

# SÍNTESIS DE MATERIALES EN FLUIDOS SUPERCRÍTICOS: NANOPARTÍCULAS, PELÍCULAS METÁLICAS Y NANOESTRUCTURAS.

¿Quién no ha oído hablar alguna vez de la *extracción con fluidos supercríticos*? Los riesgos potenciales del uso de disolventes orgánicos en procesos industriales de extracción potenciaron a finales de los años 70 el uso de gases inocuos como el dióxido de carbono en la industria alimentaria. El CO<sub>2</sub> comprimido se podía utilizar como fluido extractor con la ventaja de separarse completamente del extracto por simple despresurización. La extracción de estimulantes del café, té y coco utilizando fluidos supercríticos (SCF) fue objeto de exhaustiva investigación y desarrollo, lo que se manifiesta en el elevado número de patentes aparecidas al respecto entre 1974 y 1984.<sup>1</sup>

Paralelamente al avance de la extracción con fluidos supercríticos se desarrollaron otras técnicas de separación como la cromatografía supercrítica, y se diseñaron procesos de fraccionamiento y purificación que se basaban en la capacidad de manipular las propiedades de los SCF, con pequeños cambios de presión y temperatura.<sup>1</sup> Los investigadores no tardaron en darse cuenta de las posibilidades que ofrecía este medio de especiales características y desarrollaron nuevos procesos que aprovechan las excelentes cualidades de los SCF. Como resultado de esta labor investigadora, en la actualidad los SCF se utilizan en aplicaciones tan diversas como metalización,<sup>2</sup> recubrimiento,<sup>3,4</sup> aerosoles y producción de partículas,<sup>5</sup> procesado de polímeros,<sup>6,7</sup> y como medio de reacción.<sup>8-10</sup> Particularmente en los últimos años se ha apreciado un auge en el uso de los SCF para la fabricación y tratamiento de materiales. La revista *Chemical Reviews* dedicó en 1999 un número monográfico a la investigación con SCF que ilustra algunas de estas aplicaciones.<sup>11</sup> En España la red FLUCOMP reúne a todos los grupos de investigación nacionales que estudian aplicaciones de los SCF. El coordinador general de la Red FLUCOMP, Dr. Jaume Veciana (Instituto Ciencia de Materiales, CSIC, Barcelona), ha sido galardonado con el premio de Investigación 2004 de la Real Sociedad Española de Química. El lector puede consultar la página web de la mencionada red (<http://www.icmab.es/flucomp>) para obtener una visión general de las distintas aplicaciones de los SCF así como de los grupos de



Albertina Cabañas

Departamento de Química-Física I  
Universidad Complutense,  
E-28040 Madrid, España  
[a.cabanas@quim.ucm.es](mailto:a.cabanas@quim.ucm.es)

investigación españoles que en la actualidad trabajan en este campo. En este trabajo se presentan algunas aplicaciones recientes de los SCF en el área de nanomateriales. No se ha pretendido realizar una revisión exhaustiva del tema, sino simplemente ilustrar la versatilidad de los fluidos supercríticos en la síntesis de materiales funcionales. Para ello se presentan dos técnicas muy distintas de fabricación de materiales en SCF: (i) *La síntesis*

*de nanopartículas en agua supercrítica* que se ha empleado en la producción de catalizadores y materiales magnéticos, y (ii) *la técnica de deposición de láminas metálicas en fluidos supercríticos* de utilización en el campo de la microelectrónica. Estos trabajos se desarrollaron de manera independiente en la Universidad de Nottingham (Reino Unido) y la Universidad de Massachussets (USA).

## I. INTRODUCCIÓN

Un fluido supercrítico es una sustancia por encima de la temperatura crítica ( $T_C$ ) y la presión crítica ( $P_C$ ). La **Figura 1** muestra la proyección PT del diagrama de fases del CO<sub>2</sub>. En el punto crítico, C, termina la curva de presión de vapor (equilibrio líquido-vapor) y ambas fases se hacen indistinguibles. Por encima de la temperatura y presión crítica se señala la región de fluido supercrítico. La **tabla 1** muestra los parámetros críticos de algunas sustancias normalmente utilizadas como

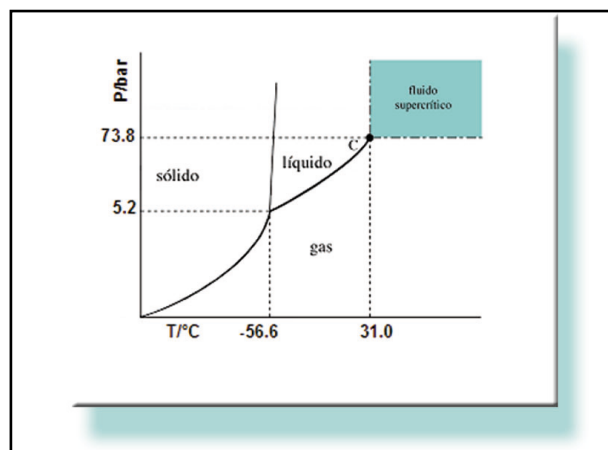


Figura 1. Diagrama de fases del CO<sub>2</sub>.

fluido supercríticos.<sup>12</sup> De los distintos SCF, el CO<sub>2</sub> supercrítico (scCO<sub>2</sub>) es el más común porque es barato, fácil de conseguir, incombustible, inocuo y tiene parámetros críticos accesibles. Después del scCO<sub>2</sub>, el agua supercrítica (scH<sub>2</sub>O) es uno de los fluidos más utilizados. El H<sub>2</sub>O es el disolvente más importante en la naturaleza; barato e inocuo. A pesar de la elevada temperatura y presión crítica del H<sub>2</sub>O (**Tabla 1**) las propiedades especiales del agua supercrítica han dado lugar a numerosas aplicaciones. En este trabajo se presentan ejemplos de aplicación de ambos SCF.

