema, realizamos una media móvil de 6 puntos a lo largo de la línea de contacto (figura 2.5 derecha).

Si bien se adquieren alrededor de tres imágenes por segundo, es suficiente considerar una imagen cada 5 segundos para registrar el movimiento de la línea de contacto. Procesando estas imágenes, se construye una matriz donde se almacena la posición de la línea de contacto (en cada columna una posición  $x$  dada) para los diferentes tiempos (que se guardan en cada fila). En las dos primeras columnas, se almacenan el número de foto y tiempo (en segundos, relativo al primer fotograma) que corresponde con cada fila. En las columnas siguientes, se guarda la posición de la línea de contacto, para cada posición  $x$ .

Si consideramos una columna en la matriz, ésta contiene la evolución temporal de la línea de contacto para una dado  $x$ . En la figura 2.6 se muestra un ejemplo típico de estas series. La referencia para medir la posición del menisco está en la parte superior de la imagen por lo que al avanzar el tiempo (el menisco desciende) la distancia se incrementa.

## 2.3 Medición de velocidades

Nuestra intención es estudiar las velocidad de la línea de contacto, es decir la pendiente de la gráfica que se mostró en la figura 2.6. Puesto que poseemos la información temporal, calcularemos la velocidad instantánea para cada  $x$  y  $t$ . Como se observa en la figura 2.6, las medidas de la posición están discretizadas. Para que las velocidades medidas representen velocidades reales

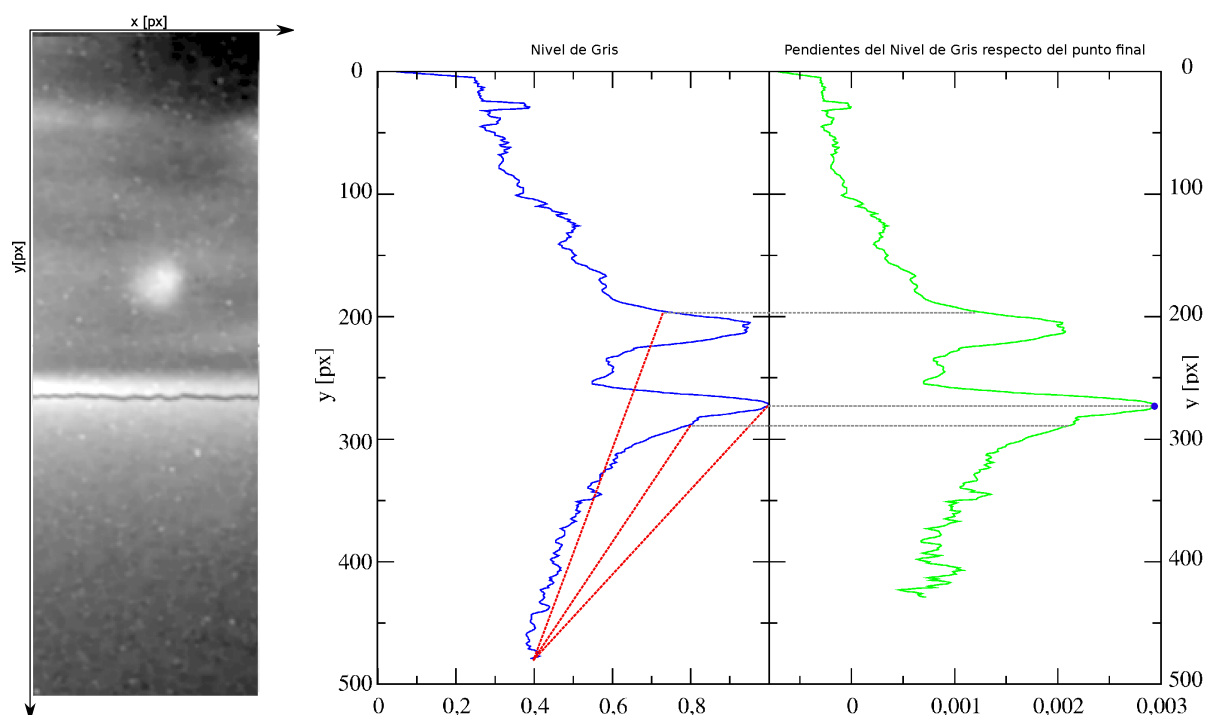


Figura 2.4: Fotograma tomado in-situ y medición de la posición de la línea de deposición. A la izquierda se muestra la zona central de una imagen in-situ típica, en ella, se ha marcado en negro la línea detectada; en el centro, el perfil de grises para una posición  $x$  dada, en rojo se representan tres casos de las pendientes que se calculan para construir la curva de la derecha, de cuyo máximo se extrae la posición de la línea de contacto (punto azul).

deben considerarse varios puntos. De lo contrario, los pequeños errores debidos al ruido y a la discretización dominarían y el error en la medición sería demasiado grande.

Las velocidades negativas no se estudiarán porque se suele tener sólo dos puntos para calcularlas. Por lo tanto, sólo consideraremos el caso del menisco desplazándose hacia la base de la celda. Debido al método de cálculo de las velocidades, que detallaremos más adelante, no se consideran velocidades en las cuales dos posiciones consecutivas de la línea de contacto estén separadas por más de un píxel. Esto es, si en un tiempo dado la posición del menisco es 226 al tiempo siguiente puede ser 226 o 227. Las velocidades nulas se deben al estancamiento del menisco (comúnmente denominado “stick”). Este fenómeno está presente en todos los experimentos, independientemente

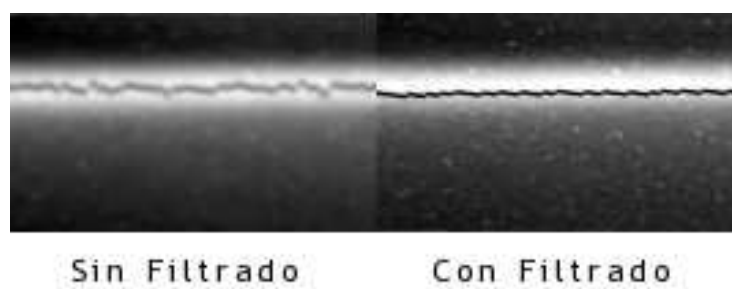


Figura 2.5: Izquierda: Línea de contacto obtenida del máximo de las pendientes. Derecha: Línea de contacto tras aplicar una media móvil de 6 puntos.

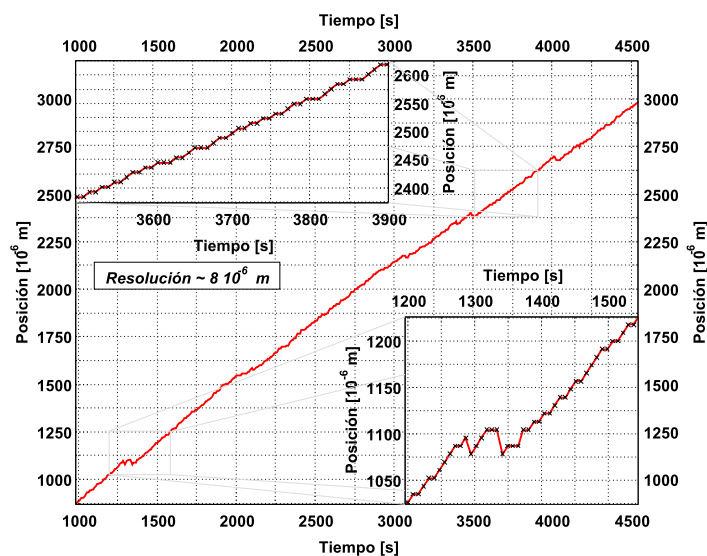


Figura 2.6: Posición de la línea de deposición a lo largo del tiempo para un dado  $x$ . En los insets se observan la discretización resultante del proceso de medida y que en ciertos momentos la línea de deposición retrocede. La resolución de la medida es de  $8\mu\text{m}$ .

de las condiciones experimentales de trabajo, por lo que, no se las considerará en el estudio que realizaremos.

Para calcular las velocidades, es preciso considerar la naturaleza discreta de las mediciones de la posición. Debido a ésta, si se calculan las velocidades con  $n$  puntos de la posición, habrá  $2^{(n-1)}$  posibles pendientes. Así, si sólo utilizásemos 2 puntos habría 2 velocidades distintas, con 3 habría 4, y así sucesivamente.

En pruebas previas se calcularon las velocidades ajustando por mínimos cuadrados grupos de 11 puntos consecutivos. Se observó, sin embargo, que los histogramas de estas velocidades presentaban un comportamiento errático (variando ligeramente el tamaño de la caja del histograma los máximos se desplazaban bruscamente). Esto se debe a la discretización de las velocidades y hace que la elección de las cajas sea determinante. El problema surge al considerar cuales son las velocidades reales. La línea de contacto puede moverse en un espectro continuo de velocidades, en la figura 2.7 se muestran dos casos posibles. En el recuadro de la izquierda el menisco se mueve a velocidad constante, mientras que en el de la derecha la velocidad cambia punto a punto. En este trabajo nos interesa las velocidades en estado estacionario, es decir cuando la velocidad del menisco se mantiene constante. Por lo tanto, buscaremos patrones como los de la izquierda de la figura 2.7.

