



**UNSAM**

UNIVERSIDAD  
NACIONAL DE  
SAN MARTÍN

**UNIVERSIDAD NACIONAL DE SAN MARTÍN**  
**INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN E INGENIERÍA AMBIENTAL**

**PELÍCULAS DELGADAS NANO-COMPUESTAS (NANOPARTÍCULA METÁLICA/MATRÍZ  
MESOPOROSA) CON APLICACIONES EN ESPECTROSCOPÍA RAMAN AMPLIFICADA POR  
SUPERFICIES**

**Trabajo de Tesis para optar por el título de  
Doctor en Ciencia y Tecnología Mención Química**

**Por: Ing. Eduardo David Martínez**

**Director de Tesis: Dr. Galo Juan de Ávila Arturo Soler-Illia**

**Co-director: Dr. Alejandro Fainstein**

**Lugar de Trabajo: Gerencia Química, Centro Atómico Constituyentes (CAC-CNEA)**



## RESUMEN

En este trabajo se presentan los estudios realizados sobre la síntesis sol-gel de películas delgadas mesoporosas (PDMP) de  $\text{SiO}_2$  y  $\text{TiO}_2$ , para su posterior infiltración con nanopartículas metálicas (NPM) de Ag y Au. Las PDMP fueron sintetizadas tanto en sus composiciones puras como en mezclas homogéneas  $\text{Si}_x\text{Ti}_y\text{O}_{2(x+y)}$  y ya sea en estructuras de una sola capa o en estructuras multicapa. La infiltración con NPM se llevó a cabo mediante reducción suave y foto-reducción. Los nanocompuestos así obtenidos fueron evaluados como plataformas de intensificación del campo eléctrico local para aplicaciones en espectroscopía Raman amplificada por superficie (en inglés: SERS). Los resultados obtenidos fueron interpretados en función de las teorías de medio efectivo y de resonancia de plasmones superficiales localizados (PSL) para lo cual se elaboraron modelos de simulación numérica que fueron contrastados con los resultados experimentales. Estudios adicionales sobre los mecanismos de transporte de carga eléctrica y la utilización de los nanocompuestos en dispositivos de microelectrónica completan los objetivos de aplicación de los materiales desarrollados.

En el capítulo 1 se presenta una introducción a los conceptos físico-químicos fundamentales involucrados en la temática del trabajo. En el capítulo 2 se describen las técnicas y metodologías de caracterización estructural a través de técnicas de luz sincrotrón y de microscopía electrónica, como así también el análisis de las propiedades ópticas de los nanocompuestos mediante elipsometría y espectroscopía UV-Visible, y de las propiedades electrónicas mediante microscopía de fuerza atómica con punta conductora (en inglés: CAFM). Los modelos de simulación numérica para el cálculo de las propiedades ópticas basados en teorías de medio efectivo de Bruggeman y Maxwell-Garnett, y de dispersión y absorción de luz en la formulación de Mie, serán también presentados en este capítulo.

En el capítulo 3 se describe la síntesis de las PDMP mediante la combinación del método *sol-gel* y el auto-ensamblado de agentes tensioactivos a partir de soluciones en etanol de los precursores de Ti(IV) y Si(IV) en presencia de surfactantes (Brij58, F127, CTAB) y su posterior depósito en sustratos planos de vidrio, silicio y Pyrex por medio de técnicas de *dip-coating* y *spin-coating*.

En el capítulo 4 se explica el proceso de infiltración con NPM de Au que se lleva a cabo mediante la formación *in-situ* de las NPM dentro de la porosidad de la matriz por métodos de reducción suave y foto-reducción. La aplicabilidad de los modelos propuestos para la simulación de los espectros de absorción y estudios de estabilidad térmica de los nanocompuestos completan este capítulo.

El capítulo 5 trata el método de infiltración con NPM de Ag. En el caso de PDMP de  $\text{TiO}_2$  la infiltración por foto-reducción de iones  $\text{Ag}^+$  a partir de una solución de  $\text{AgNO}_3$  en presencia de etanol constituye la base de experimentos para el estudio *in-situ* de la nucleación y crecimiento de NPM. Se analiza la dependencia de las cinéticas de reducción con la concentración de la solución precursora, la composición y estructura de los materiales mesoporosos, y se analiza la relevancia del material del sustrato empleado, encontrándose las condiciones óptimas para maximizar la cinética de infiltración. Se presenta también la posibilidad de localizar la formación de NPM de Ag mediante foto-litografía.

Los resultados de los experimentos realizados para la evaluación de los nanocompuestos desarrollados en aplicaciones tecnológicas de interés se detallan en los capítulos 6 y 7. En el

primero de ellos describen los estudios acerca de las propiedades de transporte de carga eléctrica mediante CAFM. Se discute la aplicabilidad de los nanocompuestos en dispositivos de microelectrónica como combinación de técnicas *top-down* y *bottom-up*. El capítulo siguiente detalla la metodología de estudio, los experimentos realizados y los resultados obtenidos en la aplicación de los materiales nanocompuestos como plataformas con actividad SERS, buscando las condiciones estructurales y morfológicas tendientes a maximizar la intensificación de la señal Raman. Entre otros estudios se analiza la homogeneidad espacial de la señal, la dependencia con la longitud de onda incidente y su relación con las propiedades ópticas del compuesto; se estudia el efecto del sustrato, el espesor de las PDMP en estructuras monocapa y multicapa; se comparan las eficiencias de los nanocompuestos frente a distintas moléculas sonda (mercapto-piridina, rodamina 6G y ácido salicílico) y se presenta la ventajosa posibilidad de localizar la intensificación de la señal Raman en el sistema TiO<sub>2</sub>-Ag mediante foto-litografía.

Dentro de la temática de este trabajo, aspectos adicionales como la estabilidad química y térmica de los depósitos metálicos, junto con el control de la morfología y estructura de los mismos, entre otras cuestiones, brindan la información experimental necesaria para la formulación de una metodología general orientada a lograr el control de las propiedades de interés tecnológico y otorgar una comprensión de las mismas dentro del campo conjunto de la ciencia de los materiales y la plasmónica.

El conocimiento adquirido sobre la síntesis, la caracterización y las propiedades de los nanocompuestos PDMP-NPM representa una herramienta esencial para el desarrollo de dispositivos ópticos y electrónicos de base nanotecnológica, abriendo posibilidades y perspectivas de investigación en áreas multidisciplinarias de química inorgánica, fotónica y nano-electrónica. Es el espíritu de este trabajo contribuir con un conocimiento sustentado en la experimentación y en la discusión de los resultados en el marco de los desarrollos científicos actuales.

## ABSTRACT

This work presents the studies on the *sol-gel* synthesis of mesoporous thin films (MTF)  $\text{SiO}_2$  and  $\text{TiO}_2$  for their subsequent infiltration with metal nanoparticles (MNP) of Ag and Au. The MTF were synthesized both in its pure compositions and as homogeneous mixtures  $\text{Si}_x\text{Ti}_y\text{O}_{2(x+y)}$ , and either in single structures layer or multilayer structures. The infiltration with MNP was performed by photo-reduction and soft reduction of metal cations in solution. Nanocomposites thus obtained were evaluated as platforms of intensified local electric field for application in Surface Enhanced Raman Spectroscopy (SERS). The results were interpreted in terms of effective medium theories and localized surface plasmon resonance (LSPR). Numerical simulation models were developed and compared with experimental results. Further studies on the mechanisms of transport of electric charge and the use of nanocomposites in microelectronic devices complete the application objectives for these composite materials.

Chapter 1 provides an introduction to the basic physicochemical concepts involved in the topic of this work while Chapter 2 describes the techniques and methodologies for the structural characterization by synchrotron radiation techniques and electron microscopy, as well as the analysis of the optical properties of nanocomposites by ellipsometry and UV-Visible spectroscopy. The electronic properties were characterized using atomic force microscopy with conductive tip (CAFM). Numerical simulation models for the calculation of the optical properties based on effective medium theories like Bruggeman and Maxwell-Garnett, and scattering and absorption of light in the Mie formulation, will also be presented in this chapter.

Chapter 3 describes the synthesis of PDMP by combining the *sol-gel* method with self-assembly of surfactants. Ethanol solutions of the precursors of Ti(IV) and Si(IV) in the presence of surfactants (Brij58, F127, CTAB) were deposited on flat substrates of glass, silicon and Pyrex by *dip-coating* and *spin-coating* techniques.

Chapter 4 explains the process of infiltration with Au MNP carried out by the formation of MNP inside the pores of the matrix by smooth reduction methods and photo-reduction. The applicability of the models proposed for the simulation of the absorption spectra and thermal stability studies of the nanocomposites complete this chapter.

Chapter 5 deals with the infiltration of MTF with Ag MNP. For the infiltration of  $\text{TiO}_2$  MTF photo-reduction of  $\text{Ag}^+$  ions from a solution of  $\text{AgNO}_3$  in the presence of ethanol is the basis of experiments to study the *in-situ* nucleation and growth of MNP. It is discussed the dependence of the reduction kinetics with the precursor solution concentration, the composition and structure of the mesoporous materials, and the relevance of the substrate material used, finding the optimum conditions to maximize the kinetics of infiltration. It also presents the possibility of locating the formation of Ag MNP by photolithography.

The results of the experiments conducted for the evaluation of the nanocomposites in technological applications of interest are described in chapters 6 and 7. The first of them describes studies performed on the electric charge transport properties of by CAFM. We discuss the applicability of nanocomposites in microelectronic devices as a combination of *top-down* and *bottom-up* techniques. The next chapter details the methodology, experiments and results obtained in the application of nanocomposites as SERS active platforms, looking for structural and morphological conditions designed to maximize the Raman signal enhancement. Among other studies, it was analyzed the spatial homogeneity of the signal, the dependence on incident wavelength, and its relation to the optical properties of the

compound. It was also studied the effect of the substrate, the thickness of PDMP in monolayer and multilayer structures, and compared nanocomposites efficiencies against different probe molecules (mercaptopyridine, rhodamine 6G and salicylic acid). It is presented the powerful ability to locate the Raman signal enhancement in TiO<sub>2</sub>-Ag system through photo-lithography.

Within the theme of this thesis, additional aspects such as the chemical and thermal stability of metal deposits, along with the control of the morphology and the structure of the MNP, among other things, provide the experimental information necessary for the formulation of a general methodology aimed at gaining control of the properties of technological interest and provide an understanding of them within the field of materials science and plasmonics.

The knowledge gained on the synthesis, characterization and properties of nanocomposites MTF-MNP represents an essential tool for the development of optical and electronic devices based on nanotechnology, opening possibilities and perspectives for research in multidisciplinary areas of inorganic chemistry, photonics and nano-electronics. It is the spirit of this work to contribute to the knowledge of these systems supported by experiments and discussion of the results in the context of the current scientific developments.

*A Natalia y Felipe,  
por el amor que me regalan día a día.*

*A Valentina Feinmann, mi madre,  
por su belleza humana y su legado.*

*Y desde entonces, me bañé en el Poema  
del Mar, infusión de astros y vía lactescente,  
devorando los azules verdes, por donde en pálida flotación  
y embelesado, a veces descende un ahogado pensativo.*

*“Le Bateau Ivre”*  
Arthur Rimbaud



# TABLA DE CONTENIDOS

RESUMEN.....	i
ABSTRACT.....	iii
1. INTRODUCCIÓN.....	- 1 -
1.1. Definiciones y clasificación de materiales porosos.....	- 1 -
1.1.1. Los mesoporosos ordenados.....	- 2 -
1.1.2. Síntesis Sol-Gel.....	- 3 -
1.1.3. Síntesis Sol-Gel de materiales mesoporosos.....	- 4 -
1.1.4. Películas delgadas mesoporosas.....	- 5 -
1.2. Materiales mesoporosos empleados en este trabajo.....	- 7 -
1.2.1. SiO <sub>2</sub> .....	- 7 -
1.2.1.1. <i>Química sol-gel de SiO<sub>2</sub></i> .....	- 8 -
1.2.2. TiO <sub>2</sub> .....	- 9 -
1.2.2.1. <i>Química sol-gel de TiO<sub>2</sub></i> .....	- 10 -
1.2.3. Óxidos mixtos SiO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub> .....	- 11 -
1.3. Nanopartículas de metales nobles.....	- 11 -
1.3.1. Definiciones y clasificación.....	- 11 -
1.3.2. Plasmónica: conceptos fundamentales.....	- 12 -
1.3.2.1. <i>Dispersión y absorción de luz en partículas metálicas</i> .....	- 13 -
1.3.2.2. <i>La aproximación cuasi-estacionaria o dipolar</i> .....	- 14 -
1.3.2.3. <i>Función dieléctrica del metal y resonancia de PSL</i> .....	- 16 -
1.3.2.4. <i>Interacción plasmónica entre nanopartículas metálicas</i> .....	- 17 -
1.4. Nanopartículas metálicas en matrices mesoporosas.....	- 19 -
1.4.1. Motivación del desarrollo de sistemas compuestos NPM en PDMP.....	- 19 -
1.4.2. Físicoquímica de interfaces metal-óxido.....	- 19 -
1.4.3. Nucleación y crecimiento de NPM soportadas sobre óxidos.....	- 25 -
1.4.4. Métodos de infiltración de materiales porosos con NPM.....	- 25 -
1.4.4.1. <i>Reducción suave</i> .....	- 27 -
1.4.4.2. <i>Foto-reducción</i> .....	- 27 -
1.5. Propiedades ópticas de materiales compuestos.....	- 29 -
1.5.1. Teoría de campo medio: Lorentz-Lorenz.....	- 29 -
1.5.2. Aproximaciones de medio efectivo.....	- 30 -
1.6. Espectroscopía Raman amplificada por superficies (SERS).....	- 32 -
1.6.1. Espectroscopía Raman.....	- 32 -
1.6.2. Naturaleza del efecto SERS.....	- 34 -
1.6.3. Nanoestructuras diseñadas para espectroscopía SERS.....	- 37 -
1.7. Conductividad eléctrica en nanoestructuras metálicas dispersas.....	- 39 -
1.7.1. Mecanismos de conducción eléctrica en nanoestructuras.....	- 40 -

2. HERRAMIENTAS DE SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y MODELADO.....	-49-
2.1. Depósito de películas delgadas por <i>dip-coating</i> y <i>spin-coating</i> .....	- 49 -
2.2. Configuraciones experimentales para la foto-reducción.....	- 52 -
2.2.1. Foto-reducción en configuración horizontal.....	- 52 -
2.2.2. Foto-reducción en celda de cuarzo .....	- 53 -
2.2.3. Foto-reducción <i>in-situ</i> .....	- 53 -
2.2.4. Foto-litografía.....	- 55 -
2.3. Caracterización de películas delgadas nanocompuestas.....	- 55 -
2.3.1. Microscopía electrónica.....	- 55 -
2.3.2. Espectroscopía.....	- 57 -
2.3.3. Técnicas de luz sincrotrón .....	- 61 -
2.3.4. Elipsometría.....	- 66 -
2.3.5. Microscopía de Fuerza Atómica.....	- 73 -
2.4. Simulación numérica de propiedades ópticas .....	- 74 -
2.4.1. Metodología de estudio .....	- 75 -
2.4.2. Aspectos determinantes de las propiedades ópticas de PDMP.....	- 76 -
2.4.3. PDMP infiltradas con NPM como materiales compuestos.....	- 88 -
2.4.4. Comparación de las técnicas de caracterización UV-Visible vs. Elipsometría espectroscópica.....	- 90 -
3. PROPIEDADES ÓPTICAS DE PELÍCULAS DELGADAS MESOPOROSAS.....	- 93 -
3.1. Sistemas TiO <sub>2</sub> .....	- 94 -
3.1.1. <i>Dip-coating</i> - TiO <sub>2</sub> .....	- 94 -
3.1.2. <i>Spin-Coating</i> TiO <sub>2</sub> .....	- 108 -
3.2. Sistemas SiO <sub>2</sub> .....	- 110 -
3.2.1. <i>Dip-coating</i> - SiO <sub>2</sub> .....	- 111 -
3.2.2. <i>Spin-coating</i> - SiO <sub>2</sub> .....	- 113 -
3.3. Sistemas mixtos TiO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub> .....	- 114 -
3.4. Estructuras bicapa.....	- 116 -
3.5. Conclusiones del capítulo.....	- 118 -
4. INFILTRACIÓN DE NPM DE Au EN PDMP.....	- 121 -
4.1. Reducción suave de iones Au <sup>3+</sup> .....	- 122 -
4.1.1. Reducción suave de AuCl <sub>4</sub> <sup>-</sup> con NaBH <sub>4</sub> en PDMP de TiO <sub>2</sub> .....	- 123 -
4.1.2. Reducción suave de AuCl <sub>4</sub> <sup>-</sup> con NaBH <sub>4</sub> en PDMP de óxidos mixtos TiO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub> .....	- 130 -
4.2. Foto-reducción de iones Au <sup>3+</sup> .....	- 131 -
4.3. Modelado de la respuesta óptica de nanocompuestos Au@TiO <sub>2</sub> .....	- 133 -
4.3.1. Nanocompuestos = PDMP + NPM.....	- 133 -
4.3.2. Condensación de vapores .....	- 136 -
4.3.3. En sistemas bicapa.....	- 137 -
4.3.4. Análisis del crecimiento de NPM.....	- 140 -

4.3.5. Reproducibilidad y poder predictivo del modelado.....	- 143 -
4.3.6. Discusión acerca de la elipsometría como técnica de caracterización de sistemas plasmónicos.....	- 144 -
4.3.7. Conclusiones acerca del modelado de los sistemas Au@TiO <sub>2</sub> .....	- 145 -
4.4. Estabilidad térmica de nanocompuestos Au@TiO <sub>2</sub> .....	- 146 -
4.4.1. Estudios preliminares.....	- 147 -
4.4.2. Estudios de Termo-elipsometría.....	- 152 -
4.4.2. Conclusiones del estudio de estabilidad térmica.....	- 160 -
4.5. Conclusiones del capítulo.....	- 162 -
5. INFILTRACIÓN DE PDMP CON NPM DE Ag.....	- 165 -
5.1. Reducción suave de Ag <sup>+</sup> .....	- 165 -
5.1.1. Reducción suave de AgNO <sub>3</sub> con HCHO.....	- 165 -
5.1.2. Reducción suave de Ag(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NO <sub>3</sub> con NaBH <sub>4</sub> .....	- 168 -
5.2. Experimentos de foto-reducción de Ag <sup>+</sup> .....	- 171 -
5.2.1. TiO <sub>2</sub> vs. SiO <sub>2</sub> .....	- 172 -
5.2.2. Aspectos de la foto-reducción.....	- 173 -
5.2.3. Cinética de foto-reducción.....	- 175 -
5.2.4. El efecto del sustrato en la cinética de foto-reducción.....	- 178 -
5.2.5. La FR en función del espesor.....	- 183 -
5.2.6. Experimentos <i>in-situ</i> .....	- 185 -
5.2.7. Fotolitografía de Ag.....	- 199 -
5.2.8. Morfología de la plata foto-reducida.....	- 204 -
5.2.9. Orden mesoestructural y foto-reducción.....	- 210 -
5.2.10. Estabilidad de NPM de Ag infiltradas por FR.....	- 214 -
5.2.11. Efecto del HCl.....	- 221 -
5.2.12. Observaciones adicionales.....	- 225 -
5.3. Conclusiones del capítulo.....	- 227 -
6. PROPIEDADES DE TRANSPORTE ELÉCTRICO EN PDMP CON NPM.....	- 233 -
6.1. Metodología de estudio.....	- 233 -
6.1.1. Sistemas estudiados.....	- 234 -
6.2. Resultados MFA-PC.....	- 235 -
6.2.1. Estructura mesoporosa y aspectos generales.....	- 235 -
6.2.2. Cambios de conductividad de los nanocompuestos por aplicación de tensiones eléctricas.....	- 245 -
6.2.3. Cambios morfológicos de las muestras.....	- 250 -
6.2.4. Discusión.....	- 251 -
6.3. Conclusiones y perspectivas.....	- 255 -

7. SERS.....	- 257 -
7.1. Metodología de estudio de sistemas mesoporosos infiltrados .....	- 257 -
7.1.1. Preparación de muestras .....	- 259 -
7.1.2. Protocolos de medición.....	- 260 -
7.1.3. Análisis de datos .....	- 262 -
7.2. Aspectos evaluados de los sistemas nanocompuestos .....	- 262 -
7.2.1. Efecto de la composición del nanocompuesto .....	- 263 -
7.2.1.1. <i>El sistema estándar: TF/Si FR Ag 30min</i> .....	- 263 -
7.2.1.2. <i>Fracción de llenado</i> .....	- 268 -
7.2.1.3. <i>Ag vs. Au</i> .....	- 270 -
7.2.1.4. <i>Óxidos mixtos TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub></i> .....	- 273 -
7.2.2. Sustrato: Silicio-Vidrio-Pyrex-Au .....	- 274 -
7.2.3. Analitos: Tiopiridina, R6G, Tiobenceno, Ác. Salicílico.....	- 276 -
7.2.4. Estructura mesoporosa.....	- 279 -
7.2.4.1. <i>El espesor de las PDMP</i> .....	- 280 -
7.2.4.2. <i>Estructuras multicapa</i> .....	- 281 -
7.2.4.3. <i>Tratamientos térmicos en sistemas con NPM</i> .....	- 285 -
7.2.5. Localización del efecto SERS mediante fotolitografía.....	- 286 -
7.2.6. El efecto de HCl en sistemas mesoporosos infiltrados con Ag.....	- 288 -
7.2.7. Propiedades ópticas y efecto SERS.....	- 290 -
7.3. Conclusiones del capítulo.....	- 295 -
8. CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS.....	- 301 -
ANEXO Capítulo 3.....	- 305 -
ANEXO Capítulo 4.....	- 306 -
ANEXO Capítulo 5.....	- 309 -
ANEXO Capítulo 6.....	- 315 -
ANEXO Capítulo 7.....	- 315 -
AGRADECIMIENTOS.....	- 321 -

## Abreviaturas utilizadas en esta tesis

<b>4-TP</b>	<i>4-Tiopiridina</i>
<b>DRX</b>	<i>Difracción de Rayos X</i>
<b>EDS</b>	<i>Energy Dispersive Spectroscopy</i>
<b>FR</b>	<i>Foto-Reducción</i>
<b>HR</b>	<i>Humedad Relativa</i>
<b>MEB</b>	<i>Microscopía Electrónica de Barrido</i>
<b>MEB-EC</b>	<i>Microscopía Electrónica de Barrido de Efecto Campo</i>
<b>MET</b>	<i>Microscopía Electrónica de Transmisión</i>
<b>MFA</b>	<i>Microscopía de Fuerza Atómica</i>
<b>MFA-PC</b>	<i>Microscopía de Fuerza Atómica con Punta Conductora</i>
<b>MG</b>	<i>Maxwell-Garnett</i>
<b>MUA</b>	<i>Ácido Mercaptoundecanoico</i>
<b>NPM</b>	<i>Nano-Partícula Metálica</i>
<b>PDMP</b>	<i>Palícula Delgada Meso-Porosa</i>
<b>PEA</b>	<i>Poros-Elipsometría Ambiental</i>
<b>PSL</b>	<i>Plasmon Superficial Localizado</i>
<b>R6G</b>	<i>Rodamina 6G</i>
<b>RBS</b>	<i>Rutherford Back Scattering</i>
<b>RS</b>	<i>Reducción Suave</i>
<b>SAXS</b>	<i>Small Angle X-ray Scattering</i>
<b>SERS</b>	<i>Surface Enhanced Raman Spectroscopy</i>
<b>UV-Vis</b>	<i>Espectrofotometría UV-Visible</i>
<b>XPS</b>	<i>X-ray Photoelectron Spectroscopy</i>
<b>XRR</b>	<i>X-Ray Reflectometry</i>
<b>FTIR</b>	<i>Fourier Transform Infrared spectroscopy</i>

## Sistemas mesoporosos

<b>TF</b>	<i>TiO<sub>2</sub>-F127</i>
<b>TB</b>	<i>TiO<sub>2</sub>-Brij58</i>
<b>SF</b>	<i>SiO<sub>2</sub>-F127</i>
<b>SB</b>	<i>SiO<sub>2</sub>-Brij58</i>
<b>SC</b>	<i>SiO<sub>2</sub>-CTAB</i>
<b>TNM/SNM</b>	<i>TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> No Mesoporoso</i>

## Sustratos

<b>Vid</b>	<i>Vidrio sódico-cálcico</i>
<b>Si</b>	<i>Silicio monocristalino</i>
<b>Py</b>	<i>Vidrio Pyrex boro-silicato</i>



## 1. INTRODUCCIÓN

---

**En este capítulo se dará una introducción general a los conceptos fisicoquímicos involucrados tanto en la síntesis química de materiales inorgánicos como en los fenómenos de interface metal-óxido y la electrodinámica de los nanocompuestos. Se describirán las propiedades generales de los materiales empleados, se comentarán las aplicaciones en estudio dentro de la comunidad científica así como el estado del arte en materiales mesoporosos infiltrados.**

---

Las últimas décadas del siglo veinte vieron surgir el vertiginoso advenimiento de las nanociencias y la nanotecnología. Motivados por el reconocimiento de las oportunidades tecnológicas que otorgaría el control de las propiedades físico-química de los materiales en la escala del nanómetro ( $10^{-9}$  m), y facilitados por los avances tecnológicos del instrumental necesario para la fabricación y el estudio de estructuras de tales dimensiones, el dominio de los materiales nanométricos constituye la nueva frontera científica y tecnológica que la comunidad de diversas disciplinas (física, química, biología, ingeniería, etc.) se ha propuesto superar. El desafío involucra el control de las etapas de fabricación o *síntesis*, estabilización, integración y optimización de las propiedades de interés; en ello convergen por tanto objetivos de ciencia básica y de ciencia aplicada.

Las definiciones y clasificaciones de nanomateriales abundan siendo la más inmediata aquella que limita el tamaño característico  $L_c$  de las partes componentes de una nanoestructura a 100 nm de longitud ( $0,1 \mu\text{m}$ ). Objetos mayores pueden ser considerados como sub-micrométricos ( $0,1 \mu\text{m} < L_c < 1 \mu\text{m}$ ), micrométricos ( $1 \mu\text{m} < L_c < 100 \mu\text{m}$ ), milimétricos ( $100 \mu\text{m} < L_c$ ), etc. Otra definición interesante es aquella que identifica como nano-material aquel para el cual las propiedades intensivas dejan de serlo y dependen por tanto del volumen y de la forma del objeto. En tales entes las propiedades físicas y químicas se diferencian notoriamente de las observadas para el mismo material pero de escala macroscópica. Así, no solo el aumento considerable de la relación superficie/volumen sino también efectos intrínsecos, como ser la discretización de los niveles de energía por *efectos de confinamiento cuántico*, o los cambios en la temperatura de fusión, representan nuevas propiedades surgidas exclusivamente de la limitación del tamaño característico de los objetos.

La variedad de materiales, objetos y estructuras de escala nanométrica que en la actualidad es posible sintetizar, al menos en escala de laboratorio, es enorme y crece día a día<sup>1,2</sup>. Aquí, solo se discutirán en mayor detalle las referidas a los materiales mesoporosos y a las nanopartículas metálicas (NPM), componentes básicos de los nanocompuestos que se pretenden desarrollar y estudiar en este trabajo.

### 1.1. Definiciones y clasificación de materiales porosos

Los materiales porosos contienen una fase continua, rígida o flexible, y cavidades aisladas o interconectadas de tamaño característico. La *International Union of Pure and Applied*

*Chemistry* (IUPAC) ha clasificado los materiales porosos según el tamaño característico de las cavidades que los componen<sup>3</sup>, siendo *microporosos* aquellos con tamaño de poro entre 0,3 y 2 nm, *mesoporosos* los formados por poros de tamaño entre 2 y 50 nm, y *macroporosos* aquellos con poros de tamaño mayor a 50 nm. Cuatro parámetros relevantes caracterizan los materiales porosos<sup>4</sup>:

- El área superficial, medida en m<sup>2</sup>/g.
- La fracción en volumen de microporos.
- La fracción en volumen de la porosidad accesible.
- La distribución de tamaños de poro.

Los materiales porosos se utilizan ampliamente como absorbentes, ya sea de líquidos, gases, o moléculas en solución. Debido a esto, las cualidades específicas de la superficie y la estructura porosa determinan en gran medida la eficiencia de su desempeño.

Entre los materiales microporosos destacan las zeolitas, comúnmente aluminosilicatos altamente cristalinos cuya particular estructura contiene poros homogéneamente distribuidos de tamaño molecular uniforme. Estos materiales existen en la naturaleza habiéndose identificado hasta el momento 34 especies diferentes. La síntesis de laboratorio ha logrado producir unas 100 tipos adicionales a partir del empleo de aminas cuaternarias como moldes moleculares. Su utilización es amplia tanto para catálisis como para absorbentes moleculares, especialmente en la industria de hidrocarburos<sup>5</sup>.

Los materiales mesoporosos se caracterizan por una porosidad de tamaño mayor al de las zeolitas con poros entre 2 y 50 nm. La síntesis química a través de los procesos *sol-gel* (*v.i.*) ha logrado generar una gran variedad de materiales mesoporosos de diferentes composiciones y estructuras. La familia de materiales mesoporosos incluyen los siguientes tipos:

- Xerogeles,
- Aerogeles,
- Materiales mesoporosos ordenados,
- Materiales híbridos: metal-orgánico.

### 1.1.1. Los mesoporosos ordenados

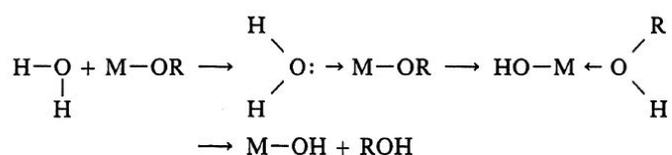
Los materiales mesoporosos ordenados tratados en este trabajo surgieron a principios de la década de 1990 tras los estudios realizados independientemente por Yanagisawa *et. al.*<sup>6</sup> y científicos de la Mobil Oil Corporation que en 1992<sup>7,8</sup> reportaron haber sintetizado de manera reproducible materiales mesoporosos basados en sílica y aluminosilicatos en forma de polvos, conformando una nueva familia de materiales porosos denominados M41S. En particular, el tipo MCM-41 correspondiente a sílica mesoporosa con canales cilíndricos ordenados en un empaquetamiento hexagonal resultó de especial interés en la comunidad de ciencia de materiales y química inorgánica. A partir del trabajo inicial relacionado con la sílica mesoporosa surgieron de manera explosiva innumerables alternativas para la síntesis de óxidos de metales de transición y otros materiales cerámicos. Destacan los desarrollos del grupo de Stucky *et. al.* sobre el empleo de surfactantes iónicos<sup>9</sup> y copolímeros di- y tri-bloque<sup>10</sup>, como agentes moldeantes, permitiendo contar rápidamente con una amplia variedad de estructuras mesoporosas tanto en forma de polvos como en forma de fibras, monolitos y películas delgadas<sup>11</sup>. La estrategia general para la fabricación de estos materiales

involucra una combinación del método *sol-gel* y el Auto Ensamblado Inducido por Evaporación (AEIE), concepto introducido originalmente por Brinker, *et. al.*<sup>12</sup> para la formación de películas delgadas mesoporosas.

### 1.1.2. Síntesis Sol-Gel<sup>13,14,15</sup>

Los materiales mesoporosos se sintetizan a través de un método químico conocido como *sol-gel*. Se trata de una síntesis inorgánica en la que un precursor molecular del material a sintetizar es sujeto a reacciones de *hidrólisis* y de *condensación* que culminan en la formación de una estructura inorgánica densa. El control sobre las cinéticas de tales reacciones permite disponer de formas y estructuras diferentes, tanto en cuanto a la cristalinidad como a la porosidad del cerámico resultante. Las temperaturas involucradas en la síntesis *sol-gel* son muy inferiores (<400 °C) a la de los métodos tradicionales utilizados para la fabricación de materiales cerámicos.

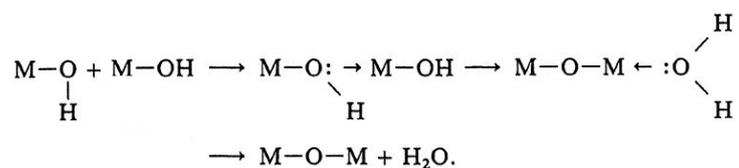
En el proceso *sol-gel* el precursor inorgánico es hidrolizado mediante reacciones de sustitución nucleofílica (S<sub>N</sub>) luego de una adición nucleofílica (A<sub>N</sub>) seguida de la transferencia de un protón desde H<sub>2</sub>O al ligando-hidroxo desplazado.



Ecuación 1-1

La velocidad de las reacciones de hidrólisis depende de la naturaleza del catión inorgánico M (acidez, electrofilicidad), la naturaleza del radical R (ej. largo de la cadena alquílica), el solvente (polaridad, viscosidad, etc.), de la temperatura, y de las concentraciones de cada especie, en particular de la relación molar  $h=[\text{H}_2\text{O}]/[\text{M}]$ . En general, la hidrólisis es rápida para la mayoría de los cationes metálicos de transición mientras que para el caso de Si, la reacción es lenta pero se cataliza a valores de pH extremos<sup>13</sup>.

La condensación de los precursores hidrolizados tiene lugar a través de reacciones de condensación y la formación de enlaces oxo (M-O-M), generando inicialmente dímeros moleculares que prosiguen su reacción incorporando monómeros de la solución y liberando H<sub>2</sub>O como producto de la reacción; el agua en este tipo de reacciones actúa como catalizador de la hidrólisis y de la condensación del precursor inorgánico.



Ecuación 1-2

Las reacciones de hidrólisis y condensación ocurren simultáneamente aunque las cinéticas características de cada una de tales reacciones sea diferente y pueda ser modificada mediante la elección apropiada del solvente, la adición de agentes complejantes, el control del pH y la

temperatura. Para el caso de los alcóxidos de silicio, por ejemplo, las reacciones catalizadas en medio ácido favorecen la condensación antes que la hidrólisis de todos los ligandos de coordinación, produciendo un gel de estructura polimérica; por el contrario, la catálisis básica favorece la hidrólisis completa del precursor alcóxido resultando luego en una rápida condensación y en una gelificación particulada.

La nucleación homogénea de partículas debido a la polimerización inorgánica produce en la solución un gran número de partículas que se mantienen en suspensión coloidal por acción de las fuerzas electrostáticas.

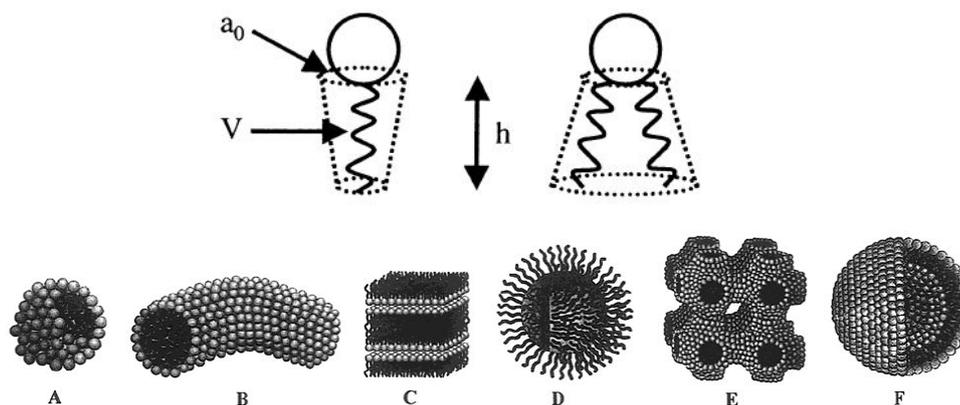
El desarrollo de las reacciones de hidrólisis y condensación prosigue hasta haber agotado el precursor inorgánico o hasta alcanzarse un estado en el que la fase precipitada constituye una fase continua dentro del recipiente en el que ocurre la reacción. En tal condición crítica ocurre lo que se denomina *gelificación*. El tiempo característico desde el comienzo de las reacciones hasta la concreción de tal estado interconectado se denomina consistentemente *tiempo de gelificación* y depende principalmente de los siguientes factores:

- velocidad de evaporación del solvente,
- viscosidad del solvente,
- carga superficial de las partículas,
- pH,
- temperatura,
- concentración de los reactivos,
- aditivos (complejantes, electrolitos, surfactantes, etc.).

La transición entre la dispersión coloidal de partículas o de agregados moleculares y la formación de la estructura gelificada constituye en esencia la llamada transición *sol-gel* y se caracteriza, entre otras cosas, por un rápido incremento de la viscosidad.

### 1.1.3. Síntesis Sol-Gel de materiales mesoporosos

La utilización de moléculas anfífilas como agentes surfactantes, también llamados tensioactivos, capaces de actuar como moldes supramoleculares alrededor de los cuales se produce la condensación inorgánica constituye la metodología general propuesta inicialmente por Beck<sup>7</sup> *et. al.* desarrollada luego por Attard *et. al.*<sup>16</sup> y expuesta formalmente por Brinker *et. al.*<sup>12</sup> en el concepto de AEIE para la confección de materiales mesoporosos ordenados a partir de la formación de una mesoestructura del tipo cristal líquido<sup>17</sup> adaptable a la síntesis de materiales mesoporosos en forma de *films*, xerogeles y aerosoles. En este proceso, la evaporación controlada del solvente volátil, usualmente un alcohol, conduce a un incremento en la concentración del precursor inorgánico y del agente surfactante hasta alcanzar este último la llamada *concentración micelar crítica* (cmc) por encima de la cual el surfactante anfílico se autoensambla formando estructuras supramoleculares llamadas *micelas*. La forma de tales estructuras moleculares depende de la geometría de la molécula anfílica en cuestión, en particular, de la relación entre el largo de la molécula extendida ( $L_c$ ), la sección de la parte polar ( $a_0$ ) y el volumen total de la molécula ( $V$ ). Tal relación se denomina *parámetro de empaquetamiento* y está dada por  $g = V/L_c \cdot a_0$ .



**Figura 1-1** Agentes surfactantes y estructuras micelares. Arriba: parámetros geométricos de la molécula anfifílica, la parte polar representada con un círculo. Abajo: estructuras micelares obtenidas por encima de cmc; A: micela esférica, B: cilíndrica, C: laminar, D: micela esférica inversa, E: fase bicontinua, F: liposoma. Imágenes tomadas y modificadas de ref. 8.