**Tabla 1.** Propiedades críticas de fluidos.<sup>12</sup>

Sustancia	T <sub>C</sub> [°C]	P <sub>C</sub> [bar]	ρ <sub>C</sub> [g cm <sup>-3</sup> ]
CO <sub>2</sub>	31.0	73.8	0.469
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	32.3	48.8	0.203
N <sub>2</sub> O	36.5	72.4	0.452
NH <sub>3</sub>	132.4	113.6	0.235
C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	196.6	33.7	0.237
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	240.8	61.4	0.276
C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>	344.6	21.2	0.236
H <sub>2</sub> O	374.2	221.2	0.315

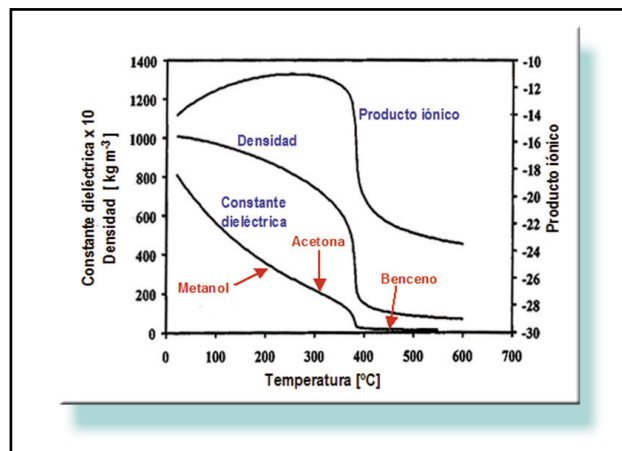
Los SCF presentan propiedades intermedias entre las de los líquidos y los gases que se resumen en la **tabla 2**.<sup>13</sup> Tienen propiedades de transporte próximas a los gases: baja viscosidad, elevada difusividad y muy baja tensión superficial, pero poderes de solvatación similares a los líquidos. La elevada compresibilidad de los SCF permite manipular sus propiedades asimilándolas a las de líquidos o gases. Del mismo modo muchas sustancias se disuelven de manera apreciable en SCF. Esta combinación de propiedades hace que un fluido supercrítico pueda penetrar un material como si fuera un gas a alta presión, pero con propiedades de solvatación similares a las de un líquido.

**Tabla 2.** Comparación de propiedades de los estados líquido, gas y SCF.<sup>13</sup>

Propiedad	Gas	Fluido supercrítico	Líquido
Densidad [g cm <sup>-3</sup> ]	(0.6 - 2.0) × 10 <sup>-3</sup>	0.2 - 0.9	0.6 - 1.6
Coef. Difusión [cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> ]	0.1 - 0.4	(0.2 - 0.7) × 10 <sup>-3</sup>	(0.2 - 2.0) × 10 <sup>-5</sup>
Viscosidad [10 <sup>-3</sup> Pa s]	(1 - 3) × 10 <sup>-2</sup>	(1 - 9) × 10 <sup>-2</sup>	0.2 - 3.0

Como cualquier SCF la densidad del scH<sub>2</sub>O puede manipularse, asemejándose a la de un líquido o a la de un gas, variando su presión y temperatura. Otras propiedades como la viscosidad, la constante dieléctrica y la solubilidad, que aumentan con la densidad, así como el coeficiente de difusión, que disminuye, pueden

ser controladas de la misma manera.<sup>14</sup> La **Figura 2** muestra la variación de la constante dieléctrica, el producto iónico (K<sub>w</sub>) y la densidad del H<sub>2</sub>O con la temperatura a 240 bar (por encima de la P<sub>C</sub>).<sup>15</sup> Como consecuencia de la disminución de la constante dieléctrica del medio con la densidad, en scH<sub>2</sub>O se disuelven los compuestos orgánicos y precipitan las sales. A temperaturas próximas a 300 °C y alta presión, la constante dieléctrica del agua es próxima a la de la acetona, mientras que a 450 °C se asemeja a la del benceno. De particular interés es el comportamiento de K<sub>w</sub> con la temperatura. Dado que la disociación del agua es un proceso endotérmico, K<sub>w</sub> aumenta con la temperatura por debajo de la temperatura crítica, mientras que disminuye bruscamente en la región supercrítica por su relación directa con la densidad. La mayor concentración de H<sup>+</sup> y OH<sup>-</sup> a elevada temperatura hace posible que en H<sub>2</sub>O tengan lugar reacciones orgánicas catalizadas ácidas o básicas en ausencia de otro catalizador.<sup>16</sup> Gases como O<sub>2</sub> e H<sub>2</sub> son completamente miscibles con scH<sub>2</sub>O lo que ha propiciado el desarrollo de procesos tanto de oxidación como de reducción. El proceso de oxidación total de residuos orgánicos en agua supercrítica es fuertemente exotérmico y permite operar en condiciones de autosuficiencia térmica.<sup>17</sup> Aparte de los procesos de oxidación total, el scH<sub>2</sub>O se ha utilizado como medio de reacción en el que llevar a cabo reacciones orgánicas e inorgánicas.



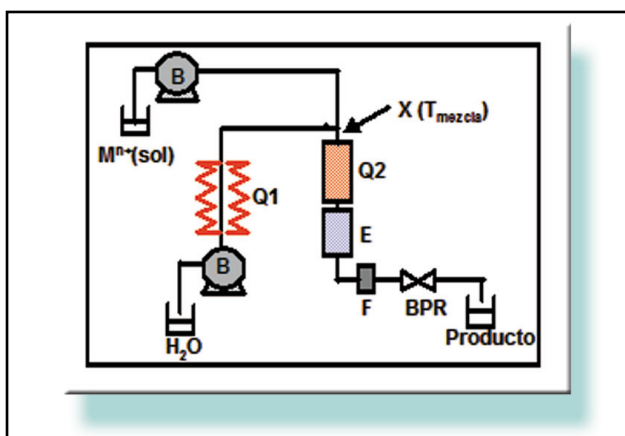
**Figura 2.** Variación de la constante dieléctrica, producto iónico y densidad del H<sub>2</sub>O con la temperatura a 240 bar.<sup>15</sup>

## II. SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS EN AGUA SUPERCÁRICA

Una de las aplicaciones más interesantes del scH<sub>2</sub>O es su utilización en la síntesis de nanopartículas de óxidos metálicos en reactores continuos. Con esta técnica se han producido diversos óxidos metálicos que se utilizan como catalizadores, materiales magnéticos o en baterías, por mencionar algunas de sus aplicaciones. Los nanomateriales exhiben propiedades muy interesantes, que pueden ser diferentes de las de los materiales formados por partículas de mayor tamaño. Las propiedades ópticas, magnéticas y eléctricas de un material son sensibles a efectos de tamaño. Debido a

su elevada razón superficie a volumen, las nanopartículas son muy eficientes en el campo de la catálisis.

Los Prof. Arai y Adschiri en la Universidad de Tohoku (Japón), pioneros en este campo, han desarrollado un reactor de flujo para producir nanopartículas de óxidos metálicos en agua supercrítica utilizando como precursores disoluciones acuosas de nitratos metálicos. Entre los materiales producidos se encuentran los óxidos sencillos de Ce, Fe, Co, Zr, Ni, Ti, Zn, bohemita [AlO(OH)] y óxidos mixtos como [BaO.6Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>], [K<sub>2</sub>O.6TiO<sub>2</sub>], LiCoO<sub>2</sub> y YAG:Tb [(Y<sub>2.7</sub>Tb<sub>0.3</sub>)Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>].<sup>18-24</sup> En colaboración con el grupo del Prof. Poliakoff en la Universidad de Nottingham (Reino Unido) hemos aplicado esta técnica a la producción de óxidos mixtos y soluciones sólidas en scH<sub>2</sub>O.<sup>25-27</sup> Un esquema del reactor de flujo utilizado en la Universidad de Nottingham se muestra en la **Figura 3**.