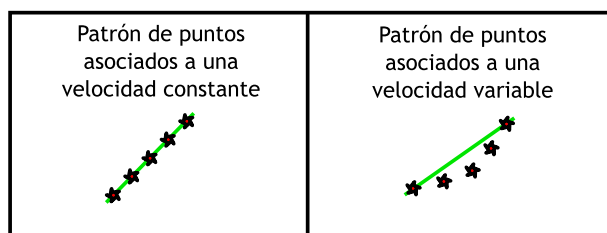


Figura 2.7: Dos secuencias de puntos que representan la posición del menisco en función del tiempo. Izquierda: Velocidad constante en cada punto. Derecha: Velocidad varía en cada tiempo.

Si ajustásemos por mínimos cuadrados los patrones de puntos originales, obtendríamos una serie de velocidades ficticias. Estas velocidades proceden de ajustar linealmente patrones como los de la derecha de la figura 2.7. Para evitar este problema realizamos el camino inverso, es decir, (en lugar de ajustar un patrón de puntos a una línea recta) partimos de una línea recta, la discretizamos en una serie de puntos, y buscamos ese patrón entre los patrones que tenemos en la serie temporal (como la de la figura 2.6). Finalmente, a las coincidencias les asignamos la pendiente de la recta original. De esta forma, nos aseguramos que cada patrón al que le asignamos una velocidad corresponde realmente una situación estacionaria.

Por simplicidad a la hora de realizar los cálculos, asumimos que los puntos que conforman los patrones están separados una distancia unidad. Esto significa que cada punto se encontrará a un tiempo 1 y a una distancia 0 o +1 píxel del anterior (figura 2.8). En estas condiciones, todas las posibles pendientes y patrones estarán siendo considerados con las pendientes entre cero y uno, posteriormente escalamos por el tiempo entre fotogramas y por el factor espacial de píxel a  $\mu\text{m}$ , obteniendo las velocidades reales.

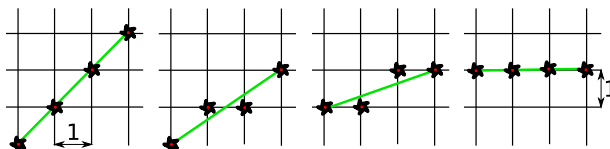


Figura 2.8: Ejemplos de los diferentes patrones que se obtienen al discretizar la línea continua.

Ahora explicaremos en detalle como realizamos esta asignación de velocidades. Primero se construyen todas las pendientes entre 0 y 1 a intervalos de 0,01 (es decir, las pendientes: 0; 0,01; 0,02 etc.). Se muestrea la recta cada intervalos unitarios y se redondea el valor resultante mediante la función *round*, obteniendo patrones como los de la figura 2.8. Estos patrones son similares a los medidos experimentalmente (figura 2.6). Ahora bien, pendientes continuas similares resultarán en un mismo patrón discreto, por lo tanto, a todas ellas se les asigna una misma caja en el histograma. Comparamos los patrones medidos en el experimento con los obtenidos numéricamente y, cuando éstos coinciden, se le asigna al patrón experimental el intervalo de velocidades del cual proviene el patrón numérico. Cuando la discretización de una pendiente numérica resulta en un nuevo patrón, creamos una nueva caja en donde irán todas las velocidades que estén asociadas a este nuevo patrón. Este procedimiento se encuentra esquematizado en la figura 2.9.

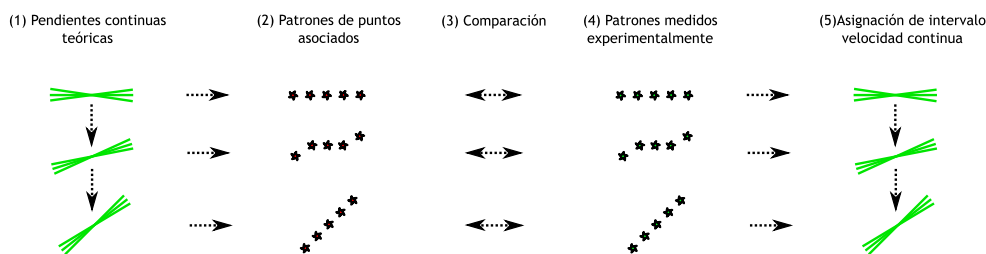


Figura 2.9: Esquema del procedimiento para la obtención de las velocidades. Primero se construyen las pendientes con una discretización de 0,01 (1), luego se obtiene un patrón de puntos discretos (2) que representan esa pendiente. Finalmente, cada patrón medido experimentalmente (4) se compara (3) con cada configuración teórica (2) y se les asigna el intervalo de velocidades (5) que le corresponde.

Finalmente, un escalado transforma esta velocidad (en unidades arbitrarias) a unidades es-

tándares (en nuestro caso, px/s). El escalado final, a  $\mu\text{m/s}$ , se realiza tras la detección de las velocidades características (ver mas adelante).

Inicialmente calculamos las velocidades considerando cuatro casos: 11, 9, 7 y 5 puntos consecutivos en los diagramas posición versus tiempo. Sin embargo, se encontró que con 5 y 7 puntos las velocidades se distribuyen en muy pocas cajas del histogramas y no es posible distinguir las velocidades características con certeza. También, se encontró que los histogramas construidos con 9 puntos aportan información similar a los de 11 puntos. Por ello, finalmente, sólo se estudiaron las velocidades obtenidas con 11 puntos. En la figura 2.10 se muestra un ejemplo de los histogramas obtenidos con estas velocidades. El histograma, a la izquierda de la figura, está construido de manera que las barras representan la densidad de probabilidad, es decir el área de cada barra es la probabilidad de hallar, en una medida en particular, una velocidad en los valores de la caja correspondiente. Las curvas que se muestran superpuestas son ajustes de gaussianas de las cuales se extraen las velocidades características que buscamos. Sin embargo, estas curvas no parecen ajustar correctamente al histograma, esto se debe a que el ruido en la medición de las velocidades es muy importante. Como nuestra intención es conocer las velocidades características, integramos la densidad de probabilidad para reducir el efecto de las fluctuaciones. En la figura 2.10 (derecha) se muestra esta integral y las mismas curvas (integradas) que se muestran en el histograma de la izquierda. En realidad las curvas se obtienen ajustando, por mínimos cuadrados, gaussianas sobre la función de distribución (integral de la densidad de probabilidad). Para el caso que se muestra, se han ajustado tres gaussianas (en rojo, azul y verde). Las curvas verde y azul representan velocidades características reales que están asociadas a dos picos distintos en el histograma. En cambio, la curva roja es sólo un traslación del cero para lograr la convergencia del ajuste y toma en cuenta las velocidades cercanas a cero. Para la construcción y ajuste de estos histogramas hemos utilizado el programa de análisis estadístico R.

Finalmente, en la misma manera que en la figura 2.6 mostramos la evolución temporal de la posición de la línea de contacto, podemos obtener la evolución temporal de las velocidades. Ahora bien, a cada tiempo se han medido las velocidades que hay en cada punto de la línea de contacto, entonces, para estudiar la evolución temporal consideraremos la media de todas estas velocidades. De esta manera, para cada tiempo tendremos una velocidad (la media de las observadas a un mismo tiempo) y su error asociado (la desviación estándar de aquellas). Utilizamos, posteriormente, la evolución temporal para identificar si las velocidades están asociadas a distintos tipos de depósitos. Para ello, realizamos fotografías, con un microscopio óptico, de la región en que hemos medido las velocidades. Unimos estas imágenes y las escalamos para que coincida con las imágenes tomas in-situ. Puesto que en estas últimas tenemos la posición de la línea de contacto en cada tiempo estamos en condiciones de comparar la evolución temporal de la velocidad con el tipo de depósito que se observa.

**Escalado de imagenes in-situ.** Al realizar cada experimento resulta inevitable modificar, ligeramente, las distancias entre los diversos elementos del arreglo óptico. Además, el zoom y enfoque en la cámara se ajusta para cada experimento. Esto resulta en que, para cada medida, el escalado final de la distancia en píxeles a la distancia real, en  $\mu\text{m}$ , tenga un valor diferente. Este factor de escala es necesario para obtener las velocidades reales en  $\mu\text{m/s}$ .

Para obtener este factor, al finalizar el experimento, se marca con un rotulador la región del ITO que se ha estado observando, posteriormente se realizan fotografías con el microscopio óptico a 50X, 100X y 400X de la misma región. Se identifican las mismas regiones en cada par de fotografías (50X-100X, 100X-400X, etc.) y se miden las distancias entre estas regiones.