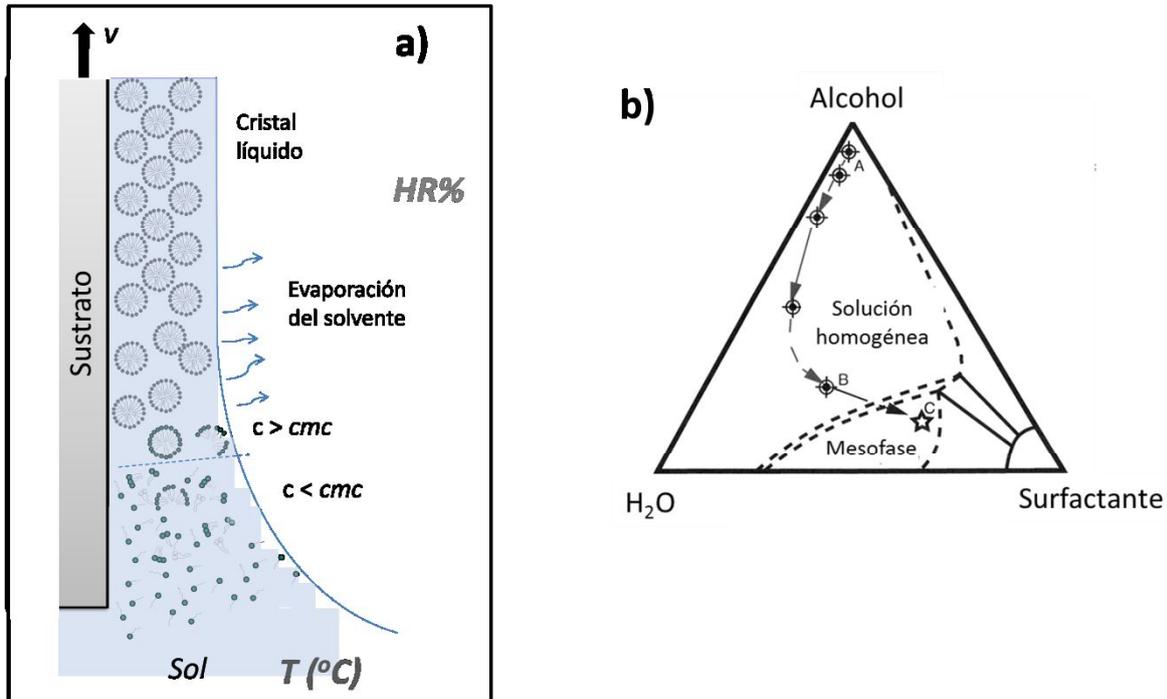
Los avances realizados hasta el presente en la síntesis de materiales mesoporosos mediante el control de los procesos *sol-gel* en combinación con la química de polímeros anfifílicos y oligómeros metal-orgánico hacen posible la fabricación reproducible de una innumerable cantidad de estructuras mesoporosas tanto en forma de fibras, monolitos y películas delgadas. La capacidad de integrar conceptos de química orgánica e inorgánica en la confección de materiales híbridos es hoy en día uno de los objetivos más desafiantes en la síntesis de materiales polifuncionales.<sup>18,19</sup>

#### 1.1.4. Películas delgadas mesoporosas

El proceso combinado *sol-gel* y el autoensamblado de agentes surfactantes puede ser aplicado con éxito para la confección de películas delgadas mesoporosas. La estrategia utilizada para este fin consiste en el control de la velocidad de evaporación y de las cinéticas de las reacciones de hidrólisis y condensación de los precursores inorgánicos luego de depositar el *sol* precursor conteniendo el agente moldeante sobre un *sustrato* o soporte plano.

La organización de las micelas en una estructura ordenada de largo alcance ocurre al incrementarse aún más la concentración por efecto de la evaporación del solvente en el *sol* depositado. Simultáneamente a la evaporación, la condensación del precursor inorgánico genera en la fase fluida del depósito, alrededor de las micelas, una estructura reticulada continua formada por la polimerización del inorgánico. Los parámetros experimentales del proceso que regulan la formación de una mesoestructura ordenada son:

- La temperatura del *sol*.
- La humedad relativa al momento de realizarse el depósito.
- La conservación en condiciones de humedad relativa controladas para la estabilización de la mesoestructura.
- La mojabilidad del sustrato con el *sol* utilizado.



**Figura 1-2** a) Esquema de la formación de la mesoestructura ordenada por AEIE en una película delgada depositada por *dip-coating*. Inspirado en la ref. 18; b) diagrama de fases ternario en el que se representa una posible trayectoria tras la evaporación del alcohol hasta la formación de una fase mesoestructurada del agente surfactante. Imagen modificada extraída de la ref. 12.

Las técnicas más usuales para lograr el depósito de películas delgadas sobre sustratos planos son *dip-coating* y *spin-coating*. Los detalles de cada una de estas técnicas se describen a continuación:

### *Dip-coating*

En esta técnica<sup>13</sup> el sustrato es sumergido en el *sol* y retirado a una velocidad constante suficientemente lenta para permitir el escurrimiento del excedente líquido. La mojabilidad del sustrato por el *sol* garantiza la formación de una película delgada sobre la cual intervienen fuerzas en direcciones opuestas: arrastre viscoso, gravedad, tensión superficial y gradientes de tensión superficial. La magnitud de cada una de las fuerzas depende a su vez de la energía interfacial sustrato-*sol*, de la densidad y de la viscosidad del *sol*. A medida que el sustrato asciende, el solvente se evapora y aumenta por tanto la concentración de los precursores y del surfactante, incrementando la viscosidad del *sol* mientras simultáneamente comienza la condensación del precursor inorgánico. Cada proceso ocurre a una velocidad propia característica. El control del proceso de AEIE se logra mediante el ajuste de los valores de temperatura del *sol* y del valor de la humedad relativa dentro de la cámara en la que se realiza el procedimiento. La relación entre el espesor final de la película depositada y las variables mencionadas suele describirse a través de una ley potencial del tipo

$$h = c_1 \left( \frac{\eta U}{\rho g} \right)^v$$

**Ecuación 1-3**

Donde  $\eta$  es la viscosidad,  $\rho$  la densidad,  $g$  la aceleración de la gravedad y  $U$  la velocidad de extracción del sustrato;  $c_1$  es una constante de proporcionalidad. El exponente  $\nu$  suele ser un valor cercano a 0,5. En ciertas condiciones en que la velocidad de extracción es muy baja pueden derivarse relaciones similares a la Ecuación 1-3 en las que interviene además la tensión superficial líquido-vapor  $\gamma_{LV}$ <sup>20</sup>. A bajas velocidades de extracción se ha reportado la existencia de un régimen capilar en el que el espesor del *film* resulta más grueso cuanto menor es la velocidad.<sup>21</sup>

### Spin-coating

En esta técnica el sustrato es inmovilizado en un cabezal rotante cuya velocidad y aceleración es programable. Antes de comenzar el movimiento de rotación, un volumen determinado del *sol* se vuelca sobre el sustrato y el cabezal comienza su aceleración hasta la velocidad final programada. La fuerza centrífuga desarrollada durante el movimiento esparce el *sol* sobre el sustrato removiendo el líquido excedente. La evaporación del solvente conduce a la condensación del precursor inorgánico y a la formación de la estructura micelar organizada. El proceso es más rápido que el de *dip-coating* pero menos efectivo para asegurar la formación de un autoensamblado ordenado de largo alcance de las micelas ya que la velocidad de evaporación es demasiado rápida y la capacidad de controlar la humedad y la temperatura dentro de la cámara de deposición es menor. El proceso *spin-coating* es ampliamente utilizado para la formación de películas delgadas de resinas poliméricas utilizadas en fotolitografía, de gran aplicación en microelectrónica. El tratamiento teórico propuesto para el proceso *spin-coating*<sup>22</sup> revela una dependencia del espesor con la velocidad de rotación del cabezal del tipo  $h \propto \omega^{-1/2}$  debido a la evaporación del solvente<sup>23,24</sup>.

## 1.2. Materiales mesoporosos empleados en este trabajo

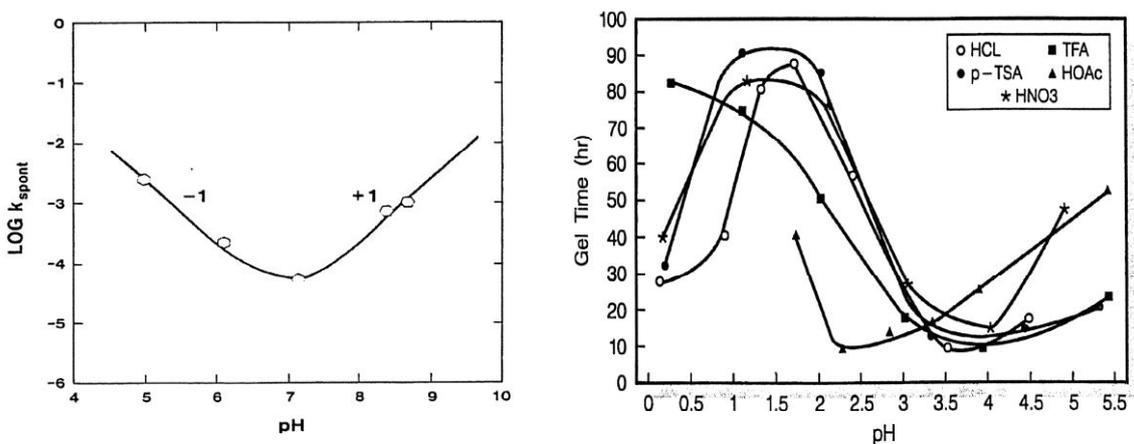
Los materiales mesoporosos estudiados en este trabajo fueron SiO<sub>2</sub> y TiO<sub>2</sub>, tanto en sus composiciones puras como en mezclas homogéneas de composición Si<sub>x</sub>Ti<sub>y</sub>O<sub>2(x+y)</sub>. A continuación se describirán las características generales de tales materiales.

### 1.2.1. SiO<sub>2</sub>

Los óxidos de silicio obtenibles por *sol-gel* se caracterizan por una estructura amorfa, sin absorciones de energía en el rango visible (dieléctrico de bajo  $k$ ) y con una alta resistividad eléctrica. Estas características hacen del SiO<sub>2</sub> un material útil para aplicaciones ópticas (lentes, fibras ópticas, recubrimientos vítreos)<sup>25,26,27</sup> y como aisladores eléctricos en microelectrónica (ej.: transistores MOSFET). Los materiales mesoporosos basados en SiO<sub>2</sub> encuentran su principal aplicación como adsorbentes y actualmente son objeto de investigación debido a la posibilidad de *funcionalizar* la superficie incorporando funciones orgánicas específicas y generando materiales híbridos polifuncionales<sup>19,28</sup> útiles en aplicaciones ambientales y para liberación controlada de fármacos (*drug-delivery*)<sup>29</sup>. El SiO<sub>2</sub> se disuelve en soluciones básicas y en presencia de ácido fluorhídrico. En medios acuosos de interés biológico la disolución de SiO<sub>2</sub> ocurre a velocidades significativamente mayores a las que se observan para óxidos mixtos de SiO<sub>2</sub> conteniendo hasta un 10 % de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> o Zr<sub>2</sub>O, en particular, las PDMP de SiO<sub>2</sub> en estas condiciones se disuelven completamente en término de horas limitando la aplicabilidad de estos materiales en medios biológicos.<sup>30</sup>

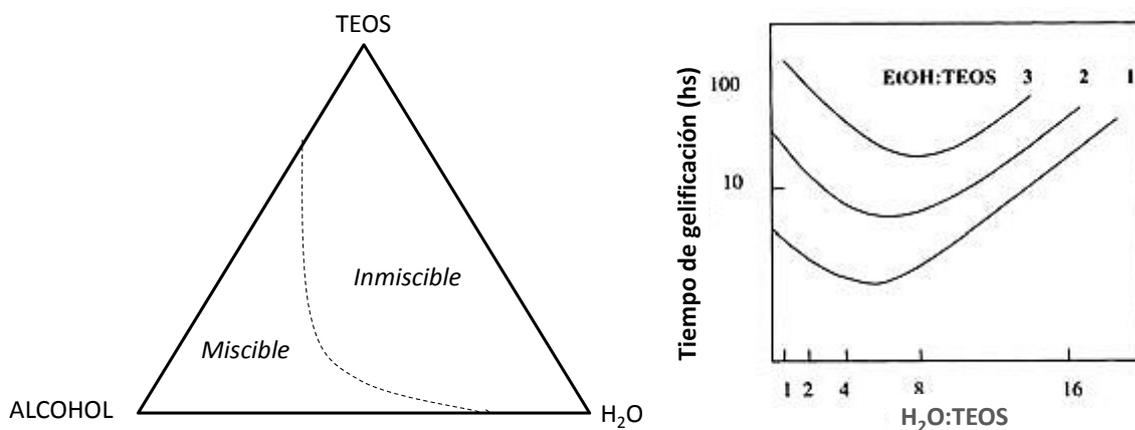
1.2.1.1. Química sol-gel de  $\text{SiO}_2$ 

El proceso más común para la síntesis de  $\text{SiO}_2$  por *sol-gel* involucra el empleo de alcóxidos de silicio como precursor inorgánico, en especial TEOS (tetraetoxisilano) es uno de los más utilizados. Como se mencionó, la cinética de las reacciones de hidrólisis es lenta pero puede ser catalizada tanto en condiciones ácidas como básicas. El tiempo de gelificación también responde al pH de la solución acuosa utilizada para la hidrólisis del TEOS independientemente del ácido utilizado para el control del pH según se muestra en la Figura 1-3. El tiempo de gelificación es máximo a valores de pH cercanos al punto isoeléctrico de  $\text{SiO}_2$  ( $\text{pH}^0 \approx 2,2$ ). La cinética de hidrólisis depende del largo de cadena del alcóxido de silicio siendo más rápida cuanto más corta es la cadena del grupo alcoxi, por ejemplo, la velocidad de hidrólisis del TMOS (tetrametoxisilano) es mayor a la del TEOS en las mismas condiciones.



**Figura 1-3** Dependencia de la velocidad de hidrólisis (izq.) y del tiempo de gelificación (der.) con el pH de la solución acuosa utilizada para hidrólisis del TEOS. Tomado de ref. 13.

La miscibilidad del TEOS en agua es muy limitada y un co-solvente debe ser adicionado al sistema, la opción más usual es un alcohol y en particular, etanol. Por otro lado, el tiempo de gelificación depende de la relación molar entre TEOS y  $\text{H}_2\text{O}$ . Ambas cuestiones se representan en la Figura 1-4.

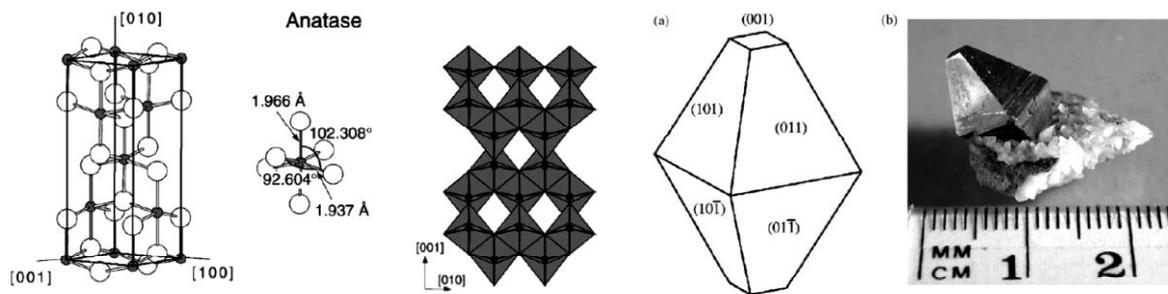


**Figura 1-4** Izq.: Diagrama de fase esquemático del sistema ternario TEOS: $\text{H}_2\text{O}$ :ALCOHOL. Der.: Efecto de la relación  $\text{H}_2\text{O}:\text{TEOS}$  en el tiempo de gelificación para diferentes condiciones de dilución del TEOS tomado de ref. 14.

### 1.2.2. TiO<sub>2</sub>

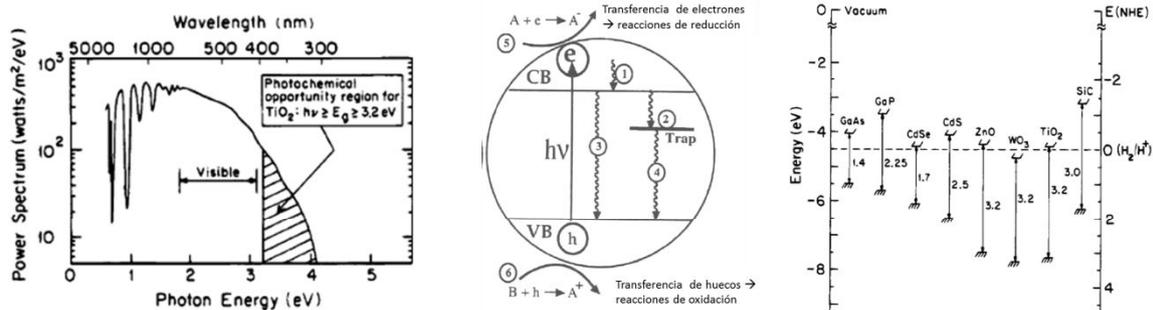
El TiO<sub>2</sub> es uno de los materiales cerámicos de mayor interés en la actualidad debido principalmente a sus destacables propiedades mecánicas, fotocatalíticas y a su biocompatibilidad. Su uso tecnológico se ha extendido desde la industria alimenticia, hasta la industria farmacéutica y de pigmentos. Su alta estabilidad fotoquímica, su carácter inerte para el consumo humano y su bajo costo hacen del TiO<sub>2</sub> un material apto para aplicaciones masivas. En medios biológicos, la disolución de PDMP de TiO<sub>2</sub> es extremadamente lenta siendo por tanto mucho más estables que las mismas estructuras hechas de SiO<sub>2</sub>.<sup>30</sup>

EL TiO<sub>2</sub> es una material semiconductor que puede presentarse en tres fases cristalinas diferentes: anatasa (tetragonal, D<sub>4h</sub>19-I4<sub>1</sub>/amd, a=b=3,782 Å, c=9,502 Å), rutilo (tetragonal, D<sub>4h</sub>14-P4<sub>2</sub>/mmm, a=b=4,584 Å, c=2,953 Å) y brookita (romboédrico, D<sub>2h</sub>15-Pbca, a=5,436 Å, b=9,166 Å, c=5,135 Å)<sup>31</sup>. Las primeras dos fases pueden obtenerse a baja temperatura mientras que la fase brookita solo se alcanza tras tratamientos prolongados a altas temperaturas (>800°C). Se ha estudiado<sup>32,33</sup> que si bien la fase termodinámicamente estable a bajas temperaturas es la fase rutilo, durante las primeras etapas de crecimiento de la estructura cristalina a partir de precursores moleculares, la menor energía superficial de los cristales de anatasa hacen que para cristales pequeños, menores a aproximadamente 10 nm, sea ésta la estructura de mayor estabilidad, por lo cual es posible obtener TiO<sub>2</sub> nanocristalino con un alto contenido de anatasa. Modificadores superficiales y las condiciones de acidez de la solución precursora afectan también la estabilidad termodinámica de las fases nanocristalinas.<sup>34</sup> La forma de equilibrio de un monocristal de anatasa, de acuerdo a la construcción de Wulff y a la energía superficial de cada plano cristalino, se muestra en la Figura 1-5 de la que se extrae que la principal cara cristalina expuesta pertenece a la familia (101).



**Figura 1-5** Estructura cristalina de la fase anatasa de TiO<sub>2</sub>, y forma de equilibrio de un monocristal de la fase anatasa de TiO<sub>2</sub>. Imágenes tomadas de la referencia 19.

La estructura de bandas de energía de los electrones presenta una banda prohibida o *band-gap* del tipo indirecto relativamente grande (3,0 para el caso de rutilo y 3,2 eV para el caso de anatasa)<sup>35,36</sup>. La fase anatasa presenta una actividad fotocatalítica<sup>37,38</sup> superior a la fase rutilo por lo cual es estudiada masivamente en aplicaciones ambientales<sup>39</sup> para descontaminación de aguas naturales y generación de energía<sup>40</sup>, principalmente en celdas solares sensibilizadas con tintas (llamadas también *celdas de Grätzel*)<sup>41,42</sup> y en disociación de agua para generación de H<sub>2</sub>.<sup>43</sup> Debido al valor relativamente grande de *band-gap*, solo una fracción (aproximadamente el 4%) del espectro solar puede ser absorbido por el TiO<sub>2</sub>, por lo cual se realizan grandes esfuerzos para ampliar el rango espectral de absorción del TiO<sub>2</sub> mediante dopado de la red cristalina.



**Figura 1-6** Información acerca de las propiedades fotocatalíticas del TiO<sub>2</sub>. Izquierda: espectro solar y región de absorción del TiO<sub>2</sub> tomado de la ref. 37. Al medio: mecanismo fotoquímico de la fotocatalisis en TiO<sub>2</sub>. Esquema extraído de la referencia 31. Derecha: posición de las bandas de valencia y de conducción de diferentes materiales semiconductores en soluciones a pH=1 extraído de la referencia 37.

### 1.2.1.1. Química sol-gel de TiO<sub>2</sub>

La cinética de las reacciones de hidrólisis y condensación depende, entre otras cosas, de la electrofilicidad del catión inorgánico. Para el caso de Ti<sup>4+</sup> el elemento es considerablemente más electropositivo que el Si<sup>4+</sup> con lo cual el ataque nucleofílico responsable de la hidrólisis ocurre a una velocidad mucho mayor. Además, el catión Ti<sup>4+</sup> posee un número de coordinación 6 mientras que Si<sup>4+</sup> solo posee 4 posiciones de coordinación. Para regular la velocidad de las reacciones pueden utilizarse condiciones fuertemente ácidas o moléculas complejantes del catión metálico. La condensación de la estructura molecular, a diferencia de la química *sol-gel* del TEOS, puede resultar en la nucleación de cristales de anatasa. La cristalización puede extenderse significativamente mediante tratamientos térmicos posteriores a temperaturas intermedias (300 °C < T < 700 °C).

La síntesis *sol-gel* de películas delgadas mesoporosas de TiO<sub>2</sub> nanocristalinas<sup>44,45,46</sup> ha sido lograda exitosamente y constituye un material atractivo para aplicaciones en fotocatalisis y generación de energía (celdas solares, H<sub>2</sub>) debido a las características fotoquímicas de la fase anatasa del TiO<sub>2</sub>. Sin embargo, el grado de cristalinidad de las PDMP es fuertemente dependiente de las condiciones de síntesis pudiendo la cristalización ser afectada o favorecida por los contraiones del catión metálico, por el agregado de agentes complejantes en el *sol* precursor y por el material y la composición química del sustrato sobre el cual se depositan. En particular, el efecto del sustrato será tratado en secciones posteriores de este trabajo por lo que conviene aquí señalar este fenómeno. En primer lugar, la cristalización es afectada por la presencia de impurezas en solución sólida intersticial, en segundo lugar el sustrato es una de las principales fuentes de impurezas, por ejemplo, el vidrio sódico-cálcico contiene una cantidad importante de elementos capaces de difundir hacia las PDMP depositadas sobre el vidrio, principalmente, los iones Na<sup>+</sup> son especialmente adversos para la cristalización de la anatasa por lo cual la cristalinidad de las PDMP depositadas sobre este tipo de vidrios es considerablemente menor a la alcanzable sobre sustratos de silicio o vidrio borosilicato<sup>47,48</sup>.

### 1.2.3. Óxidos mixtos SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>

Las propiedades características de cada uno de los óxidos descritos anteriormente pueden ser combinadas en la síntesis de óxidos mixtos de composición Si<sub>x</sub>Ti<sub>y</sub>O<sub>2(x+y)</sub> directamente en la composición estequiométrica Ti:Si del *sol*. En trabajos previos<sup>49</sup> se ha demostrado la formación de una solución sólida homogénea de ambos elementos a pesar de las diferencias en la reactividad de los alcóxidos o cloruros de los precursores utilizados (TEOS y TiCl<sub>4</sub> respectivamente).

## 1.3. Nanopartículas de metales nobles

Las nanopartículas de metales nobles poseen propiedades ópticas especialmente interesantes que se deben a fenómenos electromagnéticos ligados a la superficie: la excitación de modos propios de oscilación colectiva de los electrones de conducción denominados *Plasmones Superficiales Localizados (PSL)*, da lugar a bandas de absorción de luz características. Para partículas de metales nobles como Au y Ag, las bandas de absorción se encuentran en el rango visible y son fuertemente dependientes de la forma, del tamaño y del entorno dieléctrico de las partículas. Existe una innumerable cantidad de métodos de síntesis de NPM, desde métodos químicos de reducción controlada, hasta métodos de ablación láser. En esta sección se realizará una breve introducción a la clasificación y propiedades generales de NPM.

### 1.3.1. Definiciones y clasificación

Las nanopartículas metálicas pueden ser clasificadas según su tamaño característico, o equivalentemente el número de átomos que las componen, y mediante los efectos físicos que caracterizan su interacción con el entorno y en particular con la radiación electromagnética. Entre las muchas clasificaciones de nanopartículas metálicas, una de las más reconocidas es la propuesta por Kreibitz y Vollmer<sup>50</sup> en la que las partículas (llamadas por los autores *clusters*), se diferencian entre sí por la aparición de efectos intrínsecos y extrínsecos (ver [Tabla 1-1](#)). Por efectos *intrínsecos* se hace referencia a los cambios en las propiedades de la superficie o del volumen del material debido a lo reducido de su tamaño, en este sentido las propiedades intensivas del material pasan a depender del tamaño característico. El ejemplo más concreto y relevante a los fines del presente trabajo es la constante dieléctrica del material, la cual se modifica por efecto del tamaño reducido. Los efectos *extrínsecos* refieren a los cambios en la respuesta de las partículas ante campos aplicados externamente, aquí las propiedades del material son las mismas que la del material macroscópico pero la forma y el tamaño de las partículas influye significativamente en la manera en que éstas responden a estímulos externos como por ejemplo, el campo electromagnético.

	Agregados atómicos	Nanopartículas pequeñas	Nanopartículas grandes
<b>Número de átomos</b>	$2 < N < 20$	$20 < N < 500$	$500 < N < 10^7$
<b>Tamaño de partícula</b>	$d < 1\text{nm}$	$1\text{nm} < d < 3,5\text{nm}$	$3,5\text{nm} < d < 100\text{nm}$
<b><math>N_{\text{sup}}/N_{\text{vol}}</math></b>	Indistinguibles	$0,9 > N_{\text{sup}}/N_{\text{vol}} > 0,5$	$0,5 > N_{\text{sup}}/N_{\text{vol}}$
<b>Efectos</b>	Confinamiento cuántico	Intrínsecos → Extrínsecos	

**Tabla 1-1** Clasificación de nanopartículas metálicas según Kreibig & Vollmer (ref. 50).

Para partículas muy pequeñas, referidas como agregados atómicos, el número reducido de átomos que componen el objeto es insuficiente para conformar una estructura de bandas de energía continua y en cambio poseen una estructura discreta de niveles electrónicos permitidos. Esta cualidad suele ser descrita como el resultado de los llamados *efectos de confinamiento cuántico*; el resultado corresponde a un estado intermedio entre los orbitales atómicos de un átomo aislado y la estructura de bandas del sólido macroscópico.

### 1.3.2. Plasmónica: conceptos fundamentales

El estudio de la interacción entre la radiación electromagnética y los materiales conductores ha evolucionado al punto de conformar en la actualidad una rama significativa de la electrodinámica de los medios continuos llamada *plasmónica*. En este campo converge la investigación teórica de interfaces metal-dieléctrico, la síntesis de nanoestructuras metálicas y la evaluación experimental de las propiedades tecnológicas derivadas.

Es necesario definir los diferentes fenómenos electrodinámicos contenidos en el área de la plasmónica: por un lado diferenciar los llamados *plasmones de volumen* (*volume plasmons*) en contraste con los llamados *plasmones superficiales* (*surface plasmons*). Los primeros corresponden a modos colectivos de oscilación de los electrones de conducción respecto de los núcleos iónicos de carga positiva; el desplazamiento ocurre en todo el volumen del material metálico y constituye un efecto resonante por cuanto que el desplazamiento relativo de las cargas eléctricas genera una fuerza eléctrica restitutiva que se opone al desplazamiento.

Formalmente, para un metal ideal, en los que los electrones de conducción conforman un gas libre, la función dieléctrica puede ser expresada según el modelo de Drude por:

$$\varepsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2}$$

**Ecuación 1-4**

donde  $\omega_p$  es la llamada *frecuencia de plasma* definida como

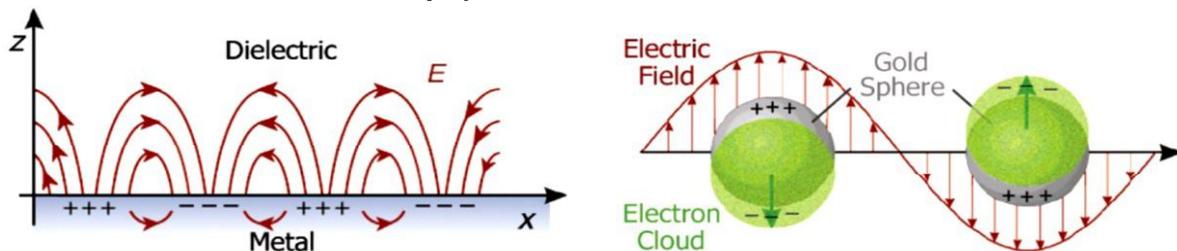
$$\omega_p^2 = \frac{ne^2}{\varepsilon_0 m_{ef} m_0}$$

**Ecuación 1-5**

con  $n$  la densidad electrónica,  $m_{ef}$  la masa efectiva de los electrones en el metal,  $m_0$  la masa del electrón en reposo y  $\varepsilon_0$  la permitividad eléctrica del vacío. La frecuencia  $\omega_p$  representa la frecuencia característica de un metal por encima de la cual una onda electromagnética puede propagarse y constituye el modo fundamental de las oscilaciones volumétricas de la nube electrónica. Los plasmones de volumen admiten un tratamiento cuántico y experimentalmente tales modos pueden ser estudiados mediante técnicas de dispersión

inelástica como ser por Espectroscopía de Pérdida de Energía de Electrones (en inglés: EELS).<sup>50</sup>

A frecuencias de la luz incidente menores a  $\omega_p$ , la parte real de la función dieléctrica es negativa y el material refleja la luz. En este último caso las condiciones de contorno del campo electromagnético que deben cumplirse para satisfacer las ecuaciones de Maxwell conducen a oscilaciones superficiales del campo eléctrico en los que la energía queda confinada en la interface entre el metal y el material dieléctrico del entorno. Estos son los llamados *plasmones superficiales* cuyo concepto fue sugerido por Ritchie<sup>51</sup> en 1957, un año después del trabajo fundacional de Pines<sup>52</sup> (quién apodó el término) sobre *plasmones*. Tales modos electromagnéticos son capaces de propagarse por la superficie una corta distancia ( $\mu\text{m}$ ) y en tal caso son referidos como *Plasmones Superficiales Propagantes* (PSP). Cuando los tamaños característicos de la estructura metálica impiden la propagación de los modos superficiales, las excitaciones quedan localizadas en una región delimitada y los plasmones son llamados entonces *Plasmones Superficiales Localizados* (PSL). Estrictamente, las oscilaciones del campo eléctrico no son independientes de la radiación EM incidente sino que conforman estados acoplados fotón-plasmón, este fenómeno hace que en muchas ocasiones se prefiera el término *Plasmones-Polaritones Superficiales*.



**Figura 1-7** Representación de plasmones superficiales propagantes (izq.) y localizados (der.). Tomados de la ref. 53.

### 1.3.2.1. *Dispersión y absorción de luz en partículas metálicas*

El caso especial de partículas de metales nobles constituye uno de los primeros en ser desarrollados tanto de forma experimental como teórica. Los primeros estudios científicos acerca de coloides de nanopartículas de oro se atribuyen a Michael Faraday<sup>54</sup> quien en 1857 realizó una serie de observaciones acerca de los colores del oro metálico en distintas condiciones de preparación. Casi 50 años más tarde, Gustav Mie<sup>55</sup> formuló las ecuaciones de dispersión y absorción de luz por partículas esféricas de tamaño arbitrario, logrando explicar buena parte de las observaciones realizadas por Faraday. Modificaciones y extensiones posteriores acerca del problema de dispersión y absorción de luz por partículas, de forma diferente a la esfera perfecta, fueron desarrolladas por Gans en 1912. Actualmente, el problema es resuelto numéricamente por métodos computacionales como DDA<sup>56,57</sup> (en inglés: *Discrete Dipole Approximation*) y FDTD<sup>58</sup> (*Finite-Difference Time-Domain*).

En la formulación de Mie, la resolución de las ecuaciones de Maxwell con las condiciones de contorno que deben satisfacerse para el caso de una partícula metálica esférica en presencia de un frente de onda plano conducen a una expresión general para las secciones eficaces de extinción y de dispersión dados por

$$\sigma_{\text{ext}} = \frac{2\pi}{|k|^2} \sum_{L=1}^{\infty} (2L+1) \text{Re}\{a_L + b_L\}$$

$$\sigma_{\text{sca}} = \frac{2\pi}{|k|^2} \sum_{L=1}^{\infty} (2L+1) (|a_L|^2 + |b_L|^2)$$

Ecuación 1-6

donde  $k$  es el vector de onda  $2\pi/\lambda$  y los coeficientes  $a_L$  y  $b_L$  se expresan mediante las funciones de Bessel-Riccati  $\psi_L$  y  $\chi_L$  que tienen como argumento el valor  $x=k_m r$ , es decir el producto entre el vector de onda dentro del material,  $k_m$ , y el radio de la partícula  $r$ .

$$a_L = \frac{m\psi_L(mx)\psi'_L(x) - \psi'_L(mx)\psi_L(x)}{m\psi_L(mx)\eta'_L(x) - \psi'_L(mx)\eta_L(x)}$$

$$b_L = \frac{\psi_L(mx)\psi'_L(x) - m\psi'_L(mx)\psi_L(x)}{\psi_L(mx)\eta'_L(x) - m\psi'_L(mx)\eta_L(x)}$$

Ecuación 1-7

### 1.3.2.2. La aproximación cuasi-estacionaria o dipolar

Para partículas esféricas de tamaño  $d=2r$  menor a la longitud de onda  $\lambda$  de la luz incidente ( $d \ll \lambda$ ) las ecuaciones 6 y 7 pueden simplificarse notablemente al aproximar  $a_L$  y  $b_L$  conservando solamente los términos  $x^3$  con lo cual solo son distintos de cero el valor de  $a_1$  y las secciones eficaces de extinción y dispersión pueden expresarse como

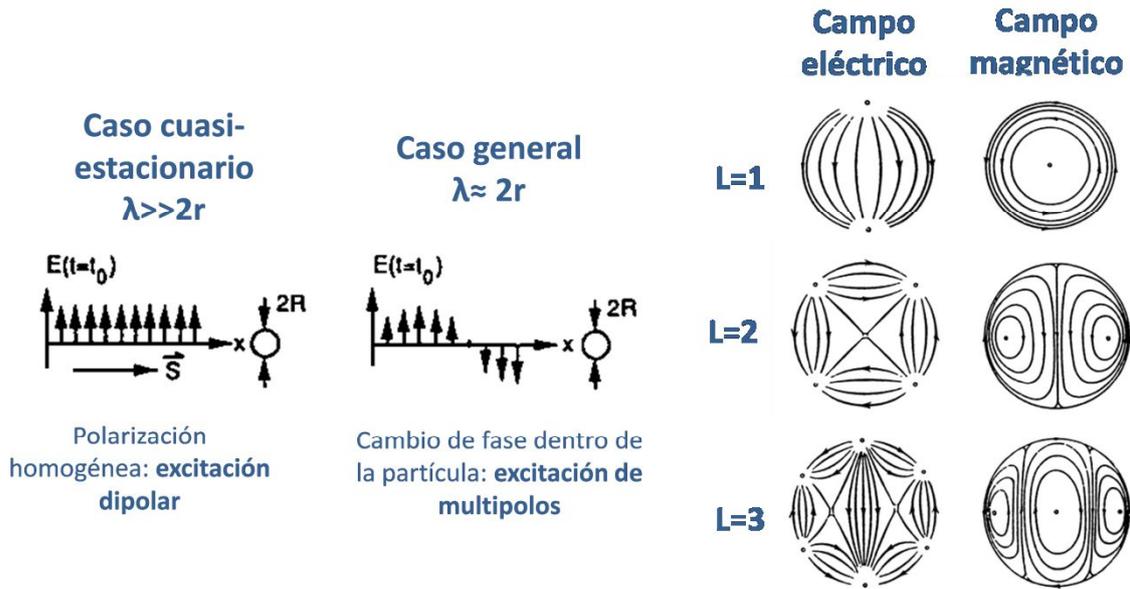
$$\sigma_{\text{ext}} = \frac{18\pi\epsilon_m^{3/2}V}{\lambda} \frac{\epsilon_2(\lambda)}{[\epsilon_1(\lambda) + 2\epsilon_m]^2 + \epsilon_2(\lambda)^2}$$

$$\sigma_{\text{sca}} = \frac{32\pi^4\epsilon_m^2V^2}{\lambda^4} \frac{(\epsilon_1 - \epsilon_m)^2 + (\epsilon_2)^2}{(\epsilon_1 + 2\epsilon_m)^2 + (\epsilon_2)^2}$$

Ecuación 1-8

donde  $\epsilon = \epsilon_1 + i\epsilon_2$  es la función dieléctrica del metal y  $\epsilon_m$  es la constante dieléctrica del medio dieléctrico del entorno de las partículas. La sección eficaz de absorción se extrae de la resta de ambos coeficientes de la Ecuación 1-8 ( $\sigma_{\text{abs}} = \sigma_{\text{ext}} - \sigma_{\text{sca}}$ ).

La aproximación realizada sobre el desarrollo de los coeficientes  $a_L$  y  $b_L$  responde al hecho de que para partículas de tamaño mucho menor al de la longitud de onda de la luz incidente el campo eléctrico percibido por las partículas tiene en todos los puntos la misma fase, es decir, puede considerarse un campo homogéneo de amplitud variable (Figura 1-8). Esta simplificación constituye la llamada *aproximación cuasi-estacionaria* en la que el campo electromagnético solo conserva su dependencia temporal pero no la espacial,  $\mathbf{E}(\mathbf{x}, t) \approx \mathbf{E}(t)$ . En estas condiciones no ocurren excitaciones debidas al campo magnético variable.



**Figura 1-8** Izq.: Ilustración de la interacción entre partículas metálicas y el campo electromagnético en la aproximación cuasi-estacionaria y el caso general. Der.: modos del campo eléctrico y magnético según el índice  $L$  ( $L=1$  dipolar,  $L=2$ , cuadrupolar,  $L=3$  octupolar) de la Ecuación 1-6. Modificados de ref. 50.

Las aproximaciones realizadas para la obtención de los coeficientes expuestos en la Ecuación 1-8 son equivalentes a considerar en la Ecuación 1-6 solamente los términos  $L=1$ , lo cual corresponde a considerar exclusivamente la excitación dipolar. Por este motivo, la aproximación cuasi-estacionaria suele ser referida también como *aproximación dipolar*. En esta aproximación se excluyen excitaciones de orden multipolar superior simplificando notablemente las condiciones de resonancia de PSL (condición de Frölich). Para los casos particulares de Au y Ag, la validez de la aproximación dipolar se cumple para partículas de tamaño (diámetro) menor a  $\sim 10$  nm. El resultado más importante que se desprende de esta aproximación es que para partículas cuyo tamaño está entre 2 y 10 nm no existe una dependencia de la posición espectral de la banda PSL con el tamaño de la partícula.