**Figura 3.** Diagrama del reactor de flujo utilizado para la síntesis de óxidos metálicos en scH<sub>2</sub>O.

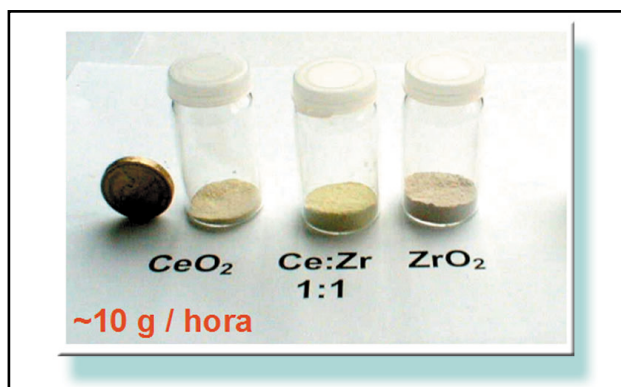
Una disolución acuosa conteniendo una mezcla de las sales metálicas precursoras en la estequiometría adecuada es impulsada, a temperatura ambiente, con una bomba (B). Esta disolución se mezcla con una corriente de H<sub>2</sub>O calentada hasta 400 °C por un precalentador (Q1) en el punto de mezcla X. El calentamiento súbito de la disolución metálica a temperaturas próximas a la T<sub>C</sub> del H<sub>2</sub>O, produce la hidrólisis y deshidratación de las sales. El mecanismo de la reacción parece transcurrir vía:

- (i) *Hidrólisis:*  $ML_x(aq) + x H_2O \rightarrow M(OH)_x(s) + x HL$
- (ii) *Deshidratación:*  $M(OH)_x(s) \rightarrow M(O)_{x/2}(s) + x/2 H_2O$

Aunque el tiempo de residencia de la mezcla reactiva en el punto de mezcla es de unos pocos segundos, la elevada difusividad, el mayor valor de K<sub>w</sub> en condiciones subcríticas (**Figura 2**), y las altas temperaturas empleadas, favorecen la reacción que transcurre muy rápidamente. En algunos casos puede ser necesario incrementar el tiempo de reacción, lo que se consigue disminuyendo las velocidades de flujo de los reactivos (aumentando el tiempo de residencia) o utilizando un calentador después del punto de mezcla (Q2). Un inter-

cambiador de calor (E) situado a continuación se encarga de enfriar los productos de reacción y "congelar" la reacción, evitando el crecimiento de los cristales formados. El regulador de presión (BPR) al final de la línea mantiene la presión por encima de la P<sub>C</sub> del H<sub>2</sub>O. La mezcla de reacción pasa por un filtro (F) que protege el regulador y se encarga de recoger partículas de "gran" tamaño (del orden micras), si éstas se produjeran en la reacción. La disolución conteniendo las nanopartículas suspendidas atraviesa el BPR y es recogida al final de la línea. La presencia de aniones orgánicos tales como acetato y acetilacetato en la superficie de las nanopartículas parece estabilizarlas, evitando su agregación. El producto sólido se separa del medio acuoso por centrifugación y evaporación del disolvente. Al tratarse de un proceso continuo, la técnica descrita permite producir grandes cantidades de material en muy poco tiempo.

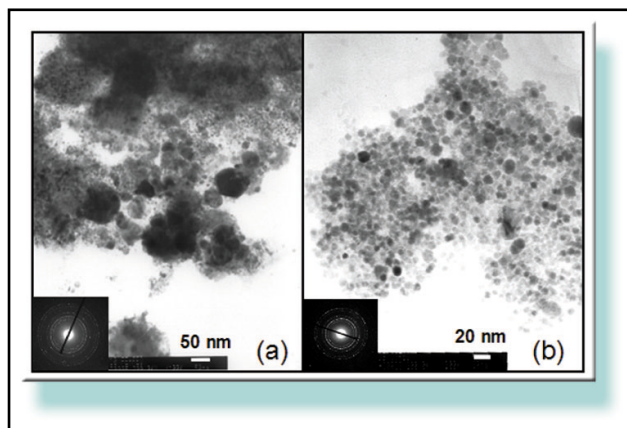
Con este reactor hemos producido soluciones sólidas de Ce<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>O<sub>2</sub> (x=0-1) que se utilizan como catalizadores de tres vías. La síntesis se llevó a cabo en H<sub>2</sub>O a 300 °C y 250 bar (condiciones subcríticas), por reacción de mezclas de nitrato de cerio (IV) y amonio [(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>)] y acetato de zirconio (IV) [Zr(ac)<sub>4</sub>] en la estequiometría deseada.<sup>25,27</sup> A diferencia de otros métodos de síntesis, con esta técnica se obtuvieron materiales policristalinos completamente homogéneos, con tamaños de partículas extremadamente pequeños, entre 4-7 nm dependiendo de la composición, y muy estrecha distribución de tamaños de partículas. La estabilidad de los materiales (tamaño y estructura cristalina) y su sinterización con la temperatura fue objeto de un amplio estudio. Para algunas de las composiciones estudiadas las estructuras cristalinas que se obtienen son metaestables. Con las concentraciones de reactivos empleadas y los caudales utilizados, se llegaron a producir 10 g/hora de material.<sup>28</sup>



**Figura 4.** Óxidos metálicos obtenidos en el reactor de la Figura 3 a 300 °C y 250 bar

También hemos utilizado scH<sub>2</sub>O como medio de reacción para sintetizar magnetita [Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>] y distintas ferritas metálicas [MFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (M=Co, Ni, Zn)] con tamaños de partículas en el rango del nanómetro.<sup>26</sup> En la síntesis de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> se utilizó como precursor el acetato de Fe(II) [Fe(ac)<sub>2</sub>], mientras que en la síntesis de MFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> se uti-

lizaron mezclas de  $\text{Fe}(\text{ac})_2$  y los distintos acetatos metálicos  $[\text{M}(\text{ac})_2]$  ( $\text{M}=\text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}$ ) en la estequiometría adecuada. La síntesis se llevó a cabo a 200, 300 y 400 °C y 250 bar. El efecto de la temperatura en el tamaño y la composición de las muestras obtenidas fue ampliamente analizado. Como subproducto de reacción en la síntesis de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , se detectaron impurezas de Fe metálico (particularmente a las temperaturas más altas), que parece que provienen de la reacción de desproporcionamiento térmico de FeO. El mecanismo de formación de estos óxidos a partir de  $\text{Fe}(\text{ac})_2$  es algo más complejo que el propuesto anteriormente, porque conlleva la oxidación parcial de iones Fe(II) a Fe(III) en  $\text{H}_2\text{O}$  (en la espinela los iones Fe presentan ambos estados de oxidación). La **Figura 5** muestra fotografías de transmisión electrónica (TEM) de (a)  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  y (b)  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  obtenidos a 300 °C y 250 bar. Las fotografías revelan que ambos materiales están compuestos por nanopartículas entre 10 y 20 nm junto con algunas partículas de mayor tamaño  $\leq 100$  nm. Esta distribución de tamaños bimodal parece estar relacionada con el mecanismo de formación. La cristalinidad de la muestra se confirmó por difracción de electrones.