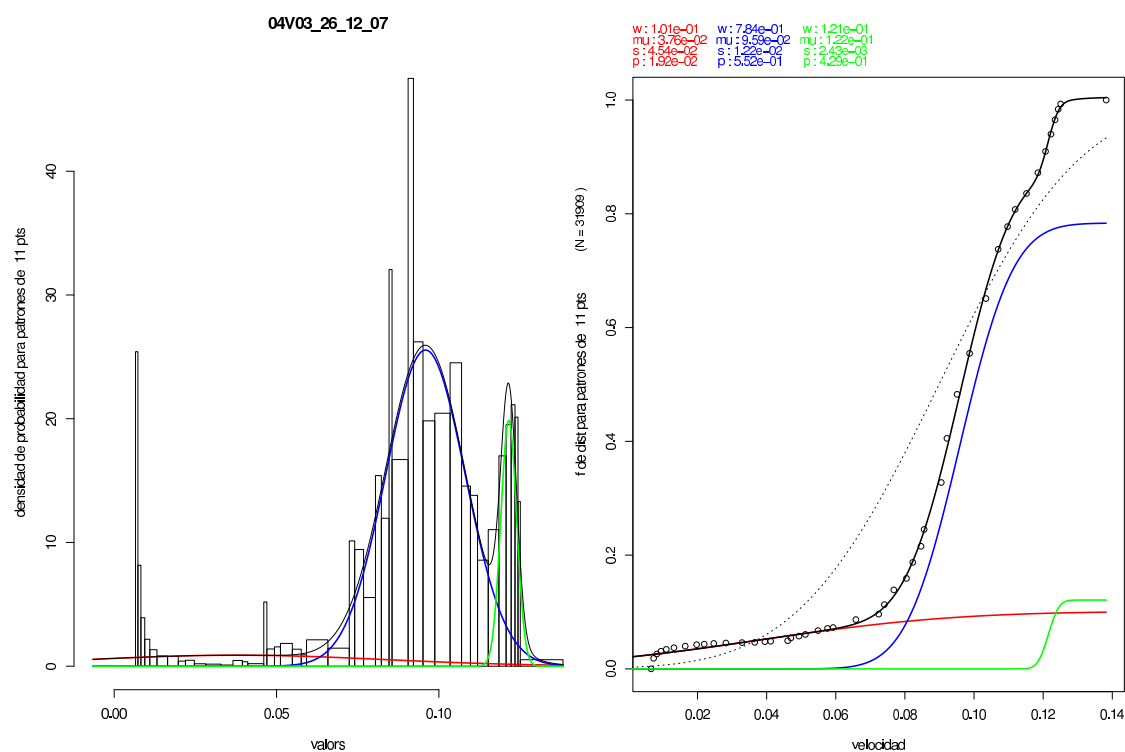


Figura 2.10: Histograma (izquierda) e Histograma acumulado (derecha), construidos a partir de las velocidades medidas para condiciones experimentales de 0,4 V y 0,3 % de concentración inicial. N es el número total de velocidades medidas en px/s. Se muestra el ajuste con tres gaussianas, con las cuales se reproduce adecuadamente el histograma total. Las medias asociadas a las gaussianas verde y azul se consideran como velocidades características del sistema para estas condiciones experimentales. La gaussiana roja no se considera como velocidad propia, sino sólo como un corrimiento del cero necesario para lograr un ajuste correcto del histograma acumulado, necesario debido a las velocidades cercanas a cero.

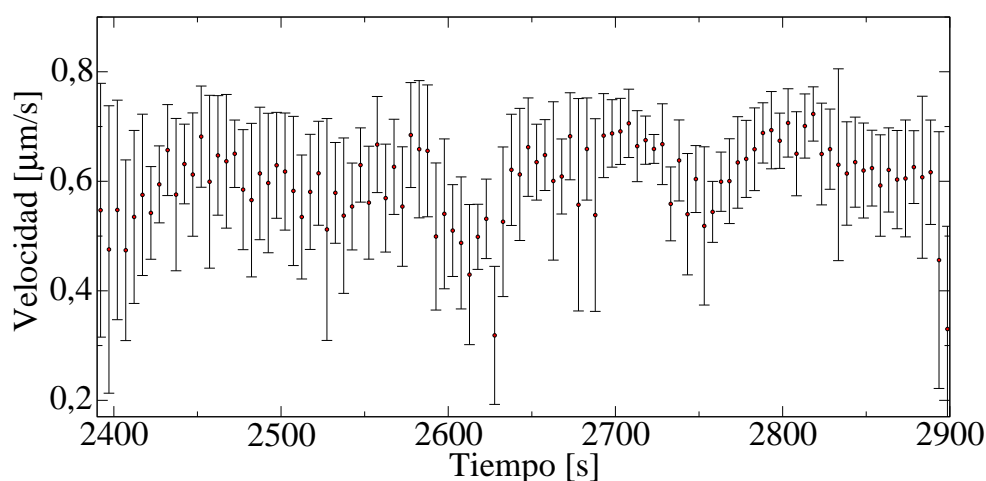


Figura 2.11: Evolución temporal de la velocidad para una concentración inicial de 0,1 %

La relación entre las distancias es el factor de escala entre una fotografía y la siguiente. Como medida de referencia, utilizamos el diámetro de las esferas ( $1,3 \mu\text{m}$ ) midiendo la distancia entre largas cadenas de esferas en las imágenes de 400X, y luego dividiendo por el número de esferas



en la cadena. Para disminuir el error en este procedimiento se han tomado 3 medidas por factor y promediado los valores. En la tabla 2.1 se muestran los factores de escala calculados para cada experiencia obtenidos por multiplicación de los factores correspondientes a cada conjunto de imágenes.

Medida	factor de escala $\mu\text{m}/\text{px}$
0V - 0,1 %	$8,7\pm 0,4$
0,2V - 0,1 %	$10,0\pm 0,4$
0,4V - 0,1 %	$8,8\pm 0,3$
0V - 0,3 %	$5,5\pm 0,2$
0,2V - 0,3 %	$8,9\pm 0,5$
0,4V - 0,3 %	$9,4\pm 0,4$
0,6V - 0,3 %	$10,8\pm 0,4$
0V - 0,5 %	$8,4\pm 0,3$
0,2V - 0,5 %	$7,0\pm 0,2$
0,4V - 0,5 %	$8,5\pm 0,4$
0,6V - 0,5 %	$6,6\pm 0,1$
factores comunes a todas las medidas	
50X-100X %	$3,97\pm 0,02$
100X-400X %	$2,50\pm 0,01$

Tabla 2.1: Factores de escala de  $\mu\text{m}$  a px. El factor se calcula por sucesiva multiplicación de los factores Insitu-50X, 50X-100X y 100X-400X. Los últimos dos factores son comunes a todas las medidas pues sólo dependen del arreglo óptico del microscopio.

## Capítulo 3

# Resultados

En este capítulo presentaremos los resultados respecto a las velocidades medidas de acuerdo a los procedimientos que ya hemos descrito. Nos centraremos en estudiar como varía la velocidad de deposición, y las estructuras depositadas, en función de dos parámetros de control: la concentración inicial de la dispersión y el voltaje entre sustratos. Los resultados que se presentan corresponden a suspensiones con concentraciones iniciales de 0,1 %; 0,3 % y 0,5 % p/p. En todos los casos han sido obtenidas por dilución con agua ultrapura de la dispersión original al 7,43 % p/p. Los voltajes utilizados se han variado entre 0 y 0,6 V a intervalos de 0,2 V. En los experimentos con concentración 0,1 % se aplicó tensión hasta 0,4 V porque para mayores voltajes se observaban flujos muy intensos que alteran completamente la dinámica del sistema, respecto de lo que se observa para voltajes menores.

A continuación presentaremos los resultados respecto de las velocidades características presentes en cada situación. Luego mostraremos la evolución temporal de la velocidad y las diferentes estructuras que se encuentran en los depósitos. Finalmente, se describirán los flujos macroscópicos presentes en el seno del fluido y cómo afectan al depósito final.

En una última sección discutiremos los resultados presentados y los relacionaremos a fin de construir una descripción del proceso de formación de los depósitos en concordancia con las observaciones realizadas.

### 3.1 Velocidades características

Tal como hemos descrito en la sección 2.3 para hallar las velocidades características construimos los histogramas a partir de las velocidades instantáneas. La primera distinción entre los histogramas surge al considerar los experimentos realizados a concentraciones bajas (0,1 %) y aquellos con concentraciones mayores (0,3 % y 0,5 %). Mientras que para el primer caso la distribución presenta un sólo máximo, para el segundo la distribución es bimodal (figura 3.1). Esta distinción se mantiene para todos los voltajes estudiados.