La resolución de las ecuaciones de Maxwell para el problema de una partícula esférica en un campo cuasi-estacionario permiten calcular, dentro de la aproximación dipolar, el campo eléctrico fuera de la partícula y la polarizabilidad de la misma. El desarrollo completo de este problema puede consultarse en la referencia 59, aquí se presentan las expresiones resultantes el campo eléctrico exterior y la polarizabilidad:

$$\mathbf{E}_{ext}(r, \theta) = \mathbf{E}_0 + \frac{3\hat{\mathbf{n}}(\hat{\mathbf{n}} \cdot \mathbf{p}) - \mathbf{p}}{4\pi\epsilon_0\epsilon_m r^3}$$

Ecuación 1-9

$$\alpha = 4\pi r^3 \frac{\epsilon - \epsilon_m}{\epsilon + 2\epsilon_m}$$

Ecuación 1-10

El momento dipolar  $\mathbf{p}$  se vincula con la polarizabilidad  $\alpha$  mediante  $\mathbf{p} = \epsilon_0\epsilon_m\alpha\mathbf{E}_0$ , el versor  $\hat{\mathbf{n}}$  señala la dirección radial al centro de la partícula de radio  $r$ .

Las secciones eficaces de dispersión y absorción pueden expresarse a través de la polarizabilidad recuperando las expresiones de la Ecuación 1-8.

$$C_{\text{sca}} = \frac{k^4}{6\pi} |\alpha|^2$$

$$C_{\text{abs}} = k \text{Im} [\alpha]$$

Ecuación 1-11

De las ecuaciones 1-10 y 1-11 puede notarse que la sección eficaz de absorción es proporcional al radio de la partícula al cubo, mientras que la sección eficaz de dispersión es proporcional a la sexta potencia del radio, debido a esto, para partículas pequeñas (<100nm) la principal contribución a la extinción de luz se debe a la absorción; para partículas del tamaño considerado en este trabajo ( $a < 5\text{nm}$ ) la dispersión es despreciable frente a la absorción.

### 1.3.2.3. Función dieléctrica del metal y resonancia de PSL

A los fines del estudio de las propiedades ópticas de las NPM, los efectos intrínsecos están definidos por la dependencia de la función dieléctrica del metal  $\varepsilon = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2$  con el radio característico de las partículas,  $\varepsilon(\omega) \rightarrow \varepsilon(r, \omega)$ . Para el caso de NPM de Ag y Au esta dependencia solo se hace notoria para partículas de tamaño menor a  $\sim 10\text{ nm}$ , ya que la dispersión de los electrones en la superficie de las partículas afecta el tiempo característico de relajación. Esto ocurre cuando el tamaño de las partículas es comparable con el *camino libre medio* de los electrones en el metal. Este fenómeno hace necesario introducir una corrección en la función dieléctrica por el tamaño reducido del objeto metálico. Una expresión usual para la corrección de la función dieléctrica, propuesta por Hövel, *et. al.*<sup>60</sup>, se indica a continuación:

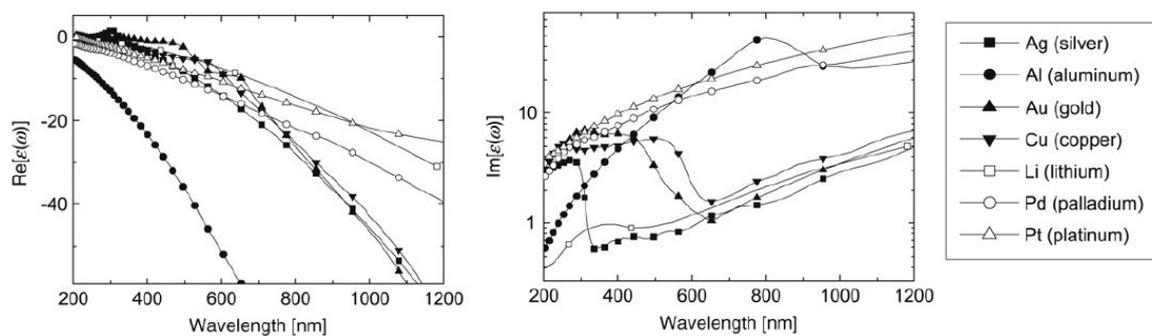
$$\varepsilon(\omega, r) = \varepsilon_{\text{bulk}}(\omega) + \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\omega\gamma_0} - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\omega(\gamma_0 + Av_f/r)}$$

Ecuación 1-12

donde  $\varepsilon_{\text{bulk}}$  corresponde a la función dieléctrica del material macroscópico,  $\omega_p$  es la frecuencia de plasma definida en la Ecuación 1-5,  $\gamma_0$  es la frecuencia de relajación (*damping frequency*) relacionada con el tiempo de relajación  $\tau$  por  $\gamma_0 = 1/\tau$ ,  $v_f$  es la velocidad de Fermi de los electrones en el metal y  $r$  el tamaño característico de la partícula. En esta expresión aparece el parámetro  $A$  el cual contiene de manera paramétrica la influencia de los efectos de la interface entre las NPM y la superficie sobre las que se encuentran soportadas; es también a través del parámetro  $A$  que puede tenerse en cuenta el efecto de moléculas adsorbidas sobre la superficie de las NPM, por ejemplo en suspensiones coloidales de partículas estabilizadas o funcionalizadas. El parámetro  $A$  describe la disminución del tiempo de relajación, o inversamente el aumento de la frecuencia de relajación, debido a la colisión de los electrones en la superficie. Para una partícula aislada, es decir en un entorno vacío, parte de las colisiones son elásticas por lo que  $A < 1$ , para partículas de Ag se ha encontrado teórica<sup>61</sup> y experimentalmente<sup>64</sup> un valor de  $A = 0,25$ , este valor de  $A$  para partículas en vacío es referido

como  $A_{size}$  indicando que sólo surge como resultado del tamaño reducido de las partículas. Para NPM soportadas sobre una superficie, el parámetro  $A$  es descrito como una suma de dos términos<sup>61,62,63</sup>:  $A = A_{size} + A_{interf}$  en el que el segundo término describe la contribución a la relajación debido a procesos dinámicos de transferencia de carga en los que los electrones excitados del plasmón son brevemente transferidos a niveles disponibles del material dieléctrico del entorno o de los adsorbatos ligados a la superficie. Para los casos particulares de NPM de Ag en SiO<sub>2</sub> y TiO<sub>2</sub> el parámetro  $A$  varía entre 0,6 para partículas simplemente apoyadas sobre la superficie de los óxidos y 1,8 para partículas completamente rodeadas por el óxido<sup>64</sup>.

La naturaleza específica del metal que constituye las NPM está contenida en la función dieléctrica del material macroscópico  $\epsilon_{bulk}$  dentro de la Ecuación 1-12. Existen varias referencias para los valores de  $\epsilon_{bulk}$  de los metales nobles Ag y Au siendo los más aceptados los reportados por Jhonson y Christy<sup>65</sup> y Palik<sup>66</sup>. Los valores de la parte real e imaginaria de las funciones dieléctricas de varios metales<sup>67</sup> se muestran en la Figura 1-9.



**Figura 1-9** Parte real (izq.) e imaginaria (der.) de las funciones dieléctricas de metales macroscópicos compilados en la referencia 67.

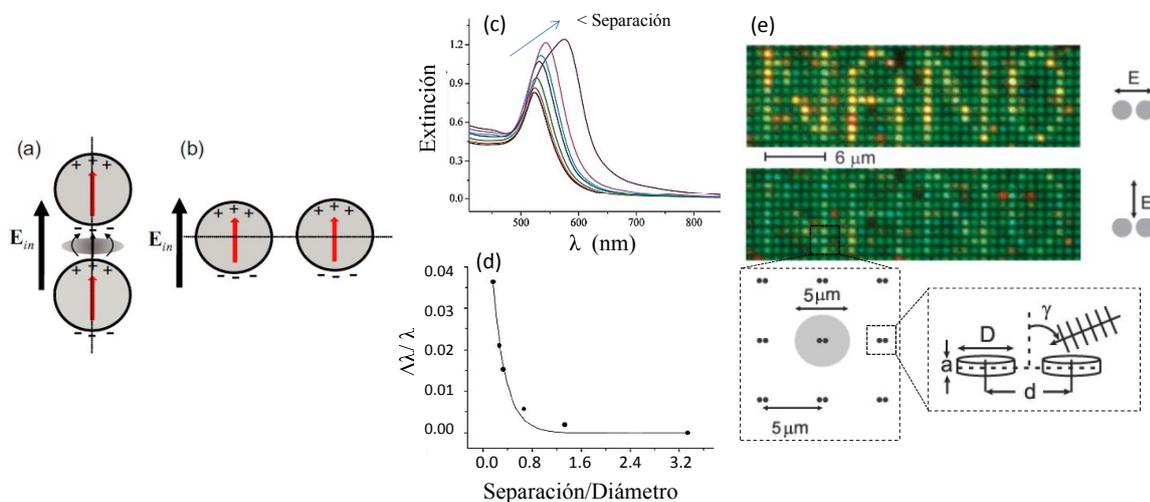
La función dieléctrica corregida por efecto del tamaño reducido presentada en la Ecuación 1-12 junto con la expresión de la sección eficaz de extinción bajo la aproximación dipolar de la Ecuación 1-8 muestran que la condición de resonancia para la excitación de PSL, es decir la posición espectral de la banda de absorción, depende fundamentalmente de la constante dieléctrica del entorno y de la densidad electrónica en el metal, siendo independiente del tamaño  $d$  de las partículas en el rango  $2 \text{ nm} < d < 10 \text{ nm}$ . El ancho característico de la banda PSL, por otro lado, sí es fuertemente dependiente de tamaño siendo mayor para partículas pequeñas, además, el entorno dieléctrico modifica el ancho de la banda tanto por el valor del índice de refracción como por los efectos de la interface a través del parámetro  $A$ . Para partículas no esféricas, las expresiones para la polarizabilidad y la sección eficaz de extinción se modifican introduciendo parámetros geométricos para la descripción de la forma esferoide. Para tales geometrías, la banda PSL se desdobra en dos componentes cuya intensidad relativa depende de la relación entre el vector de polarización de la radiación incidente y los ejes principales de simetría de las partículas<sup>50</sup>.

#### 1.3.2.4. Interacción plasmónica entre nanopartículas metálicas

Las condiciones de resonancia de la banda PSL tratadas hasta aquí corresponden a partículas aisladas en cuyo entorno solo existe un medio dieléctrico continuo. En tal caso, las propiedades ópticas de un sistema de  $N$  partículas corresponden simplemente a la suma de las propiedades de las partículas individuales. Cuando la distancia media entre NPM es

comparable a su tamaño característico, el campo eléctrico local formado durante la excitación de PSL afecta la manera en que los electrones de conducción del metal interactúan con el campo eléctrico de la luz incidente modificando sensiblemente la condición de resonancia. Este efecto es comúnmente referido como *acoplamiento de plasmones*. El control sobre las distancias entre partículas y el grado de agregación en sistemas nanoparticulados constituye una oportunidad tecnológica superlativa para el desarrollo en sensores y dispositivos ópticos. La descripción del fenómeno de acoplamiento entre partículas metálicas, típicamente de Au y Ag, ha sido abordada tanto de forma teórica como experimental y puede consultarse en sendos *reviews*.<sup>68,69</sup> En el primer aspecto, destacan los trabajos de Prodan, Norlander y Halas<sup>70,71</sup> en el que el problema es analizado por analogía con la interacción entre orbitales moleculares; el modelo propuesto por los autores mencionados adquiere el nombre de *modelo de hibridación* y describe satisfactoriamente los problemas de pares de partículas esféricas próximas y de estructuras del tipo *núcleo-cáscara*. Experimentalmente, los efectos de acoplamiento han sido analizados mediante la caracterización óptica de dímeros fabricados por litografía de electrones<sup>72,73</sup>, mediante el empleo de ligandos alquílicos para el control de la distancia interpartícula<sup>74</sup>, y otros métodos recopilados en un reciente *review*<sup>75</sup>.

Las características más importantes de los sistemas de plasmones acoplados son la sensibilidad de la posición espectral de la banda PSL con la distancia de separación entre partículas y la fuerte intensificación del campo eléctrico local que se produce en la región entre partículas, cuestión esencial para la obtención del efecto SERS según se detallará más adelante. Ambos aspectos son ejemplificados en la [Figura 1-10](#).



**Figura 1-10** Aspectos del acoplamiento plasmónico en dímeros de NPM. Esquema de los modos longitudinal (a) y transversal (b) para un dímero de partículas. La excitación del modo longitudinal produce una zona de alta intensificación en la región de separación de las partículas, ref. 76. En (c) espectros de extinción de un sistema de dímeros de NPM al variar la distancia de separación (cálculos DDA en pares de esferas de 10 nm en agua, excitación modo longitudinal). En (d) regla general de desplazamiento del máximo de extinción para el modo longitudinal en pares de NPM en función de la relación separación/tamaño (c y d adaptados de ref. 72). En (e) ejemplo de aplicación de la excitación de plasmones acoplados para dos polarizaciones diferentes en sistemas formados por pares de discos de plata de 80 nm de diámetro ( $D$ ), 25 nm de altura ( $a$ ) y separación ( $d$ ) de 110 nm (adaptado de ref. 73).

## 1.4. Nanopartículas metálicas en matrices mesoporosas

### 1.4.1. Motivación del desarrollo de sistemas compuestos NPM en PDMP

El principal obstáculo para el empleo de las NPM en aplicaciones tecnológicas radica en las dificultades que implica estabilizar los coloides evitando la coalescencia de las partículas y las variaciones de su morfología. La capacidad de utilizar los sustratos mesoporosos como matrices contenedoras de nanopartículas metálicas constituye una alternativa atrayente para conferir una estructura robusta que resguarde las NPM confiriendo estabilidad mecánica y asegurando simultáneamente la accesibilidad de gases o especies en solución. Adicionalmente, el diseño específico de la estructura molecular de la matriz inorgánica y la capacidad de funcionalización de la superficie interna, conformando un material híbrido orgánico-inorgánico, abren la posibilidad de intervenir activamente en la química de los procesos que tienen lugar en el interior de los poros. Finalmente, el bajo costo involucrado en la fabricación de las PDMP hace de estos materiales una alternativa económicamente viable de soporte para dispositivos tecnológicos sofisticados.

### 1.4.2. Fisicoquímica de interfaces metal-óxido

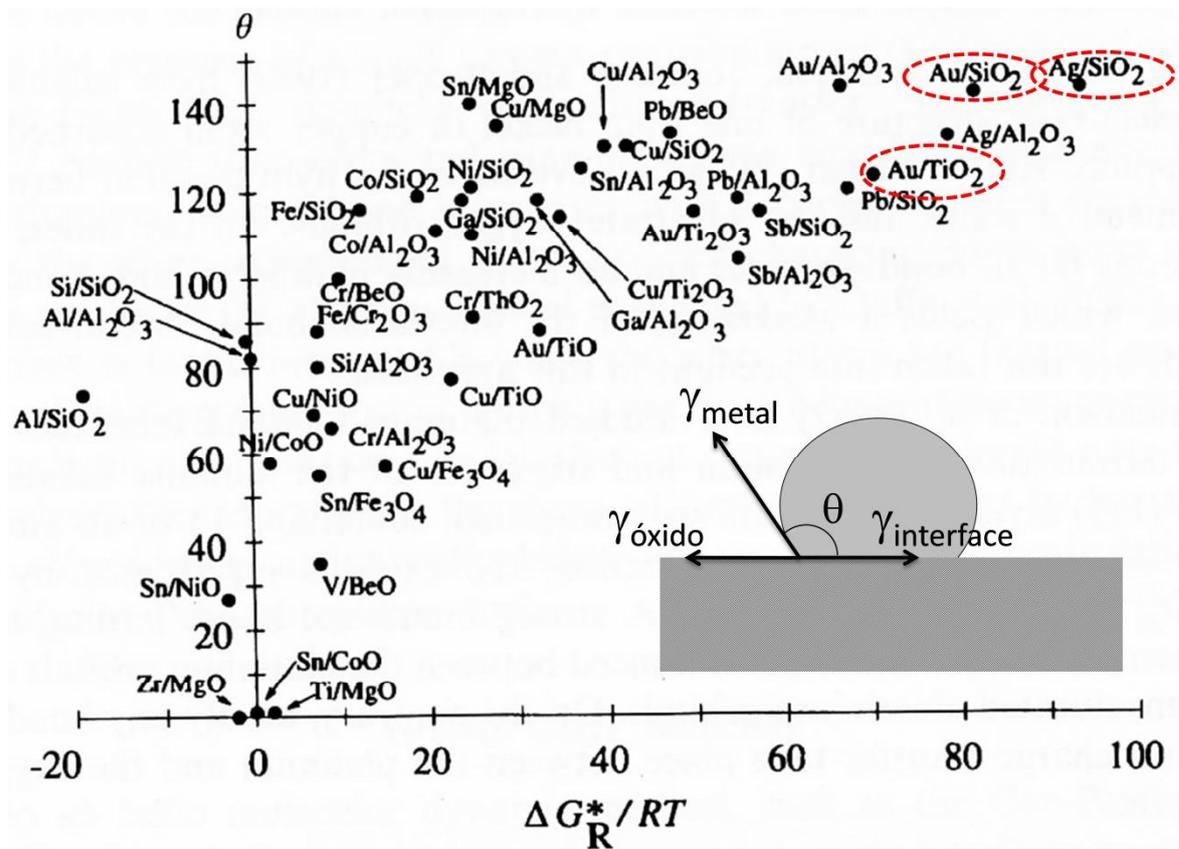
El desarrollo de los materiales compuestos tratados en este trabajo requiere del conocimiento específico de las propiedades y características físico-químicas de los materiales empleados, SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, Ag y Au. La interface entre las fases metálicas y los óxidos mencionados determina en gran medida las cualidades del nanocompuesto. Al respecto, las siguientes cuestiones son de especial interés:

- **El mojado del metal sobre el óxido:** El mojado de la superficie se caracteriza típicamente mediante el ángulo de contacto, el cual surge del equilibrio de fuerzas interfaciales a través de la ecuación de Young:

$$\gamma_{\text{óxido}} = \gamma_{\text{metal}} \cos(\theta)$$

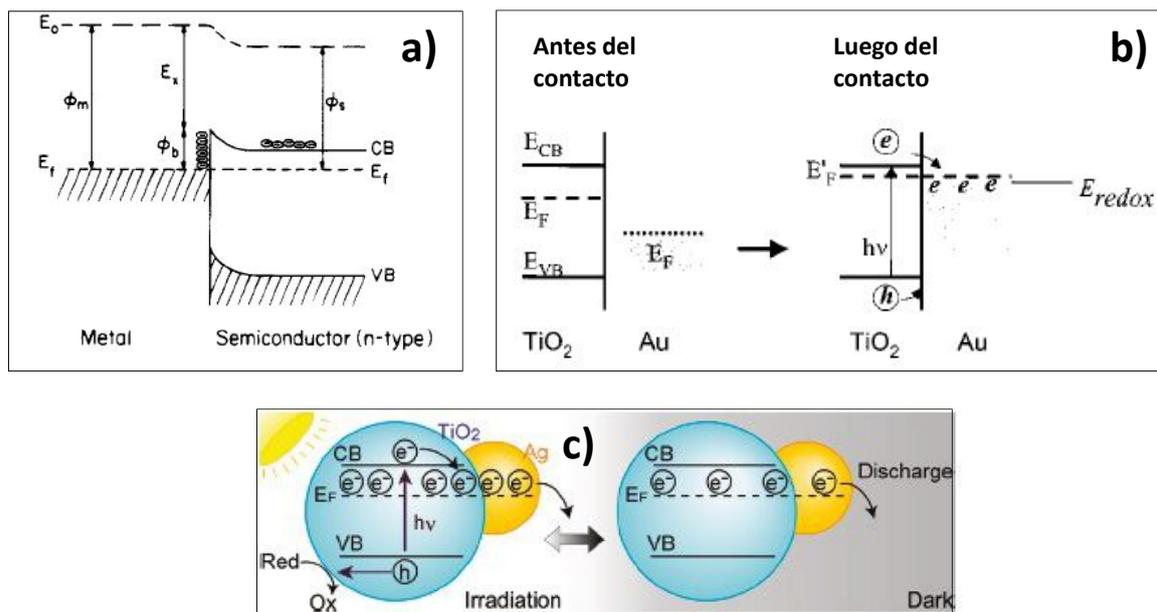
Ecuación 1-13

La naturaleza del metal y del óxido, a través de las energías superficiales e interfaciales, determinan la energía de adhesión dada por  $W_{adh} = \gamma_{\text{óxido}} + \gamma_{\text{metal}} - \gamma_{\text{interface}}$ , y en gran medida el mecanismo de crecimiento de la fase metálica sobre el óxido. Valores experimentales de energías interfaciales para diferentes sistemas pueden encontrarse en las referencias citadas<sup>76,77,78</sup>. Según indica el gráfico presentado en la [Figura 1-11](#), cuanto más difícil es oxidar el metal, peor es el mojado del óxido. Para el caso particular de Ag y Au sobre SiO<sub>2</sub> y TiO<sub>2</sub>, puede verse que el contacto entre las partículas de esos metales y las superficies de esos óxidos, el ángulo de mojado es grande. Por esta razón, las NPM formadas sobre tales materiales pueden considerarse como partículas simplemente apoyadas.



**Figura 1-11** Ángulo de mojado de diferentes metales líquidos sobre óxidos en función de la energía libre de la reacción de oxidación del metal  $M+XO \rightarrow MO+X$ . Imagen extraída de la ref. 76.

- **Junturas: el equilibrio del potencial químico:** El contacto físico entre materiales dieléctricos y metales se caracteriza por la formación de una estructura de bandas de energía que se deforma cerca de la interfase como resultado de la transferencia de carga necesaria para equilibrar los potenciales químicos a cada lado de la interfaz. Dependiendo del metal y del óxido en cuestión, especialmente para el caso de óxidos semiconductores, la junta resultará en la formación de una barrera de potencial que limita el transporte de carga desde el metal al semiconductor, tal barrera se denomina Barrera de Schottky y es de particular importancia debido a que el metal puede actuar como trampa para los electrones fotogenerados en el semiconductor retardando la recombinación electrón-hueco y favoreciendo reacciones fotocatalíticas<sup>37,79,80</sup>. Tal es el caso de las juntas (Au,Ag)/TiO<sub>2</sub>.



**Figura 1-12** Formación de juntas en interfaces semiconductor-metal. En a) caso general de un metal en contacto con un semiconductor tipo n<sup>37</sup>, en b) caso particular del sistema TiO<sub>2</sub>-Au tomado de la ref. 77; en c) sistema TiO<sub>2</sub>-Ag empleado en estudios de fotocatalisis<sup>81</sup>.

### - Reacciones químicas en interfaces metal-óxido

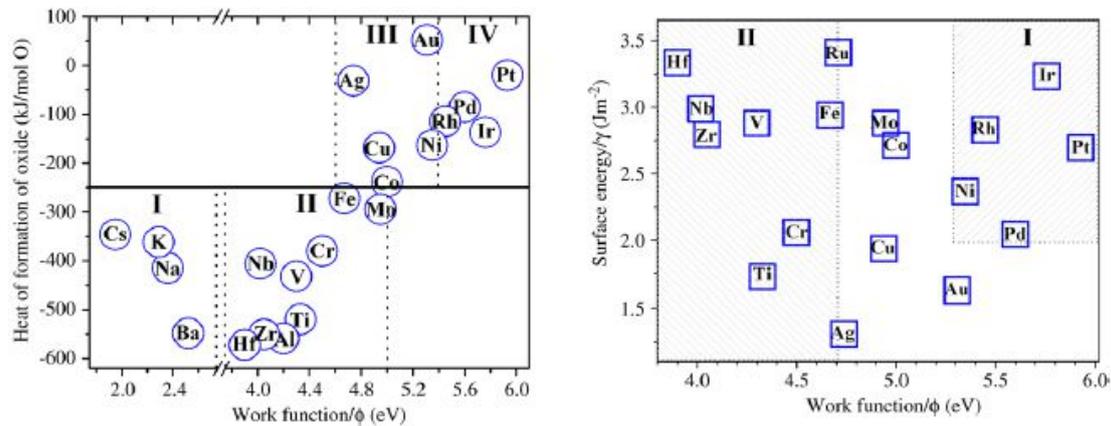
La interacción química de las interfaces metal-óxido puede ser clasificada en cuatro grupos diferentes dependiendo de la naturaleza de cada uno de los materiales involucrados: i-reacciones del tipo redox, ii-formación de aleaciones, iii-encapsulación, y iv-interdifusión.

El primer tipo de interacción resulta en la oxidación del metal a expensas de la reducción de la superficie, en particular de los centros metálicos en caso de óxidos metálicos como en el caso TiO<sub>2</sub>. Las reacciones de este tipo son especialmente favorecidas cuando la entalpía de formación del óxido de ese metal cumple  $\Delta H_f^0 < -250$  kJ/mol.<sup>31</sup>

El segundo caso, la formación de una aleación en la interface entre el óxido y el metal ha sido observada experimentalmente para metales nobles depositados sobre CeO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y SnO<sub>2</sub>.

La encapsulación (iii) resulta en la formación de una capa subnanométrica de óxido no estequiométrico rodeando la partícula como culminación de un mecanismo de transporte de masa (cationes) desde el óxido sobre el que se encuentra soportado el metal. El fenómeno ha sido observado para metales como Pt, Pd y Rh sobre TiO<sub>2</sub> y CeO<sub>2</sub>. El criterio termodinámico para la encapsulación en interfaces metal-TiO<sub>2</sub> radica principalmente en la disminución de energía superficial del metal  $\gamma$  siendo el proceso favorecido para los metales con  $\gamma > 2$  J/m<sup>2</sup>.

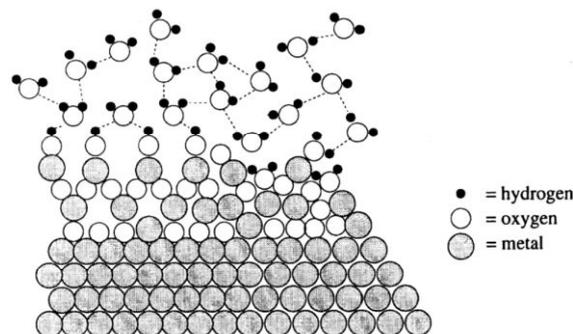
El último caso de interés, la interdifusión, consiste en la formación de un óxido ternario o mixto en la región interfacial de composición mixta entre el metal depositado y el óxido de la superficie. Esta capa intermedia se forma por la difusión de una especie en la otra. El ejemplo más característico de este fenómeno es el caso de Ni depositado sobre Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.



**Figura 1-13** Valores de energía de formación de óxido (izq.) y energía superficial (der.) en función de la función trabajo para distintos metales. Gráficos extraídos de la referencia 77.

Los parámetros mostrados en la **Figura 1-13** permiten agrupar los metales según el tipo de procesos que ocurren en la interface con óxidos. En particular, los metales del grupo denotado como III en la **Figura 1-13**izq. (Ag, Au y Cu) soportados sobre  $\text{TiO}_2$  tienen un  $\Delta H_f^0 > -250$  kJ/mol con lo cual no ocurre ni la oxidación de los metales ni la reducción del  $\text{TiO}_2$  en la interface. Debido a la débil interacción, átomos e iones de dichos elementos pueden migrar superficialmente con relativa facilidad. Los valores de la función trabajo para esos metales son similares a los del  $\text{TiO}_2$  al igual que los niveles de Fermi, con lo cual la juntura no presenta grandes curvaturas de las bandas del  $\text{TiO}_2$ , aunque la débil barrera de Schottky formada es suficiente para generar una diferencia significativa en los tiempos de recombinación  $e^-h^+$ .

Con respecto a la oxidación de la fase metálica en contacto con el ambiente, se reconoce que la presencia de una atmósfera oxidante, especialmente en condiciones de alta humedad relativa, produce la formación de una delgada capa de óxidos no estequiométricos del metal<sup>78</sup>. Este fenómeno resulta de especial interés para el caso Ag- $\text{TiO}_2$  debido a la alteración de las propiedades ópticas (desplazamiento de la banda PSL) debido a la presencia del óxido que modifica el entorno dieléctrico de las NPM.



**Figura 1-14** Representación de una superficie metálica en contacto con una atmósfera húmeda oxidante. Las líneas punteadas representan enlaces tipo puente de hidrógeno entre moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$ . Imagen extraída de la ref. 78.

#### - El caso especial $\text{TiO}_2$ -Ag: oxidación y fotocromismo.

La reactividad química de las NPM es una de las características que se modifica al reducir el tamaño hasta la escala nanométrica. Para el caso particular de NPM de Ag, la tendencia a la oxidación, esto es el potencial redox, depende fuertemente del tamaño de partícula, de la temperatura y de las condiciones de humedad del ambiente.<sup>82,83,84</sup> Un estudio termodinámico de la dependencia del potencial redox con

respecto al tamaño de las partículas de Ag fue desarrollado experimentalmente por Henglein<sup>85</sup> y recientemente tratado de forma teórica por Letellier *et. al.*<sup>82</sup> quien llega a una expresión para el potencial redox *aparente*  $E_{red}^{*ap}$  dependiente del radio  $r$  de la partícula esférica (Ecuación 1-14).

$$E_{redox}^{*,app} = E_{redox}^* - \frac{2V_{red}^*}{3\nu F} \gamma_{SL} \frac{4\pi r^2}{\frac{4}{3}\pi r^3} = E_{redox}^* - \frac{V_{red}^* 2\gamma_{SL}}{\nu F r}$$

Ecuación 1-14

A través del seguimiento de las propiedades ópticas de NPM de Ag contenidas en matrices mesoporosas de SiO<sub>2</sub>, Cai *et al.*<sup>84</sup> obtienen una expresión similar para la dependencia de la energía libre de oxidación con el tamaño de partícula (Ecuación 1-15).

$$\Delta G_{298}^0(r) = \Delta G_{298}^0 - 2\Delta g = -11.25 - \frac{57.5}{r} \quad (\text{kJ/mol})$$

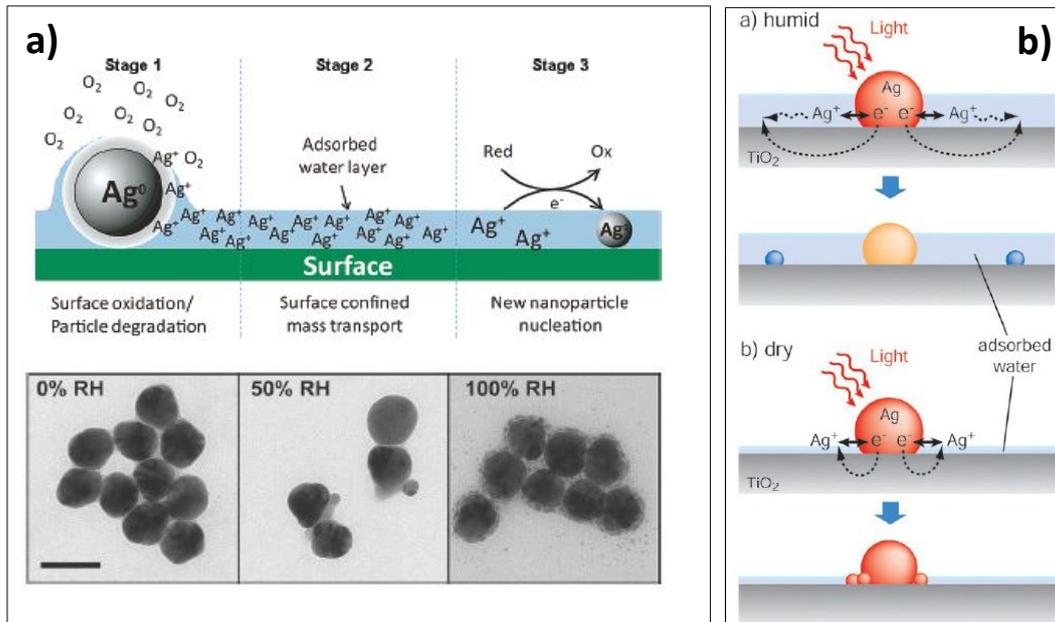
Ecuación 1-15

La oxidación de NPM de Ag ha sido experimentalmente estudiada por diversos autores y en diferentes condiciones experimentales encontrando que la misma puede proceder mediante la formación de una capa densa de Ag<sub>2</sub>O por la reacción  $4Ag + O_2 \rightarrow 2Ag_2O$  o bien mediante la disolución de las NPM y la liberación de iones Ag<sup>+</sup> según  $(Ag^0)_n + O_2 \rightarrow (Ag^0)_{n-1} + Ag^+$ . Trabajos recientes<sup>86</sup> sugieren que la degradación de la fase metálica en uno u otro sentido depende de la capacidad de la matriz o del sustrato de absorber y contener los iones Ag<sup>+</sup> dentro de la estructura molecular, como así también de la presencia de una capa delgada de H<sub>2</sub>O adsorbida a través de la cual los iones pueden difundir superficialmente y reprecipitar sobre otras partículas<sup>87,88</sup>. Este aspecto es de particular interés en aplicaciones fotoquímicas y bactericidas y constituye, según se cree, el fundamento de las propiedades fotocromáticas del sistema Ag-TiO<sub>2</sub><sup>89,90,91</sup> (Figura 1-15).

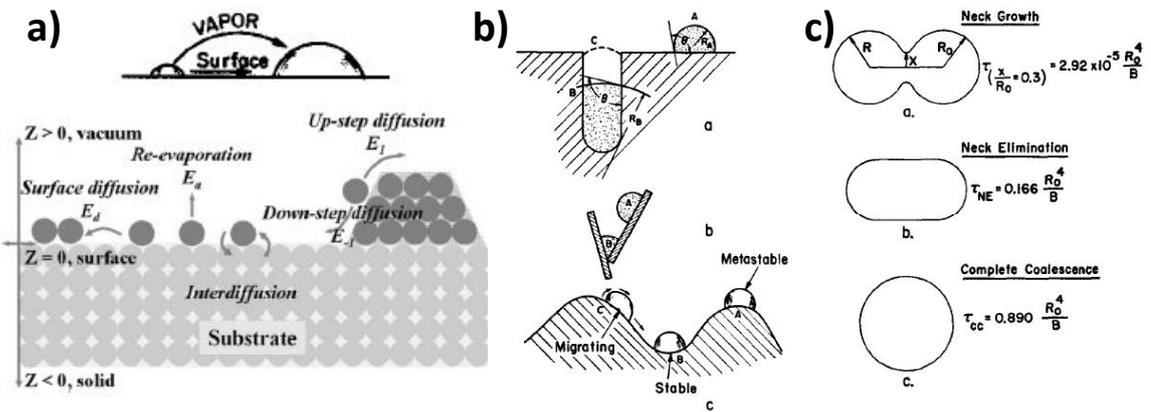
#### - **Maduración: migración y coalescencia de NPM soportadas**

Luego de la formación de los nanocompuestos NPM@PDMP diversos procesos comienzan a actuar resultando en un cambio gradual de la meso- y nano-estructura impulsado por la disminución de la alta energía superficial de la fase metálica dispersa (Figura 1-16). Estos fenómenos, relevantes en los sistemas catalíticos formados por NPM sobre óxidos, fueron estudiados tanto teórica como experimentalmente dentro del campo de los procesos de maduración involucrando la transferencia de masa entre partículas por difusión (en superficie o en volumen), migración de partículas y coalescencia. Un tratamiento completo de este tema fue reportado por Wynblatt y Gjostein<sup>92</sup> quienes explicaron las distintas etapas de la maduración tanto por consideraciones termodinámicas como cinéticas. En el caso de los sistemas formados por NPM de Ag, los procesos de oxidación y difusión a través de H<sub>2</sub>O adsorbido, según lo explicado en el apartado anterior, también están presentes modificando considerablemente las propiedades ópticas del compuesto y los mecanismos de maduración. Para NPM de Au, la energía libre de formación de óxido, en condiciones ambientales normales, es positiva según se muestra en la Figura 1-13 con lo cual no ocurre espontáneamente; sin embargo, luego de la síntesis de los nanocompuestos con NPM de Au, el sistema puede evolucionar mediante la agregación de las partículas como resultado de la migración de las mismas hasta finalizar con su coalescencia. La cinética de estos cambios está limitada principalmente por la migración, siendo la coalescencia un proceso mucho más

rápido. Debido a que los mecanismos migratorios dependen del coeficiente de difusión superficial, el aumento de la temperatura acorta los tiempos característicos de la evolución del sistema.



**Figura 1-15** Oxidación y reprecipitación de NPM de Ag a través de la liberación y difusión de iones  $Ag^+$ . La figura a) esquematiza y demuestra la dependencia del mecanismo oxidativo con la presencia de agua adsorbida en la superficie según la referencia 88; la barra de escala corresponde a 100 nm. En la figura b) un estudio independiente en la referencia 87 representando el mismo mecanismo pero favorecido por acción de la luz visible a través de la excitación de PSL.



**Figura 1-16** Aspectos de los procesos de maduración de NPM soportadas sobre óxidos. En a) mecanismos de difusión superficial y en volumen, en b) influencia de la curvatura en la estabilidad de las NPM, y en c) mecanismo de coalescencia de partículas y tiempos característicos del proceso. Imágenes extraídas de la ref. 92.

### 1.4.3. Nucleación y crecimiento de NPM soportadas sobre óxidos

La manera en que una fase metálica nuclea y crece sobre una superficie depende principalmente de la relación entre las energías superficiales del metal, la superficie y la interface. De acuerdo a esto pueden distinguirse tres mecanismos diferentes en los que ocurre la cobertura de la superficie con el metal:

- *Frank – Van der Merwe*: En este mecanismo, también llamado *layer by layer*, el depósito metálico progresa a través de la formación de multicapas atómicas cubriendo completamente la superficie. No hay formación de partículas 3D sino un incremento gradual del espesor de la capa metálica.
- *Stranski – Krastanov*: En este mecanismo, la nucleación ocurre mediante la formación inicial de una monocapa del elemento metálico para luego generar islas metálicas 3D.
- *Volmer – Weber*: A diferencia de los casos anteriores, este mecanismo de crecimiento ocurre cuando el balance de energías superficiales es tal que  $\gamma_{interface} > \gamma_{sustrato} - \gamma_{metal}$ , debido a esto, existe una nucleación de partículas en forma de islas metálicas 3D.

Debido a que para la mayoría de los metales, y en particular para los empleados en este trabajo (Ag, Au), la energía superficial, a temperatura ambiente, es mayor que la de los óxidos TiO<sub>2</sub> y SiO<sub>2</sub>, el mecanismo de nucleación y crecimiento corresponde al modo Volmer-Weber, es decir, a la formación de partículas 3D sobre la superficie.

### 1.4.4. Métodos de infiltración de materiales porosos con partículas metálicas

La fabricación en la escala nanométrica suele clasificarse según dos enfoques distintos, uno llamado *bottom-up*, en el cual los objetos son formados partiendo de unidades atómicas o moleculares, en oposición al enfoque *top-down* que propicia la progresiva reducción en tamaño de objetos macroscópicos. Los métodos de fabricación empleados en este trabajo cuadran dentro del primer caso, con excepción quizás de la fotolitografía de Ag.

Los primeros trabajos referidos a la síntesis de materiales compuestos formados por una matriz mesoporosa y NPM surgen a finales de la década de 1990, destacan los trabajos de W. Cai<sup>93</sup> (1997) sobre la infiltración de materiales mesoporosos de SiO<sub>2</sub> a través de la descomposición térmica de AgNO<sub>3</sub> y de Plyuto *et. al.*<sup>94</sup> (1999) sobre la infiltración de películas mesoporosas de sílica con NPM de Ag. Una recopilación de los métodos de infiltración de materiales mesoporosos con NPM puede encontrarse en la referencia 95.