**Figura 5.** TEM de (a)  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  y (b)  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  sintetizados en  $\text{H}_2\text{O}$  en el reactor de flujo a 300 °C y 250 bar.

Siguiendo con esta línea, Cote *et al.* han acometido la síntesis de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  en  $\text{scH}_2\text{O}$  en un reactor continuo utilizando mezclas de nitratos de Co(II) y Fe(III).<sup>29</sup> A diferencia del método anterior, esta mezcla de precursores requiere la adición de una base como NaOH, para promover la reacción de hidrólisis. La mezcla, presumiblemente de hidróxidos, es calentada a continuación con una corriente de  $\text{scH}_2\text{O}$  en un reactor similar al mostrado en la **Figura 3**. Al final de la línea se recoge una suspensión conteniendo nanopartículas de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ . Los tamaños de partículas obtenidos están entre 11-14 nm. Si se invierte el orden de adición y se añade la base a una mezcla precalentada de sales se obtienen mezclas de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  y  $\alpha\text{-Fe}_3\text{O}_4$ .

En la síntesis de óxidos metálicos mixtos, cuando las velocidades de hidrólisis de los distintos cationes metálicos son muy distintas o las temperaturas de deshidratación de la mezcla son demasiado elevadas,

puede ocurrir que, con la técnica descrita, no se obtenga el óxido mixto deseado, sino una mezcla de óxidos y/o hidróxidos. Aún así la técnica puede seguir siendo de utilidad como han demostrado Galkin *et al.*<sup>30</sup> en la síntesis de  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  (catalizador de procesos de oxidación). Una mezcla de acetatos de Cu(II) y La(III) se hace reaccionar en  $\text{scH}_2\text{O}$  a 400-500 °C y 250 bar en el reactor de la **Figura 3**. El producto de reacción es una mezcla de CuO y  $\text{La}(\text{OH})_3$  que por calentamiento a tan sólo 600 °C se transforma en  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ . Esta transformación tiene lugar a una temperatura mucho menor que la de la reacción en fase sólida que transcurre a 1000-1200 °C. El material obtenido por esta ruta tiene una mayor área superficial que el producido por la reacción en fase sólida, y presenta mayor actividad catalítica, como se demuestra con experimentos de reducción programada con la temperatura.

Los ejemplos anteriores muestran como la descomposición de sales metálicas en  $\text{scH}_2\text{O}$  produce, en la mayoría de los casos, óxidos o hidróxidos metálicos. Sue *et al.*, sin embargo, han utilizado  $\text{H}_2$  como agente reductor y han logrado producir partículas de Ni en  $\text{scH}_2\text{O}$ .<sup>31</sup> Para conseguir que la nucleación de Ni resulte homogénea, se utilizan partículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  que se generan directamente en  $\text{H}_2\text{O}$  por descomposición de un complejo de Fe(II) a partir de 320 °C. Las partículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  sirven como núcleos sobre los que se reduce un complejo de Ni(II). Con este método se han obtenido partículas de Ni de 600 nm (con núcleos de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) a temperaturas entre 300 y 380 °C (temperaturas subcríticas y supercríticas) y 300 bar.

También se pueden utilizar otros disolventes en los que llevar a cabo reacciones solvotérmicas. El grupo del Prof. Cansell en el ICMCB, Bordeaux (Francia) estudia la descomposición de precursores metálicos en un reactor de flujo utilizando mezclas de  $\text{NH}_3$  supercrítico y metano (70/30).<sup>32,33</sup> La reacción de descomposición se lleva a cabo a temperaturas entre 170 y 290 °C a 160 bar. Con este método se han sintetizado nanopartículas de nitruros metálicos como  $\text{Cr}_2\text{N}$ ,  $\text{Co}_2\text{N}$ ,  $\text{Fe}_4\text{N}$ ,  $\text{Cu}_3\text{N}$  y  $\text{Ni}_3\text{N}$ , metales como el Cu y óxidos metálicos como  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ . En comparación con los métodos tradicionales, los nitruros metálicos se obtienen a menores temperaturas. Dependiendo de la energía Gibbs de formación del óxido y el nitruro de cada metal, se obtiene uno u otro compuesto, o una mezcla de ambos.

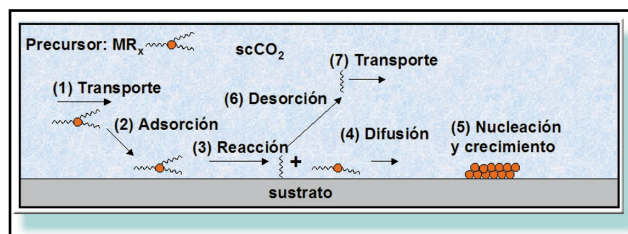
La utilización de los SCF en la fabricación de nanopartículas con el método presentado permite controlar el tamaño, la estructura y la composición química del material. Al tratarse de una técnica de flujo se pueden producir grandes cantidades de material en muy poco tiempo lo que ofrece un aliciente para su utilización a nivel industrial.

### III. DEPOSICIÓN DE LÁMINAS METÁLICAS EN FLUIDOS SUPERCRÍTICOS

Otro ejemplo de aplicación novedosa de los SCF al campo de los materiales, es la deposición de láminas metálicas que ha sido desarrollada por el Prof. Watkins, en la Universidad de Massachussets (USA).<sup>34</sup> Este proceso es de aplicación directa a la industria microelectrónica.