Como se mencionó previamente los ajustes se realizan sobre la función de distribución, que aporta una representación adecuada de la distribución de velocidades, al ser afectada en menor manera por las fluctuaciones. En la figura 3.2 se muestran las correspondientes funciones de distribución obtenidas a partir de las densidades de la figura 3.1. El ajuste se realiza con tantas gaussianas como haga falta para lograr la convergencia de la solución por medio de un ajuste por mínimos cuadrados. En algunos casos, esto resulta en más funciones de las necesarias. Tal es la situación que se observa en la figura 3.3 donde hicieron falta tres gaussianas para ajustar los datos experimentales, sin embargo la curva roja no aporta información adicional, tal como se observa

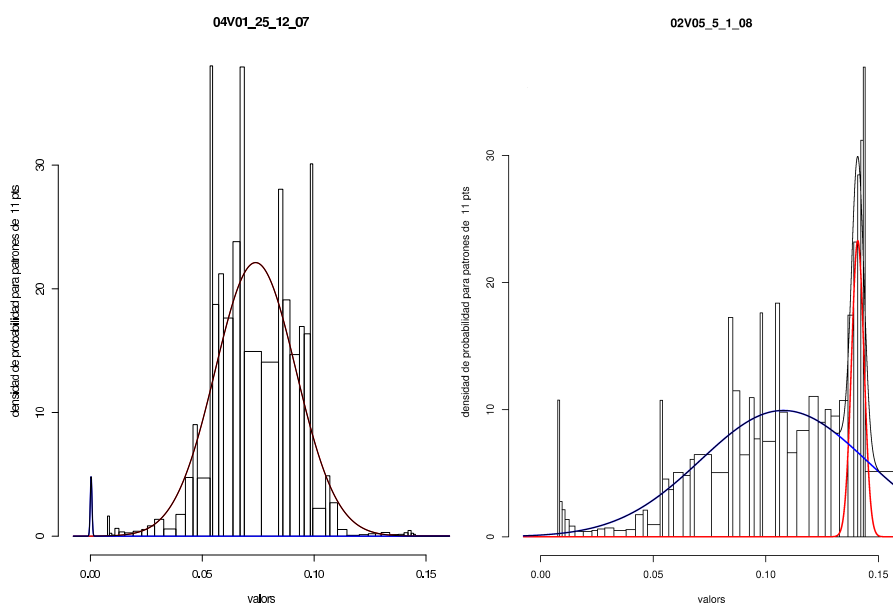


Figura 3.1: Histogramas representando la densidad de probabilidad de las velocidades instantáneas (en px/s). El área de cada barra representa la probabilidad de hallar una velocidad en el intervalo correspondiente. *a)* Densidad típica para experimentos a bajas concentraciones (0,1%). *b)* Situación típica para concentraciones medias o altas (0,3% y 0,5%), un pico angosto en una velocidad alta y un pico más ancho para velocidad baja. En color se muestran las gaussianas que resultan de ajustar las funciones de distribución de estos histogramas, en negro se muestra la curva que resulta de su suma.

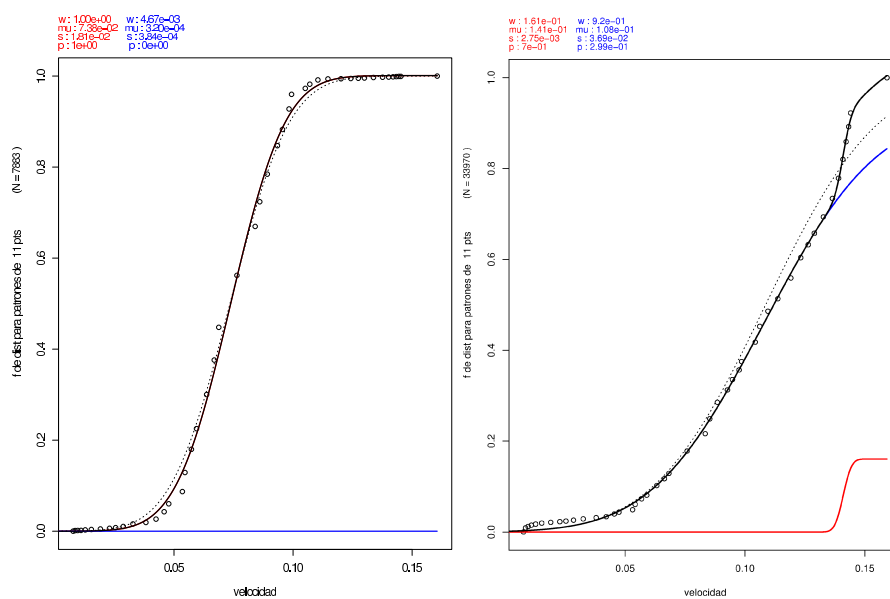


Figura 3.2: Representación gráfica de las distribuciones de probabilidad para las velocidades (en px/s), se obtienen por integración de los histogramas anteriores (fig. 3.1). En color se muestran las gaussianas individuales que resultan del ajuste. En línea negra continua se muestra la suma de las gaussianas roja y azul, y en línea a puntos se muestra el ajuste correspondiente hecho con una sola gaussiana, sólo para comparación.

en el histograma es una gaussiana cuyo máximo no coincide con ninguna moda de la densidad de probabilidad, es sólo un corrimiento que necesita la función de ajuste para converger a la solución. Este corrimiento es necesario por que se han eliminado del histograma la caja asociada a las velocidades iguales a cero, sin embargo no se eliminaron las cajas cercanas a ese valor. Se puede observar que cerca de cero hay barras, que en ciertos casos tienen una amplitud importante, que provienen del ensanchamiento de la barra de velocidad nula. Estas velocidades hacen que la función de distribución se desplace ligeramente del cero. Si este desplazamiento es importante, como en el caso de la figura 3.3, se precisa de una nueva gaussiana para que el algoritmo de ajuste converja a una solución única, sin embargo, esta nueva curva no aporta información adicional pues proviene de las velocidades nulas, que ya se descartado del estudio.

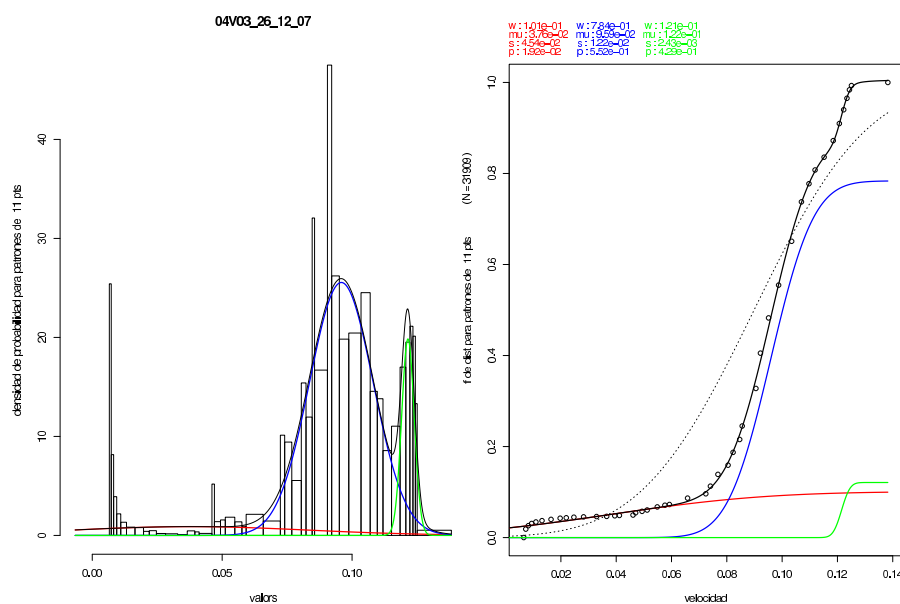


Figura 3.3: Histograma (izquierda) e Histograma acumulado (derecha), construidos a partir de las velocidades medidas para la situación de 0,4 V y 0,3% de concentración inicial.

Finalmente, consideramos como velocidades características los valores medios de las gaussianas ajustadas, que se correspondan con modas reales en la gráfica densidad de probabilidad. Los ajustes son realizados sobre la distribución de velocidades en px/s, la velocidad real se obtiene multiplicando los parámetros estadísticos por el factor de escala correspondiente (tabla 2.1).

El resultado de éstos ajustes se muestran en las figuras 3.4 y 3.5. En la primera de ellas se ha graficado la velocidad como función de la concentración para los diferentes voltajes. No se muestran el caso de 0,6V pues sólo hay datos para dos concentraciones. En la segunda los mismos resultados se muestran en función del voltaje para cada concentración.

Para un voltaje fijo (figura 3.4), se observa que, para bajas concentraciones (0,1%), sólo existe una velocidad característica. Al aumentar la concentración (0,3%) aparece una segunda velocidad mayor que la primera. Si no se aplica voltaje, esta segunda velocidad aumenta ligeramente al incrementar la concentración (0,5%). Sin embargo, para los voltajes no nulos estudiados, la velocidad para concentraciones altas disminuye, mientras que para concentraciones intermedias se mantiene aproximadamente constante. De esta manera, se observa el máximo central en las gráficas de 0,2 V y 0,4 V en la figura 3.4.

El comportamiento para cada concentración como función del voltaje es mostrado explícitamente en la figura 3.5. Para concentraciones bajas, no parece haber efecto en la velocidad. Para

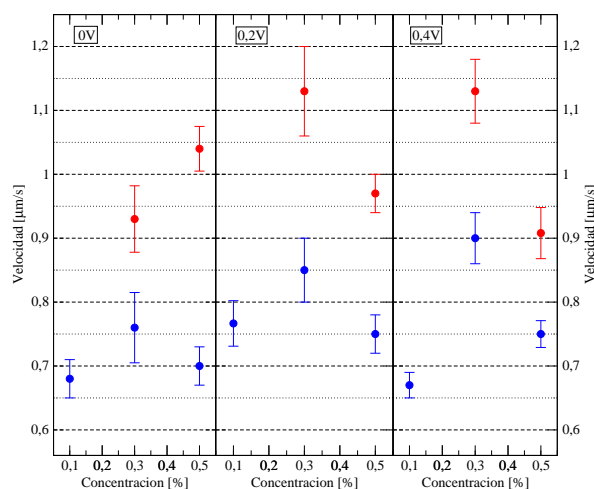


Figura 3.4: Velocidades características en función de la concentración, para diferentes voltajes. En azul se muestran las velocidades bajas presentes en todas las concentraciones y en rojo las velocidades adicionales que aparece al aumentar la concentración.