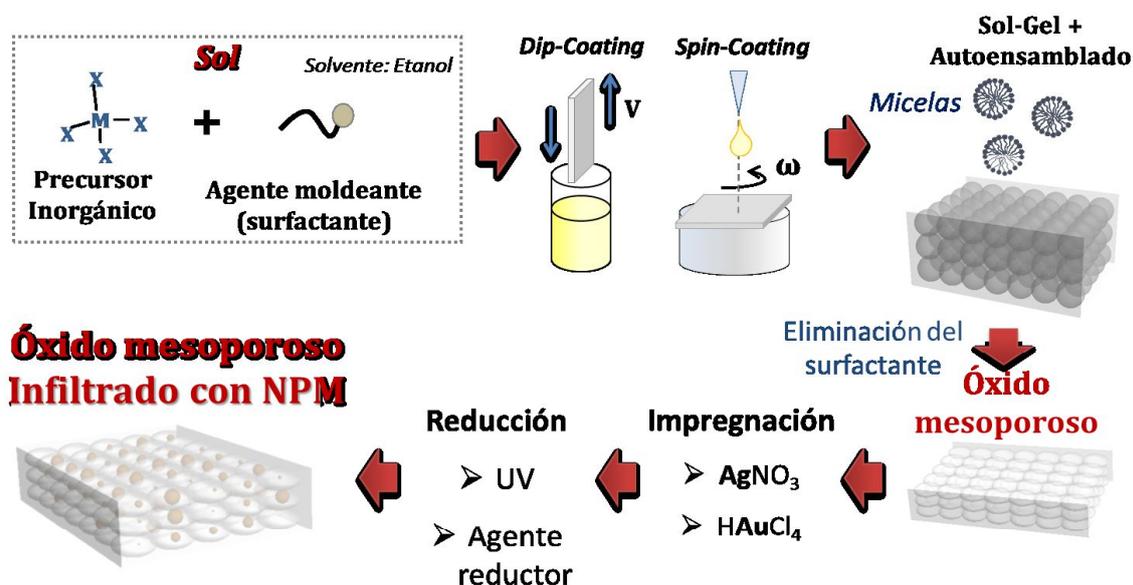
Entre los métodos de síntesis más frecuentes en la literatura debe hacerse una primera clasificación entre los procesos que involucran la formación de la matriz inorgánica sobre partículas metálicas ya constituidas<sup>96</sup>, la formación conjunta de la matriz mesoporosa y las nanopartículas mediante el agregado de precursores metálicos en el *sol* originario de los óxidos<sup>97,98</sup>; y por último la incorporación de NPM metálicas en las matrices mesoporosas previamente consolidadas<sup>99,100</sup>. En el primer caso el resguardo de las NPM queda garantizado a expensas de su aislamiento ya que las partículas no permanecen accesibles al ambiente, lo mismo suele ocurrir en el segundo caso en el que además es difícil controlar la formación de NPM homogéneamente distribuidas; para el último de los procedimientos se hace necesaria una nueva clasificación acerca del modo en que se lleva a cabo la incorporación de la fase metálica. Esta puede realizarse mediante la infiltración con partículas preformadas, para lo cual es necesaria una matriz de muy alta accesibilidad, o bien, mediante la impregnación con

un precursor molecular del metal de interés y la posterior reducción del ión metálico. Siguiendo esta última vía, surge una tercera clasificación acerca del método por el cual se produce a cabo la reducción: existen métodos llamados de *reducción suave*, también referidos como *deposición-precipitación*, mediante sustancias reductoras en solución, como ser aldehídos, alcoholes, borohidruros, citratos, etc., métodos de *foto-deposición* en los que interviene una sustancia o bien una superficie fotoactiva como donora de electrones, otra opción es la descomposición térmica en atmósfera reductora, *e. g.* H<sub>2</sub>, y una última posibilidad es la reducción electroquímica<sup>101</sup>.

La síntesis de los compuestos PDMP-NPM es un tópico abierto en la química inorgánica; si bien existen numerosas estrategias exitosas para lograr la dispersión de partículas metálicas en las matrices mesoporosas queda todavía pendiente determinar cuáles de todas esas estrategias resultan viables para la fabricación a gran escala asegurando el eficiente desempeño de los nanocompuestos en las aplicaciones a que serán destinadas.

En el presente trabajo se estudiaron los métodos de infiltración de matrices mesoporosas de SiO<sub>2</sub> y TiO<sub>2</sub> mediante métodos de reducción suave y de reducción asistida por fotocatalisis de los metales Au y Ag por los cuales se favorece el crecimiento de la fase metálica dentro de la mesoporosidad a partir de precursores metálicos en solución.

El procedimiento general de fabricación de los materiales nanocompuestos se esquematiza en la [Figura 1-17](#). La primera etapa consiste en la síntesis de las PDMP mediante el método *sol-gel* partiendo de precursores moleculares en solución y su depósito sobre sustratos planos mediante los métodos de *dip-coating* y *spin-coating*. Luego del tratamiento térmico aplicado a las películas depositadas se procede con la impregnación de los *films* en soluciones conteniendo el catión del metal de interés. Mediante los métodos de reducción mencionados a continuación se produce la nucleación y el crecimiento de las NPM.



**Figura 1-17** Resumen esquemático de la metodología de síntesis de las PDMP infiltradas con NPM utilizado en este trabajo.

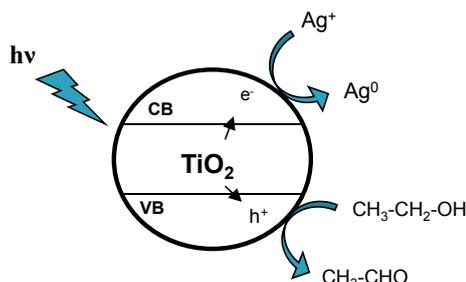
Los aspectos principales de las PDMP que impactan en los procesos de infiltración y en las propiedades de los nanocompuestos producidos son: i- la porosidad accesible, ii- las propiedades ópticas del óxido mesoporoso (constante dieléctrica, absorciones, etc.), y iii- espesor controlable y homogéneo sin defectos que pudieran dispersar la luz (*eg. cracks*).

#### 1.4.4.1. Reducción suave

Se conoce con ese nombre a los métodos en los que se controlan las reacciones químicas del tipo *redox* entre cationes metálicos y especies reductoras en solución que resultan en la formación de una fase sólida. Para ello suelen controlarse diversas variables del sistema como ser el tipo de agente reductor, el agregado de moléculas complejantes del catión metálico, el control de temperatura y de la acidez-basicidad de las soluciones. Entre algunas de las variaciones en que suele realizarse la precipitación controlada de metales mediante reducción suave, una de las más usuales para la infiltración de materiales porosos son las que involucran un proceso del tipo *deposición-precipitación*. En este procedimiento, los cationes precursores del metal se incorporan inicialmente en el sistema en el que habrá de producirse la infiltración a partir de una solución favoreciendo la adsorción de los cationes metálicos sobre la superficie del material poroso. Luego de esta etapa se incorpora una sustancia reductora ya sea directamente en la solución del metal en contacto con el material poroso o bien colocando la matriz mesoporosa en una solución del agente reductor. Reductores típicos utilizados en este método son  $\text{NaBH}_4$ , aldehídos, ácido ascórbico y alcoholes alifáticos.<sup>95</sup>

#### 1.4.4.2. Foto-reducción

La interacción de la materia con la radiación electromagnética puede dar lugar a reacciones fotoquímicas de diversa índole, como ser disociación, ionización, formación de radicales libres, etc. En materiales semiconductores, particularmente de transición directa, la irradiación con fotones de energía mayor al *band-gap* del material produce la separación de portadores de carga electrón-hueco. Estas cargas de gran movilidad en el material pueden formar estados ligados llamados *excitones* o bien estar deslocalizados; sin embargo, estadísticamente la formación de un par  $e^-h^+$  resulta en la recombinación y aniquilamiento de las cargas luego de un tiempo característico llamado *tiempo de recombinación*. Los tiempos característicos varían en cada material y son extremadamente sensibles a la concentración y el tipo de defectos, como dislocaciones, impurezas, vacancias, etc. En particular, la superficie del material actúa como trampa o sitio de anclaje de los huecos fotogenerados aumentando significativamente el tiempo de recombinación y permitiendo la interacción de las cargas libres con especies en contacto con la superficie. Siendo los huecos especies altamente oxidantes, suelen aprovecharse tecnológicamente para producir la oxidación de contaminantes orgánicos que son paulatinamente oxidados hasta descomponerse en forma de  $\text{CO}_2$ , los electrones fotogenerados, por su parte, suelen transferirse hacia especies aceptoras, típicamente  $\text{O}_2$ , reduciéndolas. Este tipo de reacciones fotocatalíticas, son también susceptibles de ser empleadas para reducir especies de interés económico como ser desechos industriales conteniendo cationes de metales nobles, en ese caso, las especies a reducirse compiten con  $\text{O}_2$  en la captura de los electrones fotogenerados mientras que las reacciones de oxidación se producen sobre moléculas orgánicas fácilmente oxidables incorporadas intencionalmente. Este tipo de reacciones es que se empleará para producir la reducción de cationes  $\text{Ag}^+$  y  $\text{Au}^{3+}$  en la superficie de  $\text{TiO}_2$ .



**Figura 1-18** Esquema del mecanismo de reducción asistida por fotocatalisis para el caso de  $\text{Ag}^+$  en presencia de etanol.

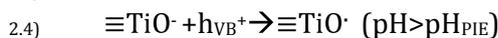
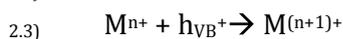
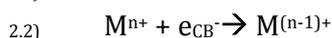
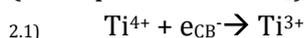
### Reacciones del proceso de foto-reducción

Las reacciones fotoquímicas involucradas en el proceso de foto-reducción fueron descritas por Chen *et.al.*<sup>102</sup> y se transcriben a continuación:

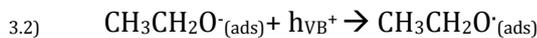
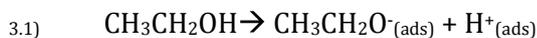
#### 1-Separación de cargas



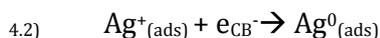
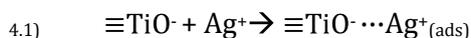
#### 2-Atrapamiento de cargas (M=impurezas en $\text{TiO}_2$ )



#### 3-Oxidación del etanol



#### 4-Reducción de iones $\text{Ag}^+$



La foto-reducción de iones  $\text{Ag}^+$  sobre  $\text{TiO}_2$  ha sido reportada en numerosas ocasiones y analizada por diferentes autores.<sup>103,104,105,106,107</sup> Destaca el trabajo de Sthanatos<sup>104</sup> quien reportó en el año 2000 la primera foto-reducción de  $\text{Ag}$  en películas mesoporosas de  $\text{TiO}_2$ . La irradiación del film seco y al aire fue realizada durante 3-4 horas con una lámpara de 400W de potencia, siendo por tanto el proceso poco efectivo.

Para el caso de la foto-reducción de  $\text{Au}^{3+}$  sobre  $\text{TiO}_2$  existen numerosos trabajos relacionados con este tema en los que se realizó el proceso de foto-reducción sobre partículas de  $\text{TiO}_2$  utilizadas normalmente en procesos de fotocatalisis. En casi todos los casos el procedimiento

se lleva a cabo en soluciones purgadas con gases inertes ( $N_2$ , Ar) y en presencia de diferentes reductores orgánicos (etanol, etilenglicol, formaldehído, etc.).<sup>79,108</sup>

## 1.5. Propiedades ópticas de materiales compuestos

Las PDMP infiltradas con NPM despliegan un color característico debido a la excitación de PSL. Según se describió en la sección 1.3.2.1., la banda de absorción en el espectro visible responde a la constante dieléctrica del medio que rodea a las partículas metálicas y bajo ciertas hipótesis, como el tamaño reducido de las partículas, las propiedades ópticas de los materiales compuestos tratados en este trabajo pueden ser analizadas en términos de la sección eficaz de absorción  $C_{abs}$  dado por la Ecuación 1-8 en el que el medio dieléctrico corresponde al propio film delgado mesoporoso. Una manera alternativa de tratar el problema físico de las propiedades ópticas de nanocompuestos de este tipo es a través de teorías de medio efectivo en las cuales el material en su conjunto es descrito como un material continuo y homogéneo caracterizado por una función dieléctrica efectiva. Para la construcción de tal función dieléctrica existen diversas teorías de medio efectivo basados en el concepto de esfera de Lorentz que habrá de describirse a continuación.

### 1.5.1. Teoría de campo medio: Lorentz-Lorenz

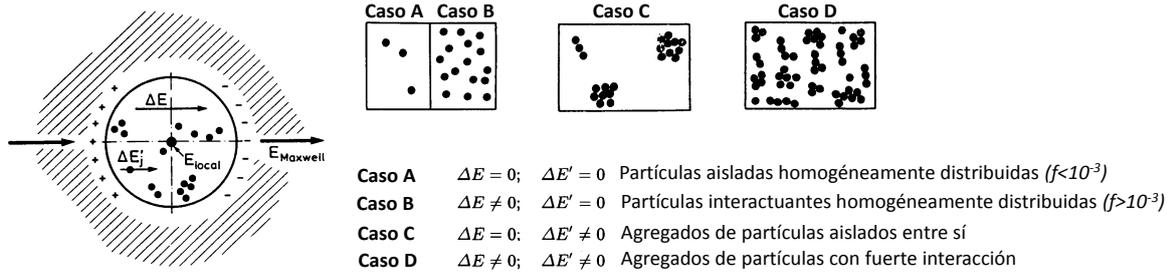
Un material compuesto formado por partículas metálicas en un medio dieléctrico puede ser analizado dividiendo el material de una forma artificial delimitando una región esférica dentro de la cual existe un número finito de partículas (Figura 1-19). El campo eléctrico debido a las partículas de la región exterior es reemplazado por una carga de polarización distribuida homogéneamente en la superficie de la esfera. La polarización es calculada bajo la aproximación dipolar. El campo eléctrico local en el interior de la esfera puede ser expresado como

$$E_{local} = E_{Maxwell} + \Delta E + \Delta E'$$

Ecuación 1-16

Donde  $E_{Maxwell}$  es el campo eléctrico incidente dentro del material, es decir el campo eléctrico de la luz incidente sumado al campo generado por las cargas de polarización de la superficie de la muestra,  $\Delta E$  es la corrección al campo debido a las cargas de polarización de la esfera y  $\Delta E'$  contiene las contribuciones al campo eléctrico dentro de la esfera debido a los campos  $\Delta E_j$  producidos por la polarización de las partículas metálicas. La función dieléctrica de la matriz en la cual las partículas se encuentran dispersas,  $\epsilon_m$ , es real, es decir, sin absorciones.

La distribución de la fase metálica afecta la manera en la que se calcula el campo local; siguiendo la descripción de Kreibig & Vollmer<sup>50</sup> pueden identificarse cuatro casos diferentes dependiendo de la fracción de llenado en volumen y la distribución, homogénea o formando agregados de partículas, de la fase metálica. En cada caso, las contribuciones de los campos  $\Delta E$  y  $\Delta E'$  son diferentes según se indica en la Figura 1-19.



**Figura 1-19** Aplicación del concepto de esfera de Lorentz para la confección del medio efectivo en materiales compuestos. Se muestran diferentes casos dependiendo de la fracción y distribución de las partículas metálicas dispersas en la matriz dieléctrica.

### 1.5.2. Aproximaciones de medio efectivo

Para los casos A y B, y bajo la hipótesis de validez de la aproximación dipolar, el concepto de esfera de Lorentz permite definir una función dieléctrica efectiva para el material compuesto según la siguiente expresión conocida como *función de Lorentz-Lorenz*

$$\epsilon_{ef} = \epsilon_m \frac{1 + \frac{2}{3\epsilon_0\epsilon_m} \sum n_j \alpha_j}{1 - \frac{1}{3\epsilon_0\epsilon_m} \sum n_j \alpha_j}$$

**Ecuación 1-17**

Donde  $n_j$  y  $\alpha_j$  son la densidad numérica y la polarizabilidad de las partículas del tipo  $j$ . Para un sistema de átomos, la ecuación de Lorentz-Lorenz resulta en la expresión de *Clausius-Mossotti*.

La función dieléctrica efectiva contiene una parte real y una parte imaginaria  $\epsilon_{ef} = \epsilon_{1,ef} + i\epsilon_{2,ef}$ . El medio efectivo así calculado permite calcular la llamada *constante de absorción* dada por

$$\gamma_z(\lambda) = 4\pi\kappa/\lambda = \frac{4\pi}{\lambda} \sqrt{-\frac{\epsilon_{1,ef}}{2} + \sqrt{\left(\frac{\epsilon_{1,ef}}{2}\right)^2 + \left(\frac{\epsilon_{2,ef}}{2}\right)^2}}$$

**Ecuación 1-18**

Y que determina la atenuación de la luz en el material compuesto de acuerdo a  $I = I_0 e^{-\gamma_z z}$  y por tanto se relaciona con la sección eficaz de extinción y el número de partículas por unidad de volumen ( $N_{NP}$ ) mediante

$$N_{NP} C_{abs} = \gamma_z$$

**Ecuación 1-19**

A partir de la ecuación de Lorentz-Lorenz se desprenden diversas aproximaciones según las características del material compuesto que se desea analizar. Dos de tales aproximaciones resultan de utilidad para los fines de este trabajo y son las aproximaciones de medio efectivo de Bruggeman y Maxwell-Garnett.

### 1.5.2.1. Bruggeman

La aproximación de Bruggeman<sup>109</sup> permite con relativo éxito describir las propiedades dieléctricas de una mezcla homogénea de dos materiales (aunque puede extenderse a más componentes) dieléctricos diferentes.

Para un sistema de dos componentes la función dieléctrica efectiva de Bruggeman está dada por

$$f \frac{\varepsilon - \varepsilon_{Br}}{\varepsilon + 2\varepsilon_{Br}} + (1 - f) \frac{\varepsilon_m - \varepsilon_{Br}}{\varepsilon_m + 2\varepsilon_{Br}} = 0$$

Ecuación 1-20

Donde  $\varepsilon_m$  es la constante dieléctrica de la matriz y  $\varepsilon$  la correspondiente a la inclusión. Debe notarse aquí que la expresión es simétrica en cuanto que matriz e inclusión pueden ser intercambiables por lo que en esta aproximación la fracción de llenado puede extenderse en todo el rango  $0 < f < 1$ . Algunas variaciones de esta expresión fueron evaluadas en trabajos recientes<sup>110</sup> para la descripción de PDMP del tipo estudiadas en este trabajo llegando a la conclusión de que la descripción más apropiada es la llamada aproximación de Bruggeman no simétrica en la cual existe una fase dispersa y una continua; expresada en términos del índice de refracción, la fórmula está dada por

$$1 - f_V = \frac{\left(\frac{n_{ef}^2}{n_c^2} - \frac{n_d^2}{n_c^2}\right)}{\left(\frac{n_{ef}^2}{n_c^2}\right)^{1/3} \left(1 - \frac{n_d^2}{n_c^2}\right)}$$

Ecuación 1-21

En la que  $n_{ef}$  es el índice efectivo,  $n_c$  representa el índice de refracción de la fase continua (el óxido) y  $n_d$  el de la fase dispersa (los poros).

### 1.5.2.2. Maxwell-Garnett

Para sistemas formados por partículas metálicas dispersas en una matriz dieléctrica, la aproximación de Maxwell-Garnett (MG) es apropiada para el cálculo de la función dieléctrica efectiva siempre que se cumplan las hipótesis de este modelo en el cual la distancia entre partículas debe ser lo suficientemente grande para garantizar una dispersión independiente, es decir, sin acoplamientos de los campos eléctricos locales de las partículas. Esto se cumple para bajas fracciones de llenado de la fase metálica ( $f \ll 1$ ). La aproximación de MG puede expresarse como<sup>111</sup>

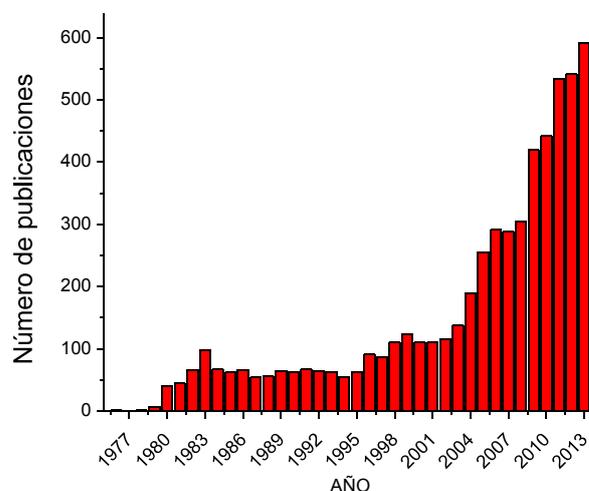
$$\frac{\varepsilon_{MG} - \varepsilon_m}{\varepsilon_{MG} + 2\varepsilon_m} = f \frac{\varepsilon - \varepsilon_m}{\varepsilon + 2\varepsilon_m}$$

Ecuación 1-22

Donde  $\varepsilon$ , en este caso, representa la función dieléctrica del metal.

## 1.6. Espectroscopía Raman amplificada por superficies (SERS)

En el año 1974 Fleishmann, Hendra & McQuillan<sup>112</sup> reportaron una intensidad inusualmente alta de la señal de espectroscopía Raman proveniente de moléculas de piridina adsorbidas sobre electrodos de Ag. Aunque el efecto fue inicialmente atribuido a las características de la topografía del electrodo, el cual presentaba una estructura rugosa incrementando la superficie efectiva sobre la cual se adsorbía la molécula analizada, al poco tiempo surgieron mediciones independientes que sugerían un fenómeno distinto para la intensificación observada. La intensificación de la señal Raman rápidamente se convirtió en un tema controvertido que pronto fue correctamente interpretado en términos de la interacción electromagnética con superficies metálicas. Debido a que las observaciones del efecto SERS dependían fuertemente de las condiciones de preparación de las superficies metálicas y de la inhomogeneidad de las intensidades registradas sobre distintos puntos de la muestra, sumado a la vaga comprensión de los mecanismos de intensificación el interés en el tema SERS decayó a mediados de la década del 80 hasta que en 1997, Nie y Emory<sup>113</sup> e independientemente Kneipp *et. al.*<sup>114</sup> reportaron la observación de espectros vibracionales de moléculas individuales sobre coloides de NPM de Ag a través del efecto SERS llamando la atención sobre la enorme potencialidad de la técnica. Desde ese momento, el número de publicaciones (Figura 1-20) se multiplicó significativamente en el afán de explicar los mecanismos involucrados en la intensificación, diseñar y construir superficies o *sustratos*<sup>i</sup> con actividad SERS y demostrar la aplicabilidad de la técnica en estudios de interés particular.



**Figura 1-20** Publicaciones referidas al tema SERS (búsqueda “Surface Enhanced Raman” en el título.) desde 1977 obtenidos en la base Scopus.

Antes de progresar en el desarrollo de los conceptos involucrados en el fenómeno SERS conviene presentar someramente la técnica de espectroscopía Raman convencional.

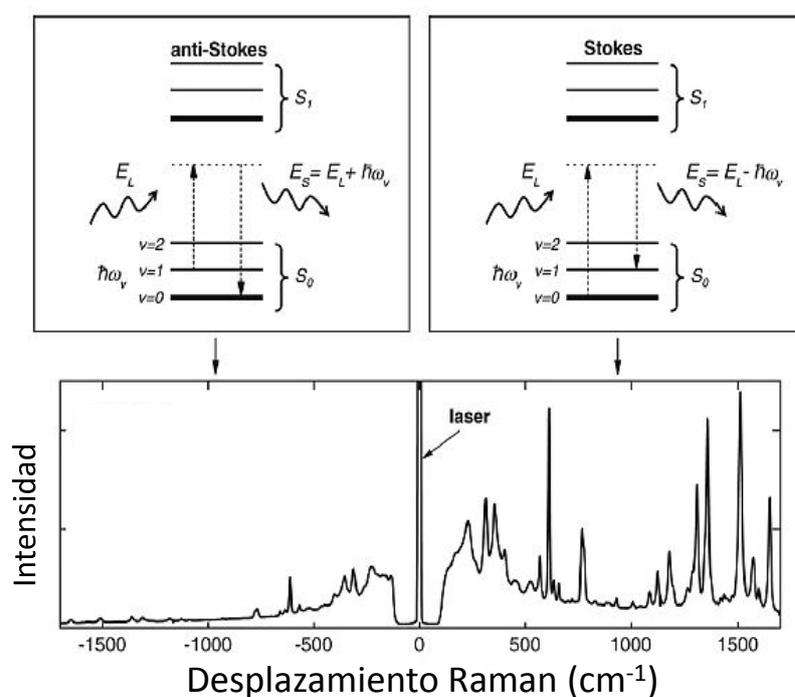
### 1.6.1. Espectroscopía Raman

La dispersión Raman es uno de los fenómenos de dispersión inelástica de luz que pueden ocurrir en su interacción con la materia. Fue descubierto por el físico indio C. V. Raman en el año 1921<sup>115,116</sup>. El fenómeno físico involucrado consiste en la transferencia de energía entre

<sup>i</sup> La palabra *sustrato* representa aquí la estructura metálica responsable de la intensificación, conforme a la nomenclatura usual en la literatura sobre SERS.

los fotones incidentes y los modos vibracionales y rotacionales de las moléculas sobre las que incide la luz. Los picos de dispersión Raman constituyen una firma característica de los modos vibro-rotacionales de cada compuesto, de manera similar a la obtenida en la absorción de luz infrarroja (FTIR). La transferencia de energía puede ocurrir desde los fotones incidentes hacia los modos vibro-rotacionales de las moléculas, con lo cual la luz dispersada posee una energía menor a la inicial; o bien desde los modos vibro-rotacionales hacia la luz dispersada, que por tanto presenta una energía ligeramente mayor a la incidente. En el primero de los casos el fenómeno recibe el nombre de *rama Stokes* mientras que para el segundo caso, el espectro constituye la llamada *rama Anti-Stokes* (Figura 1-21). Debido a que la ocurrencia de los procesos Anti-Stokes requieren que el compuesto contenga estados vibracionales excitados (de energía  $E_{\text{vib}}$ ), la dispersión está modulada por el factor de Boltzmann ( $e^{-E_{\text{vib}}/kT}$ ) dependiente de la temperatura, razón por la cual la intensidad de la rama Anti-Stokes es menor que la correspondiente a la rama Stokes.

La dispersión Raman puede ser representado mediante el uso de diagramas de Jablonsky en los que los estados electrónicos son esquematizados por curvas de energía en función de las coordenadas normales de las posiciones de los núcleos atómicos de las moléculas. El mínimo de las curvas representa por tanto la distancia de equilibrio de un enlace molecular.



**Figura 1-21** Representación de las transiciones correspondientes a las Ramas Stokes y Anti-Stokes de la espectroscopía Raman junto con los espectros vibracionales obtenidos para Rodamina 6G. Los fotones incidentes excitan el sistema hacia un estado virtual desde el cual decae hacia estados vibracionales de mayor/menor energía que el estado original según se trate de procesos Stokes/AntiStokes; la diferencia de energía entre los estados inicial y final es restada/sumada a la energía de los fotones incidentes y constituye el desplazamiento espectral medido en la luz dispersada. Extraído de la referencia 67.

De acuerdo a esta representación, la radiación dispersada, en la rama Stokes, posee una frecuencia  $\omega_R = \omega_L - \omega_v$ , donde  $\omega_L$  es la frecuencia de la radiación incidente y  $\omega_v$  se relaciona con la energía del modo de vibración molecular excitada  $E_v = \hbar\omega_v$ . El momento dipolar inducido en

la molécula, llamado *momento dipolar Raman*,  $\mathbf{p}_R(\omega_R)$  oscila por tanto a la frecuencia  $\omega_R$ . A partir del momento dipolar Raman es posible definir el llamado *Tensor de Polarizabilidad Raman*  $\alpha_R(\omega_L, \omega_V)$  definido según

$$\mathbf{p}_R(\omega_R) = \alpha_R(\omega_L, \omega_V)\mathbf{E}(\omega_L)$$

Ecuación 1-23

En el que  $\mathbf{E}(\omega_L)$  corresponde al campo eléctrico de la luz incidente. Debido a que la potencia total  $P_{Rad}$ , integrada sobre el ángulo sólido  $4\pi$ , irradiada por un dipolo oscilante está dada por

$$P_{Rad} = \frac{\omega^4 |\mathbf{p}|^2}{12\pi\epsilon_0 c^3}$$

Ecuación 1-24

donde  $\epsilon_0$  es la permitividad eléctrica del vacío y  $c$  la velocidad de la luz, se deduce que la intensidad de la radiación dispersada por efecto Raman guarda una dependencia con la cuarta potencia de la frecuencia de la luz ( $\omega$ ).

La medición y el análisis de la luz dispersada por este mecanismo constituyen la técnica experimental de *espectroscopía Raman*. Las aplicaciones tecnológicas son difícilmente numerables ya que la técnica puede ser aplicada al estudio de moléculas en fase gas, líquida y sólida, tanto en moléculas orgánicas, inorgánicas, biomoléculas de interés en distintas disciplinas científicas como geología, arqueología, biología, ciencias forenses y demás.

Debido a que el fenómeno es en sí mismo muy débil, el desarrollo instrumental de la técnica progresó significativamente con el advenimiento del láser y sistemas de detección más eficientes. El siguiente paso evolutivo en la capacidad analítica de la técnica de espectroscopía Raman es la posibilidad de disminuir considerablemente la cantidad de materia necesaria para la obtención de los espectros vibracionales a través del empleo de sustratos capaces de intensificar la señal de dispersión Raman varios órdenes de magnitud. Tal es el desafío tecnológico en el que convergen esfuerzos de diferentes comunidades científicas de ciencia de materiales y plasmónica, entre otras.

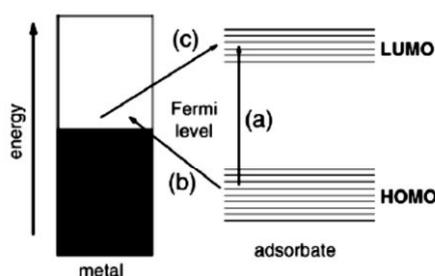
### 1.6.2. Naturaleza del efecto SERS

Hacia 1985 las evidencias experimentales acerca de la intensificación de la señal Raman dejaban en claro que la contribución electromagnética propuesta poco después de descubierto el fenómeno de intensificación era incapaz de explicar ciertos resultados, señalando hacia una contribución adicional relacionada con la manera específica en que las moléculas a analizar, o *analitos*, se adsorben sobre las superficies metálicas<sup>117</sup>. Esta contribución adicional a la intensificación es referida como *contribución química* en oposición a la *contribución electromagnética* responsable del mayor aporte a la intensificación total.

#### La contribución química

La intensificación adicional no-electromagnética puede incrementar hasta dos órdenes de magnitud la intensidad dispersada por efecto Raman. Es comúnmente asignada a la modificación del tensor de polarizabilidad Raman,  $\alpha_R(\omega_L, \omega_V)$ , de las moléculas luego de la adsorción, resultando en algunos casos en intensificaciones de ese orden pero también puede

resultar en disminuciones (en inglés *quenching*) de la intensidad total dispersada. La descripción más usual de la contribución química es a través de un mecanismo de transferencia de carga en el que tres modos diferentes de interacción entre el analito y el metal pueden ocurrir: en caso de que la adsorción no resulte en un enlace covalente, el metal actúa perturbando la estructura electrónica de la molécula cambiando la polarizabilidad de la misma y por tanto la intensidad de la luz dispersada por efecto Raman; en caso de formarse un complejo superficial entre el analito y el metal, por ejemplo del tipo covalente pero también a través de un electrolito como mediador de la adsorción (*e.g.* iones  $\text{Cl}^-$ ), nuevamente la estructura electrónica molecular se modifica pudiendo aparecer nuevos estados permitidos. Cuando el estado virtual al que es excitado el sistema en el proceso Raman discutido anteriormente coincide con un estado electrónico permitido, se dice que la transición está en resonancia con el láser incidente, produciendo un incremento de la potencia dispersada. Un último mecanismo involucra una transferencia de carga desde la molécula al metal cuando el nivel de Fermi y los niveles moleculares HOMO y LUMO son tales que la energía de los fotones incidentes son capaces de producir transiciones electrónicas entre dichos niveles. El mecanismo es representado en la Figura 1-22.



**Figura 1-22** Representación del mecanismo de transferencia de carga asociado a la contribución química del efecto SERS. En el caso (a) la radiación incidente produce la transición directa desde el nivel HOMO al LUMO del complejo superficial, en los casos (b) y (c) la transición indirecta ocurre a través de la transferencia de carga al metal. Ref. 67.

### Contribución electromagnética

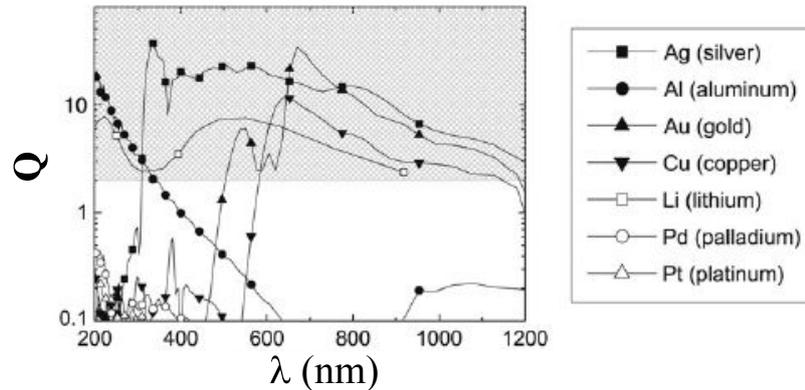
La contribución electromagnética es la principal responsable de la intensificación de la señal Raman pudiendo alcanzar incrementos de hasta 8 órdenes<sup>ii</sup> de magnitud de la intensidad total dispersada<sup>118</sup>. El origen de este fenómeno radica en la intensificación del campo eléctrico local producido en superficies metálicas estructuradas en escala nanométrica luego de la excitación de plasmones superficiales, ya sean localizados (PSL) o propagantes (PSP). Debido a esto, las características específicas del metal, a través de la función dieléctrica, determinan el grado de intensificación del campo eléctrico local. La relación específica que debe cumplirse entre la parte real e imaginaria de la función dieléctrica de un metal para maximizar la intensidad del plasmón excitado y por tanto del campo eléctrico local puede evaluarse a través del llamado *factor de calidad Q* definido como<sup>67</sup>

$$Q = \frac{\omega \frac{d\varepsilon'}{d\omega}}{2(d\varepsilon'')^2}$$

Ecuación 1-25

<sup>ii</sup> Las intensificaciones reportadas en literatura son incluso mayores habiéndose reportado valores de hasta  $10^{14}$ . Sin embargo, el cálculo del *factor de intensificación* no está universalmente establecido por lo que diferentes autores reportan valores que no son comparables entre sí (ver ref. 119).

En la [Figura 1-23](#) se muestran los valores del factor de calidad  $Q$  en función de la longitud de onda de la luz incidente y para distintos metales de la cual se extrae que los metales más convenientes para su uso en SERS son Ag y Au.



**Figura 1-23** Factor de calidad definido por la ecuación 1-25 para distintos metales. Tomado de la referencia 67.

La intensificación de la señal Raman guarda una relación directa con la intensificación del campo eléctrico local en la superficie de las nanoestructuras metálicas durante la excitación de los plasmones superficiales. La expresión más frecuentemente utilizada para describir esta relación, debida a Kerker<sup>119</sup> (1980), formula la intensificación ( $I$ ) de la señal Raman de una única molécula como el producto del cuadrado de la intensificación del campo eléctrico local ( $E_{Loc}$ ), de frecuencia  $\omega_L$ , y el cuadrado de la intensificación producido por la luz dispersada, de frecuencia  $\omega_R$ , relativo al campo eléctrico de la luz incidente ( $E_{Inc}$ )

$$I(\omega_L, \omega_R) \approx \frac{|E_{Loc}(\omega_L)|^2 |E_{Loc}(\omega_R)|^2}{|E_{Inc}|^4}$$

**Ecuación 1-26**

Cuando el corrimiento Raman, es decir la diferencia entre las frecuencias  $\omega_L$  y  $\omega_R$  es pequeña y los campos locales para una y otra frecuencia son similares, la [Ecuación 1-26](#) puede ser simplificada a la forma más frecuente de esta relación según

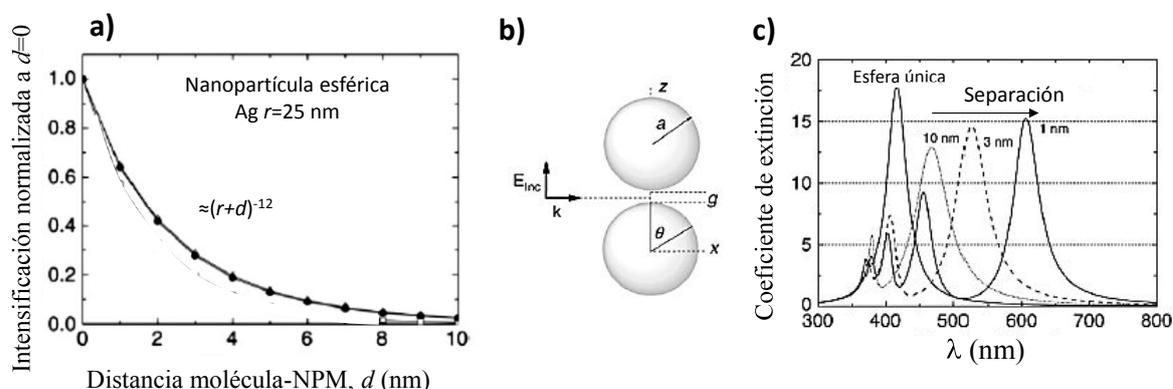
$$I(\omega_L) \approx \frac{|E_{Loc}(\omega_L)|^4}{|E_{Inc}|^4}$$

**Ecuación 1-27**

por la cual la intensificación de la señal Raman de una única molécula es proporcional a la cuarta potencia de la intensificación del campo eléctrico local producido por la excitación de los plasmones superficiales de la nanoestructura metálica a la frecuencia de la luz incidente  $\omega_L$ . Debe tenerse en cuenta que si bien la [Ecuación 1-27](#) es la expresión más frecuentemente utilizada para la descripción de las intensificaciones producidas por plataformas de actividad SERS la ecuación no deja de ser una aproximación al problema verdadero para el cual es necesario separar la intensificación del campo local de la intensificación de la radiación emitida por el analito, lo cual constituye un problema de mayor dificultad.