La técnica de deposición de metales en SCF comprende la reducción química de compuestos organometálicos ( $MR_x$ ) disueltos en SCF sobre sustratos tanto planos como con patrones grabados. La mayor parte de estos experimentos se han realizado en  $scCO_2$ , aunque hemos demostrado la eficiencia del proceso en otros SCF.<sup>35</sup> Las ventajas de esta técnica sobre métodos tradicionales de síntesis son consecuencia de las propiedades especiales de los SCF. Muchos compuestos organometálicos se disuelven apreciablemente en  $scCO_2$  que es a su vez miscible con gases reductores como  $H_2$  o líquidos como EtOH. Se trata de un método en disolución que está exento de las limitaciones de las técnicas de deposición en fase de vapor en las que se requiere volatilizar el precursor. Además, la elevada difusividad y baja viscosidad del  $scCO_2$ , así como su elevado poder de solvatación, permiten introducir los precursores en orificios o poros de dimensiones nanométricas de acceso frecuentemente vedado a disolventes líquidos. La presencia de  $CO_2$  facilita también la desorción de los ligandos (subproductos de reacción) lo que reduce la contaminación de la lámina metálica.

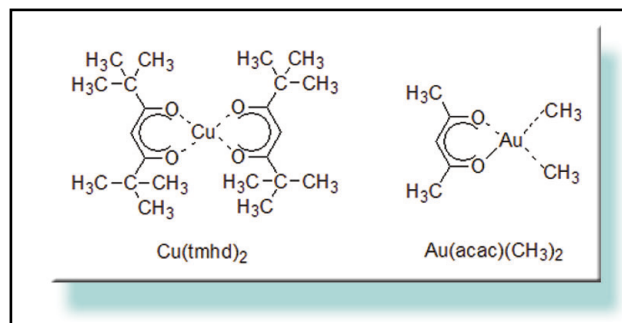
La **Figura 6** muestra un esquema de los procesos implicados en la deposición. El precursor organometálico  $MR_x$  disuelto en  $scCO_2$  es transportado a la superficie del sustrato (1) donde se adsorbe (2) y reacciona (3). Los núcleos metálicos depositados en la superficie se difunden (4) y crecen (5) hasta formar una lámina continua metálica. Los ligandos producidos por la reacción se desorben de la superficie (6) y son transportados al medio fluido (7).



**Figura 6.** Procesos implicados en la deposición de láminas metálicas en  $scCO_2$

Con esta técnica se han depositado láminas metálicas de Pt, Pd, Au, Rh, Ni, Cu y Co.<sup>2,36-45</sup> Nosotros hemos trabajado particularmente en la deposición de Cu y Au, ambos elementos de gran interés por su utilización como conductores en los circuitos integrados. Un ejemplo de precursor de Cu es el bis(2,2,6,6-tetrametilhep-

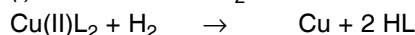
tano-3,5-dionato) de Cu(II) [ $Cu(tmhd)_2$ ]. Como precursor de Au se ha utilizado el dimetilacetilacetato de Au(I) [ $Au(CH_3)_2(acac)$ ]. La estructura de ambos precursores se muestra en la **Figura 7**. La solubilidad de  $Cu(tmhd)_2$  en  $CO_2$  a 40 °C y 200 bar es próxima al 1% en peso.<sup>46</sup>



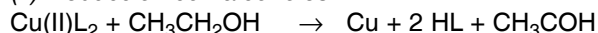
**Figura 7.** Precursores organometálicos utilizados en la deposición de metales.

En concreto, en la deposición de láminas de Cu, hemos identificado tres mecanismos de reacción de compuestos de Cu con ligandos del tipo β-dicetonas (L) como  $Cu(tmhd)_2$ :

(i) Reducción con  $H_2$ :



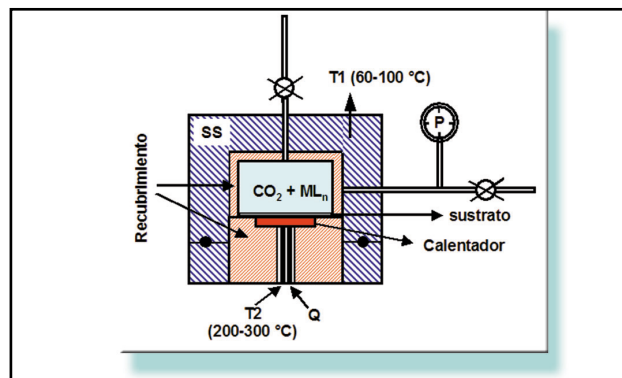
(ii) Reducción con alcoholes:



(iii) Reacción de desproporcionamiento térmico (compuestos de  $Cu(I)$ ):

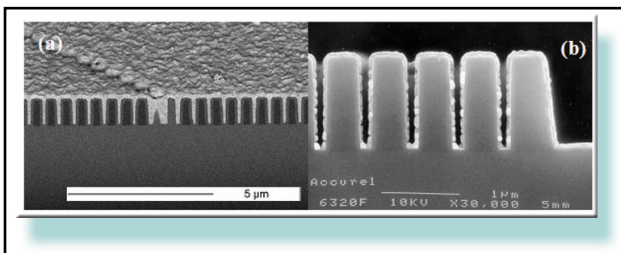


La reacción tiene lugar en la superficie del sustrato. La selectividad está garantizada cuando el sustrato es un metal que cataliza la descomposición del compuesto organometálico por alguna de las vías anteriores (metales como Pd, Pt, Ni,...), o sembrando cualquier superficie previamente con partículas de los mismos metales con ésta u otras técnicas. La deposición selectiva del metal sobre cualquier superficie puede conseguirse a temperaturas más elevadas que el proceso catalítico, manteniendo el sustrato a una temperatura (T2) mayor que el resto del reactor (T1). En este segundo caso se requiere el uso de un reactor de paredes frías como el que se muestra en la **Figura 8**.



**Figura 8.** Reactor de alta presión de paredes frías que se utiliza para la deposición de láminas metálicas en  $scCO_2$ .

Con el reactor de paredes frías se han depositado láminas de Cu por reacción de precursores de Cu(II). La **Figura 9** muestra fotografías de SEM de cortes transversales en láminas de Cu depositadas por reducción con  $H_2$  de  $Cu(tmhd)_2$  sobre obleas de Si grabadas.<sup>2,47</sup> La micrografía (a) corresponde a una lámina de Cu depositada a 200 °C sobre una oblea de Si previamente sembrada con Pd, en la que se observan surcos de dimensiones tan pequeñas como 100 nm x 1 µm que se han rellenado totalmente. La micrografía (b) muestra una capa de Cu de ca. 50 nm de espesor depositada a 250 °C sobre una oblea de Si recubierta de Ta sin sembrado y surcos de dimensiones 150-200 nm x 1.2 µm que no se han llenado totalmente. La reacción se llevó a cabo en ambos casos a 200 bar. El espesor de la lámina depositada se controla variando la concentración de precursor y el tiempo de reacción.



**Figura 9.** Micrografías SEM de láminas de Cu depositadas por reducción de  $Cu(tmhd)_2$  a 200-250 °C y 200 bar sobre: (a) Si sembrado con Pd y (b) Si(Ta).