0,2V existe un incremento en la velocidad, sin embargo, la cantidad de puntos medidos, para este caso, son escasos y puede que no sean completamente representativos. Para mayores concentraciones, observamos que el voltaje afecta la velocidad distintamente. Para 0,3 % la velocidad se incrementa para 0,2V y se mantiene aproximadamente constante para los sucesivos voltajes. Este comportamiento se observa para las dos velocidades características detectadas. Para 0,5 %, en cambio, ambas velocidades presentan un comportamiento diferente. Las velocidades bajas, se incrementan ligeramente a 0,2V para luego mantenerse constante. A 0,6V el pico se confunde con la medida de alta velocidad pero el error de la medida es muy grande como para discutir, con certeza, su ubicación respecto de las medida de 0,4V. Las velocidades altas de esta concentración disminuyen progresivamente estabilizándose, aparentemente, para 0,4V.

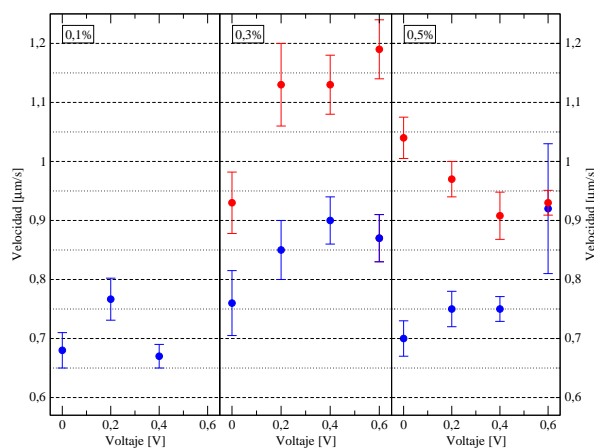


Figura 3.5: Velocidades características en función del voltajes, para diferentes concentraciones. En azul se muestran las velocidades bajas presentes en todas las concentraciones y en rojo las velocidades adicionales que aparece al aumentar la concentración, para el caso de 0,1 % se aplicaron hasta 0,4 V, en los otros casos la tensión se elevó hasta 0,6 V.

## 3.2 Evolución temporal de las velocidades

Del hecho observado de tener dos velocidades características, surge de forma natural la cuestión de identificar si estas velocidades son causa o efecto de fenómenos distintos. Esto es, si tienen alguna consecuencia observable o bien si las velocidades son consecuencias de dos fenómenos diferentes. Es esperable que la variación de la velocidad de la línea de contacto esté relacionada con la estructura que se deposita. Para estudiar este aspecto, comenzaremos estudiando la evolución temporal de las velocidades, para luego compararla con el depósito final correspondiente en la última sección de este capítulo.

En la figura 3.6 mostramos la evolución temporal de las velocidades medidas para las tres concentraciones que se estudiaron. Estas gráficas se corresponden con las medidas hechas a 0,4 V, sin embargo, todos los voltajes trabajados presentan características generales similares. Para el caso de 0,1 % la velocidad es mayoritariamente constante, presentando pequeñas disminuciones que rápidamente retornan al valor previo.

En las muestras correspondientes a 0,3 % las disminuciones en la velocidad comienzan a ser más frecuentes y de mayor duración, distinguiéndose claramente las dos velocidades características observadas en los histogramas. Las oscilaciones, más o menos regulares, se presentan en todas las muestras de esta concentración. Al aumentar la tensión se observa que este comportamiento se ve favorecido, pero la transición de los regímenes de velocidades altas a bajas se tornan cada vez más abruptos.

Para la situación con mayor concentración (0,5 %), la evolución temporal muestra rápidas transiciones entre velocidades altas y bajas, independientemente del voltaje aplicado. Además, se observa un aumento de los tiempos en que la velocidad permanece en un mismo valor, siendo normal observar regiones en que la velocidad se mantiene relativamente constante por un centenar de segundos.

## 3.3 Depósitos finales

Al desplazarse, la línea de contacto deposita las partículas que se encontraban en suspensión en distintos tipos de estructuras. En nuestros depósitos, se puede hablar de 4 tipos básicos: multicapa (ML), monocapa compacta (MC), no compacta densa (NCD) y no compacta (NC). Ejemplos de cada una de estos pueden verse en la figura 3.7.

A su vez, los patrones de multicapa pueden presentarse en dos formas distintas. Estas se distinguen en función de como se distribuye el área que cubre el sustrato. Si llamamos  $l$  a la extensión espacial en la dirección la línea de contacto y  $h$  a su extensión en la dirección perpendicular a ella (y paralela al sustrato), se observa que el depósito multicapa puede presentarse con valores de relación  $f=l/h$  mayores o menores que 1. Para  $f \ll 1$  la ML aparece en una pequeña zona de la línea, esto provoca una deformación local en el menisco que da lugar a flujos laterales que succionan las partículas suspendidas en los alrededores de esta zona inicial hacia la multicapa [37], de esta manera la multicapa se propaga una gran extensión vertical, pero poco en la dirección horizontal, al extraer las partículas de las regiones adyacentes (figura 3.8 izquierda). Para  $f \gg 1$ , en cambio, todo el depósito multicapa se genera simultáneamente en una gran extensión de la línea de contacto, formando una franja de depósito multicapa (figura 3.8 derecha), con una gran extensión horizontal respecto de su extensión en la dirección vertical.

Estas diferentes morfologías, se distribuyen en distinta proporción según la concentración inicial que se haya utilizado. Los depósitos de las muestras con una concentración inicial de 0,1 % se

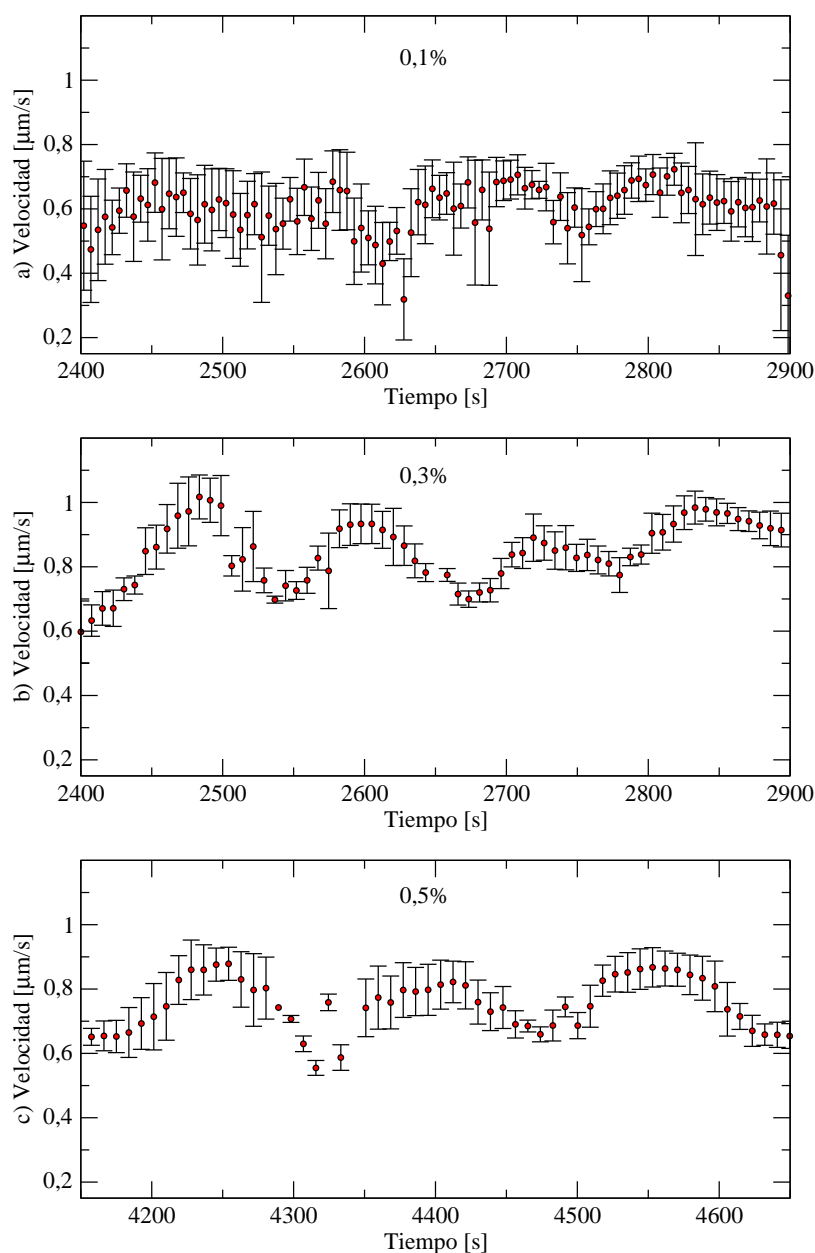


Figura 3.6: Evolución temporal de las velocidades. *a)* Para 0,1% la velocidad es, en general, constante, disminuye ligeramente en algunas regiones, pero rápidamente retorna a su valor previo. *b)* y *c)* La velocidad oscila entre valores altos y bajos de velocidad claramente distinguibles, que se corresponden con las dos modas de las distribuciones (figuras 3.4 y 3.5)

caracterizan por ser en su gran mayoría estructuras del tipo NC, con algunas regiones de monocapa compacta (estas regiones son franjas, paralelas a la línea de contacto, con un ancho de unos  $5\mu\text{m}$ ). En ninguna región se observan patrones de multicapa.