Puesto que el efecto SERS está fuertemente ligado a la intensificación del campo eléctrico local, el cual decae fuertemente en la dirección normal a la superficie metálica, existe una fuerte dependencia de la señal Raman con la distancia entre el analito y la superficie del

metal. Asimismo, ciertas regiones de una nanoestructura formada por nanopartículas metálicas próximas entre sí, producen bajo ciertas condiciones de incidencia, una intensificación superlativa del campo eléctrico que da lugar a señales particularmente altas de la señal Raman. Tales regiones reciben el nombre de *hot-spots*. A modo de ejemplo de tal fenómeno, el caso de un dímero de NPM de Ag, ya presentado en la sección 1.3.2.4, se muestra en la Figura 1-24.



**Figura 1-24** Aspectos relevantes de la intensificación del campo eléctrico local y por tanto de la señal Raman. En la figura a) se muestra la dependencia de la intensificación SERS en función de la distancia de separación entre el analito y la superficie de una partícula esférica de Ag de 25 nm de radio. c) Coeficiente de extinción del modo longitudinal del sistema formado por dos partículas con distintas distancias de separación representadas en b). El espectro de extinción y la intensificación del campo eléctrico local y de la señal SERS guardan perfiles similares. Figuras adaptadas de la Ref. 67.

La íntima relación entre la intensificación del campo eléctrico local y la intensificación de la señal de dispersión Raman debido a la excitación de plasmones superficiales, junto con el reconocimiento de las cualidades plasmónicas apropiadas de los metales Ag y Au, dirigen el diseño y el desarrollo de estructuras nanoscópicas, basadas en esos metales, en busca de una excitación eficiente de plasmones superficiales. A continuación se describirán los tipos de estructuras más importantes reportados en la literatura para su empleo como plataformas activas en SERS.

### 1.6.3. Nanoestructuras diseñadas para espectroscopía SERS

Los objetivos que el diseño de nanoestructuras metálicas para su uso masivo en SERS busca satisfacer son los siguientes:

- Gran intensificación del campo eléctrico local
- Gran área superficial para favorecer la adsorción de los analitos
- Señal homogénea (reproducibilidad de la señal punto a punto)
- Estabilidad

Por otro lado, la fabricación de las plataformas SERS debe ser tal que garantice:

- Reproducibilidad entre lotes de fabricación (batch a batch)
- Áreas extendidas
- Facilidad de preparación

- Bajo costo
- Facilidad de uso
- Versatilidad

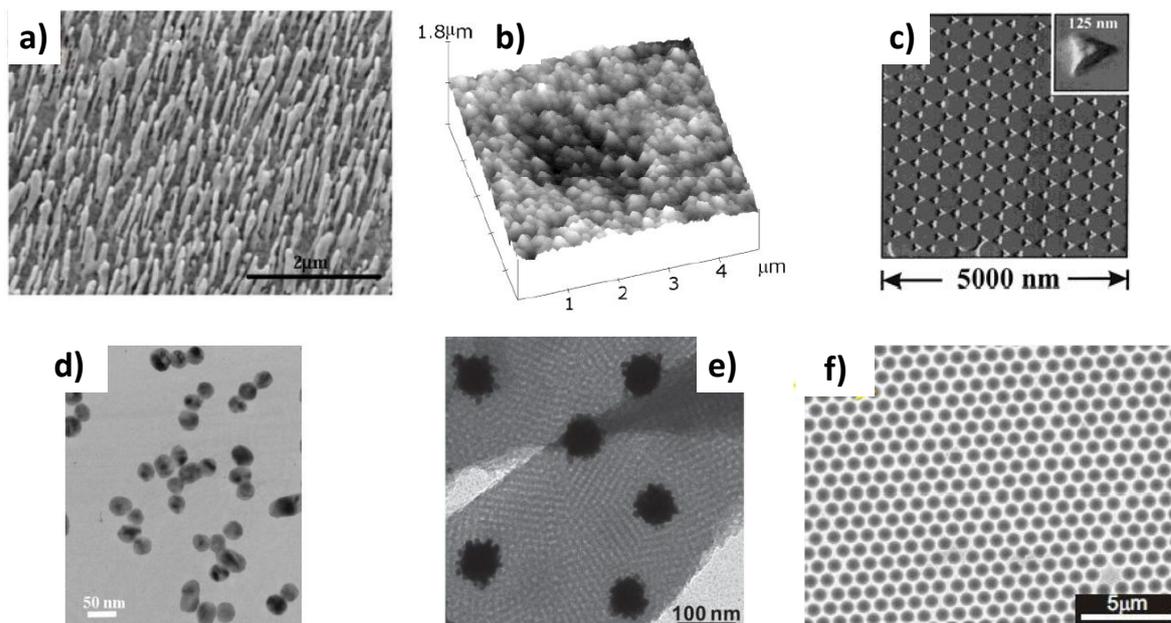
En función de estos requerimientos se han reportado en la literatura una gran cantidad de nanoestructuras metálicas para amplificación de la señal Raman<sup>120</sup> (ver Figura 1-25). Los diferentes sistemas pueden ser agrupados según las características generales de la topología siendo los más estudiados los siguientes grupos:

### 1) Arreglos de nanopartículas

- a) **Coloides de NPM:** NPM de diferentes formas y composición en fase acuosa o en solventes orgánicos; con agregado o no de funciones químicas específicas<sup>121</sup>.
- b) **Coloides agregados:** en dispersión coloidal, intensificación adicional en regiones interpartícula<sup>122</sup>.
- c) **Coloides secos sobre superficies planas:** generalmente una monocapa de partículas con alto grado de cobertura de la superficie<sup>123</sup>, Presentan una alta densidad de *hot-spots*.
- d) **Coloides secos sobre superficies nanoestructuradas:** depósitos de coloides sobre superficies dieléctricas previamente estructuradas.
- e) **Arreglos de NPM ligadas:** partículas interconectadas por ditioles, surfactantes, u otras moléculas capaces de conformar redes metal-organico<sup>124</sup>.

### 2) Superficies nanoestructuradas

- a) **Superficies rugosadas:** químicamente, electroquímicamente o mecánicamente rugosadas<sup>125,126</sup>.
- b) **Superficies autoensambladas:** partículas depositadas formando estructuras con orden de largo alcance<sup>127</sup>.
- c) **Superficies moldeadas:** por técnicas de litografía como litog. electrónica (*EBL*)<sup>128</sup>, litografía de nanoesferas<sup>129</sup> (*nanosphere lithography, NPL*), litografía suave<sup>130</sup> (*soft-lithography*), etc.



**Figura 1-25** Imágenes de sustratos SERS obtenidos por diferentes autores utilizando distintas técnicas de nano-fabricación. En a) depósito por PVD (*Physical Vapor Deposition*) en ángulo oblicuo tomado de ref. 131; en b) sustrato de plata rugoso tomado de ref. 126, en c) partículas de Ag depositadas por NPL en ref. 129, en d) trímeros lineales de partículas de Ag según ref. 124, en e) partículas ramificadas de oro cubiertas por PDMP de SiO<sub>2</sub> reportadas en ref. 132, y en f) nanocavidades de Au tomadas de ref. 133.

A la fecha, solo un trabajo del que se tenga conocimiento ha sido reportado al respecto de películas delgadas mesoporosas infiltradas con NPM (Ag@SiO<sub>2</sub>) para su uso en SERS por el grupo de Innocenzi<sup>134</sup>. Otros estudios han sido realizados por N. Tognalli en su tesis doctoral<sup>133</sup> marcando el antecedente inmediato de la investigación realizada en este trabajo.

### 1.7. Conductividad eléctrica en nanoestructuras metálicas dispersas

Las estructuras metálicas discontinuas formadas por regiones metálicas dispersas exhiben propiedades de conducción eléctrica diferentes de las conocidas para los conductores macroscópicos. Estas características son en parte el resultado del tamaño reducido de las partículas metálicas que componen el sistema ya que las propiedades capacitivas de una NPM aislada dependen del tamaño característico. Por ejemplo, la energía necesaria para aumentar en una unidad el número de electrones de conducción de una NPM esférica está dada por<sup>135</sup>

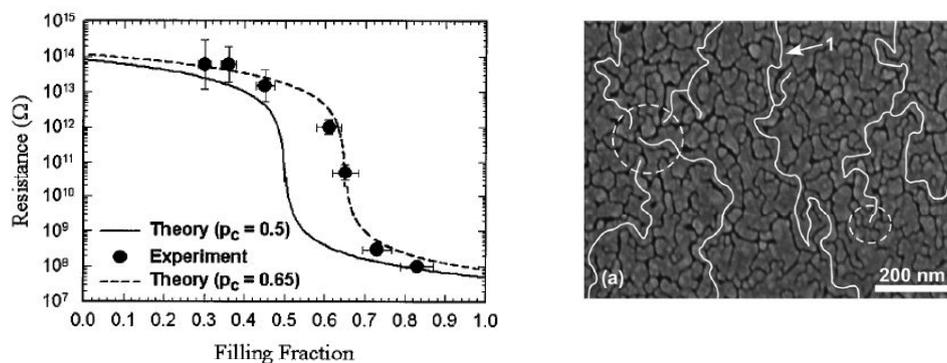
$$Ec(R) = \frac{e^2}{2C} = \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0\epsilon_m R}$$

Ecuación 1-28

Donde  $e$  es la carga del electrón,  $\epsilon_0$  y  $\epsilon_m$  son las permitividades eléctricas del vacío y del medio dieléctrico del entorno de las NPM y  $R$  es el radio de la NPM esférica. Para partículas de tamaño menor a 10 nm la energía de ionización  $Ec$  es del mismo orden de magnitud que la energía de fluctuación térmica a temperatura ambiente ( $kT \approx 25$  meV), con lo cual pueden observarse fenómenos de carga y descarga de electrones individuales.

Este tipo de estructuras se presentan por ejemplo en depósitos de metales sobre sustratos planos formando islas aisladas entre sí. El ejemplo mencionado constituye un sistema 2D

(también conocido como películas delgadas ultrafinas o semi-continuas) en el que la fase metálica del sistema sustrato-metal se encuentra restringida en una interface definida<sup>136</sup>; por supuesto las regiones del material conductor eléctrico pueden también estar dispersas en un medio tridimensional formando un material compuesto por dos fases, una de alta y otra de menor conductividad eléctrica conformando un sistema 3D. En cualquiera de los dos casos la conductividad eléctrica total del sistema depende de las propiedades de cada uno de los materiales y de las características de las interfaces; además de éstas, el comportamiento del material compuesto depende críticamente de las fracciones de llenado de una y otra fase existiendo una fracción tal alrededor de la cual el comportamiento se modifica abruptamente; se define entonces una fracción crítica llamada de *percolación* por encima de la cual la fracción metálica ( $f_{Me}$ ) entra en contacto eléctrico, no necesariamente físico, y la resistividad total del compuesto disminuye significativamente<sup>137</sup> (Figura 1-26). El material sufre por tanto una transición metal-aislante interesante para aplicaciones electrónicas.

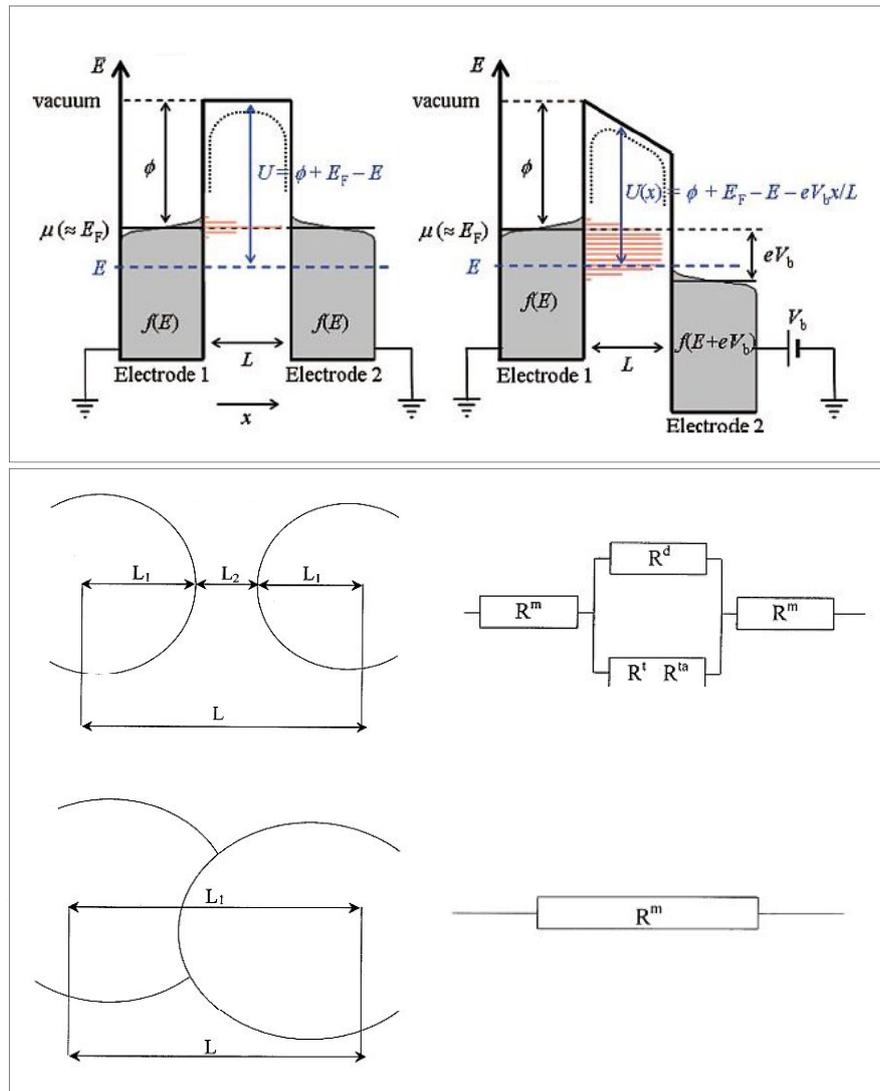


**Figura 1-26** Izq.: Observación experimental y cálculo teórico de la fracción de percolación eléctrica de películas semi-continuas de Ag depositadas sobre sustratos aislantes. Extraído de la referencia 137. Der.: Posibles caminos de conducción eléctrica en películas semicontinuas de Ag estudiadas en la referencia 138.

### 1.7.1. Mecanismos de conducción eléctrica en nanoestructuras

El problema físico aparejado en los sistemas metálicos semi-continuos fue analizado en amplios trabajos teóricos y experimentales en los que, generalmente, el problema es abordado a través de modelos de medio efectivo para la descripción de los materiales compuestos sobre los cuales trata de predecirse el valor de la conductividad *efectiva* y la fracción de percolación.<sup>139,140</sup> En cada caso particular el problema es analizado en función de las características de la estructura y la composición de los materiales compuestos y los diferentes mecanismos de conducción eléctrica, o equivalentemente de transporte de carga, que pueden estar presentes. En los sistemas 2D y 3D, el cálculo de la conductividad efectiva tiene en cuenta la conducción eléctrica a través del sustrato o la matriz y los diversos mecanismos de transporte de carga entre las partículas metálicas, ya sea de electrones o de iones son tenidos en cuenta (Figura 1-27). Los posibles mecanismos son:

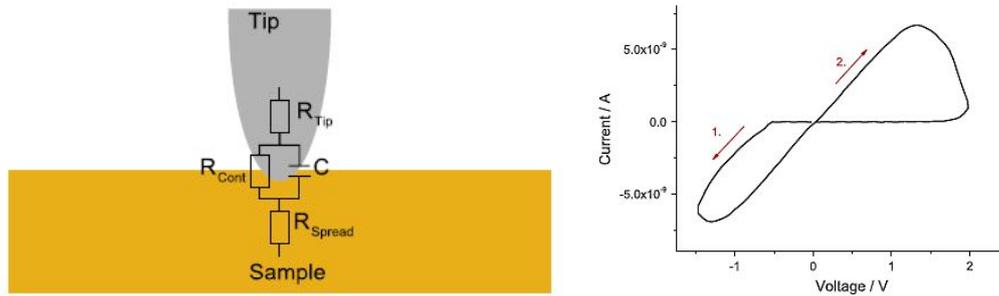
- Transporte de electrones por efecto túnel
- Hopping de rango variable
- Transporte iónico de cargas
- Transporte a través del sustrato (2D) o la matriz (3D)



**Figura 1-27** Arriba: Juntura túnel formada entre dos electrodos con una diferencia de potencial  $V_b=0$  y  $V_b>0$  tomado de la referencia 135. Abajo: Esquema y circuitos eléctricos equivalentes de los sistemas formados por NPM esféricas separadas una distancia centro-centro igual a  $L$ , con  $L>2R$  (separadas) y  $L<2R$  (en contacto) propuestos en la referencia

Si bien la mayoría de los mecanismos involucran el transporte de electrones como portadores de carga mayoritarios el caso de plata admite la consideración del transporte de carga iónico de  $\text{Ag}^+$  debido a la alta polarizabilidad eléctrica de estos iones. La alta conductividad iónica en materiales cerámicos como  $\alpha\text{-AgI}$  ( $\sim 1,0 \Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ) y  $\text{RbAg}_4\text{I}_5$  ( $\sim 0,25 \Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ) y otros compuestos conteniendo Ag en su composición deben sus características a la movilidad de los iones  $\text{Ag}^+$  facilitada por una estructura atómica del sólido abierta y permeable al pasaje de los iones<sup>141</sup>. Estas consideraciones junto con las presentadas anteriormente al respecto de los mecanismos de oxidación de NPM de Ag a través de la liberación de iones  $\text{Ag}^+$  (sección 1.4.2) admiten la posibilidad de que el mecanismo de conducción eléctrica en PDMP infiltradas con NPM de Ag se deba a la movilidad de iones  $\text{Ag}^+$  a través de la estructura porosa de las matrices. Un estudio reciente reportado por Kruempelmann *et. al.*<sup>142</sup> analiza la conductividad eléctrica en vidrios dopados con  $\text{Ag}^+$  mediante microscopía de fuerza atómica con punta conductora (MFA-PC) observando reacciones de reducción de  $\text{Ag}^+$  en condiciones de polarización catódica en las cuales la punta del MFA produce la formación de partículas

metálicas de Ag en la superficie. El circuito eléctrico equivalente en la técnica empleada se ilustra en la Figura 1-28.



**Figura 1-28** Izq.: Circuito eléctrico equivalente formado entre la punta del MFA y la muestra analizada. Der.: Voltograma cíclico obtenido por la técnica MFA-PC en vidrios conductores dopados con  $Ag^+$ . Extraído de ref. 142.

### 1.7.2. Aspectos particulares de los sistemas NPM@PDMP y aplicabilidad tecnológica

La modificación de las propiedades de conducción eléctrica de materiales dieléctricos mesoporosos mediante la incorporación de una fase conductora en la porosidad de una matriz 3D no ha sido hasta el momento reportada en la literatura. La posibilidad de controlar de manera versátil la infiltración de PDMP pudiendo localizar espacialmente la infiltración de NPM en grado regulable a través de las variables del procedimiento de infiltración y de la estructura de la película porosa, brinda una gran oportunidad para proveer de un sistema nanoestructurado útil en el estudio de los mecanismos de transporte y aplicable al desarrollo de dispositivos tecnológicos como ser en transductores electroquímicos<sup>143,144</sup>, dispositivos de memoria<sup>145</sup>, y otros basados en el control de la transición metal-aislante<sup>146,147</sup>.

El estudio sistemático respecto de la dependencia con la composición y la morfología de las muestras, las condiciones de percolación eléctrica y la estabilidad química de las muestras representan los principales objetivos que habrán de abordarse en el Capítulo 6.

- 
- <sup>1</sup> "Dekker Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology" Marcel Dekker Inc. 1ra ed. CRC Press, 2004.
- <sup>2</sup> G. Ozin, A. C. Arsenault, "Nanochemistry: A Chemical Approach to Nanomaterials", RCS Publishing, 2005.
- <sup>3</sup> IUPAC *Manual of Symbols and Terminology Pure appl. Chem.* 31, 1972, pp. 578.
- <sup>4</sup> R. M. A. Roque-Malherbe, "Adsorption and Diffusion in Nanoporous Materials", CRC Press, 2007.
- <sup>5</sup> G. Cao, "Nanostructures & Nanomaterials, Synthesis, Properties and Applications" Imperial College Press, 2004.
- <sup>6</sup> T. Yanagisawa, T. Shimizu, K. Kuroda, C. Kato, "The Preparation of Alkyltriethylammonium-Kaneinite Complexes and Their Conversion to Microporous Materials", *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **63**, 1990, pp. 988-992.
- <sup>7</sup> C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, J. S. Beck, "Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism" *Nature*, 1992, **359**, 710-712.
- <sup>8</sup> J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. Kresge, K. D. Schmitt, C. T.-W. Chu, D. H. Olson, E. W. Sheppard, S. B. McCullen, J. B. Higgins, J. L. Schlenker, "A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates" *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 27, 1992, pp. 10834-10843.
- <sup>9</sup> Q. Huo, D. I. Margolese, U. Ciesla, P. Feng, T. E. Gier, P. Sieger, R. Leon, P. M. Petroff, F. Schüth, G. D. Stucky, "Generalized synthesis of periodic surfactant/inorganic composite materials" *Nature*, **368**, 1994, pp. 317-321.
- <sup>10</sup> D. Zhao, P. Yang, N. Melosh, J. Feng, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, "Continuous Mesoporous Silica Films with Highly Ordered Large Pore Structures" *Adv. Mater.* **10**, 16, 1998, pp. 1380-1385.
- <sup>11</sup> G. J. A. A. Soler-Illia, C. Sanchez, B. Lebeau, J. Patarin, "Chemical Strategies To Design Textured Materials: from Microporous and Mesoporous Oxides to Nanonetworks and Hierarchical Structures," *Chem. Rev.*, **102**, 2002, Pp. 4093-4138.
- <sup>12</sup> C. J. Brinker, Y. Lu, A. Sellinger, H. Fan, "Evaporation-Induced Self Assembly: Nanostructures made easy," *Adv. Mater.*, **11**, 7, 1999, pp. 579-585.
- <sup>13</sup> C. J. Brinker, G. W. Scherer, "Sol-Gel Science, the physics and chemistry of sol-gel processing", Academic Press, Inc. 1990.
- <sup>14</sup> J. D. Write, N. A. J. M. Sommerdijk, "Sol-Gel Chemistry and Applications" CRC Press, 2001.
- <sup>15</sup> J. P. Jolivet, M. Henry, J. Livage, "Metal Oxide Chemistry and Synthesis", John Wiley & Sons, 2000.
- <sup>16</sup> G. S. Attard, J. C. Glyde, C. G. Göltner, "Liquid-Crystalline Phases as Templates for the Synthesis of Mesoporous Silica" *Nature*, **378**, 1995, pp. 366-368.
- <sup>17</sup> D. Grosso, F. Cagnol, G. J. A. A. Soler-Illia, E. L. Crepaldi, H. Amenitsch, A. Brunet-Bruneau, A. Bourgois, C. Sanchez. "Fundamentals of Mesostructuring Through Evaporation-Induced Self-Assembly" *Adv. Func. Mat.* **14**, 4, 2004, pp. 309-322.
- <sup>18</sup> G. J. A. A. Soler-Illia, P. Innocenzi, "Mesoporous Hybrid Thin Films: The physics and chemistry beneath" *Chem. Eur. J.* **12**, 2006, pp. 4478-4494.
- <sup>19</sup> C. Sanchez, C. Boissière, D. Grosso, C. Laberty, L. Nicole, "Design, Synthesis, and Properties of Inorganic and Hybrid Thin Films Having Periodically Organized Nanoporosity" *Chem. Mater.*, 2008, pp. 682-737.
- <sup>20</sup> C. J. Brinker, A. J. Hurd, P. R. Schunk, G. C. Frye, C. S. Ashley, "Review of sol-gel thin film formation" *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 148, 1992, pp. 424-436.
- <sup>21</sup> M. Faustini, B. Louis, P. A. Albouy, M. Kuemmel, D. Grosso, "Preparation of Sol-Gel Films by Dip-Coating in Extreme Conditions" *J. Phys. Chem. C.* **114**, 17, 2010, pp. 7637-7645.
- <sup>22</sup> K. Norrman, A. Ghanbari, N.B. Larsen, "6 Studies of spin-coated polymer films," *Annu. Rep. Prog. Chem. C*, **101**, 2005, pp. 174-201.
- <sup>23</sup> X. Feng, L. Sun, "Mathematical model of spin-coated photoresist on a spherical substrate," *Optics Express*, **13**, 18, 2005, pp. 7070-7075.
- <sup>24</sup> D. Meyerhofer, "Characteristics of resist films produced by spinning" *J. Appl. Phys.* **49**, 7, 1978, pp. 3993-3997.
- <sup>25</sup> A. L. Pénard, T. Gacoin, J. P. Boilot, "Functionalized Sol-Gel Coatings for Optical Applications" *Acc. Chem. Res.*, **40**, 9, 2007, pp. 895-902.
- <sup>26</sup> J. Moghal, J. Kobler, J. Sauer, J. Best, M. Gardener, A. A.R. Watt, G. Wakefield, "High-Performance, Single-Layer Antireflective Optical Coatings Comprising Mesoporous Silica Nanoparticles", *Appl. Mater. Interfaces*, **4**, 2, 2012, pp. 854-859.
- <sup>27</sup> D. Chen, "Anti-reflection (AR) coatings made by sol-gel processes: A review", *Sol. En. Mat. & Solar Cells*, **68**, 3-4, 2001, pp. 313-336.

- <sup>28</sup> C. Sanchez, G. J. A. A. Soler-Illia, "Hybrid Materials (Organic–Inorganic)" *Encycl. of Chem. Processing*, 2006, pp. 1267-1280.
- <sup>29</sup> M. Vallet-Regi, A. Rámila, R. P. del Real, J. Pérez-Pariente, "A New Property of MCM-41: Drug Delivery System" *Chem. Mater.*, 13, 2, 2001, pp. 308–311.
- <sup>30</sup> J.D. Bass, D. Grosso, E. Belamie, T. Coradin, C. Sanchez. "Stability of Mesoporous Oxide and Mixed Metal Oxide Materials under Biologically Relevant Conditions," *Chem. Mater.*, 19, 2007, pp. 4349-4356.
- <sup>31</sup> U. Diebold, "The surface science of titanium dioxide" *Surface Science Reports*, vol. 48, 2003, pp. 53-229.
- <sup>32</sup> H. Zhang, J.F. Ban, "Thermodynamic analysis of phase stability of nanocrystalline titania" *J. Mat. Chem.* 8, 1998, pp. 2073-2076.
- <sup>33</sup> H. Zhang, J.F. Banfield, "Understanding Polymorphic Phase Transformation Behavior during Growth of Nanocrystalline Aggregates: Insights from TiO<sub>2</sub>," *J. Phys. Chem. B*, 104, 2000, pp. 3481-3487.
- <sup>34</sup> A.S. Barnard, L.A. Curtiss, "Prediction of TiO<sub>2</sub> Nanoparticle Phase and Shape Transitions Controlled by Surface Chemistry," *NanoLetters*, 5, 7, 2005, pp. 1261-1266.
- <sup>35</sup> N. Daude, C. Gout, C. Jouanin, "Electronic band structure of TiO<sub>2</sub>" *Phys. Rev. B*, 15, 6, 1977, pp. 3229-3235.
- <sup>36</sup> N. Serpone, D. Lawless, R. Khairutdinov, "Size Effects on the Photophysical Properties of Colloidal Anatase TiO<sub>2</sub> Particles: Size Quantization or Direct Transitions in This Indirect Semiconductor?," *J. Phys. Chem.* 99, 1995, pp. 16646-16654.
- <sup>37</sup> A.L. Linsebigler, G. Lu, J.T. Yates, "Photocatalysis on TiO<sub>2</sub> Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results," *Chem. Rev.* 95, 3, 1995, pp. 735-758.
- <sup>38</sup> A. Wold, "Photocatalytic Properties of TiO<sub>2</sub>" *Chem. Mater.*, 5, 1993, pp. 280-283.
- <sup>39</sup> M.R. Hoffmann, S.T. Martin, W. Choi, D.W. Bahnemann, "Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis," *Chem. Rev.*, 95, 1995, pp. 69-96.
- <sup>40</sup> P. Kamat, "Meeting the Clean Energy Demand: Nanostructure Architectures for Solar Energy Conversion", *J. Phys. Chem. C*, 111, 2007, pp. 2834-2860.
- <sup>41</sup> M. Grätzel, "Dye-Sensitized Solar Cells", *J. Photochem. Photobio. C* 4, 2, 2003, pp. 145-153.
- <sup>42</sup> U. Bach, D. Lupo, P. Comte, J. E. Moser, F. Weissörtel, J. Salbeck, H. Spreitzer, M. Grätzel "Solid-state dye-sensitized mesoporous TiO<sub>2</sub> solar cells with high photon-to-electron conversion efficiencies" *Nature*, 395, 1998, pp. 583-585
- <sup>43</sup> P. Hartmann, D. Lee, B.M. Smarsly, J. Janek, "Mesoporous TiO<sub>2</sub>: Comparison of Classical Sol-Gel and Nanoparticle Based Photoelectrodes for the Water Splitting Reaction", *ACS Nano*, 4, 6, 2010, pp. 3147-3154.
- <sup>44</sup> E.L. Crepaldi, G.J. Soler-illia, D. Grosso, F. Cagnol, F. Ribot, C. Sanchez, "Controlled Formation of Highly Organized Mesoporous Titania Thin Films: From Mesoporous Hybrids to Mesoporous Nanoanatase TiO<sub>2</sub>" *J. Am. Chem. Soc.*, 125, 2003, pp. 9770-9786.
- <sup>45</sup> E.L. Crepaldi, G.J. A. A. Soler-illia, D. Grosso, C. Sanchez, "Nanocrystallised titania and zirconia mesoporous thin films exhibiting enhanced thermal stability" *New J. Chem*, 27, 2003, pp. 9-13.
- <sup>46</sup> B.L. Kirsch, E.K. Richman, A.E. Riley, S.H. Tolbert, "In-Situ X-ray Diffraction Study of the Crystallization Kinetics of Mesoporous Titania Films," *J. Phys. Chem. B*. 108, 2004, pp. 12698-12706.
- <sup>47</sup> P.C. Angelome, L. Andrini, M. E. Calvo, F. G Requejo, S. A. Bilmes, G. J. A. A. Soler-Illia, "Mesoporous Anatase TiO<sub>2</sub> Films: Use of Ti K XANES for the Quantification of the Nanocrystalline Character and Substrate Effects in the Photocatalysis Behavior," *J. Phys. Chem. C*, 111, 2007, pp. 10886-10893.
- <sup>48</sup> J. Yu, X. Zhao, "Effect of substrates on the photocatalytic activity of nanometer TiO<sub>2</sub> thin flms," *Materials Research Bulletin*, 35, 2000, pp. 1293-1301.
- <sup>49</sup> P. C. Angelomé, "Films delgados mesoporosos de óxidos metálicos, mixtos e híbridos. Hacia un diseño racional de nanomateriales funcionales." Tesis de doctorado en Cs. Químicas, FCEyN, Universidad de Buenos Aires, 2008.
- <sup>50</sup> U. Kreibig, M. Vollmer, "Optical Properties of Metal Clusters", Springer, 1995.
- <sup>51</sup> R. H. Ritchie, "Plasma Losses by Fast Electron in Thin Films" *Phys. Rev.* 106, 5, 1957, pp. 874-881.
- <sup>52</sup> D. Pines, "Colective Energy Losses in Solids", *Rev. Mod. Phys.* 28, 3, 1956, pp. 184-200.
- <sup>53</sup> Y. Xia, N. J. Halas, "Shape-Controlled Synthesis and Surface Plasmonic Properties of Metallic Nanostructures", *MRS Bulletin*, 30, 2005, pp. 338-348.
- <sup>54</sup> M. Faraday, "The Bakerian Lecture: Experimental Relations of Gold (and Other Metals) to Light" *Phil. Trans. R. Soc. Lond.* 147, 1857, pp. 145-181.
- <sup>55</sup> G. Mie, "Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaller Metallösungen" *Annalen der Physik*, 4, 25, 1908, pp. 377-445. Traducción al español: Arturo Quirantes Sierra.

- <sup>56</sup> H. DeVoe, "Optical properties of molecular aggregates. I. Classical model of electronic absorption and refraction", *J. Chem. Phys.* 41, 1964, pp. 393-400.
- <sup>57</sup> E. M. Purcell, C. R. Pennypacker, "Scattering and Absorption of Light by Nonspherical Dielectric Grains", *Astrophysical Journal*, 186, 1973, pp. 705-714.
- <sup>58</sup> A. Taflove, "Application of the finite-difference time-domain method to sinusoidal steady state electromagnetic penetration problems". *IEEE Transactions on Electromagnetic Compatibility*, 22, 3, 1980, pp. 191-202.
- <sup>59</sup> S. A. Maier, "Plasmonics: Fundamentals and Applications", Springer, 2007.
- <sup>60</sup> H. Hovel, S. Fritz, A. Hilger, V. Kreibig, M. Vollmer, "With of Cluster Plasmon Resonances: Bulk Dielectric Function and Chemical Interface Damping", *Physical Review B*, 48, 1993, 18178-18188.
- <sup>61</sup> B. N. Persson, "Polarizability of small spherical metal particles: influence of the matrix environment", *Surf. Sci.* 281, 1993, pp. 153-162.
- <sup>62</sup> A. Pinchuk, U. Kreibig, A. Hilger, "Optical properties of metallic nanoparticles: influence of interface effects and interband transitions," *Surf. Sci.*, 557, 2004, pp. 269-280.
- <sup>63</sup> U. Kreibig, M. Gartz, A. Hilger, R. Neuendorf, "Interfaces in nanostructures: optical investigations on cluster-matter," *NanoStruc. Mater.* 11, 8, 1999, pp. 1335-1342.
- <sup>64</sup> A. Hilger, M. Tenfelde, U. Kreibig, "Silver nanoparticles deposited on dielectric surfaces," *Appl. Phys. B*, 73, 2001, pp. 361-372.
- <sup>65</sup> P. B. Johnson, R. W. Christy, "Optical Constants of the Noble Metals" *Phys. Rev. B*, 6, 12, 1972, pp. 4370-4379.
- <sup>66</sup> E. D. Palik. "Handbook of Optical Constant of Solids", *Academic Press*, 1998.
- <sup>67</sup> E. Le Rue and P. Etchegoin, "Principles of Surface Enhanced Raman Spectroscopy and related plasmonic effects", *Elsevier*, 2009.
- <sup>68</sup> S.K. Ghosh, T. Pal, "Interparticle Coupling Effect on the Surface Plasmon Resonance of Gold Nanoparticles: From Theory to Applications," *Chem. Rev.* 107, 2007, pp. 4797-4862.
- <sup>69</sup> N. J. Halas, S. Lal, W. Chang, S. Link, P. Nordlander, "Plasmons in Strongly Coupled Metallic Nanostructures," *Chem. Rev.* 111, 2011, pp. 3913-3961.
- <sup>70</sup> E. Prodan, C. Radloff, N. J. Halas, P. Norlander, "A Hybridization Model for the Plasmon Response of Complex Nanostructures" *Science*, 302, 17, 2003, pp. 419-422.
- <sup>71</sup> E. Prodan, P. Nordlander, "Plasmon hybridization in spherical nanoparticles," *J. Chem. Phys.*, 120, 11, 2004, pp. 5444-5454.
- <sup>72</sup> P. K. Jain, W. Huang, M. A. El-Sayed, "On the Universal Scaling Behavior of the Distance Decay of Plasmon Coupling in Metal Nanoparticle Pairs: A Plasmon Ruler Equation," *NanoLetters*, 7, 7, 2007, pp. 2080-2088.
- <sup>73</sup> L. Gunnarsson, T. Rindzevicius, J. Prikulis, B. Kasemo, M. Kll, S. Zou, G.C. Schatz, "Confined Plasmons in Nanofabricated Single Silver Particle Pairs: Experimental Observations of Strong Interparticle Interactions," *J. Phys. Chem. B.*, 109, 2005, pp. 1079-1087.
- <sup>74</sup> I.E. Sendroui, F.L. Mertens, D.J. Schi, "Plasmon interactions between gold nanoparticles in aqueous solution with controlled spatial separation," *Phys. Chem. Chem. Phys.* 8, 2006, pp. 1430-1436.
- <sup>75</sup> M. Rycenga, C.M. Copley, J. Zeng, W. Li, C.H. Moran, Q. Zhang, D. Qin, Y. Xia, "Controlling the Synthesis and Assembly of Silver Nanostructures for Plasmonic Applications," *Chem. Rev.*, 111, 2011, pp. 3669-3712.
- <sup>76</sup> C. T. Campbell, "Ultrathin metal films and particles on oxide surfaces: structural, electronic and chemisorptive properties," *Surf. Sci. Reports*, 27, 1997, pp. 1-111.
- <sup>77</sup> Q. Fu, T. Wagner, "Interaction of nanostructured metal overlayers with oxide surfaces," *Surf. Sci. Reports*, 62, 2007, pp. 431-498.
- <sup>78</sup> C. Noguera, "Physics and Chemistry at Oxide Surfaces" *Cambridge University Press*, 1996.
- <sup>79</sup> G.R. Bamwenda, S. Tsubota, T. Nakamura, M. Haruta, "Photoassisted hydrogen production from a water-ethanol solution: a comparison of activities of Au-TiO<sub>2</sub> and Pt-TiO<sub>2</sub>", *J. Photochem. Photobio. A*, 89, 1995, pp. 177-189.
- <sup>80</sup> V. Subramanian, E. Wolf, P.V. Kamat, "Semiconductor-Metal Composite Nanostructures. To What Extent Do Metal Nanoparticles Improve the Photocatalytic Activity of TiO<sub>2</sub> Films?" *SJ. Phys. Chem. B*, 105, 2001, pp. 11439-11446.
- <sup>81</sup> A. Takai, P.V. Kamat, "Capture, Store, and Discharge. Shuttling Photogenerated Electrons across TiO<sub>2</sub>-Silver Interface" *ACS Nano*, 5, 9, 2011, pp. 7369-7376.
- <sup>82</sup> P. Letellier, A. Mayaffre, M. Turmine, P.M. Curie-paris, E.N. Supe, "Redox Behavior of Nanoparticles: Nonextensive Thermodynamics Approach," *J. Phys. Chem. C.*, 112, 2008, pp. 12116-12121.