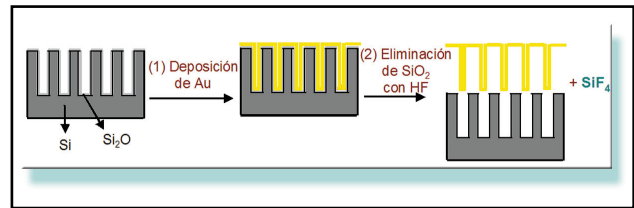
Recientemente Zong y Watkins han estudiado la cinética y el mecanismo de reacción de la deposición de cobre por reducción con  $H_2$  de bis(2,2,7-trimetil octano-3,5-dionato) de cobre (II),  $Cu(tmhd)_2$ , en  $scCO_2$ .<sup>48</sup> La cinética de la reacción es de orden cero respecto a la concentración de precursor en intervalos de concentración elevados, lo que justificaría que se puedan recubrir de manera homogénea espacios confinados.

Para disminuir las temperaturas de reacción, se puede introducir una pequeña cantidad de un precursor organometálico de un catalizador como Pd junto con el precursor del metal que se quiere depositar. Ohde *et al.* han depositado láminas de Cu a partir de 70 °C a ca. 150 bar de  $CO_2$  por reducción con  $H_2$  de Bis(hexafluoroacetilacetato) de Cu(II) [ $Cu(hfac)_2$ ], con 2-5% de Bis(hexafluoroacetilacetato) de Pd(II) [ $Pd(hfac)_2$ ].<sup>45</sup>

También se han depositado láminas de Cu por reducción de compuestos organometálicos en otros SCF distintos del  $CO_2$ . Los experimentos se realizaron en  $CHF_3$  ( $T_C = 26.15$  °C,  $P_C = 48.6$  bar) y  $C_2F_6$  ( $T_C = 19.85$  °C,  $P_C = 30.6$  bar).<sup>37</sup>

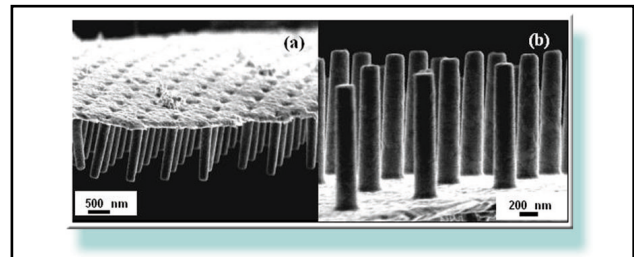
Otra demostración de la utilidad de esta técnica es la fabricación de nanoestructuras metálicas. El proceso empleado se esquematiza en la **Figura 10**. Como molde para generar conjuntos ordenados de nanotubos o nanohilos se utiliza una oblea de Si grabada con una capa de  $SiO_2$  externa, que tiene agujeros de diámetro

200 nm y longitud 1.25 µm. En una primera etapa (1) se deposita Au por reducción de  $Au(CH_3)_2(acac)$  con  $H_2$  en  $scCO_2$  a 125 °C y 150-200 bar. Posteriormente (2) se elimina la capa de  $SiO_2$  disolviéndola en una disolución diluida de HF y la lámina de Au se despega del molde.



**Figura 10.** Fabricación de nanoestructuras de Au utilizando la técnica de deposición de metales en fluidos supercríticos.

La inspección al microscopio SEM de la lámina metálica obtenida se presenta en la **Figura 11**. Las micrografías muestran un conjunto de postes de Au replicando la estructura del molde utilizado. En este caso concreto los huecos no se llenaron completamente con Au (véanse los pequeños agujeros en la parte superior de la **Figura 11a**) y por lo tanto se trataría de nanotubos (el diámetro interno estaría por determinar). Si se utilizan moldes con agujeros de menor dimensión los nanotubos son menores. Controlando el espesor de la lámina depositada se puede fabricar nanohilos o nanotubos metálicos.

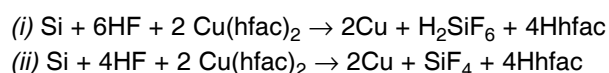


**Figura 11.** Micrografías SEM de estructuras de Au obtenidas siguiendo el procedimiento de la Figura 10 por reducción de  $Au(acac)(CH_3)_2$  a 125 °C y 209 bar.

Sievers y Hansen en 1990 propusieron otra técnica de deposición de láminas metálicas utilizando fluidos supercríticos.<sup>49</sup> El precursor disuelto en el SCF se descarga en una cámara de deposición química en fase de vapor a través de un capilar y forma un aerosol que se descompone térmicamente sobre el sustrato a temperaturas entre 500-800 °C. Con esta técnica se han depositado láminas de Al, Ag, Cr, Cu, In, Ni, Pd, Y y Zn.<sup>50,51</sup> Utilizando un fluido oxidante como  $N_2O$  supercrítico se han depositado óxidos metálicos tales como  $CuO$ ,  $Al_2O_3$ ,  $Cr_2O_3$  y  $SiO_2$ .<sup>51</sup> También se han obtenido películas de  $YBa_2Cu_3O_7$  depositando mezclas de los correspondientes metales en propano supercrítico, que son oxidadas posteriormente.<sup>50</sup> Con un método similar Popov *et al.* han depositado láminas de  $InP$ .<sup>52</sup> A diferencia de la técnica de deposición propuesta por el Prof. Watkins, el método del Prof. Sievers, no aprovecha las excelentes propiedades de los SCF puesto que la reacción se lleva a cabo a baja presión y no en condi-

ciones supercríticas. El SCF sirve únicamente como medio en el que transportar y dispersar el precursor. Con este método no se pueden depositar láminas metálicas de manera uniforme en superficies grabadas.

El Prof. Wai en la Universidad de Idaho (USA) también investiga la deposición de láminas metálicas utilizando SCF. Su grupo ha desarrollado una técnica que permite depositar metales de manera selectiva sobre sustratos "fluorofílicos" como Si y Ge a baja temperatura.<sup>53-55</sup> Para depositar películas de Cu se hace reaccionar  $\text{Cu}(\text{hfac})_2$  disuelto en  $\text{scCO}_2$  sobre el sustrato (por ejemplo Si), en presencia de HF (liberado por un polímero al reactor). La reacción se inicia por oxidación de Si con HF a  $\text{SiF}_4$  o  $\text{H}_2\text{SiF}_6$ , a la vez que el precursor metálico se reduce, y el metal se deposita sobre la superficie de acuerdo a uno de los esquemas siguientes:<sup>54</sup>



El precursor metálico, los ligandos, HF y  $\text{SiF}_4$  son solubles en  $\text{scCO}_2$  y son eliminados fácilmente del reactor al despresurizar. Aunque  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  no se disuelve en  $\text{CO}_2$ , se disocia a temperaturas moderadas (80 °C) en HF y  $\text{SiF}_4$ , que si son solubles, y no deja residuo. Con esta técnica también se han depositado películas de Pd y Ag de gran pureza a 70-150 °C sobre el mismo tipo de sustratos.