Para el caso de 0,3% aparecen mayoritariamente depósitos tipo NCD. Se presentan patrones ML, de ambos tipos, pero en pequeña proporción. Los depósitos MC suelen estar restringidos a las regiones previas y posteriores a la multicapa.

Para concentraciones iniciales de 0,5% el depósito mantiene las características generales del de 0,3%, con la salvedad de que las regiones de ML y MC muestran una mayor extensión en el plano del sustrato. En esta situación la relación  $f$  (entre ancho y alto del área multicapa) puede

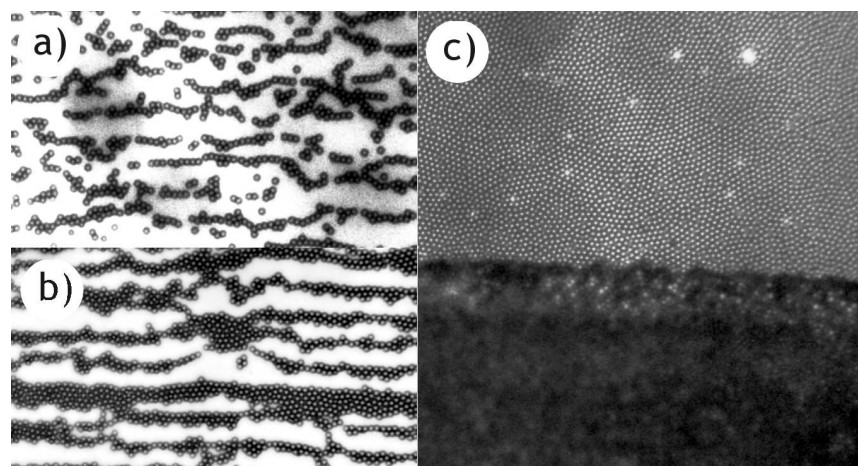


Figura 3.7: Tipos de estructuras halladas en los depósitos. *a*) Depósito no compacto, *b*) Depósito no compacto denso, *c*) monocapa compacta seguido de una multicapa (de arriba a abajo).

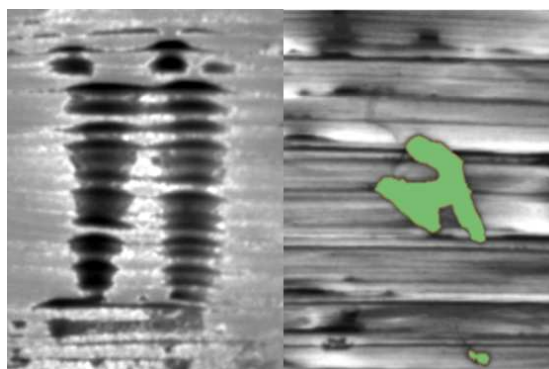


Figura 3.8: Las dos morfologías posibles presentes en la multicapa,  $f \ll 1$  (izquierda) y  $f \gg 1$  (derecha). Las zonas oscuras son estructuras multicapa y las claras depósitos NCD. El área coloreada en verde corresponde a una marca de referencia realizada luego de la deposición, en la cara opuesta a donde se encuentra el depósito.

incluso acercarse a la unidad.

La aplicación de campos eléctricos produce una disminución de las capas más densas, ML y MC, y un aumento de las menos densas, NC y NCD, para todas las concentraciones utilizadas. En los ensayos de 0,6 V se observa un ordenamiento horizontal (paralelo a la línea de contacto, figura 3.9), similar a los observados en suspensiones (con campos eléctricos alternos) y depósitos obtenidos por dip-coating (sin campos) [14, 38].

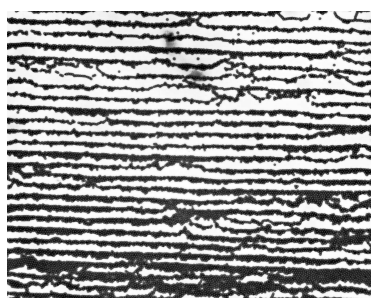


Figura 3.9: Patrón regular paralelo a la línea de contacto que se observa a 0,6V.



### 3.4 Flujos macroscópicos

En las imágenes tomadas in-situ se distinguen, en general, tres regiones: el menisco en la zona central, por encima de éste se encuentra la región ya depositada seca, o en vías de estarlo, y por debajo el volumen de la suspensión. En la figura 3.10 se esquematizan estas zonas junto con flujos macroscópicos que se observan en el volumen. En la región superior no hay suficiente fluido para que haya desplazamientos medibles de partículas. En el menisco existen flujos muy intensos que transportan las partículas del volumen al sustrato donde se depositan. Estos flujos tienen siempre la misma dirección, de la suspensión hacia el depósito seco. En la suspensión, se observan flujos macroscópicos, esquematizados en la figura 3.10, que ascienden por los laterales de la celda y se sumergen en la parte central. Estos flujos resultan afectados por los campos eléctricos y la concentración inicial, volviéndose más intensos a medida que el voltaje aplicado aumenta y la concentración disminuye.

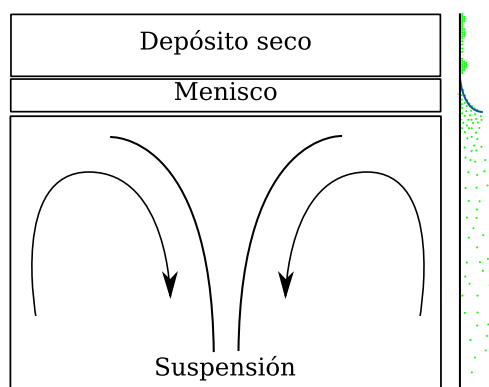


Figura 3.10: Esquema de las regiones identificadas in-situ durante la deposición y de flujos observados en el volumen de la dispersión. En la región superior el menisco ha dejado el depósito que se seca rápidamente formando la estructura final. En el centro se encuentra el menisco por donde las partículas transitan rápidamente del volumen al sustrato. En la región inferior, se encuentra la suspensión remanente. Bajo ciertas condiciones experimentales, en esta región, se observan flujos con la geometría que se muestra en la figura.

### 3.5 Discusión

**Velocidades y depósitos.** En la figura 3.11 se muestran la gráfica de la evolución temporal de la velocidad y el depósito final correspondiente para el caso de 0,3 % y 0,4 V. Las dos gráficas comparan magnitudes diferentes, distancia en la cual se encuentra el depósito (en la imagen superior) y tiempo en que evoluciona la velocidad. Sin embargo, recordemos que el tiempo está asociado a la posición de la línea de contacto (figura 2.6), de manera que cada posición de ésta habrá sido medida en un tiempo distinto. Retornando a la figura 3.11 se puede observar la correspondencia entre la disminución de las velocidades y la aparición del depósito de monocapa compacta. Esto se observa a lo largo de todos los depósitos, independientemente de la concentración o voltaje aplicado, por lo que podemos asociar las velocidades bajas a las estructuras MC y altas a la NCD. Asimismo, en las experiencias realizadas a 0,1 % se observan dos tipos de depósitos (NC y pequeñas franjas de MC) pero una sola velocidad característica se identifica, esto indicaría que ambas estructuras se construyen con similares velocidades. La comparación entre la evolución temporal y el depósito para este caso de baja concentración confirma que la monocapa tiene una

velocidad ligeramente inferior, sin embargo, son muy similares y el error en la medida demasiado grande como para diferenciarlas, con absoluta certeza.

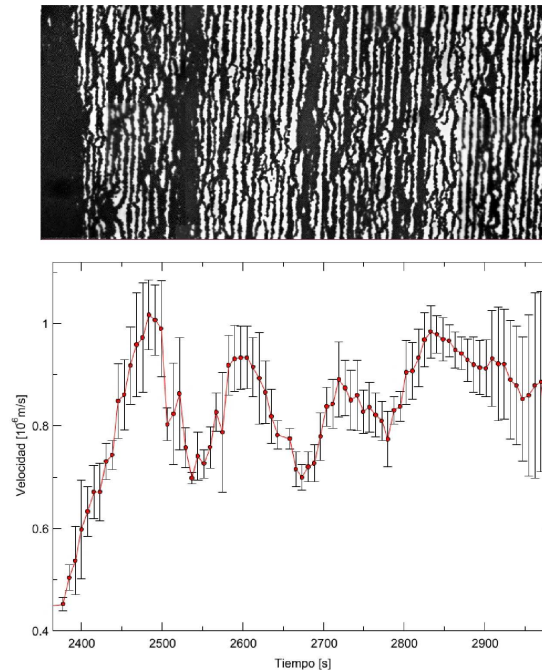


Figura 3.11: Velocidades y depósitos. Ejemplo de una muestra de 0,3%. Se muestra la evolución temporal de la velocidad junto con el depósito final que corresponde a los mismos tiempos. La imagen muestra regiones ligeramente desenfocadas debido a que es una serie de varias fotografías unidas. Se observa la correspondencia entre velocidades altas y los depósitos NCD y las velocidades bajas y MC.