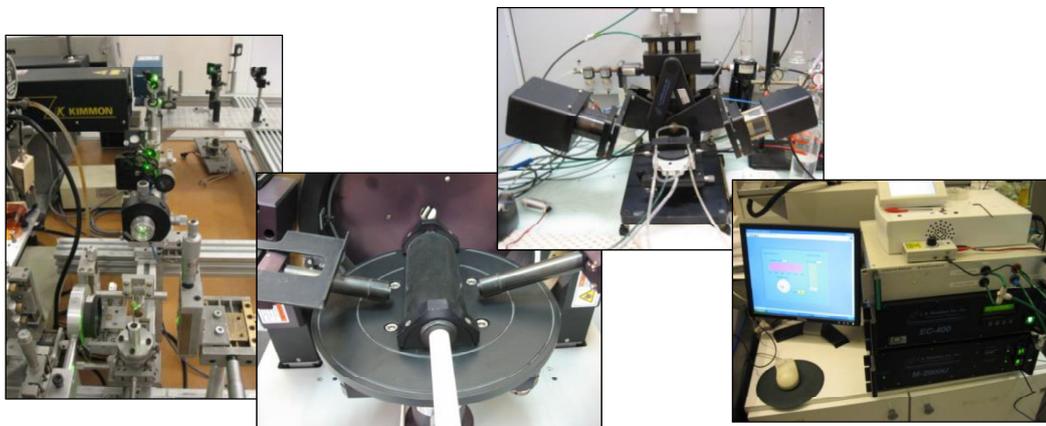
- <sup>83</sup> H. Bi, W. Cai, C. Kan, L. Zhang, "Optical study of redox process of Ag nanoparticles at high temperature," *J. Appl. Phys.*, 92, 12, 2002.
- <sup>84</sup> W. Cai, H. Zhong, L. Zhang, "Optical measurements of oxidation behavior of silver nanometer particle within pores of silica host", *J. Appl. Phys.* 83, 3, 1998, pp. 1705-1710.
- <sup>85</sup> A. Henglein, "Physicochemical properties of small metal particles in solution: "microelectrode" reactions, chemisorption, composite metal particles, and the atom-to-metal transition," *J. Phys. Chem.*, 97, 1993, pp. 5457-5471.
- <sup>86</sup> J.A. Jiménez, M. Sendova, "In situ optical microspectroscopy approach for the study of metal transport in dielectrics via temperature- and time-dependent plasmonics: Ag nanoparticles in SiO<sub>2</sub> films", *J. Chem. Phys.*, 134, 2012, pp. 1-5.
- <sup>87</sup> K. Matsubara, K. L. Kelly, N. Sakai, T. Tatsuma, "Effects of adsorbed water on plasmon-based dissolution, redeposition and resulting spectral changes of Ag nanoparticles on single-crystalline TiO<sub>2</sub>" *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 10, 2008, pp. 2263-2269.
- <sup>88</sup> R. D. Glover, J. M. Miller, J. E. Hutchison, "Generation of Metal Nanoparticles from Silver and Copper Objects: Nanoparticle Dynamics on Surfaces and Potential Sources of Nanoparticles in the Environment" *ACS Nano*, 5, 11, 2011, pp. 8950-8957.
- <sup>89</sup> K. Naoi, Y. Ohko, T. Tatsuma, "TiO<sub>2</sub> Films Loaded with Silver Nanoparticles: Control of Multicolor Photochromic Behavior" *J. Am. Chem. Soc.*, 126, 2004, pp. 3664-3668.
- <sup>90</sup> L. Kelly, K. Yamashita, "Nanostructure of Silver Metal Produced Photocatalytically in TiO<sub>2</sub> Films and the Mechanism of the Resulting Photochromic Behavior" *J. Phys. Chem. B.* 110, 15, 2006, pp. 7743-7749.
- <sup>91</sup> N. Destouches, N. Toulhoat, N. Moncoffre, "Chemical Growth and Photochromism of Silver Nanoparticles into a Mesoporous Titania Template," *Langmuir*, 20, 2010, pp. 1199-1206.
- <sup>92</sup> P. Wynblatt, N. A. Gjostein, *Progress in Solid State Chemistry*, 9, 1975, 21-58
- <sup>93</sup> W. Cai, Z. Lide, "Synthesis and structural and optical properties of mesoporous silica containing silver nanoparticles," *J. Phys. Condens. Matter*, 9, 1997, pp. 7257-7267.
- <sup>94</sup> Y. Plyuto, J. Berquier, C. Jacquiod, C. Ricolleau, "Ag nanoparticles synthesised in template-structured mesoporous silica films on a glass substrate", *Chem. Comm.*, 1999, pp. 1653-1654.
- <sup>95</sup> L. M. Bronstein "Nanoparticles Made in Mesoporous Solids" *Topics in Current Chemistry*, 2003, Volume 226, Colloid Chemistry I, p. 55-89.
- <sup>96</sup> H. Fan, K. Yang, D. M. Boye, T. Sigmon, K. J. Malloy, H. Xu, G. P. Lo, C. J. Brinker, "Self-Assembly of Ordered, Robust, Three-Dimensional Gold Nanocrystal/Silica Arrays," *Science*, 304, 2004, pp. 567-571.
- <sup>97</sup> M. Epifani, C. Giannini, L. Tapfer, L. Vasanelli, "Sol - Gel Synthesis and Characterization of Ag and Au Nanoparticles in SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, and ZrO<sub>2</sub> Thin Films" *J. Am. Chem. Soc.* vol. 83, no 10, 2000, pp. 2385-2393.
- <sup>98</sup> S. Cheng, Y. Wei, Q. Feng, K. Qiu, J. Pang, S. A. Jansen, R. Yin, K. Ong, "Facile Synthesis of Mesoporous Gold-Silica Nanocomposite Materials via Sol-Gel Process with Nonsurfactant Templates," *Chem. Mater.*, no. 14, 2003, pp. 1560-1566.
- <sup>99</sup> A. Fukuoka, H. Araki, Y. Sakamoto, N. Sugimoto, H. Tsukada, Y. Kumai, Y. Akimoto, M. Ichikawa, M. About, and T. Article, "Template Synthesis of Nanoparticle Arrays of Gold and Platinum in Mesoporous Silica Films" *NanoLetters*, vol .2, no. 7, 2002, pp. 793-795.
- <sup>100</sup> S. Besson, T. Gacoin, C. Ricolleau, J. Boilot, "Silver nanoparticle growth in 3D-hexagonal mesoporous silica films" *Chem. Comm.* 2003, pp. 360-361.
- <sup>101</sup> M. D. Pérez, E. Otal, S. A. Bilmes, G. J. A. A. Soler-Illia, E.L. Crepaldi D. Grosso, C. Sanchez, "Growth of Gold Nanoparticle Arrays in TiO<sub>2</sub> Mesoporous Matrixes," *Langmuir*, 20, 2004, pp. 6879-6886.
- <sup>102</sup> J. Chen, D.F. Ollis, W.I. Rulkens, H. Bruning, "Photocatalyzed oxidation of alcohols and organochlorides in the presence of native tio 2 and metallized tio 2 suspensions. part (i): photocatalytic activity and ph influence," *Water Research*, 33, 3, 1999, pp. 661-668.
- <sup>103</sup> M.R. Sahyun, N. Serpone, "Primary Events in the Photocatalytic Deposition of Silver on Nanoparticulate TiO<sub>2</sub>," *Langmuir*, 13, 1997, pp. 5082-5088.
- <sup>104</sup> E. Sthanatos, P. Lianos, P. Falaras, A. Siokou, "Photocatalytically Deposited Silver Nanoparticles in Mesoporous TiO<sub>2</sub> Films". *Langmuir*, 16, 2398-2400.
- <sup>105</sup> S.C. Chan, M.A. Barteau, "Preparation of Highly Uniform Ag/TiO<sub>2</sub> and Au/TiO<sub>2</sub> Supported Nanoparticle Catalysts by Photodeposition," *Langmuir*, 21, 2005, pp. 5588-5595.
- <sup>106</sup> D. Guin, N.L. Latha, S. Singh, "Photoreduction of Silver on Bare and Colloidal TiO<sub>2</sub> Nanoparticles/Nanotubes: Synthesis, Characterization, and Tested for Antibacterial Outcome," *J. Phys. Chem. C.* 111, 2007, pp. 13393-13397.
- <sup>107</sup> H. Hidaka, H. Honjo, S. Horikoshi, N. Serpone, "Photoinduced Ag," *Sensors And Actuators*, 123, 2007, pp. 822-828.

- <sup>108</sup> M. C. Hidalgo, J. J. Murcia, J. A. Navío, G. Colón, "Photodeposition of gold on titanium dioxide for photocatalytic phenol oxidation," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 397, no. 1–2, 2011, pp. 112–120.
- <sup>109</sup> D. A. G. Bruggeman, "Berechnung verschiedener physikalischer Konstanten von heterogenen Substanzen. I. Dielektrizitätskonstanten und Leitfähigkeiten der Mischkörper aus isotropen Substanzen", *Ann. Physik*, vol. 416, 7, 1935, pp. 636-664.
- <sup>110</sup> N. J. Hutchinson, T. Coquil, A. Navid, L. Pilon, "Effective optical properties of ordered mesoporous thin films" *Thin Solid Films*, 518, 2010, pp. 2141-2146.
- <sup>111</sup> C. G. Granqvist, O. Hunderi, "Optical Properties of Ultrafine Gold Particles" *Phys. Rev. B*, 16, 8, 1977, pp. 3513-3534.
- <sup>112</sup> M. Fleischmann, P.J. Hendra, A. J. McQuillan "Raman Spectra of Pyridine Adsorbed at a Silver Electrode". *Chem. Phys. Lett.*, 26, 2, 1974, 163–166.
- <sup>113</sup> S. Nie, S.R. Emory, "Probing Single Molecules and Single Nanoparticles by Surface-Enhanced Raman Scattering," *Science*, 275, 1997, pp. 1102-1106.
- <sup>114</sup> K. Kneipp, Y. Wang, H. Kneipp, L.T. Perelman, I. Itzkan, R.R. Dasari, M.S. Feld, "Single Molecule Detection Using Surface-Enhanced Raman Scattering (SERS)," *Phys. Rev. Lett*, vol. 78, 1997, pp. 1667-1670.
- <sup>115</sup> C. V. Raman, "The colour of the sea", *Nature*, 108, 1921, pp.367-367.
- <sup>116</sup> C. V. Raman and K. S. Krishnan. "A new type of secondary radiation". *Nature*, 121, 1927, pp. 501-502,
- <sup>117</sup> M. Moskovits, "Surface-enhanced spectroscopy", *Rev. Mod. Phys.* 57, 3, 1985, pp. 783-828.
- <sup>118</sup> E. C. Le Ru, E. Blackie, M. Meyer, P. G. Etchegoin, "Surface Enhanced Raman Scattering Enhancement Factors: A Comprehensive Study," *J. Phys. Chem. C*, 111, 37, 2007, pp. 13794-13803.
- <sup>119</sup> M. Kerker, D.-S. Wang, H. Chew, "Surface enhanced Raman scattering (SERS) by molecules adsorbed at spherical particles" *Appl. Opt.*, 19, 19, 1980, pp. 3373-3388;
- <sup>120</sup> H. Ko, S. Singamaneni, V.V. Tsukruk, "Nanostructured Surfaces and Assemblies as SERS Media," *Small*, 4, 10, 2008, pp. 1576-1599
- <sup>121</sup> M. Futamata and M. Ishikawa, "Microscopic morphology and SERS activity of Ag colloidal particles," *Vibrational Spectroscopy*, vol. 30, 2002, pp. 17-23.
- <sup>122</sup> F. Aroca, A. Alvarez, N. Pieczonka, S. Sanchez, and V. Garcia, "Surface-enhanced Raman scattering on colloidal nanostructures," *Advances in Colloid and Interface Science*, 116, 2005, pp. 45 - 61.
- <sup>123</sup> J. Hu, B. Zhao, W. Xu, Y. Fan, B. Li, "Simple Method for Preparing Controllably Aggregated Silver Particle Films Used as Surface-Enhanced Raman Scattering Active Substrates," *Langmuir*, 18, 2002, pp. 6839-6844.
- <sup>124</sup> Y. Yang, J. Shi, T. Tanaka, M. Nogami, "Self-Assembled Silver Nanochains for Surface-Enhanced Raman Scattering," *Langmuir*, 23, 2007, pp. 12042-12047.
- <sup>125</sup> Y. Liu, C. Yu, S. Sheu, "Low concentration rhodamine 6G observed by surface-enhanced Raman scattering on optimally electrochemically roughened silver substrates," *J. Mater. Chem.*, 16, 2006, pp. 3546-3551.
- <sup>126</sup> Z. Q. Tian, B. Ren, D. Y. Wu, " Surface-Enhanced Raman Scattering: From Noble to Transition Metals from Rough Surfaces to Ordered Nanostructures", *J. Phys. Chem. B.*, 106, 37, pp. 106, 2002.
- <sup>127</sup> M.R. Jones, K.D. Osberg, R.J. Macfarlane, M.R. Langille, C.A. Mirkin, "Templated Techniques for the Synthesis and Assembly of Plasmonic Nanostructures," *Chem. Rev.*, 111, 6, 2011, pp. 3736-2827.
- <sup>128</sup> E.C. Le Ru, P.G. Etchegoin, J. Grand, N. Félidj, J. Aubard, G. Lévi, A. Hohenau, J.R. Krenn. "Surface enhanced Raman spectroscopy on nanolithography-prepared substrates" *Current Applied Physics*, vol. 8, 2008 pp. 467–470.
- <sup>129</sup> C. L. Haynes, R. P. Van Duyne, "Nanosphere Lithography: A Versatile Nanofabrication Tool for Studies of Size-Dependent Nanoparticle Optics," *J. Phys. Chem. B.* 105, 24, 2001, pp. 5599/5611.
- <sup>130</sup> B.D. Gates, Q. Xu, M. Stewart, D. Ryan, C.G. Willson, G.M. Whitesides, "New Approaches to Nanofabrication: Molding, Printing, and Other Techniques," *Chem. Rev.* 105, 4, 2005, pp. 1171-1196.
- <sup>131</sup> R. A. Tripp, R. A. Dluhy, Y. Zhao, "Novel nanostructures for SERS biosensing," *NanoToday*, 3, 2008, pp. 31-37.
- <sup>132</sup> P. C. Angelomé, I. Pastoriza-Santos, J. Perez-Juste. B. Rodríguez-González, A. Zelcer, G. J. A. A. Soler-Illia, L. M. Liz-Marzán "Growth and branching of gold nanoparticles through mesoporous silica thin films", *Nanoscale*, 4, 2012, pp. 931-939.
- <sup>133</sup> N. Tognalli, "Nanoestructuras metálicas para espectroscopía SERS de sistemas biomiméticos y de sentido" Tesis doctoral, Instituto Balseiro, Universidad Nac. De Cuyo, 2008.
- <sup>134</sup> L. Malfatti, P. Falcaro, B. Marmiroli, H. Amenitsch, M. Piccinini, "Nanoscale Nanocomposite mesoporous ordered films for lab-on-chip intrinsic surface enhanced Raman scattering detection" *Nanoscale*, 3, 2011, pp. 3760–3766.

- 
- <sup>135</sup> A. Zabet-khosousi, A. Dhirani, "Charge Transport in Nanoparticle Assemblies," *Chem. Rev.*, 108, 2008, pp. 4072-4124.
- <sup>136</sup> X. Zhang, D. Stroud, "Optical and electrical properties," *Phys. Rev. B*, 52, 1995, pp. 2131-2137.
- <sup>137</sup> K. Seal, M.A. Nelson, Z.C. Ying, D.A. Genov, A.K. Sarychev, V.M. Shalaev, "Growth, morphology, and optical and electrical properties of semicontinuous metallic films," *Phys. Rev. B*, 67, 2003, pp. 1-13.
- <sup>138</sup> H. Wei, H. Eilers, "From silver nanoparticles to thin films: Evolution of microstructure and electrical conduction on glass substrates" *J. Phys. Chem. Sol.*, 70, 2009, pp. 459-465.
- <sup>139</sup> D.S. Mclachlan, M. Blaszkiwicz, R.E. Newnham, "Electrical Resistivity of Composites" *J. Am. Ceram. Soc.*, 73, 8, 1990, pp. 2187-2203.
- <sup>140</sup> D. Stroud, "The effective medium approximations: Some recent developments," *Superlattices and Microstructures*, 23, 1998, pp. 567-573.
- <sup>141</sup> A. R. West, "Solid State Chemistry and its Applications", Wiley, 1987.
- <sup>142</sup> J. Kruempelmann, M. Balabajew, M. Gellert, B. Roling, "Quantitative nanoscopic impedance measurements on silver-ion conducting glasses using atomic force microscopy combined with impedance spectroscopy" *Solid State Ionics*, 198, 2011, pp. 16-21.
- <sup>143</sup> H. Wohltjen, A. W. Snow, "Colloidal Metal-Insulator-Metal Ensemble Chemiresistor Sensor" *Anal. Chem.*, 1998, vol. 70, no. 14, pp. 2856-2859.
- <sup>144</sup> A. N. Shipway, E. Katz, I. Willner, "Nanoparticle Arrays on Surfaces for Electronic , Optical , and Sensor Applications" *Chem. Phys. Chem.* 1, 2000, pp. 18-52.
- <sup>145</sup> Y. Suganuma, P. Trudeau, A. Dhirani, "Multi-valued analogue information storage using self-assembled nanoparticle" *Nanotechnology*, vol. 16, 2005, pp. 1196-1203.
- <sup>146</sup> A. Zabet-Khosousi, P.-E. Trudeau, Y. Suganuma, A.-A. Dhirani, B. Statt, "Metal to Insulator Transition in Films of Molecularly Linked Gold Nanoparticles," *Phys. Rev. Let.*, vol. 96, no. 15, p. 156403, Apr. 2006.
- <sup>147</sup> C.-W. Wang, C.-M. Wu, S. K. Karna, C.-Y. Li, C.-K. Hsu, C. H. C. Li, W.-H. Li, "Electrically controllable metal-insulator-like transition in nanoparticle compacts" *Journal of Nanoparticle Research*, vol. 13, no. 8, 2011, pp. 3405-3412.

## 2. HERRAMIENTAS DE SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y MODELADO

---



En este capítulo se describen los materiales y los métodos utilizados para síntesis de los nanocompuestos formados por PDMP infiltradas con NPM. Se expondrán los principios y fundamentos de las diferentes técnicas de caracterización empleadas y se detallarán las ecuaciones utilizadas en las simulaciones de las propiedades ópticas de partículas esféricas bajo la aproximación cuasiestacionaria.

---

### 2.1. Depósito de películas delgadas por *dip-coating* y *spin-coating*

Los conceptos presentados en la Sección 1.1.2. de la introducción sobre el método *sol-gel* para la síntesis de materiales inorgánicos, junto con el mecanismo de auto-ensamblado inducido por evaporación mediante el empleo de polímeros tensioactivos capaces de actuar como moldes supramoleculares, conducen a la metodología de síntesis de PDMP presentada en esta sección.

La síntesis de las PDMP comprende tres etapas sucesivas: en primer lugar, la preparación de las soluciones precursoras, denominadas comúnmente *soles*, con el agregado de agentes moldeantes poliméricos, luego, la formación del depósito sobre sustratos planos mediante *dip-coating* o *spin-coating*, y finalmente un tratamiento térmico de estabilización, consolidación y calcinación de la matriz inorgánica para la eliminación del agente moldeante polimérico. Las recetas y protocolos de preparación reportados aquí son aplicaciones, en algunos casos modificadas, de los métodos desarrollados en las tesis doctorales de P. Angelomé<sup>1</sup>, M. C. Fuertes<sup>2</sup> y A. Calvo<sup>3</sup>.

Nomenclatura comercial	Estructura molecular	Fórmula química	Peso molecular (g/mol)	Nombre IUPAC
<b>F127</b>		$\text{HO}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{106}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_{70}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{106}\text{H}$	13800	Copolimero en bloque óxido de etileno/óxido de propileno
<b>Brij 58</b>		$\text{C}_{16}\text{H}_{33}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{20}\text{OH}$	1124	Poli-oxietilen <sub>(20)</sub> cetil eter
<b>CTAB</b>		$((\text{C}_{16}\text{H}_{33})\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Br})$	365	Bromuro de hexa-decil-trimetil-amonio

**Tabla 2-1** Compuestos orgánicos tensioactivos utilizados como surfactantes en la formación de moldes supramoleculares para la condensación de la matriz inorgánica en una estructura mesoporosa.

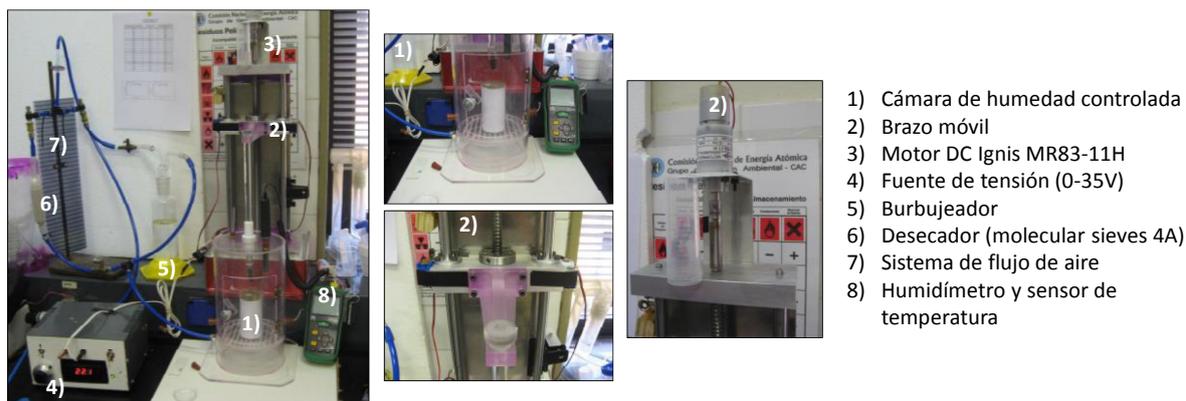
Los sustratos utilizados fueron:

- i. Vidrio sódico-cálcico Marienfeld N° catálogo 10 000 00, de 76 x 26 x 1 mm (vidrio grueso) de fabricación alemana y BioTraza N° de catálogo 7101 de 76,2 x 25,4 x (1,0 - 1,2) mm de fabricación china. Indistintamente, estos sustratos fueron utilizados rutinariamente para evaluar los procesos de infiltración mediante espectrofotometría UV-Visible, en tales mediciones los espectros son válidos para longitudes de onda mayores a ~310nm mientras que luz de menor longitud de onda es absorbida.
- ii. Vidrio delgado marca Sailing Boat N° catálogo 7201 de 24 x 60 x (0,13-0,17) mm. Estos sustratos fueron utilizados con la finalidad de caracterizar las PDMP mediante SAXS en modo de transmisión.
- iii. Vidrio borosilicato Pyrex 7740, University Wafer, en obleas de 100 mm de diámetro y 0,5mm de espesor. Con un menor nivel de impurezas que en los sustratos anteriores, la composición química de este material hace que posea una baja absorción de luz en el UV, permitiendo extender el rango de validez de los espectros desde 270 nm hasta 1100 nm. (espectros de absorbancia de los sustratos en el Anexo).
- iv. Silicio, principalmente tipo p, cara expuesta {111}, de la marca MEMC y University Wafer, para los experimentos de SERS y microelectrónica (Capítulos 6 y 7).

Antes de realizarse el depósito de los *soles*, los sustratos fueron sometidos a un procedimiento de limpieza consistente en un primer lavado con detergente, un enjuague con agua bidestilada, un enjuague con alcohol etílico de grado farmacéutico y finalmente, una limpieza con acetona y papel tissue. En algunos casos que se mencionará oportunamente, cuando la mojabilidad de los *soles* sobre esos sustratos no era lo suficientemente buena, se realizó una etapa adicional de inmersión en una solución concentrada de KOH en etanol (solución potasa alcohólica) a fin de incorporar grupos oxhidrilos en la superficie y aumentar la hidrofiliidad de la misma.

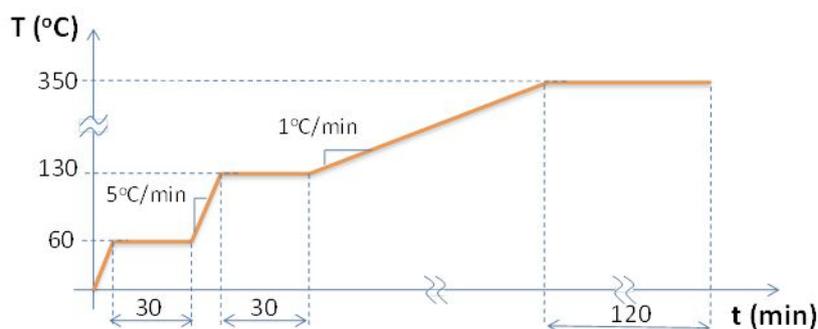
La formación de las PDMP sobre los sustratos se llevó a cabo mediante el uso de técnicas de *dip-coating* y de *spin-coating*. Tal como fue descrito en la Sección 1.1.3, en el primer caso, el sustrato es sumergido en el *sol* a una temperatura regulada y retirado a una velocidad

constante dentro de una cámara cerrada en la cual se controla la humedad. Uno de los equipos utilizados, diseñado y construido durante el transcurso de esta tesis, se presenta en la Figura 2-1. En la preparación de muestras destinadas a la caracterización por UV-Visible, el depósito formado sobre los sustratos de vidrio fue retirado de una de las caras con ayuda de un papel absorbente embebido en etanol. En el proceso de *spin-coating* el sustrato es inmovilizado en un cabezal rotante cuya velocidad y aceleración es programable. El protocolo utilizado en estos casos consistió en una etapa de dispersión a baja velocidad (500 rpm) durante 5 segundos seguido de una etapa de aceleración hasta la velocidad final la cual se mantuvo constante durante 30 segundos. Se utilizaron distintas velocidades de rotación y aceleración a fin de evaluar la relación de estos parámetros con el espesor final de los *films* obtenidos. Adicionalmente se evaluó el efecto de dilución de los soles con EtOH absoluto a fin de disminuir la viscosidad de los mismos y obtener depósitos de menor espesor.



**Figura 2-1** Dispositivo *dip-coater* utilizado para el depósito de PDMP sobre sustratos planos.

Finalmente, las películas delgadas fueron estacionadas en cámaras de 50% HR durante 24 horas con el objeto de estabilizar la mesoestructura. Pasado ese tiempo, las muestras fueron colocadas en un horno con control de temperatura y sometidas a un tratamiento térmico de 30 minutos a 60 °C, 30 minutos a 130 °C y 2 horas a 350 °C (1 °C/min). Una vez concluida la calcinación, las muestras fueron lavadas con acetona y colocadas en una mezcla 1:1 v:v etanol:agua donde permanecieron en agitación por al menos una hora a fin de remover del interior de la porosidad los residuos carbonosos que pudieran haber quedado luego de la pirolisis del surfactante.



**Figura 2-2** Tratamiento térmico aplicado a las PDMP luego de ser depositadas.

El objetivo principal de esta etapa de síntesis fue lograr la formación de PDMP de SiO<sub>2</sub> y TiO<sub>2</sub> de manera reproducible cumpliendo con tres aspectos de calidad:

- Calidad óptica: películas transparentes, homogéneas, sin fisuras o irregularidades.
- Ordenamiento de largo alcance de la mesoporosidad: dominios de tamaño microscópico con una misma orientación de la estructura periódica de poros.
- Control del espesor en función de los parámetros del proceso utilizado para el depósito.

### **Notación utilizada para la clasificación de las muestras mesoporosas**

La notación utilizada para los distintos sistemas PDMP-SUSTRATO consta de una letra inicial indicativa del óxido en cuestión (S: SiO<sub>2</sub>, T: TiO<sub>2</sub>), un segundo carácter indicando el surfactante utilizado (C:CTAB, B:Brij58, F: F127); una barra indica la interface entre las distintas capas mesoporosas o con el sustrato, y finalmente la información referida al sustrato (Si: silicio, Vid: vidrio sódico-cálcico, Py: vidrio Pyrex borosilicato). Como ejemplo, un sistema bicapa SiO<sub>2</sub>-F127 sobre una capa de TiO<sub>2</sub>-Brij58 depositada sobre silicio será SF/TB/Si. En algunos casos se adjunta al nombre de la muestra la información concerniente a las condiciones de preparación, como ser la humedad relativa, la temperatura del sol y la velocidad de extracción/rotación.

## **2.2. Configuraciones experimentales para la foto-reducción**

Para la realización de la infiltración de PDMP mediante el método de foto-reducción de cationes metálicos se utilizaron como fuente de luz UV tubos fluorescentes de *luz negra* de 15 W de potencia de uso comercial y bajo costo. La emisión posee un pico en 353 nm con un ancho medio de 40 nm. El espectro de emisión se muestra en el Anexo. Operativamente, el proceso de foto-reducción (FR) puede ser llevado a cabo en diferentes configuraciones según sea necesario, o no, controlar la presencia de oxígeno en las soluciones, o bien si se pretende realizar un depósito sobre muestras de gran tamaño con empleo de máscaras de litografía. En este trabajo se realizó el procedimiento de FR utilizando tres configuraciones diferentes según la naturaleza de los experimentos y el objetivo del estudio.

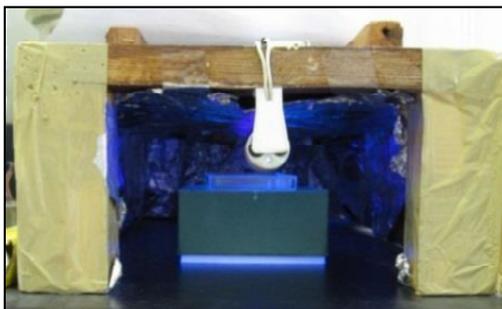
**Configuración 1:** FR en configuración horizontal: foto-litografía, áreas extendidas.

**Configuración 2:** FR en celda de cuarzo: control de oxígeno, y estudios de reproducibilidad y cinética.

**Configuración 3:** FR en espectrofotómetro UV-Visible para estudios *in-situ*.

### **2.2.1. Foto-reducción en configuración horizontal**

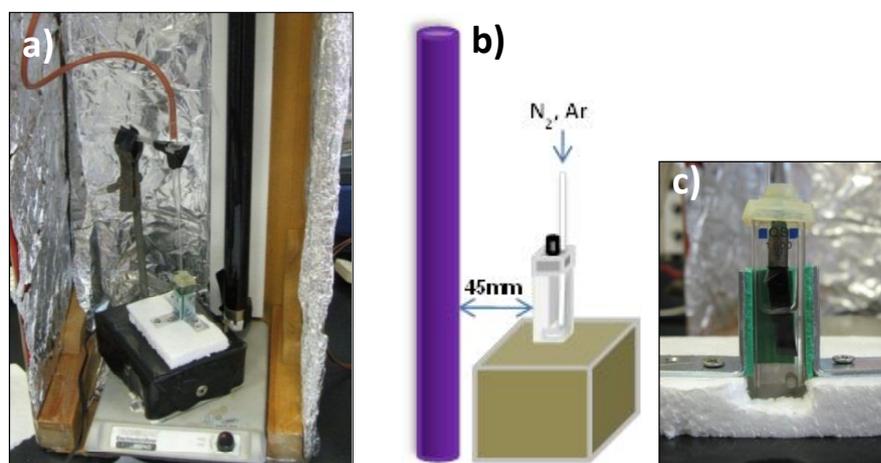
En esta configuración, el tubo de luz UV es colocado en posición horizontal dentro de una caja cerrada forrada con papel de aluminio. La muestra de PDMP es colocada en un contenedor plástico y ubicada 20 mm por debajo del tubo (Figura 2-3). Esta configuración fue utilizada para producir la foto-reducción en muestras de gran tamaño y para el empleo de máscaras de fotolitografía.



**Figura 2-3** Reactor de fotólisis utilizado para la foto-reducción de  $\text{Ag}^+$  en PDMP de  $\text{TiO}_2$  bajo la configuración 1.

### 2.2.2. Foto-reducción en celda de cuarzo

En esta configuración, la lámpara tubular es colocada en posición vertical dentro de una caja revestida en papel de aluminio (Figura 2-4a). Sobre un agitador magnético ubicado en la base de la caja y sobre el cual se han colocado marcas y elementos de posicionamiento, se ubica una plataforma rígida la cual sostiene firmemente la celda de cuarzo permitiendo el burbujeo de gases y la inyección de soluciones. En un elemento vertical incorporado a la tapa de la celda, una porción de la muestra mesoporosa es sostenida mediante cinta adhesiva doble faz (Figura 2-4b). De esta manera, la distancia entre la muestra y la lámpara, como así también el volumen de solución interpuesto entre ellas, queda controlada permitiendo la realización de experimentos comparativos sistemáticos.



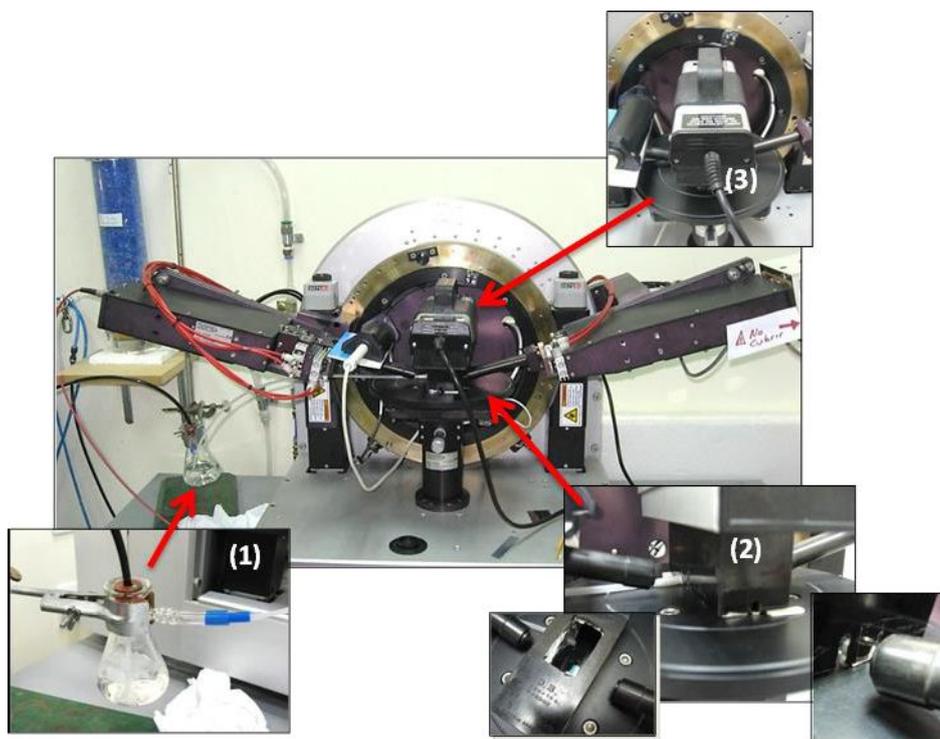
**Figura 2-4** Esquema y fotografías de la configuración experimental 2 para realización de la FR en celda de cuarzo.

### 2.2.3. Foto-reducción *in-situ*

La medición de las propiedades ópticas mediante espectroscopía UV-Visible y elipsometría involucra la iluminación de las muestras con luz en el intervalo de longitudes de onda entre 200 nm a 1100 nm. Dada la naturaleza de las reacciones fotoquímicas que tienen lugar en los sistemas  $\text{TiO}_2\text{-Ag}$ , la utilización de estas técnicas puede resultar, bajo ciertas condiciones, en

la modificación de los mismos. Si bien esto puede resultar desfavorable, otorga sin embargo la oportunidad de realizar estudios dinámicos de los procesos de foto-reducción. Los experimentos realizados en esta línea, a desarrollar en el Capítulo 5, hacen uso de las técnicas ópticas de caracterización para estudios dinámicos mediante el control del ambiente en la cercanía de las muestras y el ajuste de los parámetros de medición.

Para el caso de la elipsometría, se utilizó un elipsómetro SOPRA, GES5-E (Figura 2-5) sobre cuya plataforma de medición se incorporó una cámara plástica a fin de controlar la atmósfera en el entorno de la muestra y una lámpara UV capaz de emitir en dos longitudes de onda: 254 nm y 364 nm<sup>i</sup>. Por medio de un sistema burbujeador es posible incorporar, con un flujo de aire o N<sub>2</sub> dentro de la cámara, la presencia de vapores de distintos solventes como por ejemplo etanol y agua. La intensidad del haz de medición del elipsómetro fue atenuada convenientemente (aplicando el atenuador número 2 del equipo) para minimizar la influencia del haz en el proceso de foto-reducción y garantizar al mismo tiempo una medición clara y rápida de los espectros elipsométricos. Las mediciones de elipsometría adquiridas a intervalos regulares de tiempo permitieron estudiar el progreso de la foto-reducción y develar los procesos de nucleación y crecimiento de NPM.



**Figura 2-5** Configuración experimental para el estudio de FR *in-situ* mediante elipsometría. El equipo SOPRA, GES5-E utilizado junto al sistema de burbujeo (1) con H<sub>2</sub>O y EtOH para el control de la atmósfera en la cámara de medición (2). En (3) lámpara UV acoplada a la cámara de medición.

La espectrofotometría UV-Vis fue empleada para estudiar las reacciones de foto-reducción producidas por la propia emisión de las lámparas del equipo (HP-Agilent-8453) durante el

<sup>i</sup> Las intensidades reportadas por el fabricante para cada una de las longitudes de onda son similares: 0,310 mW/cm<sup>2</sup> para 254 nm y 0,3mW/cm<sup>2</sup> para 365 nm medido a una distancia de 150 mm.

barrido de medición. Se utilizó el modo dinámico de adquisición para automatizar el proceso de irradiación/medición.

#### 2.2.4. Foto-litografía

El proceso de foto-reducción de iones  $\text{Ag}^+$  dentro de la porosidad de las matrices mesoporosas de  $\text{TiO}_2$  pudo ser utilizado para localizar la formación de la fase metálica mediante el empleo de máscaras de foto-litografía. Las mismas fueron fabricadas en poliacetato de celulosa e impresas por fotocromía digital con patrones diseñados a medida. Antes de comenzar la irradiación, las máscaras se colocan sobre la muestra mesoporosa inmersa en la solución de  $\text{AgNO}_3$  quedando adheridas a las mismas por fuerzas de capilaridad. La irradiación se lleva a cabo bajo la configuración horizontal (configuración 1). El espectro de absorbancia de las máscaras en la zona de transmisión muestra un corte de absorción en  $\sim 330$  nm (ver Anexo 5). La absorbancia medida en la zona opaca de la máscara satura en todo el espectro visible.

### 2.3. Caracterización de películas delgadas nanocompuestas

#### 2.3.1. Microscopía electrónica

Las dimensiones características de los compuestos presentados en este trabajo pertenecen a la escala del nanómetro. La observación de los detalles en esa escala mediante microscopía óptica convencional no resulta posible debido al límite de difracción por el cual objetos de tamaño menor a aproximadamente  $\sim \lambda/4$  no pueden resolverse (Abbe, 1873). Sin embargo, la formación de una imagen equivalente obtenida por la detección de los electrones dispersados por la muestra, resulta posible mediante las llamadas microscopías electrónicas. En particular, la microscopía electrónica de barrido y la microscopía electrónica de transmisión han sido ampliamente utilizadas durante el desarrollo de este trabajo por lo cual se describirán en más detalle.

**MEB:** Microscopio Electrónico de Barrido. Utiliza un haz de electrones, generados por termoemisión o por efecto campo (MEB-EC), acelerado en una columna vertical y enfocado mediante lentes magnéticas. Permite obtener imágenes de topografía las cuales se producen por la recolección de los electrones dispersados por el material de la muestra. Los fenómenos de dispersión pueden ser elásticos dando lugar a los electrones *retrodifundidos*, de alta energía; o bien inelásticos y producir electrones *secundarios*, de menor energía, provenientes de las primeras capas atómicas de la superficie. En general, los equipos comerciales de MEB pueden seleccionar la detección de uno u otro tipo de electrones dispersados siendo el modo más usual de operación el de electrones secundarios. La resolución espacial de los microscopios MEB aumenta en cada nueva generación de los equipos existiendo en la actualidad equipos con resolución sub-nanométrica. En particular, los equipos MEB-EC (en inglés *Field Emission Scanning Electron Microscopy - FE-SEM*) poseen un cátodo de  $\text{LaB}_6$  del cual los electrones son arrancados mediante la aplicación de un campo eléctrico, fenómeno conocido como *efecto campo*. En este tipo de equipos el haz de electrones es mucho más estable permitiendo su enfoque con mayor eficiencia, por lo cual, la resolución de los equipos MEB-EC es unas 3 a 6 veces mayor que en un equipo MEB con filamento de termoemisión.