La industria microelectrónica sigue con gran interés los avances de las técnicas de deposición de metales en SCF. En la actualidad el  $\text{scCO}_2$  también está siendo evaluado en procesos de limpieza de sustratos y grabado de patrones en la fabricación de circuitos integrados.<sup>56,57</sup>

Los fundamentos de estos métodos de deposición con SCF han sido también utilizados en la fabricación de otras nanoestructuras. Por ejemplo, se han fabricado nanotubos y nanohilos metálicos de Pd, Ni y Cu por reducción de precursores organometálicos en  $\text{scCO}_2$ , utilizando nanotubos de carbono como moldes.<sup>58</sup> También se han sintetizado nanohilos y nanotubos de metales (Co y Cu) y óxidos metálicos ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) por descomposición térmica de precursores organometálicos

a 300-500 °C y 138-345 bar en el interior de sílice mesoporosa.<sup>59</sup> Fukusima y Wakayama<sup>60-62</sup> han utilizado fibra de carbono como molde sobre el que depositar  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y Pt, por descomposición térmica de precursores solubles en  $\text{CO}_2$  a 120-150 °C y 260-320 bar. Korgel *et al.*<sup>63-65</sup> han sintetizado nanohilos de Si, Ge y GaP en hexano supercrítico sembrado con nanocristales de oro. Holmes *et al.*<sup>66-68</sup> han utilizado sílice mesoporosa para llevar a cabo las mismas reacciones sin necesidad de utilizar el sembrado de oro. También se han sintetizado nanotubos de carbono en tolueno supercrítico.<sup>69</sup>

Los SCF ofrecen muchas posibilidades en la fabricación y tratamiento de materiales. El trabajo expuesto presenta la síntesis de nanopartículas, láminas metálicas y otros materiales estructurados como nanotubos y nanohilos, utilizando SCF como medio de reacción. Estas nuevas tecnologías son respetuosas con el medioambiente y reemplazan a los disolventes tradicionales por disolventes más ecológicos, tales como  $\text{scCO}_2$  o  $\text{scH}_2\text{O}$ . Los materiales obtenidos con estos métodos presentan, en muchos casos, mejores propiedades que los producidos por métodos convencionales. Los ejemplos mostrados representan una pequeña proporción de la producción científica actual en el campo de los materiales. A pesar del elevado número de aplicaciones desarrolladas, todavía quedan cuestiones físicas y químicas fundamentales por resolver. La Industria sigue de cerca los avances de estas nuevas tecnologías.

## AGRADECIMIENTOS

Quiero agradecer al Prof. Martyn Poliakoff de la Universidad de Nottingham (Reino Unido) y al Prof. James J. Watkins de la Universidad de Massachussets (USA) la acogida en sus respectivos laboratorios, así como las facilidades prestadas para la realización del trabajo presentado. También agradezco al Prof. Juan Antonio Rodríguez Renuncio y a la Prof. Concepción Pando de la Universidad Complutense su apoyo constante, así como su ayuda en la revisión de este manuscrito. Este trabajo ha sido financiado por la EU TMR Contrato No. ERBCHRXT97-0104, ICI-Strategic Research Funding, Novellus Systems Inc. y Alza Corporation. Agradezco al Ministerio de Ciencia y Tecnología la concesión de un contrato Ramón y Cajal.

## REFERENCIAS

- (1) McHugh, M. A.; Krukons, V. J. *Supercritical Fluid Extraction: Principles and Practice*; Butterworths: Boston, 1986.
- (2) Blackburn, J. M.; Long, D. P.; Cabañas, A.; Watkins, J. J. *Science* **2001**, *294*, 141.
- (3) Pessey, V.; Garriga, R.; Weill, F.; Chevalier, B.; Etourneau, J.; Cansell, F. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2000**, *39*, 4714.
- (4) Busby, D. C.; C.W., G.; Hoy, K. L.; Kuo, A. C.; Lee, C.; Nielsen, K. A. *Surf. Coat. Int.* **1991**, *74*, 362.
- (5) Jung, J.; Perrut, M. J. *Supercrit. Fluids* **2001**, *20*, 179.
- (6) Cooper, A. I. *J. Mater. Chem.* **2000**, *10*, 207.
- (7) Tomasko, D. L.; Li, H.; Liu, D.; X., H.; Wingert, M. J.; Lee, J. L.; Koelling, K. W. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2003**, *42*, 6431.
- (8) Savage, P. E.; Gopalan, S.; Mizan, T. I.; Martino, C. J.; Brock, E. E. *AIChE J.*, **1995**, *41*, 1723.
- (9) Jessop, P. J.; Ikariya, T.; Noyori, R. *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 475.