En la figura 3.12 comparamos para uno de los casos de 0,5% donde se observa patrones multicapa. Se identifica claramente que la multicapa se forma con velocidades altas de la línea de contacto (en las zonas III y VI). Sin embargo, en las regiones donde el tipo de depósito cambia, la relación entre éste y las velocidades no es muy clara. Comparando, por ejemplo, la región II y V de la figura se observa que ambas presentan velocidades similares, mientras que una muestra una estructura monocapa y la otra una multicapa. Hacia el final de esta sección aportaremos ideas que pueden explicar este tipo de fenómenos, basándonos en las propiedades de filtración de las diferentes estructuras.

**Flujos macroscópicos y formación de los depósitos.** Se han mencionado los flujos que se observan en el volumen de la dispersión, y de como éstos se incrementan con la tensión. Asimismo, se mencionó que, al aumentar la tensión, los depósitos más densos disminuyen incrementándose las estructuras de menor densidad. Los flujos observados en vídeos de los experimentos, en parte, son visualizados gracias a regiones de fluido, más oscuras que su entorno, que se mueven con ellos. Estas regiones se interpretan como grupos de partículas más densos que su entorno que son arrastradas por los flujos en la fase continua de la dispersión. Estos grupos han de provenir de algún lugar de la suspensión donde se forman, en la introducción mencionamos el trabajo de Shimmin [17] donde predecían la existencia de una región, en los alrededores de la superficie libre del fluido, donde las partículas se acumularían para luego formar el depósito final. Esto nos hace

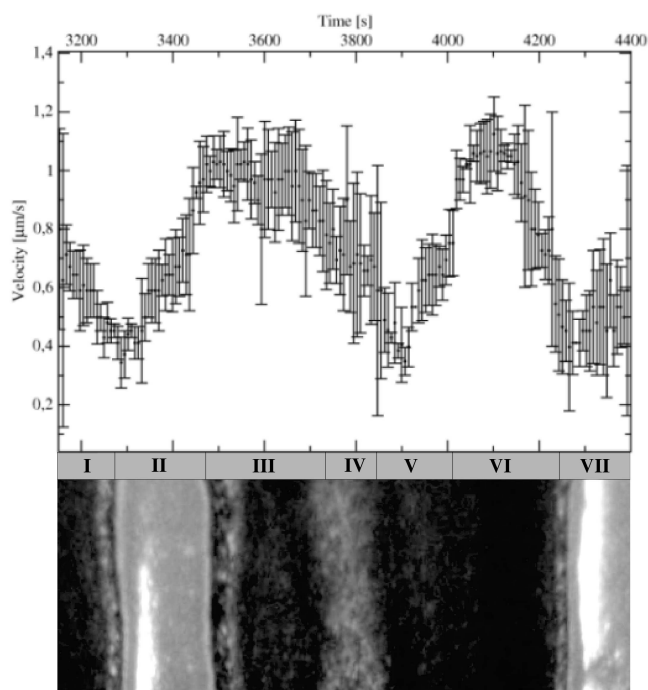


Figura 3.12: Velocidades y depósitos. Ejemplo de una muestra de 0,5 %. Aquí se observa depósitos multicapa que son formados con velocidades altas. Se han marcado los diferentes tipos de estructuras que se observan con números romanos: Multicapa (I, III, V, VI) y monocapa (II, IV, VII)

esperar que la región donde se originan los grupos más densos de partículas se encuentra en las cercanías de la superficie libre donde la evaporación de la fase continua está teniendo lugar. En lo que sigue discutiremos como a partir de esta región se podrían explicar los resultados obtenidos para las velocidades.

**Proceso de formación de los depósitos.** En los párrafos previos se presentó una relación entre las velocidades medidas y el depósito final. Ahora, intentaremos explicar estas observaciones obteniendo una descripción, coherente con nuestros resultados, del mecanismo de formación de los depósitos coloidales. En función del trabajo de Shimmin, y lo observado en los flujos, hemos planteado la existencia de una región debajo de la superficie libre de la dispersión donde las partículas se acumulan alcanzando una concentración superior pero sin depositar sobre el sustrato. Llamaremos a esta zona, región de acumulación (RdA para abreviar), asumiremos que es a partir de las partículas que se alojan en esta región que las multicapas son construidas.

A continuación explicaremos los resultados obtenidos en función de esta hipótesis. Comencemos con las suspensiones de 0,1 % de concentración inicial. En sus depósitos no se observan estructuras multicapa, en el contexto de la RdA esto significa que la concentración es muy baja para que se forme. El depósito se construye depositando las esferas de manera no compacta, cuando la velocidad descende, más partículas llegan en un mismo tiempo a la línea de contacto y forman una monocapa compacta.

Para mayores concentraciones los depósitos multicapa se hacen presentes y se forman con velocidades altas. Si la RdA existe, las partículas se encontrarían en alta concentración en las cercanías de la superficie, así, la multicapa podría formarse rápidamente. Si toda la RdA se

deposita uniformemente se formaría un depósito multicapa pero a costa de la región misma por lo que el depósito debe regresar a una estructura menos densa (como en la figura 3.8 derecha). Si, en cambio, el depósito comienza a formarse en una región localizada, surgen flujos laterales que trasladan la RdA de las inmediaciones hacia esta zona, depositándose un patrón de multicapa progresivamente en los alrededores de la región inicial. Dada la traslación de la RdA a la zona de multicapa los patrones de menor densidad se forman alrededor de la multicapa. Así se obtiene un patrón como el descrito en la figura 3.8 (izquierda).

Al aumentar aún más la concentración (sería el caso de 0,5 %) la RdA se incrementa permitiendo formar un mayor número y tamaño de regiones con multicapa, de la misma manera que en el caso anterior.

Hemos mencionado que los campos eléctricos intensifican los flujos en el volumen y que éstos arrastran grandes grupos de partículas. Una región con alta concentración es más susceptible a ser llevada por los flujos que una poco concentrada. Por lo tanto, los flujos en el volumen de la suspensión tienden a disminuir la RdA y en consecuencia los depósitos multicapa disminuyen aumentando en proporción los depósitos NC, NCD, CM.

Hasta aquí hemos explicado como podría tener lugar el proceso de formación de los depósitos, basándonos en la RdA. Sin embargo, aún existe otra propiedad que afecta a la velocidad de formación de una estructura. Esta velocidad vendrá dada por la frecuencia con que, las partículas que formarán la estructura, lleguen a la zona de crecimiento. Esta velocidad será la de los flujos que llevan el agua de la suspensión a la estructura recién depositada, húmeda, donde la evaporación está teniendo lugar. La intensidad de estos flujos dependerá, en parte, de que tan extendido esté el menisco en la estructura depositada. La extensión dependerá, en definitiva, de las capacidades de filtración del depósito, es decir, de cuanto pueda ascender el menisco por entre la estructura depositada. Si la estructura es muy dispersa y la distancia entre partículas es muy grande el menisco no avanzará sobre la estructura. Lo mismo sucederá en una estructura muy compacta donde los canales estarán bloqueados por la propia de la estructura hexagonal compacta. En una estructura intermedia donde las partículas estén lo suficientemente cerca para permitir que el agua filtre entre ella, pero sin llegar a obstruir, encontraremos flujos intensos.

Considerando los cuatro tipos de estructuras que encontramos en nuestros depósitos, dos presentan estructuras con gran cantidad de partículas pero sin llegar a compactar (NCD, ML) que permiten al menisco extenderse una gran distancia a lo largo del depósito. Estos dos tipos de estructuras tenderán a crearse rápidamente, ya que generan flujos intensos. Las otras dos estructuras tienen poca capacidad de filtración. En la estructura NC las partículas están muy dispersas, separadas unas de otras, y en la MC los canales para permitir al agua circular están, mayoritariamente, obstruidos. Por lo tanto, estos dos tipos de depósitos darán lugar a flujos menos intensos y tenderán a crecer a velocidades bajas.

Hemos presentado dos posibles procesos que determinan la velocidad de formación de los depósitos coloidales que hemos construido por deposición vertical. Estos dos procesos no son excluyentes, es más, ninguno de los dos mecanismos explica satisfactoriamente la transición mostrada en la región V de la figura 3.12. En este caso, encontramos una multicapa, que se está formando lentamente, inmediatamente después de una zona de monocapa compacta. La monocapa no permite que haya flujos intensos para construir la estructura rápidamente. Pero, si la RdA se ha formado, se comenzará a formar una multicapa, a velocidades bajas, puesto que los flujos son pequeños. Una vez la línea de contacto desciende al nivel de la multicapa, los flujos pueden volverse intensos y la multicapa puede formarse con velocidades altas, como se observa en la zona VI de la misma figura.

El efecto del voltaje sobre la velocidad de la línea de contacto es algo más complicado de comprender (figura 3.5). El efecto de los campos eléctricos sobre las partículas, sería el de favorecer un agrupamiento más compacto, aumentando el potencial de interacción atractivo. Que en 0,1 % no tenga efecto puede deberse a que las partículas están demasiado lejos unas de otras. En 0,3 % la distancia podría ser suficiente como para ver su efecto, y por ello vemos un aumento de la velocidad a partir de 0,2 V. Para 0,5 %, el aumento de la interacción entre las partículas podría dar lugar a estructuras más compactas, que originan una velocidad de la línea de contacto menor (obstruyendo los flujos del fluido). Esto podría ser una explicación para lo observado en la figura 3.5. Sin embargo, las velocidades bajas (azul) en la misma figura presentan un comportamiento opuesto, lo que no parece corresponderse con esta visión.