En este trabajo se utilizaron los siguientes equipos MEB:

- MEB Quanta 200, FEI<sup>ii</sup>
- MEB-EC ZEISS LEO 982 Gemini<sup>iii</sup>
- MEB Philips 515.<sup>iv</sup>
- 

La preparación de las muestras para su caracterización por MEB consistió en colocar porciones de las PDMP depositadas sobre los sustratos planos de vidrio y silicio, en soportes de aluminio (tacos) para lo cual se utilizó cinta adhesiva de carbono. Debido a la colisión del haz de electrones en la muestra, la misma debe ser capaz de descargar eléctricamente la carga recibida, por lo cual es necesario que el sustrato sobre el que se depositaron las PDMP sea conductor eléctrico; en caso de no serlo, como por ejemplo en vidrio, se colocó un fragmento de cinta de carbono conductor sobre el *film* en contacto con el aluminio del soporte; de todas formas, este tipo de muestras son susceptibles a cargarse eléctricamente limitando la calidad de las imágenes obtenidas.

En otro método de caracterización por MEB, las PDMP fueron raspadas y depositadas directamente sobre la cinta de carbono permitiendo estudiar las mismas en distintas orientaciones relativas a la dirección del haz de electrones.

**MET:** Microscopía Electrónica de Transmisión. Utiliza también un haz de electrones generado en el cátodo ya sea por termoemisión o por efecto campo y enfocado mediante lentes magnéticas. El haz transmitido a través de la muestra delgada es enfocado para formar la imagen. La resolución alcanzada depende de las características del equipo destacando los llamados Microscopios Electrónicos de Transmisión de Alta Resolución (MET-AR) en los que la imagen no es construida a través de la absorción de la muestra, como en un equipo MET convencional, sino a través de la interferencia de la onda de electrones en el plano imagen, la diferencia de fase de tal onda constituye el contraste de la imagen mediante la llamada *función de transferencia de contraste*.

Equipos MET utilizados en este trabajo:

- MET Philips EM 301.<sup>iii</sup>
- MET Philips CM 200 Super Twin operado a 200 kV.<sup>ii</sup>
- MET-AR Philips CM 200, con filamento de emisión de LaB<sub>6</sub> y equipado con lente objetivo ultra-delgada. Operado a 200 kV.<sup>v</sup>

La preparación de las muestras mesoporosas para su caracterización por MET se llevó a cabo depositando una gota de etanol sobre una grilla MET, compuesta de una membrana delgada de carbono soportada sobre una red de cobre, sostenida mediante una pinza anticapilaridad; con ayuda de un filo de bisturí, la muestra mesoporosa es raspada y los fragmentos depositados sobre la gota. Luego de dejar secar el etanol, la muestra está en condiciones de ser caracterizada. Debido a la distribución aleatoria de los fragmentos depositados, eventualmente algunos de ellos quedan colocados de forma lateral pudiendo, en algunos casos, inspeccionar la sección de los *films*.

---

<sup>ii</sup> Gerencia de Materiales, Centro Atómico Constituyentes (CAC-CNEA).

<sup>iii</sup> Centro de Microscopías Avanzadas (CMA), Universidad de Buenos Aires (UBA).

<sup>iv</sup> Gerencia Química, Centro Atómico Constituyentes (CAC-CNEA).

<sup>v</sup> Gerencia de Materiales, Centro Atómico Bariloche (CAB-CNEA).

**EDS:** Del inglés *Energy Dispersive X-ray Spectroscopy*. Es una herramienta analítica para el análisis elemental, *i. e.* composición química, a partir de la emisión de rayos X característicos de cada elemento químico de la muestra producidos luego de la excitación de los mismos con el haz de electrones dentro de un equipo MET o MEB. Permite cuantificar las fracciones atómicas y en peso de cada elemento de la muestra para elementos de número atómico  $Z > 8$ . Todos los equipos de microscopía electrónica utilizados en este trabajo, y detallados anteriormente, contaban con módulos EDS acoplados al equipo principal.

En este trabajo, la técnica EDS ha sido utilizada para la cuantificación de la fracción de llenado de la porosidad ( $f_{NP}$ ) en PDMP de  $TiO_2$  infiltradas con NPM de Ag y Au. Para ello se utilizaron los datos tabulados de densidad másica y peso molecular ( $\delta$ ,  $M$ ) de los materiales que componen el sistema<sup>vi</sup>. El cálculo de la fracción en volumen ocupada por la fase metálica dentro de la porosidad de los *films* ha sido calculada mediante

$$f_{NP} = \frac{r\delta_{TiO_2}M_{met}(1 - f_p)}{\delta_{met}M_{TiO_2}f_p}$$

Ecuación 2- 1

Donde  $f_p$  indica la fracción de volumen accesible, *i.e.* porosidad, obtenida mediante PEA, y  $r$  representa la relación atómica entre el metal y el titanio ( $r = metal:Ti$ ).

### 2.3.2. Espectroscopía

#### 2.3.2.1. Espectrofotometría UV-Visible

Las mediciones de espectroscopía UV-Vis se realizaron en un equipo HP Agilent 8453 operado en el modo absorbancia. En esta técnica la luz emitida por dos lámparas diferentes (una lámpara de deuterio para el rango UV y una lámpara de tungsteno para el rango visible) incide normalmente sobre una celda de medición, sobre un área circular de aproximadamente 6mm de diámetro. La luz transmitida por la muestra atraviesa un sistema óptico de difracción y es recogida por un arreglo de fotodiodos. El espectro de absorbancia es construido en referencia a una muestra blanco, o muestra control, medida previamente. El programa controlador del equipo puede ser configurado (*modo kinetics*) para relevar los espectros de absorbancia a intervalos regulares de tiempo permitiendo realizar estudios dinámicos.

Para la medición de las PDMP con NPM se utilizaron sustratos de vidrio sódico-cálcico y vidrio borosilicato Pyrex 7740; en el último caso la absorción debida al sustrato es significativa solamente para longitudes de onda menores a 270 nm, permitiendo explorar las propiedades de las PDMP en la región UV-A. El equipo fue utilizado en dos configuraciones diferentes para la medición de las muestras, en una de las configuraciones, las muestras mesoporosas depositadas sobre los sustratos mencionados, se colocaron dentro de una cubeta de cuarzo siendo sostenidas mediante cinta adhesiva de doble faz a una saliente de la tapa de la cubeta diseñada a tal fin. En esta configuración es posible realizar mediciones con las muestras sumergidas en una solución de interés dentro de la celda de cuarzo, con la posibilidad adicional de burbujear en su interior gases de interés, como por ejemplo  $N_2$  a fin de desoxigenar la solución. En otra configuración utilizada, las muestras se midieron

<sup>vi</sup> Ag: 10,46 g·cm<sup>-3</sup>, 107,86 g·mol<sup>-1</sup>; Au: 19,3 g·cm<sup>-3</sup>, 196,96 g·mol<sup>-1</sup>;  $TiO_2$ (anatasa): 3,8985 g·cm<sup>-3</sup>, 79,89 g·mol<sup>-1</sup>.

directamente colocándose entre las lámparas del equipo y el detector. Para su medición, las muestras se ubicaron en un soporte horizontal, incorporado a tal propósito, en el porta celdas utilizado normalmente. En ambas configuraciones, el blanco o referencia de cada medición fue tomado sobre la muestra sin infiltrar. Si bien es cierto que los arreglos experimentales utilizados no garantizan una incidencia normal de la luz, pudo verificarse que el único efecto observado en los espectros de las muestras colocadas intencionalmente en ángulos distintos de la normal es el aumento de la línea de base, pudiéndose luego corregirse mediante una traslación vertical de los espectros. Un aumento similar en la línea de base se observó en la medición de PDMP infiltradas con una alta cantidad de fase metálica, en tales casos, los espectros fueron corregidos realizando una traslación vertical de los mismos llevando a cero la absorbancia a altas longitudes de onda (1100 nm).

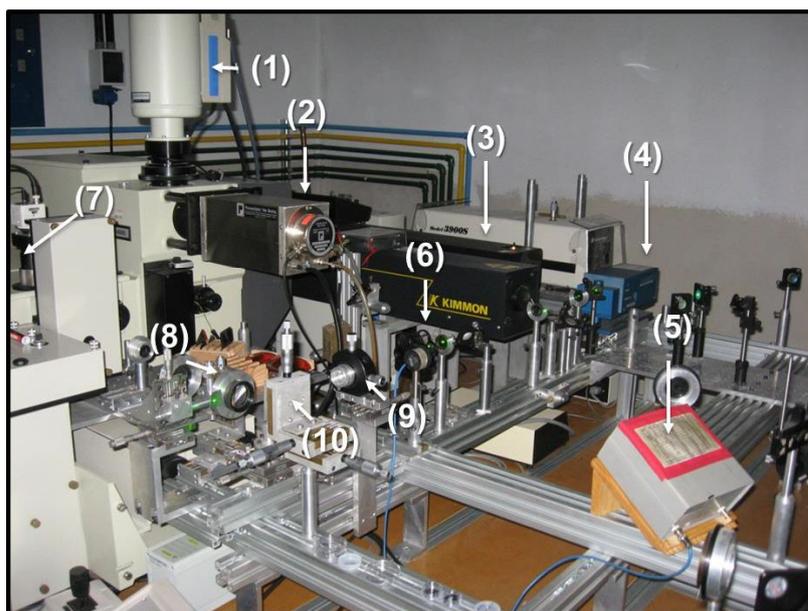
### 2.3.2.2. Espectroscopía Raman

Los fundamentos físicos de la técnica de espectroscopía Raman fueron presentados en la Sección 1.6.1 del Capítulo 1. En este apartado se describirá el equipamiento utilizado para la caracterización de la respuesta SERS de los sistemas desarrollados.

Dos equipos diferentes fueron utilizados con este objetivo, uno de ellos consiste en un equipo comercial de la firma Jobin Yvon perteneciente a la Gerencia Física del Centro Atómico Constituyentes (GF-CAC), CNEA; el segundo consiste en una configuración experimental ensamblada sobre un tablero óptico dentro del laboratorio de propiedades ópticas del Centro Atómico Bariloche, (CAB), CNEA.

**Equipo 1:** HORIBA Sci. LabRAM HR Jobin Yvon: Posee un sistema óptico confocal integrado OLYMPUS BX 41. Permite seleccionar la longitud de onda del láser incidente según tres opciones: 785 nm, 633 nm y 514,5 nm. La intensidad nominal de la luz incidente sobre la muestra es menor que para el equipo del CAB y el *spot* o área de enfoque es mayor.

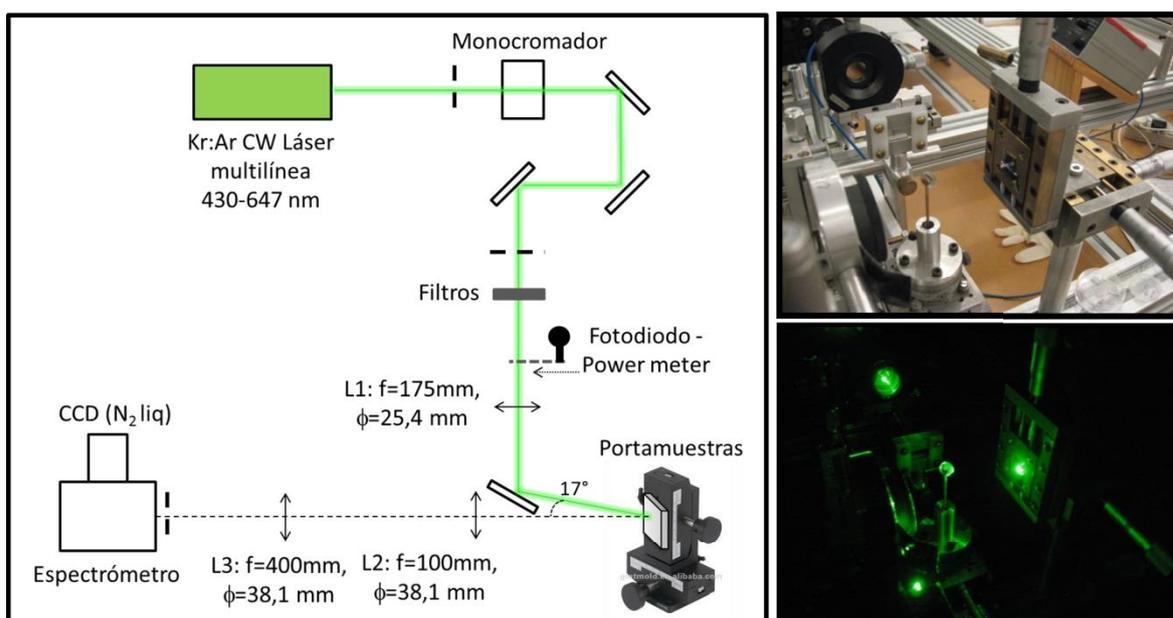
**Equipo 2:** La configuración experimental utilizada para la evaluación de la respuesta SERS se realizó principalmente en el laboratorio de propiedades ópticas del CAB a través del sistema óptico mostrado en la Figura 2-6. La fuente de luz láser consiste en un láser de Kr-Ar capaz de ser sintonizado para emitir en 16 líneas espectrales en el rango 450-676 nm. La intensidad de la emisión puede ser regulada a través de la corriente de alimentación del láser y de la utilización de atenuadores de intensidad.



- 1) Refrigeración por  $N_2$ (líq) de CCD
- 2) Fototubo
- 3) Laser multilínea Kr-Ar
- 4) Filtro monocromador
- 5) Medidor de potencia
- 6) Atenuadores
- 7) Monocromador
- 8) Lente 2
- 9) Lente 1
- 10) Porta muestras

**Figura 2-6** Configuración experimental utilizada para la evaluación de la respuesta SERS de las PDMP infiltradas con NPM en el laboratorio de propiedades ópticas del CAB.

El enfoque de la luz incidente, en un *spot* de 10-100  $\mu\text{m}$  de tamaño, sobre la muestra montada sobre una plataforma a tal fin, como así también la colección de la luz dispersada se llevó a cabo mediante lentes ópticas cuyas distancias focales se detallan en el esquema de la Figura 2-7. La detección se realiza mediante el empleo de una cámara CCD (*Charge Coupled Device*) refrigerada con  $N_2$  líquido luego de la aplicación de un triple filtro monocromador Jobin-Yvon T64000. La adquisición de datos se realizó mediante el programa *LabSpec*.



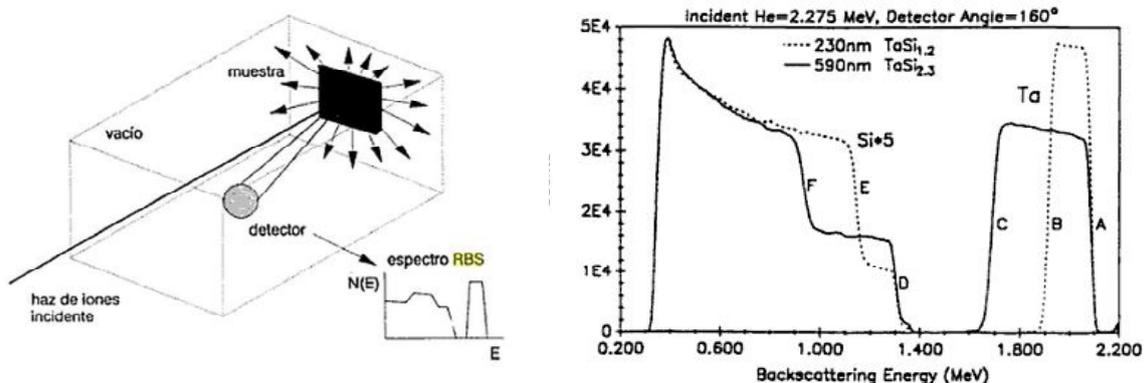
**Figura 2-7** Izq.: Esquema de la configuración experimental para la espectroscopía Raman, Der.: Imágenes del portamuestras sobre el que se montan las muestras mesoporosas infiltradas.

### 2.3.2.3. Espectroscopía de iones retrodispersados (Rutherford Back Scattering, RBS)

La técnica RBS es ampliamente utilizada en el estudio de superficies de materiales sólidos. Consiste en el bombardeo de una muestra, llamada *blanco*, con iones, típicamente  ${}^4\text{He}^{2+}$  o  ${}^4\text{He}^+$  de energía en el rango MeV, y la medición, por medio de detectores sólidos (*e. g.* silicio), de la energía de los iones dispersados luego de la colisión elástica con los núcleos atómicos que componen el material. La técnica permite la determinación cuantitativa de la composición de una muestra en un perfil de profundidades (del orden de  $1\mu\text{m}$ ) siendo mayor la sensibilidad en la detección para elementos de mayor número másico debido a la mayor sección eficaz de colisión.

Los iones incidentes pierden parte de su energía al penetrar en la muestra sólida debido a la interacción con los electrones del material. La magnitud de este efecto depende del material en cuestión y se denomina *poder de frenamiento*. Debido a este fenómeno, la energía de los iones retro-dispersados por la colisión con átomos de la superficie es mayor que la proveniente de colisiones con los mismos elementos químicos pero de capas más profundas del material, por lo cual es posible, por ejemplo, evaluar el perfil de concentraciones de un dado elemento en el espesor de una lámina delgada.

Asimismo, la colisión elástica con los núcleos atómicos resulta en la retro-dispersión de los iones siendo mayor su energía cuanto más pesado es el núcleo atómico del blanco, por este motivo, la detección de iones retro-difundidos en diferentes rangos de energía (canales) permite cuantificar la composición química de la muestra en una técnica conocida como PIXE (*Particle Induced X-Ray emission*).



**Figura 2-8** Esquema del proceso RBS y ejemplo de los espectros obtenidos para dos películas delgadas de siliciuro de tantalio (TaSi<sub>x</sub>) de diferente espesor y composición obtenidos de la referencia 4.

La técnica RBS fue implementada en este trabajo para la caracterización de algunas muestras específicas a fin de resolver la homogeneidad de la infiltración de PDMP con NPM. Esta tarea se llevó a cabo en el Laboratorio de Colisiones Atómicas del Centro Atómico Bariloche (CAB) con la dirección del Dr. Sergio Suarez.

Los parámetros utilizados en las mediciones fueron los siguientes:

- Ángulo de detección =  $170^\circ$
- Iones utilizados:  ${}^4\text{He}^+$
- Energía de los iones incidentes = 2,0 MeV
- Corriente: 5nA
- Carga acumulada de detección:  $5\mu\text{C}$

### 2.3.3. Técnicas de luz sincrotrón

Las técnicas de difracción/dispersión de rayos X son ampliamente utilizadas en la caracterización estructural y molecular de materiales. En los equipos convencionales de difracción de rayos X, la generación de los mismos suele producirse por el impacto de un haz de electrones en un material que actúa de blanco, típicamente Cu o Mo, dando lugar a un fondo continuo de radiación producido por la violenta desaceleración de los electrones y a picos de emisión más intensa que dependen de la estructura electrónica del material del blanco. La intensidad de la radiación emitida en este tipo de equipos suele ser suficiente para caracterizar muestras cuya cantidad de materia es del orden de los microgramos o más, sin embargo, para el tipo de muestras involucradas en este trabajo la cantidad de materia es extremadamente baja, por lo cual su análisis en difractómetros convencionales requiere efectuar mediciones extremadamente largas y en condiciones de incidencia rasante, cuestión difícil de implementar en los equipos comerciales. Ante esta dificultad, la generación de rayos X en instalaciones de luz sincrotrón presenta considerables ventajas. En este tipo de instalaciones los rayos X son generados como resultado de la constante aceleración radial a la que están sometidos los electrones luego de su inyección en un anillo de grandes dimensiones (aproximadamente 30 m de diámetro) en presencia de fuertes campos magnéticos. Los electrones en movimiento circular emiten radiación electromagnética en direcciones que cubren un cono tangente a la trayectoria y cuya apertura angular depende inversamente de la velocidad de las cargas en movimiento.

Las características principales de la radiación generada son su gran brillo (número de fotones emitidos por unidad de tiempo, por milímetro cuadrado de la fuente, por mili-radián cuadrado de ángulo sólido, dentro de un determinado rango espectral, típicamente 0,1% del total), la polarización lineal de la radiación emitida, su coherencia longitudinal y temporal. Todas estas características permiten un mejor enfoque de la luz y la capacidad de sintonizar la longitud de onda de la radiación incidente en la muestra. Estas cualidades hacen posible la caracterización de forma muy rápida permitiendo la realización de experimentos resueltos en el tiempo, mapeo con gran resolución espacial ( $\sim 1\mu\text{m}$ ), y mediciones en condiciones de incidencia rasante. La cámara de medición admite el control de la temperatura y la presión.

En particular, el empleo de luz sincrotrón en la caracterización de las muestras de PDMP resulta imprescindible dada la pequeñísima cantidad de materia que compone la muestra ( $\sim 20\mu\text{g}/\text{cm}^2$ ).

En este trabajo se utilizaron las líneas de XRD (D10A-XRD2) y SAXS (D11A-SAXS2) del Laboratorio Nacional de Luz Sincrotrón (LNLS) sito en la ciudad de Campinas, Brasil. Cabe mencionar que el acceso a las instalaciones requiere la presentación anticipada de un proyecto de investigación el cual es evaluado por un comité científico de la institución y, en caso de ser aprobado, se otorga tiempo de medición. Siendo generalmente limitado el tiempo asignado, solo las muestras más relevantes fueron caracterizadas por este medio.

#### 2.3.3.1. XRR

Cuando los materiales sólidos son irradiados con rayos X el índice de refracción adquiere un valor menor a la unidad, este hecho implica que el haz transmitido dentro del material lo hace en un ángulo menor que el de incidencia, y por lo tanto, de manera similar a lo que ocurre con

luz visible, existe un ángulo de incidencia crítico ( $\theta_c$ ) por debajo del cual el haz incidente se refleja totalmente. Este fenómeno es particularmente útil para el estudio no destructivo de películas delgadas de espesor entre 0,5 y 500 nm, depositadas sobre sustratos planos, ya que no requiere un conocimiento previo de la composición. Por esta técnica, XRR (del inglés *X-Ray Reflectivity*) es posible determinar el espesor, la rugosidad y la densidad electrónica de sistemas monocapa y multicapas.<sup>5</sup>

De manera semejante a lo observado en películas submicrométricas iluminadas con luz visible, las interfaces presentes resultan en fenómenos de interferencia constructiva y destructiva generando oscilaciones en la intensidad reflejada a partir de las cuales puede extraerse un valor muy aproximado para el espesor de las capas que forman el sistema. Tales oscilaciones reciben el nombre de *oscilaciones de Kiessig* y se relacionan con el espesor de acuerdo a

$$h \cong \frac{\lambda}{2\Delta\theta}$$

Ecuación 2-2

Donde  $\lambda$  es la longitud de onda de los rayos X (1.5498 Å en este caso) y  $\Delta\theta$  es el período de las oscilaciones.

El valor del ángulo crítico en XRR se relaciona con la componente  $\delta$  del índice de refracción del material, el cual a su vez, y como se muestra en las ecuaciones de la Figura 2-9 depende de la densidad del material  $\rho$ , el número atómico  $Z$  y másico  $A$  de los elementos que componen la muestra y su fracción atómica  $n$ , el índice  $i$  suma sobre todos los elementos presentes en la composición. El valor del ángulo crítico se determina, por convención, como aquel para el cual la intensidad reflejada en un experimento de XRR decae hasta la mitad de su valor original<sup>6</sup> según se muestra en el inserto de la Figura 2-9. El ángulo crítico y la densidad electrónica total de la muestra pueden relacionarse de forma más directa a través de la siguiente expresión:

$$\rho_{el} = \frac{\pi}{\lambda^2 r_{el}} \theta_c^2$$

Ecuación 2-3

$$n = 1 - \delta - i\beta \quad (n < 1)$$

$$\delta = 2.7019 \times 10^{10} \rho \lambda^2 \frac{\sum n_i (Z_i + f'_i)}{\sum n_i A_i} \quad (\sim 10^{-5})$$

$$\beta = (\lambda/4\pi) \rho \sum f''_i n_i \quad (\sim 10^{-6})$$

$$\theta_c = \sqrt{2\delta}$$

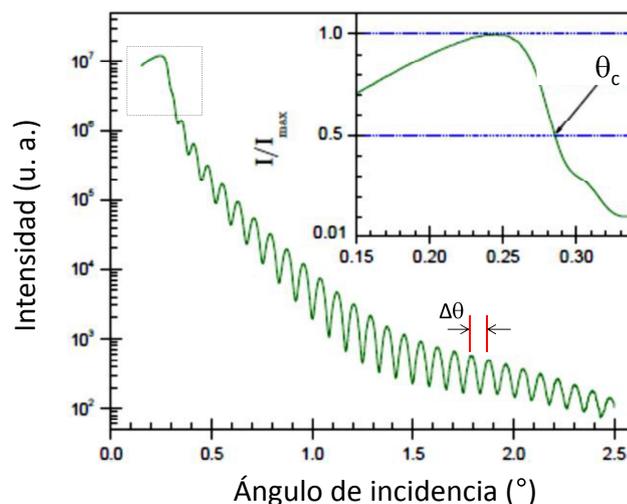
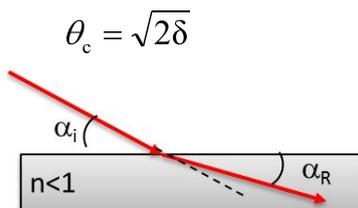


Figura 2-9 Ecuaciones y esquema demostrativo de la técnica XRR.

Para las PDMP infiltradas con NPM es posible calcular la fracción en volumen de poros  $f_p$  y la fracción en volumen de metal  $f_{metal}^V$  en el *film* mediante la Ecuación 2-4 y la Ecuación 2-5 respectivamente.<sup>7</sup>

$$f_p = 1 - \frac{\rho_{PDMP}}{\rho_{PDNM}}$$

Ecuación 2-4

$$f_{metal}^V = \frac{\rho_{metal@PDMP} - \rho_{PDMP}}{\rho_{metal}}$$

Ecuación 2-5

Finalmente, la fracción de la porosidad infiltrada por la fase metálica,  $f_{NP}$ , está dada por:

$$f_{NP} = \frac{f_{metal}^V}{f_p}$$

Ecuación 2-6

De acuerdo a lo mencionado, al progresar la infiltración de la fase metálica y por tanto la densidad electrónica total del *film* mesoporoso, el ángulo crítico de reflexión total aumenta consistentemente.

### 2.3.3.2. SAXS

La estructura ordenada de la porosidad de los materiales considerados en este trabajo resulta en la dispersión de rayos X en direcciones particulares de manera similar a la distribución periódica de los átomos en un material cristalino. Análogamente, la difracción de un haz de luz incidente de longitud de onda  $\lambda$  se produce cuando la diferencia entre el vector de onda incidente y reflejado coincide con un vector de la red recíproca de la estructura periódica. Esta relación se expresa comúnmente a través de la conocida ley de Bragg<sup>8</sup>

$$2d_{hkl}\text{sen}(\theta) = \lambda$$

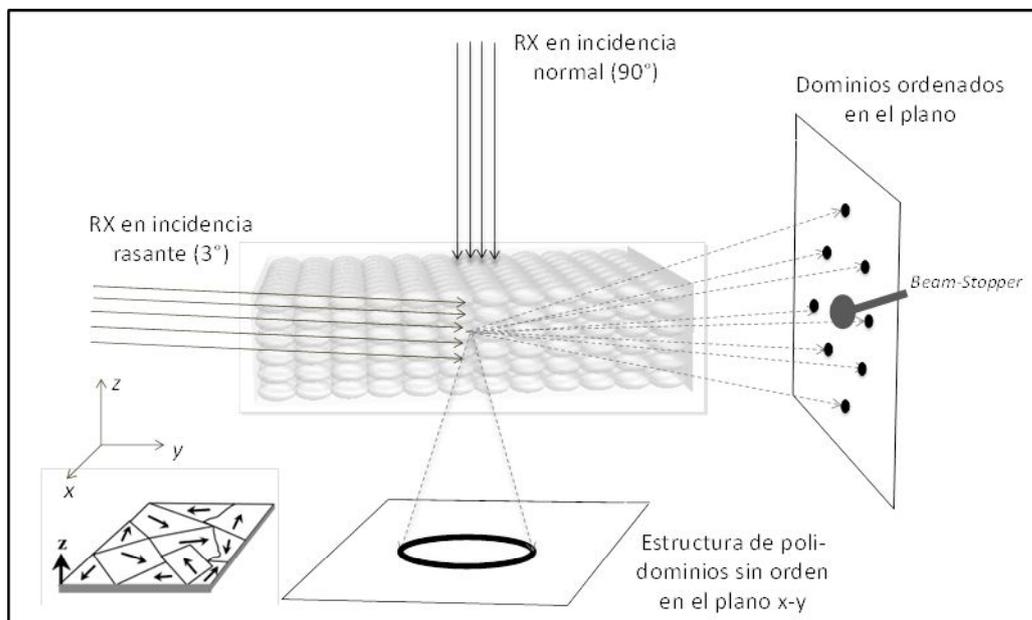
Ecuación 2-7

Para el caso de los materiales mesoporosos las distancias entre planos de poros son del orden de 3-10 nm por lo cual la condición de difracción se satisface para ángulos de incidencia muy bajos, difíciles de lograr en equipos convencionales de difracción de rayos X (DRX) en los que, además, la detección se realiza exclusivamente en el plano de incidencia. Puesto que el diseño de tales equipos responde a la medición de polvos cristalinos orientados al azar, la configuración estándar en la que la muestra y el detector rotan durante la medición en ángulos de  $\theta$  y  $2\theta$  respectivamente (geometría Bragg-Brentano) resulta satisfactoria para el análisis de tales muestras pero insuficiente para la resolución de la mesoestructura de películas delgadas puesto que tal técnica solo revela la difracción producida por familias de planos de poros paralelas al sustrato (*in-plane*).

Estas limitaciones son superadas mediante el empleo de detectores bidimensionales para el análisis de los rayos X dispersados al incidir en ángulo bajo ( $\sim 3^\circ$ ) sobre las PDMP depositadas sobre sustratos planos<sup>9</sup>. Éste método de análisis es un ejemplo de la técnica 2D-SAXS (del inglés *Small Angle X-Ray Scattering*). Adicionalmente, la medición de las PDMP en condiciones de incidencia normal ( $90^\circ$ ) permite extraer información acerca de la distancia entre poros dentro de un plano paralelo al sustrato ( $d_{110}$ ).

Tales experimentos se llevaron a cabo en la línea SAXS2 del LNLS. Los parámetros operativos fueron la longitud de onda de los rayos X ( $1.608 \text{ \AA}$ ), la distancia entre la muestra y el detector, el ángulo de incidencia y el tiempo de adquisición. Los valores de tales parámetros se seleccionaron dependiendo del sistema a estudiar y serán presentados junto con los resultados. Para la medición de las PDMP en modo de transmisión las mismas fueron depositadas en sustratos de vidrio delgado (espesor aprox.  $0,1\text{mm}$ ).

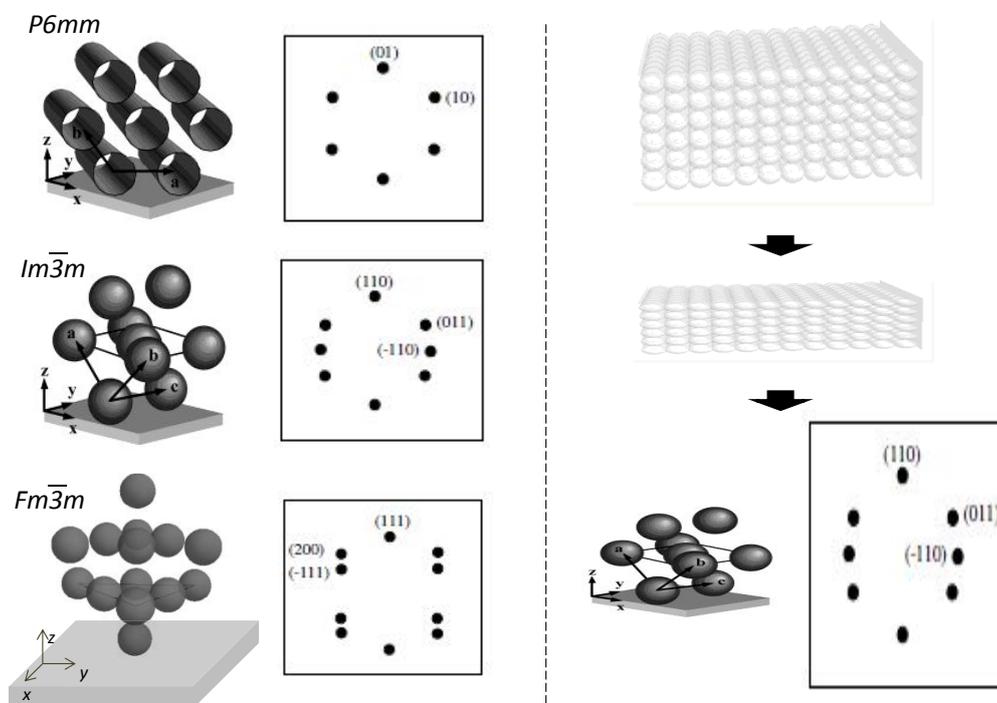
La interpretación de los resultados de la caracterización por SAXS de las PDMP exige la descripción de la mesoestructura como formada por dominios de porosidad ordenada con una orientación aleatoria en el plano paralelo al sustrato pero con el mismo tipo de ordenamiento de la porosidad en la dirección perpendicular al mismo<sup>10</sup>. Esta estructura de polidominios mono-orientados en la dirección  $z$  pero sin una alineación particular en las direcciones  $x$ - $y$  explica las características de los diagramas de dispersión obtenidos tras la incidencia rasante y normal. Un esquema representativo de esta situación se muestra en la Figura 2-10 en la que el primer modo de medición resulta en un diagrama de puntos simétricamente distribuidos asignables a familias de planos de poros ordenados en una mesofase particular. La incidencia normal conduce a un diagrama de dispersión consistente en un anillo intenso representando la orientación aleatoria de los dominios mesoestructurados.



**Figura 2-10** Representación de la formación de los diagramas SAXS-2D obtenidos por incidencia rasante y normal sobre una PDMP depositada sobre sustratos transparentes.

Cada mesoestructura particular genera un diagrama de dispersión SAXS-2D diferente formado por la intersección de la esfera de Ewald con la red recíproca de la mesofase en

cuestión. En la [Figura 2-11](#) se muestran a modo de ejemplo los diagramas indexados correspondientes a estructuras mesoporosas más usuales del tipo cúbico ( $Im\bar{3}m$  y  $Fm\bar{3}m$ ) y hexagonal 2D ( $P6mm$ ) y el efecto de la contracción del espesor del *film* durante el tratamiento térmico sobre el diagrama SAXS-2D.



**Figura 2-11** A la izquierda, diagramas SAXS-2D en incidencia rasante correspondientes a PDMP con mesoestructuras ordenadas según las fases indicadas. A la derecha, efecto de la contracción producida por la calcinación de las PDMP sobre el diagrama de dispersión.

Para la determinación de las distancias interporo para planos paralelos al sustrato se analizaron los diagramas SAXS-2D obtenidos tras la incidencia a  $90^\circ$  comparando el radio de los círculos formados en este modo de dispersión con los obtenidos en una muestra de referencia utilizada para calibración (behenato de plata,  $d_{100}=58,38 \text{ \AA}$ ).

### 2.3.3.3. WAXS

La caracterización de la estructura cristalina de las PDMP se realizó en la línea XRD2 del LNLS mediante la técnica WAXS (del inglés *Wide Angle X-ray Scattering*). En esta técnica el haz de rayos X incide sobre la muestra a un ángulo rasante cercano al ángulo crítico de reflexión total el cual permanece fijo mientras el detector se desplaza angularmente relevando la intensidad difractada por la muestra. El empleo de luz sincrotrón de alta intensidad y colimación en condiciones de incidencia rasante permite obtener difractogramas bien definidos a pesar de la poca cantidad de materia que componen las muestras. A través de esta técnica se analizaron la influencia del sustrato sobre la cristalinidad de las PDMP de  $\text{TiO}_2$  y la naturaleza cristalina de las NPM infiltradas pudiéndose calcular, a partir de los difractogramas, un tamaño estimativo de las cristalitas que componen el sistema mediante el uso de la llamada ecuación de Scherrer<sup>11,12</sup>

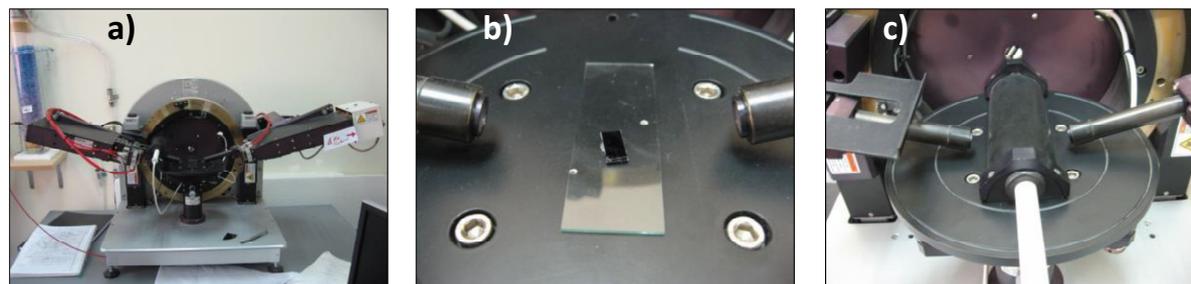
$$D_{hkl} = \frac{K\lambda}{(B_{hkl} - b)\cos(\theta_{hkl})}$$

Ecuación 2-8

Donde  $D_{hkl}$  corresponde al tamaño de cristalita calculado a partir del pico de difracción asignado a la familia de planos  $hkl$ ,  $B_{hkl}$  es el ancho a media altura de dicho pico de difracción, al cual debe ser restarse el ancho instrumental  $b$  característico del equipo utilizado para la medición<sup>vii</sup>, y  $\theta_{hkl}$  es el ángulo de difracción de dicha familia de planos.

### 2.3.4. Elipsometría

La elipsometría<sup>13,14</sup> es una técnica óptica utilizada para la caracterización de películas delgadas y la determinación de constantes ópticas.<sup>viii</sup> Su principio de funcionamiento se basa en la medición de los cambios en la polarización de la luz incidente al reflejarse en una superficie plana formada por una o varias capas de espesor micro o sub-micrométrico sobre un material volumétrico que constituye el sustrato. Del análisis de los datos ópticos referidos a los cambios en la fase e intensidad de la luz luego de la reflexión, puede extraerse el espesor y las constantes ópticas (índice de refracción y constante de absorción) de las capas que forman el sistema. La técnica es no destructiva y puede utilizarse de manera muy versátil para el estudio de procesos dinámicos y en condiciones controladas de ambiente.