## REFERENCIAS

- (10) Baiker, A. *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 453.
- (11) Monográfico *Chem. Rev.*, **1999**, *99*.
- (12) Reid, R. C.; Prausnitz, J. M.; Poling, B. E. *The properties of gases and liquids*; McGraw-Hill Book Company: Singapore, 1988.
- (13) Zheng, X.-Y.; Zrai, Y.; Furuka, T. *Trends in Chem. Eng.* **1996**, *3*, 205.
- (14) Shaw, R. W.; Brill, T. B.; Clifford, A. A.; Eckert, C. A.; Franck, E. U. *Chem. Eng. News* **1991**, *69*, 26.
- (15) Kritzer, P.; Boukis, E.; Dinjus, E. *J. Supercrit. Fluids* **1999**, *15*, 205.
- (16) Savage, P. E. *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 603.
- (17) Modell, M.; Larson, J.; Sobczynski, S. F. *Tappi J.* **1992**, *75*, 195.
- (18) Adschiri, T.; Kanazawa, K.; Arai, K. *J. Am. Ceram. Soc.* **1992**, *75*, 1019.
- (19) Adschiri, T.; Kanazawa, K.; Arai, K. *J. Am. Ceram. Soc.* **1992**, *75*, 2615.
- (20) Hakuta, Y.; Adschiri, T.; Suzuki, T.; Chida, T.; Seino, K.; Arai, K. *J. Am. Ceram. Soc.* **1998**, *81*, 2461.
- (21) Hakuta, Y.; Haganuma, T.; Sue, K.; Adschiri, T.; Arai, K. *Mater. Res. Bull.* **2003**, *38*, 1257.
- (22) Adschiri, T.; Hakuta, T.; Kanamura, K.; Arai, K. *High Pressure Res.* **2001**, *20*, 373.
- (23) Ohara, S.; Mousavand, T.; Umetsu, M.; Takami, S.; Adschiri, T.; Kuroki, Y.; Takata, M. *Solid State Ionics* **2004**, *172*, 261.
- (24) Hakuta, Y.; Hayashi, H.; Arai, K. *J. Mater. Sci.* **2004**, *39*: 4977.
- (25) Cabañas, A.; Darr, J. A.; Lester, E.; Poliakov, M. *Chem. Commun.*, **2000**, *11*, 901.
- (26) Cabañas, A.; Poliakov, M. *J. Mater. Chem.*, **2001**, *11*, 1408.
- (27) Cabañas, A.; Daar, J.; Lester, E.; Poliakov, M. *J. Mater. Chem.*, **2001**, *11*, 561.
- (28) Cabañas, A.; Darr, J. A.; Ilkenhan, T.; Lester, E.; Poliakov, M. In *Proc. Joint 6th ISHR & 6t ICSTR*: Kochi, Japón, 2000.
- (29) Cote, L. J.; Teja, A. S.; Wilkinson, A. P.; Zhang, Z. *J. Fluid Phase Equilib.* **2003**, *210*, 307.
- (30) Galkin, A. A.; Kostyuk, B. G.; Lunin, V. V.; Poliakov, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 2738.
- (31) Sue, K.; Kakinuma, N.; Adschiri, T.; Arai, K. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2004**, *43*, 2073.
- (32) Desmoulin-Krawiec, S.; Aymonier, C.; Loppinet-Serani, A.; Weill, F.; Gorse, S.; Etourneau, J.; Cansell, F. *J. Mater. Chem.* **2004**, *14*, 228.
- (33) Pessey, V.; Garriga, R.; Weill, F.; Chevalier, B.; Etourneau, J.; Cansell, F. *High Pressure Res.* **2001**, *39*, 289.
- (34) Watkins, J. J.; McCarthy, T. J., U.S. Patent # 5,789,027, 1998.
- (35) Watkins, J. J.; Cabañas, A.; Blackburn, U.S. Patent # 20,030,161,954, 2002.
- (36) Blackburn, J. M.; Long, D. P.; Watkins, J. J. *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 2625.
- (37) Cabañas, A.; Blackburn, J. M.; Watkins, J. J. *Microelectron. Eng.* **2002**, *64*, 53.
- (38) Cabañas, A.; Shan, X.; Watkins, J. J. *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 2910.
- (39) Long, D. P.; Blackburn, J. M.; Watkins, J. J. *Adv. Mater.* **2000**, *12* (12), 913.
- (40) Cabañas, A.; Long, D. P.; Watkins, J. J. *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 2028.
- (41) Fernandes, N. E.; Fisher, S. M.; Poshusta, J. C.; Vlachos, D. G.; Tsapatsis, M.; Watkins, J. J. *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 2023.
- (42) Hunde, E.; Watkins, J. *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 498.
- (43) Watkins, J. J.; Blackburn, J. M.; McCarthy, T. J. *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 213.
- (44) Kondoh, E.; Kato, H. *Microelectron. Eng.* **2002**, *64*, 495.
- (45) Ohde, H.; Kramer, S.; Moore, S.; Wai, C. M. *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 4028.
- (46) Blackburn, J. M.; Cabañas, A.; Zong, Y.; Quinn, J. D.; Watkins, J. J. In *Advanced Metallization Conference (AMC)*; A.J. Mckerrow, Y. S.-D., S. Zaima, T. Ohba, Ed.; MRS: Montreal, Canada, 2001; pp 177.
- (47) Cabañas, A.; Watkins, J. J. In *Advanced Metallization Conference (AMC)*; MRS: San Diego, USA, 2002; pp 409.
- (48) Zong, Y.; Watkins, J. J. *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 560.
- (49) Sievers, R. E.; Hansen, B. N. U.S. Patent # 4,970,093, 1990.
- (50) Hansen, B. N.; Hybertson, B. M.; Barkley, R. M.; Sievers, R. E. *Chem. Mater.* **1992**, *4*, 749.
- (51) Hybertson, B. M.; Hansen, B. N.; Barkley, R. M.; Sievers, R. E. *Mater. Res. Bull.* **1991**, *26*, 1127.
- (52) Popov, V. K.; Bagratashvili, V. N.; Antonov, E. N.; Lemenovski, D. A. *Thin Solid Films* **1996**, *66*.
- (53) Ye, X. R.; Wai, C. M.; Zang, D.; Kranov, Y.; McIlroy, D. N.; Lin, Y.; Engelhard, M. H. *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 83.
- (54) Ye, X. R.; Wai, C. M. *J. Chem. Educ.* **2003**, *80*, 198.
- (55) Ye, X. R.; Wai, C. M.; Lin, Y.; Young, J. S.; Engelhard, M. H. *Surf. Coat. Tech.* **2005**, *190*, 25.
- (56) O'Neil, A. S.; Watkins, J. J. *Green Chemistry* **2004**, *6*, 363.
- (57) King, J. W.; Williams, L. L. *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **2003**, *7*, 413.
- (58) Ye, X. R.; Lin, Y.; Wang, C.; Wai, C. M. *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 316.
- (59) Crowley, T. A.; Ziegler, K. J.; Lyons, D. M.; Erts, D.; Olin, H.; Morris, M. A.; Holmes, A. B. *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 3518.
- (60) Fukushima, Y.; Wakayama, H. *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 3062.
- (61) Wakayama, H.; Fukushima, Y. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2000**, *39*, 4641.
- (62) Wakayama, H.; Fukushima, Y. *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 756.
- (63) Holmes, J. D.; Doty, R. C.; Korgel, B. A. *Science* **2000**, *287*, 1471.
- (64) Hanrath, T.; Korgel, B. A. *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 437.
- (65) Davison, f. M.; Wiacek, R.; Korgel, B. A. *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 230.
- (66) Coleman, N. R. B.; Ryan, K. M.; Spalding, T. R.; Holmes, J. D.; Morris, M. A. *Chem. Phys. Lett.* **2001**, *343*, 1.
- (67) Coleman, N. R. B.; O'Sullivan, N.; Ryan, K. M.; Crowley, T. A.; Morris, M. A.; Spalding, T. R.; Steytler, D. C.; Holmes, J. D. *JACS* **2001**, *123*, 7010.
- (68) Coleman, N. R. B.; Morris, M. A.; Spalding, T. R.; Holmes, J. D. *JACS* **2001**, *123*, 187.
- (69) Lee, D. C.; Mikulec, F. V.; Korgel, B. A. *JACS* **2004**, *126*, 4951.