Otra posible explicación, para el comportamiento observado en las velocidades de 0,5 % (rojas y azules), radica en la interacción que puede surgir si en un mismo momento se están formando dos tipos distintos de estructuras (con velocidades de formación diferentes). En esta situación podría suceder que el sistema se ubicase en una velocidad de formación intermedia. Entonces, se mediría una velocidad inferior para estructuras de rápida formación y una velocidad mayor para estructuras de formación lenta. Sin embargo, se desconoce el alcance de tal interacción y su relación con el voltaje.

## Capítulo 4

# Conclusiones y perspectivas

### 4.1 Conclusiones

En este trabajo hemos estudiado el problema de la deposición vertical de suspensiones coloidales en presencia de campos eléctricos. Se han utilizado partículas de poliestireno de  $1,3 \mu\text{m}$  de diámetro y una carga superficial aproximada de  $e 7\mu\text{C}$ . El experimento ha sido realizado en condiciones experimentales constantes de alta temperatura ( $63^\circ\text{C}$ ) y baja humedad ( $<2\%$ ).

Se ha estudiado el efecto de dos parámetros de control: la diferencia de potencial entre sustratos (fija para cada experimento a  $0 \text{ V}$  -  $0,2 \text{ V}$  -  $0,4 \text{ V}$  o  $0,6 \text{ V}$ ); y la concentración inicial, variada entre  $0,1\%$  -  $0,3\%$  y  $0,5\%$ .

En estas condiciones se ha encontrado que:

- el depósito puede clasificarse en cuatro tipos de estructuras, multicapa, monocapa compacta, depósito no compacto denso y depósito no compacto. Para  $0 \text{ V}$ , cada concentración presenta, mayoritariamente, un tipo de depósito determinado. Siendo los depósitos menos densos asociados a las concentraciones más bajas. La aplicación de campos eléctricos disminuye la densidad de los depósitos presentes.
- los campos eléctricos favorecen la formación de flujos en el volumen de la suspensión, que tienen la capacidad de transportar gran cantidad de partículas hacia regiones internas de la suspensión, alejándolas de la región de deposición.
- El voltaje afecta distintamente a las velocidades características según la concentración de que se trate: para  $0,1\%$ , no hay efecto; en  $0,3\%$ , ambas aumentan inicialmente y luego se mantiene constante; y para  $0,5\%$ , la distancia entre ambas velocidades disminuye progresivamente hasta solaparse a  $0,6 \text{ V}$ .
- Las velocidades altas están asociadas a depósitos de tipo multicapa y no compacto denso, mientras que las velocidades bajas se encuentran con depósitos no compactos y monocapas compactas. Esto es válido en regiones donde el depósito se está formando de manera estacionaria y lejos de las transiciones entre los distintos tipos.
- Los efectos observados pueden explicarse asumiendo la existencia de una región en el volumen de la suspensión, inmediatamente debajo de la superficie libre, donde las partículas en suspensión se concentran progresivamente hasta poder formar un depósito tipo multicapa. Esta región precisaría una concentración mínima para poder originarse y los depósitos multicapa sólo podrían originarse como consecuencia de su existencia.

- Las propiedades de filtración del depósito presente por encima de la línea de contacto podría determinar, junto con la región RdA, la velocidad de la línea de contacto.
- Para altos voltajes (0,6V) y concentraciones intermedias surge un patron horizontal de largo alcance y altamente regular.

## 4.2 Perspectivas

El presente trabajo deja aún algunas cuestiones abiertas, de gran interés para su investigación en el futuro. Entre ellas se destacan las siguientes:

- comparar las predicciones del modelo de Dimitrov y Nagayama en nuestro sistema. En caso de ser preciso modificarlo para que se ajuste a las condiciones particulares de nuestro experimento.
- estudiar cuantitativamente las propiedades de filtración de los diversos tipos de depósitos y sus diferencias respecto a las concentraciones.
- precisar el efecto del voltaje en la estructuración a pequeña escala del depósito
- intentar identificar las causas de las inversiones en la velocidad observada en determinados momentos de la deposición.
- investigar el efecto de la humedad, campos eléctricos alternos e inclinación del sustrato.
- estudio de las variaciones del ángulo de contacto durante la deposición y su relación con el depósito.

# Bibliografía

- [1] A. Dimitrov, K. Nagayama. *Langmuir* **12**, (1996), pp. 1303–1311.
- [2] P. Pieranski. *Phys. Rev. Lett.* **45**, (1980), pp. 569–572.
- [3] S. Ashdown, I. Marković, R. Ottewill. *Langmuir* **6**, (1990), pp. 303–307.
- [4] P. Jiang, J. F. Bertone, K. S. Hwang, V. L. Colvin. *Chem. Mater.* **11**, (1999), pp. 2132–2140.
- [5] P. Pusey, W. van Megen, P. Bartlett, B. Ackerson, J. Rarity, S. Underwood. *Phys. Rev. Lett.* **63**, (1989), pp. 2753–2756.
- [6] N. Ise, H. Matsuoka, K. Ito, H. Yoshida, J. Yamnaka. *Langmuir* **6**, (1990), pp. 296–302.
- [7] M. Schmidt, H. Lowen. *Phys.Rev.Lett.* **76**, (1996), pp. 4552–4555.
- [8] J. Wu, Z. Hu. *Encyclopedia of Nanoscience and Technology* pp. 1967–1976.
- [9] V. C. Martelozzo, A. B. Schofeld, W. C. K. Poon, P.Ñ. Pusey. *Phys. Rev. E* **66**, (2002), p. 021408.
- [10] H. Nakamura. *R & D Rev. of Toyota CRDL* **39**, (2004), pp. 33–39.
- [11] C. Lopez. *Adv. Mater.* **15**, (2003), pp. 1679–1704.
- [12] F. Meseguer. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* **270-271**, (2005), pp. 1–7.
- [13] P. Braun, S. Rinne, F. García-Santamaría. *Adv. Mater.* **18**, (2006), pp. 2665–2678.
- [14] A. Yethiraj. *Soft. Matter.* **3**, (2007), pp. 1099–1115.
- [15] D. Myers. *Surfaces, interfaces and colloids. principles and application.* Wiley-VCH .
- [16] R. J. Hunter. *Foundations of colloid science.* Oxford Science Publications **Vol. I**.
- [17] R. Shimmin, A. DiMauro, P. Braun. *Langmuir* **22**, (2006), pp. 6507–6513.
- [18] O. D. Velev, K. H. Bhatt. *Soft Matter* **2**, (2006), pp. 738–750.
- [19] A. E. Larsen, D. G. Grier. *Phys. Rev. Lett.* **76 (2)**, (1996), pp. 3862–3865.
- [20] D. Grier, S. Behrens. *Electrostatic effects in biophysics and soft matter* .
- [21] F. Nadal, F. A. P. Hanusse, B. Pouligny. *Physical Review E* **65**, (2002), p. 061409.
- [22] A. Yethiraj, A. van Blaaderen. *Letters to Nature* **421**, (2003), p. 513.
- [23] A. Yethiraj, A. Wouterse, B. Groh, A. van Blaaderen. *Phys. Rev. Lett.* **92**, (2004), p. 058301.



- [24] S. O. Lumsdon, E. W. Kaler, O. D. Velev. *Langmuir* **20**, (2004), pp. 2108–2116.
- [25] J. A. Fagan, P. J. Sides, D. C. Prieve. *Langmuir* **21** (5), (2005), pp. 1784–1794.
- [26] H. Schope. *J. Phys.: Condens. Matter.* **15**, (2003), pp. L533–L540.
- [27] W. B. Russel, D. A. Saville, W. R. Schowalter. *Colloidal dispersions*. Cambridge University Press .
- [28] R. Tadmor. *Langmuir* **20**, (2004), pp. 7659–7664.
- [29] I. Hosein, C. Liddell. ACS, DOI: 10.1021 .
- [30] Y. Ko, D. Shin. *J. Phys. Chem.* **111**, (2007), pp. 1545–1551.
- [31] Z. Zhou, X. S. Zhao. *Langmuir* **20**, (2004), pp. 1524–1526.
- [32] G. Lozano, H. Miguez. *Langmuir* **23**, (2007), pp. 9933–9938.
- [33] E. Adachi, A. Dimitrov, K. Nagayama. *Langmuir* **11**, (1995), p. 1057.
- [34] Y. Bertholet. PhD thesis Université catholique de Louvain, Belgium .
- [35] Y. Han, D. Mayer, A. Offenhausser, S. Ingebrandt. *Thin Solid Films* **510**, (2006), pp. 175–180.
- [36] A. Papra, N. Gadegaard, N. B. Larsen. *Langmuir* **17**, (2001), pp. 1457–1460.
- [37] C. Fustin, G. Gasser, H. Spiess, U. Jonas. *Langmuir* **20**, (2004), pp. 9114–9123.
- [38] M. Ghosh, F. Fan, , K. Stebe. ACS .