**Figura 2-12** Fotografías del equipo SOPRA GES5-E utilizado para la medición de elipso-porosimetría ambiental (PEA).

La primera generación de elipsómetros comerciales utilizaba una única longitud de onda para el análisis de la muestra limitando la cantidad de información que podía extraerse. Los equipos modernos de elipsometría utilizan fuentes de luz con emisión en un amplio rango de longitudes de onda abarcando el ultravioleta cercano y todo el espectro visible. En este trabajo se utilizaron este tipo de elipsómetros espectroscópicos para la caracterización de las PDMP en estructuras monocapa y multicapa infiltradas y sin infiltrar con NPM.

Los equipos utilizados fueron:

- Elipso-porosímetro espectroscópico de la firma SOPRA, modelo GES5-E. *Software* de análisis de datos: Winelli II. Gerencia Química, CAC-CNEA. Utilizado para estudios de rutina y para mediciones de porosimetría elipsométrica ambiental

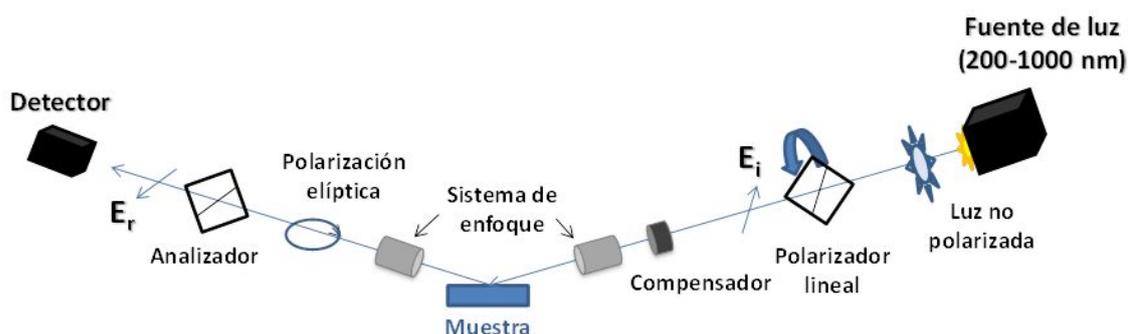
<sup>vii</sup> para el caso de luz sincrotrón el ancho instrumental es de  $0,03^\circ$ .

<sup>viii</sup> El nombre de la técnica y la descripción del principio de funcionamiento se deben a Alexander Rothen, 1945 (*Rev. of Sci. Instruments*, 16, 2, pp. 26-30, 1945).

(PEA). mediante la configuración *micro-spot* es posible reducir el área de medición a una región de aproximadamente 1 mm<sup>2</sup> mediante el uso de lentes de enfoque.

- Elipsómetro espectroscópico J. A. Woollam, modelo M-2000 de ángulo manualmente ajustable. *Software* de adquisición y análisis: WVASE. Laboratoire de Chimie Condensée, Collège de France, Paris, Francia. Utilizado para estudios de termoelipsometría y fotorreducción *in-situ*.

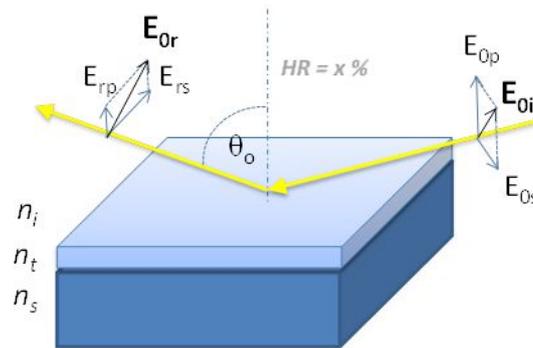
Existen varias configuraciones en que los elementos ópticos de un elipsómetro pueden combinarse para la medición de los cambios en la polarización de la luz luego de la reflexión. Una de tales configuraciones es la llamada *configuración de polarizador rotante*. En esta configuración, esquematizada en la [Figura 2-13](#), la luz proveniente de una fuente de emisión en el rango UV-visible es polarizada linealmente antes de incidir sobre la muestra. El polarizador utilizado con este fin rota a una velocidad fija cambiando la orientación del campo eléctrico relativamente al plano de la superficie de la muestra. Para localizar el punto de medición, puede utilizarse un sistema de enfoque. Luego de la reflexión y como resultado del cambio producido en la fase, la luz emergente se encuentra elípticamente polarizada hasta que un elemento adicional, llamado analizador, que permanece fijo a un ángulo determinado, polariza la luz linealmente antes de ser detectada.<sup>ix</sup>



**Figura 2-13** Esquema del equipo de elipsometría Sopra GES5-E en la configuración de polarizador rotante.

La luz polarizada incidente sobre la superficie de estudio debe satisfacer las condiciones de contorno impuestas por las ecuaciones de Maxwell, siendo diferentes para las componentes del campo eléctrico en la dirección paralela (modo *p*) y perpendicular (modo *s*) al plano de incidencia ([Figura 2-14](#)). Como resultado de esto, la reflexión y transmisión de cada modo de polarización en una interface es diferente y puede calcularse mediante las llamadas ecuaciones de Fresnel ([Ecuación 2-9](#)).

<sup>ix</sup> Características del equipo SOPRA GES5-E: Fuente: Lámpara de Xenon, 75 W, arco corto, alto brillo. Velocidad de rotación del polarizador (MgF<sub>2</sub>)= 6Hz. Tamaño de micro-spot ~400 μm. Goniómetro de 7° a 90°.



**Figura 2-14** Esquema de los cambios producidos en el vector de polarización de la luz incidente luego de la reflexión en una muestra formada por una capa delgada sobre un sustrato plano. El cociente entre la reflectividad del modo  $p$  y el modo  $s$  constituye la información obtenida por elipsometría.

$$r_s = \left( \frac{E_{or}}{E_{oi}} \right)_s = \frac{n_i \cos(\phi_i) - n_t \cos(\phi_t)}{n_i \cos(\phi_i) + n_t \cos(\phi_t)}$$

$$r_p = \left( \frac{E_{or}}{E_{oi}} \right)_p = \frac{n_t \cos(\phi_i) - n_i \cos(\phi_t)}{n_i \cos(\phi_t) + n_t \cos(\phi_i)}$$

$$t_s = \left( \frac{E_{ot}}{E_{oi}} \right)_s = \frac{2n_i \cos(\phi_i)}{n_i \cos(\phi_i) + n_t \cos(\phi_t)}$$

$$t_p = \left( \frac{E_{ot}}{E_{oi}} \right)_p = \frac{2n_i \cos(\phi_i)}{n_i \cos(\phi_t) + n_t \cos(\phi_i)}$$

**Ecuación 2-9**

Donde  $\phi_i$  y  $\phi_t$  son los ángulos de incidencia y transmisión y  $n_i$  y  $n_t$  son los índices de refracción del medio desde el cual incide y se transmite la luz respectivamente. En sistemas formados por muchas capas, las ecuaciones pueden aplicarse a cada una de ellas ocurriendo en cada caso un cambio de fase dado por

$$\beta = 2\pi \left( \frac{t_1}{\lambda} \right) n_1 \cos(\phi_1)$$

**Ecuación 2-10**

La información completa acerca de la reflexión de los modos  $s$ - y  $p$ - puede expresarse en la forma de un número complejo cuyo módulo y fase definen los valores de  $\psi$  y  $\Delta$  según la siguiente relación:

$$\rho = r_p / r_s = \text{Tan}(\Psi) e^{i\Delta}$$

**Ecuación 2-11**

Los datos obtenidos en una medición de elipsometría son justamente los parámetros  $\psi$  y  $\Delta$  aunque también pueden evaluarse los parámetros derivados Alfa y Beta<sup>x</sup>. El análisis posterior consiste en la formulación de un modelo para la descripción de la muestra en el que se

<sup>x</sup> Alfa y Beta están relacionados con  $\psi$  y  $\Delta$  mediante:  $\cos\Delta = \frac{\beta}{\sqrt{1-\alpha^2}}$ ,  $\tan\psi = \sqrt{\frac{1+\alpha}{1-\alpha}} \tan A$ , donde  $A$  es el ángulo del analizador.

proponen las constantes ópticas y los espesores de las capas que la conforman a fin de emular, mediante las ecuaciones de Fresnel, los datos obtenidos de la reflexión. Los valores estimativos que se proponen inicialmente para tales parámetros son luego sometidos a un procedimiento de ajuste por cuadrados mínimos hasta minimizar la diferencia<sup>xi</sup> con los datos experimentales.

El mecanismo general para la interpretación de los datos obtenidos de la medición se describe en la Figura 2-15 comenzando por la adquisición de los datos elipsométricos de la muestra y la confección del modelo. En este sentido, la estructura multicapa es construida por apilamiento de capas de diferente espesor siendo las funciones dieléctricas  $\tilde{\epsilon}_{ef}(\lambda) = \epsilon_{1,ef}(\lambda) + i\epsilon_{2,ef}(\lambda)$  de cada una de ellas parametrizadas independientemente. Para la construcción de la función dieléctrica puede utilizarse diferentes relaciones de dispersión siendo las más comunes las del tipo Cauchy, en la que el índice de refracción o la función dieléctrica es descrita por una ley proporcional a potencias negativas de la longitud de onda:

$$\epsilon_1 = A + \frac{B}{\lambda^2} + \frac{C}{\lambda^4}$$

**Ecuación 2-12**

La relación de dispersión del tipo Cauchy es útil para materiales dieléctricos pero no posee términos de absorción de luz. Para tener en cuenta las absorciones características del material se utilizó como parametrización funciones del tipo oscilador de Lorentz dadas por

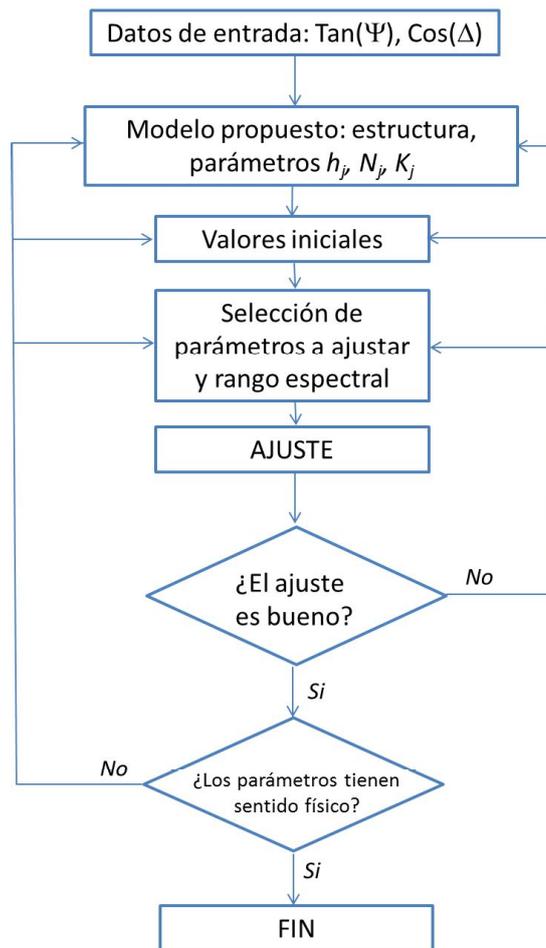
$$\tilde{\epsilon} = \epsilon_1 + i\epsilon_2 = \frac{Amp \lambda^2}{(\lambda^2 - \lambda_0^2) - i\lambda\Gamma}$$

**Ecuación 2-13**

Donde *Amp* representa la amplitud de la banda de absorción,  $\lambda_0$  es la longitud de onda central de la banda y  $\Gamma$  es el ancho medio. Las funciones lorentzianas fueron utilizadas especialmente para la descripción de la absorción del TiO<sub>2</sub> en el rango UV y para la parametrización de la banda PSL de partículas de Ag y Au en las muestras infiltradas con NPM de tales elementos.

---

<sup>xi</sup> Como parámetro cuantitativo de la bondad del ajuste suelen usarse el error cuadrático medio (MSE) o el coeficiente de determinación, R<sup>2</sup>, indicando la máxima calidad del ajuste cuando R<sup>2</sup>=1.

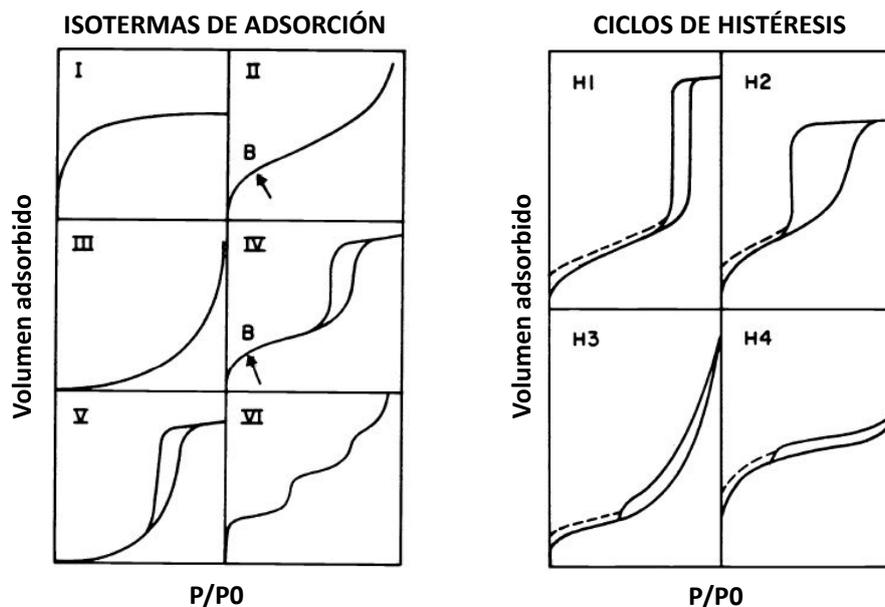


**Figura 2-15** Esquema del procedimiento de análisis de los datos elipsométricos obtenidos de la medición de una muestra.

#### 2.3.4.1. Elipsoporosimetría

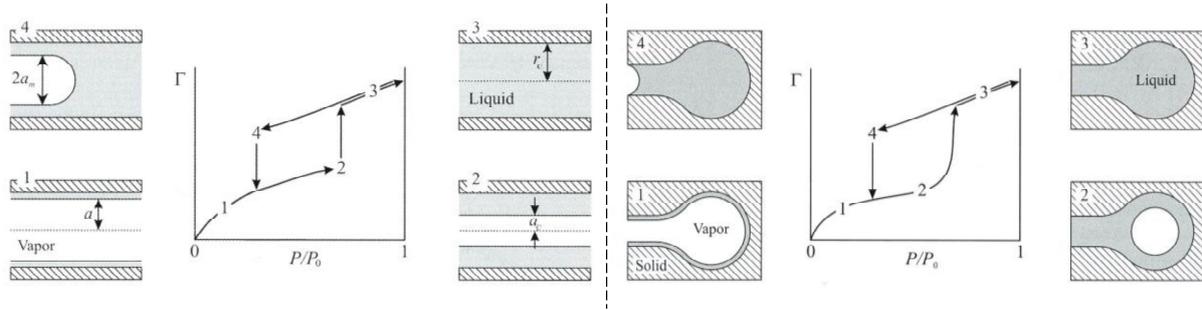
La incorporación de accesorios en la cámara de medición hace de la técnica de elipsometría una herramienta de caracterización sumamente versátil. Una de las posibilidades es la utilización de la elipsometría para la medición de las propiedades de sorción de PDMP a través del seguimiento de los cambios del espesor y de las propiedades ópticas de una capa delgada porosa durante la condensación capilar de agua, o algún otro solvente, en la porosidad de la muestra. El aumento del índice de refracción que se produce al adsorberse y condensar el agua en el interior de los poros permite la determinación de las propiedades ópticas de las PDMP en función de la humedad relativa para construir una isoterma de adsorción de agua a partir de la cual es posible determinar la fracción de volumen poroso accesible y la distribución de tamaños de poro<sup>15</sup>. La técnica de elipsometría adaptada para el estudio de la adsorción y condensación de solventes en películas delgadas porosas recibe el nombre de *Porosimetría Elipsométrica Ambiental* (PEA).

Las posibles maneras en que la adsorción de gases puede producirse sobre materiales adsorbentes porosos fue clasificada por la IUPAC<sup>16</sup> (*Internationa Union of Pure and Applied Chemistry*) y se muestra en la Figura 2-16.



**Figura 2-16** Clasificación de las isothermas de adsorción de gases sobre sólidos y de los ciclos de histéresis de las isothermas del tipo IV y V según IUPAC ref. 16.

Las PDMP tratadas en este trabajo presentan isothermas de adsorción del tipo IV y V y por tanto presentan ciclos de histéresis correspondientes principalmente a los tipos H1 y H2. La existencia de un ciclo de histéresis en la adsorción de gases está asociada a la condensación capilar en los mesoporos del material<sup>17</sup> (ver Figura 2-17). En las isothermas del tipo IV, el comienzo del ciclo de adsorción-desorción está asignado a la formación de monocapas y multicapas del adsorbato por analogías con el tipo II. Las isothermas del tipo V son menos frecuentes y se producen cuando la interacción entre el adsorbente (la superficie) y el adsorbato (el gas) es débil y por tanto capaz de fluir con facilidad. Con respecto a los tipos de ciclos de histéresis la explicación completa del fenómeno aún es sujeto de investigación pero sin embargo, por comparación de diferentes adsorbentes que presentan histéresis del mismo tipo, suelen asociarse a las isothermas con histéresis tipo H1 sistemas formados por poros de tamaño regular (baja polidispersidad) no conectados entre sí; la interpretación de este tipo de adsorción considera que el sistema poroso completo puede explicarse considerando lo que ocurre en un único poro representativo del resto. Algunos ejemplos de materiales que presentan este tipo de comportamiento son los polvos mesoporosos MCM-41 y SBA-15 de extenso uso en industrias. Las adsorciones con histéresis tipo H2 se relacionan con la interconectividad de los poros aunque los detalles del proceso de adsorción aún no se comprenden completamente. Se reconoce que la distribución más ancha de tamaños de poros y la existencia de poros y cuellos resultan en ciclos del tipo H2. A partir de las ramas de adsorción y de desorción respectivamente es posible calcular la distribución de los tamaños de poros y cuellos de la estructura mesoporosa.



**Figura 2-17** Condensación capilar de una fase líquida a partir de su vapor dentro de un mesoporo y formación del ciclo de histéresis de adsorción-desorción en poros de geometría cilíndrica (izq.) y esférica (der.). Imágenes tomadas de la referencia 17.

El cálculo de las distribuciones de tamaño de poros y de cuellos se realizó de manera automática por medio del software Winelli II incorporado a la interfaz del elipsómetro SOPRA. El programa efectúa el cálculo a partir de la medición directa de los datos elipsométricos construyendo, luego del ajuste de los parámetros del modelo propuesto, los valores de índice de refracción en función de la humedad relativa dentro de la cámara de medición. Del valor obtenido de índices de refracción a valores de humedad relativa (HR) cercanos a 100% y 0%, el software, aplicando una teoría de medio efectivo (e.g. Lorentz-Lorentz), calcula la fracción en volumen de H<sub>2</sub>O presente en el *film*, este valor representa fracción total adsorbida y constituye una magnitud apropiada para la caracterización de la accesibilidad del sistema mesoporoso. Una vez obtenida la isoterma, expresada como fracción de volumen adsorbido vs. presión parcial de agua relativa a la presión de vapor ( $P/P_0$ ), la distribución de tamaños de poro se calcula por medio de la ecuación de Kelvin la cual relaciona el radios de curvatura de una interface agua-aire con la presión relativa  $P/P_0$  (Ecuación 2-14). El valor de la energía superficial  $\gamma$ , el volumen molar  $V_L$  del líquido, y el ángulo de mojado  $\theta$  entre el líquido y el sólido intervienen también en la ecuación.

$$RT \ln \left( \frac{P}{P_0} \right) = -\gamma V_L \cos(\theta) \frac{dS}{dV}$$

**Ecuación 2-14**

Para poros esféricos la relación  $dS/dV$  es proporcional a  $1/r_k$  donde  $r_k$  es el llamado *radio de Kelvin*. El verdadero tamaño de poro, para el caso de poros esféricos, proviene de la corrección del radio de Kelvin por el espesor  $t$  de la capa de agua previamente adsorbida homogéneamente sobre la superficie del sólido:

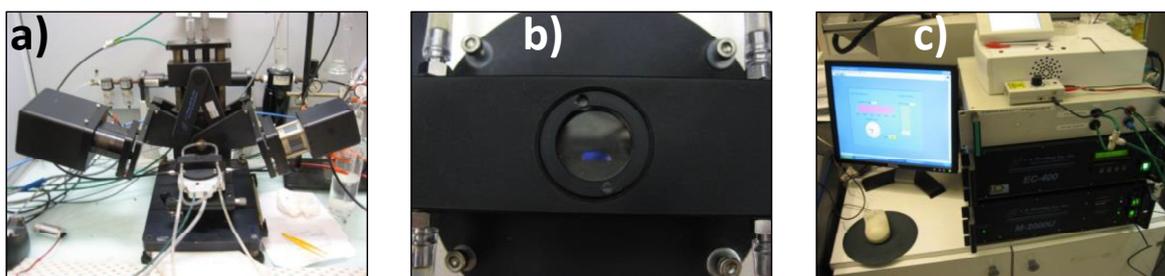
$$r_p = r_k + t$$

**Ecuación 2-15**

Las propiedades de sorción de las PDMP y la información estructural de la porosidad obtenida mediante la técnica PEA fueron cotejadas con los resultados de otras técnicas de caracterización como XRR, SAXS y microscopía electrónica.

### 2.3.4.2. Termoelipsometría

En esta técnica de elipsometría, una plataforma calefactora controlada electrónicamente acoplada a un elipsómetro de la firma Woollam permite el estudio de procesos dinámicos que tienen lugar al modificar la temperatura de la muestra (Figura 2-18). El ángulo de incidencia fue fijado en 70 °C y el ángulo del polarizador a 45°. Mediante el programa de adquisición es posible automatizar la medición para relevar los espectros a intervalos periódicos de pocos segundos. Luego de la adquisición de los datos, los valores de  $\psi$  y  $\Delta$  a cada longitud de onda y para cada temperatura son ajustados a partir de un modelo propuesto para la descripción del sistema en la que se parametriza la función dieléctrica efectiva por alguna relación de dispersión. La información concerniente al sustrato se obtiene independientemente realizando sobre el mismo, mediciones de elipsometría a la temperatura ambiente y a la temperatura final de los tratamientos efectuados en cada experimento. En el caso de sustratos de silicio, una capa extra muy delgada de óxido de silicio, usualmente presente en este material y referida como capa de óxido nativo, fue debidamente agregada en el modelo de ajuste, considerando para las constantes ópticas de esta capa las reportadas por Palik<sup>18</sup>. Los detalles de los parámetros específicos utilizados en los experimentos de termoelipsometría serán presentados en el Capítulo 4.



**Figura 2-18** Elipsómetro J. A. Woollam utilizado para la caracterización por termoelipsometría. En a) imagen completa del equipo utilizado, b) cámara de medición donde va montada la muestra a medir, en c) los controladores de humedad y temperatura de la cámara de medición.

### 2.3.5. Microscopía de Fuerza Atómica

La microscopía de fuerza atómica (MFA) utiliza una sonda compuesta por una punta aguda unida al extremo de un cantilever. La punta tiene típicamente una altura de menos de 5  $\mu\text{m}$  y un radio de curvatura del orden de 10 nm en el ápice; el cantilever tiene una longitud entre 100 y 500  $\mu\text{m}$ . Al aproximar la sonda a la superficie de una muestra ocurren distintos tipos de interacciones entre la punta y la muestra, que dependen de la distancia entre ellas. Registrando las variaciones en estas interacciones, el MFA es capaz de reconstruir la topografía de la muestra, y de medir distintas propiedades físicas de la misma<sup>19,20</sup>.

Existen distintos modos de operación para un MFA, relacionados con la naturaleza de las interacciones entre la punta y la muestra. Los tres modos fundamentales son contacto, no-contacto y semi-contacto o contacto intermitente (también conocido como *tapping*). En este trabajo se utilizó mayormente el modo contacto tanto para caracterización de la topografía como para experimentos de conducción eléctrica. En estos últimos se utilizó una familia de

técnicas de microscopía de fuerza atómica con punta conductora (MFA-PC). En ésta técnica se utiliza una punta conductora que realiza una exploración en modo de fuerza constante a lo largo de una superficie, mientras se aplica un determinado voltaje entre la punta y la muestra. De este modo se genera una corriente que circula entre estas y es registrada por el equipo, conformando un mapa de corriente eléctrica para el área inspeccionada. Simultáneamente, el equipo registra las variaciones en la deflexión del cantilever y construye una imagen topográfica.

Existen varios tipos distintos de recubrimiento, en este trabajo se utilizaron mayormente puntas de contacto con recubrimiento de platino<sup>xii</sup>. Para el caso de las muestras estudiadas en este trabajo, el sustrato conductor (silicio dopado tipo *p*) funciona como electrodo inferior y la punta conductora como electrodo superior. Durante todas las mediciones se mantuvo el sustrato a tierra y se aplicó el voltaje sobre la punta. Este modo de caracterización resultó apropiado para estudiar el transporte eléctrico en la dirección vertical (transversal a la película) mientras que un diseño diferente, que habrá de presentarse en el Capítulo 6, fue utilizado para la medición de conductividad lateral.

En este trabajo se realizaron mediciones de MFA en modo contacto, contacto con punta conductora (*Spreading Resistance*) y en algunos casos, semi-contacto (*tapping*). Todas las mediciones fueron realizadas a temperatura ambiente y bajo un flujo de aire seco, o N<sub>2</sub>, para bajar la humedad ambiente durante las mediciones.

Se realizaron dos tipos de mediciones de transporte en estas muestras: mapas de corriente a tensión constante, y curvas I-V. Las mediciones de curvas I-V se realizan en un punto fijo de la muestra, barriendo en tensión entre dos valores seleccionados.

Para interpretar tanto los mapas de corriente obtenidos en los barridos de MFA-PC como también las curvas I-V, es importante notar que la corriente se encuentra saturada a partir de los 15 nA aproximadamente, siendo limitada por el circuito interno del MFA, y que el signo de la misma se encuentra invertido por la forma en que el software del equipo interpreta las mediciones de corriente.

## 2.4. Simulación numérica de propiedades ópticas

Los colores característicos de las muestras infiltradas estudiadas en este trabajo son el resultado de la absorción y dispersión de luz debida a las NPM inmersas en el medio dieléctrico de las PDMP. El objetivo de este capítulo es lograr un método de cálculo basado en un modelo físico del sistema que permita simular las propiedades ópticas de los nanocompuestos y contrastarlos con las mediciones experimentales. Existen al menos dos estrategias diferentes para abordar el problema: el cálculo de la sección eficaz de extinción de las NPM seguido de la formulación de la absorbancia; y en segundo lugar la formulación de un medio efectivo como mezcla de los materiales que constituyen el nanocompuesto.

En el primer caso, a través del cálculo de la polarizabilidad de las partículas y de la sección eficaz de extinción, será posible construir un espectro de absorción equivalente considerando, entre otras posibilidades, las distribuciones de tamaño y forma de las partículas. Como primera aproximación, fundamentada en el tamaño de las NPM, la absorción constituye la principal componente de la extinción siendo despreciable la pérdida de intensidad por dispersión ( $C_{abs} \gg C_{disp}$ ); además, en los casos en los que las interacciones

---

<sup>xii</sup> NT-MDT Accessories Catalogue (2005).

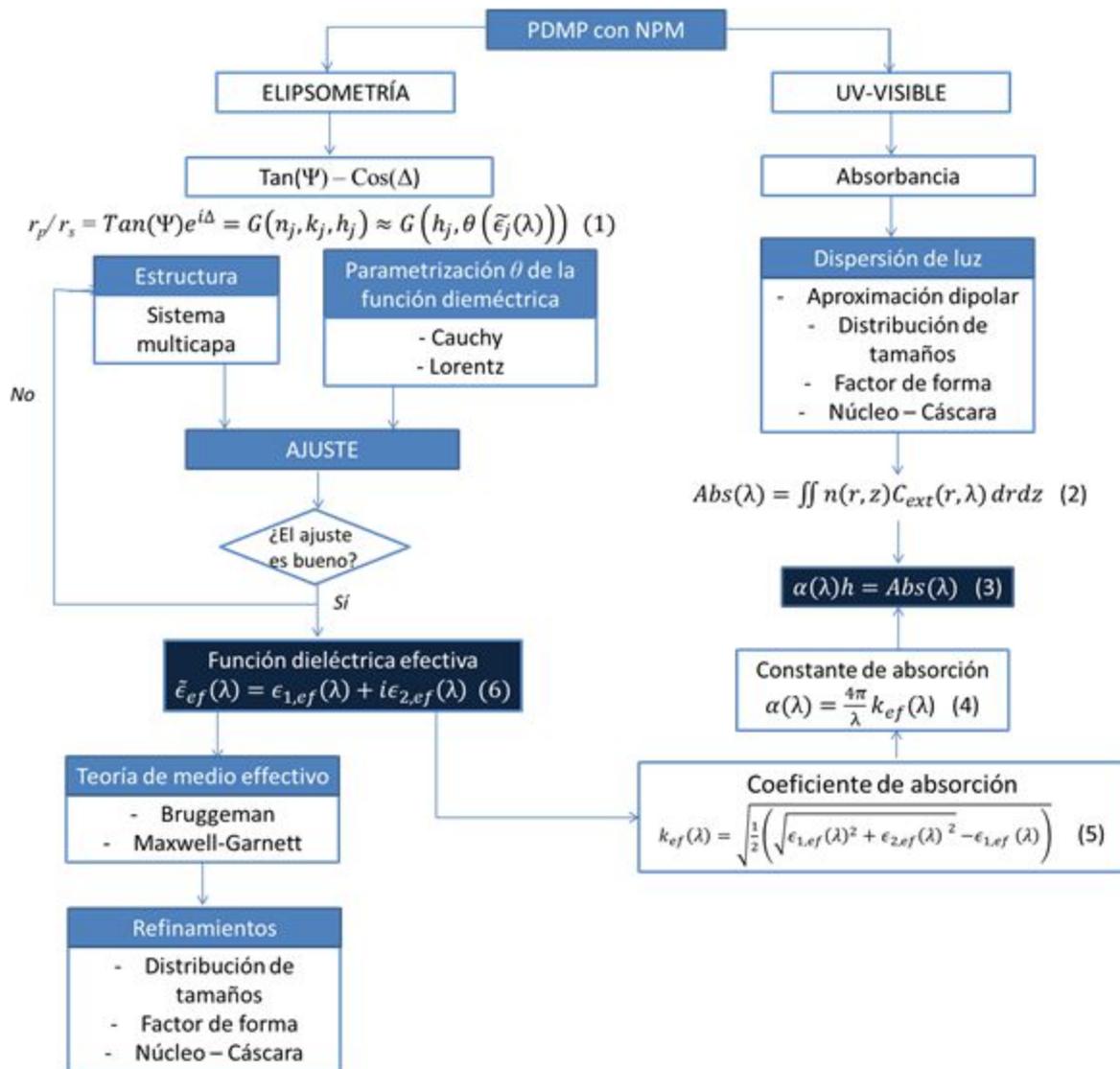
plasmónicas entre partículas puedan despreciarse, la aproximación dipolar será el punto de partida de los cálculos a realizarse. La extensión hacia sistemas fuertemente interactuantes se realizará siguiendo metodologías propuestas en la literatura.

Para el segundo enfoque propuesto, se hará uso de las mediciones de elipsometría, las cuales permiten extraer información adicional referida a la estructura mesoporosa y al espesor de las diferentes capas que pudieran constituir el sistema nanocompuesto. La técnica plantea un problema inverso cuya resolución requiere de la proposición de un modelo físico del sistema y del posterior ajuste de los parámetros que lo describen. En este caso, la parametrización de la función dieléctrica efectiva y el espesor aproximado de las capas es la información de entrada que se utiliza para ajustar a los datos de la medición de elipsometría ( $Tan(\psi)$ ,  $Cos(\Delta)$ ). En caso de ser exitoso el proceso de ajuste, el modelo propuesto será interpretado en términos de las teorías de medio efectivo planteadas para materiales compuestos por una fase metálica dispersa en una matriz dieléctrica. Esta metodología posibilita la incorporación de la información específica concerniente a la forma, estructura y distribución de las partículas metálicas.

En cualquiera de las dos metodologías de caracterización de las propiedades ópticas empleadas (UV-Vis, elipsometría), la naturaleza del problema inverso limita la validez de los modelos planteados por la razón de no poderse garantizar la unicidad de la solución obtenida. En tal caso, la utilidad de esta metodología no radicará en dar una respuesta definitiva sobre la nanoestructura en cuestión sino en permitir, con cierto grado de certeza, representar el nanocompuesto a través de una estructura más sencilla que condiga con las observaciones experimentales. Así, el resultado será tan solo una aproximación al sistema verdadero, con la posibilidad de extenderse en complejidad según la necesidad de mejorar el ajuste, es decir, de minimizar el error cuadrático medio entre los datos experimentales y los calculados a partir del modelo propuesto.

#### 2.4.1. Metodología de estudio

En el esquema de la Figura 2-19 se resume la metodología general: sobre una misma muestra se realiza una medición del espectro de absorbancia en el espectrofotómetro UV-Visible y se miden los valores de  $Tan(\psi)$  y  $Cos(\Delta)$  por elipsometría. El espectro de absorbancia es simulado a través de la formulación de la sección eficaz de extinción y su producto con el espesor de la película y el número de partículas por unidad de volumen. Esta formulación, basada en la aproximación dipolar, solo es válida si se cumplen las hipótesis planteadas en la sección 1.3.2.2, es decir, cuando el tamaño de las partículas es mayor a 2 nm y menor a 10 nm y cuando no existen interacciones dipolares entre los centros dispersores. En el caso de la elipsometría, la función dieléctrica es parametrizada por una relación de dispersión del tipo Cauchy (Sección 2.4, Ecuación 2-12), para la descripción de la matriz mesoporosa, y por una o varias componentes anómalas expresadas mediante funciones del tipo Lorentz (Sección 2.4, Ecuación 2-13). La función dieléctrica efectiva se construye mediante la mezcla homogénea de la matriz mesoporosa y las partículas metálicas utilizando una expresión del tipo Maxwell-Garnett (Sección 1.5.2.2, Ecuación 1-22) hasta acordar con la función paramétrica  $\theta$ .



**Figura 2-19** Diagrama representativo de la metodología utilizada en el modelado de las propiedades ópticas de los nanocompuestos. En la ecuación 1, los datos elipsométricos son parametrizados por los espesores  $h_j$  e índices de refracción complejos ( $n_j+ik_j$ ) de cada capa  $j$ . En la ecuación 2,  $n(r,z)$  representa el número de partículas de radio  $r$  por unidad de volumen en función de la distancia  $z$  al sustrato.

El empleo de ambas técnicas en la caracterización de una misma muestra otorga una posibilidad adicional por cuanto que los modelos propuestos deben ser capaces de reproducir suficientemente bien ambos resultados, validándose relativamente su utilización como representación veraz del sistema. Asimismo, existe una relación explícita entre el coeficiente de extinción (bajo la hipótesis de no dispersión de luz) y la función dieléctrica efectiva, remarcada en la **Figura 2-19**, mediante la cual los modelos propuestos en una y otra técnica deben ser consistentes entre sí.

### 2.4.2. Aspectos determinantes de las propiedades ópticas de PDMP

Los estudios realizados sobre la infiltración de las PDMP con NPM a desarrollarse en los Capítulos 4 y 5 muestran una relación íntima entre el grado de llenado de la mesoporosidad y la forma y posición de la banda PSL. También se analizará en los capítulos mencionados la

estabilidad química y térmica de las propiedades ópticas y los tratamientos post-infiltración capaces de alterar la banda de absorción. En el caso de Ag se observó un desplazamiento al azul de la banda PSL en las primeras instancias de la foto-reducción (Sección 5.2.6), mientras que para dosis mayores de irradiación se observó un desplazamiento al rojo de la banda PSL asociada a la interacción plasmónica de las NPM<sup>21,22</sup>. La infiltración con NPM de oro también presentó la tendencia al corrimiento batocrómico al progresar el número de pasos de reducción (Sección 4.2.1). En el caso Ag, el tratamiento con HCl y otros ácidos y halogenuros produjo, según se mostrará en la Sección 5.2.11, un cambio notable en la posición y la forma de la banda PSL, mientras que la inestabilidad química, en particular la oxidación de las NPM de Ag, también produjo un cambio característico de la banda PSL aumentando su ancho espectral y desplazando al rojo la posición central de la banda PSL. (Sección 5.2.10).

Todas estas cuestiones son en principio susceptibles de ser analizadas a partir de modelos físicos de medio efectivo y absorción y dispersión de luz. Los cálculos sufrirán la confrontación con los datos experimentales y con la información acerca de la morfología extraída de microscopía MET y MEB.

A los modelos descriptivos de la morfología de la fase metálica de los nanocompuestos se suma la necesidad de considerar las constantes ópticas específicas de cada material que componen el sistema, esto incluye la función dieléctrica de los metales estudiados, Ag y Au, y la de los óxidos mesoporosos y otras especies que pudieran formar parte del sistema. Debe tenerse en cuenta que la información existente en la literatura está referida, en la mayoría de los casos, para materiales volumétricos (*bulk*) determinados a partir de diferentes técnicas experimentales. Para el caso de los óxidos, debe considerarse que los materiales obtenidos por los métodos de síntesis *sol-gel* se caracterizan por poseer una gran cantidad de defectos y son diferentes, en general, a los materiales sobre los cuales se realizaron las caracterizaciones ópticas tabuladas en las bases de datos y libros de referencia. Por ello, las matrices mesoporosas son caracterizadas independientemente mediante UV-Visible y elipsometría, e interpretados como materiales compuestos formados por el óxido denso (sin surfactante) y aire. El medio efectivo se calcula aquí mediante la formulación de Bruggeman midiendo previamente las constantes ópticas del *film* denso y el volumen accesible de las PDMP por PEA.

En vista de todas estas cuestiones, los modelos a desarrollar tendrán como objetivo evaluar los siguientes aspectos:

- 1) Las constantes ópticas de los materiales macroscópicos constituyentes del nanocompuesto utilizadas para los cálculos de medio efectivo y de la sección eficaz de absorción.
- 2) El tamaño medio y la distribución de tamaños de partícula.
- 3) Estructuras núcleo-cáscara (*core-shell*) en los casos de partículas oxidadas o recubiertas.
- 4) Partículas elipsoidales para la consideración de anisotropías de forma.
- 5) Homogeneidad del grado de infiltración en el espesor de la PDMP.
- 6) Interacción plasmónica de NPM.

Como se verá, cada una de las cuestiones analizadas introduce uno o varios parámetros de ajuste en el modelo final, restándole validez ya que combinaciones de diferentes parámetros pueden resultar en espectros similares. Ante esto, es necesario reducir las variables de ajuste ya sea simplificando los modelos (por ejemplo no considerar anisotropía de forma de partículas) o limitando el rango de valores aceptable (por ejemplo tamaños de partícula entre 1 y 10 nm). La reducción del problema estará fundamentada en la información experimental,

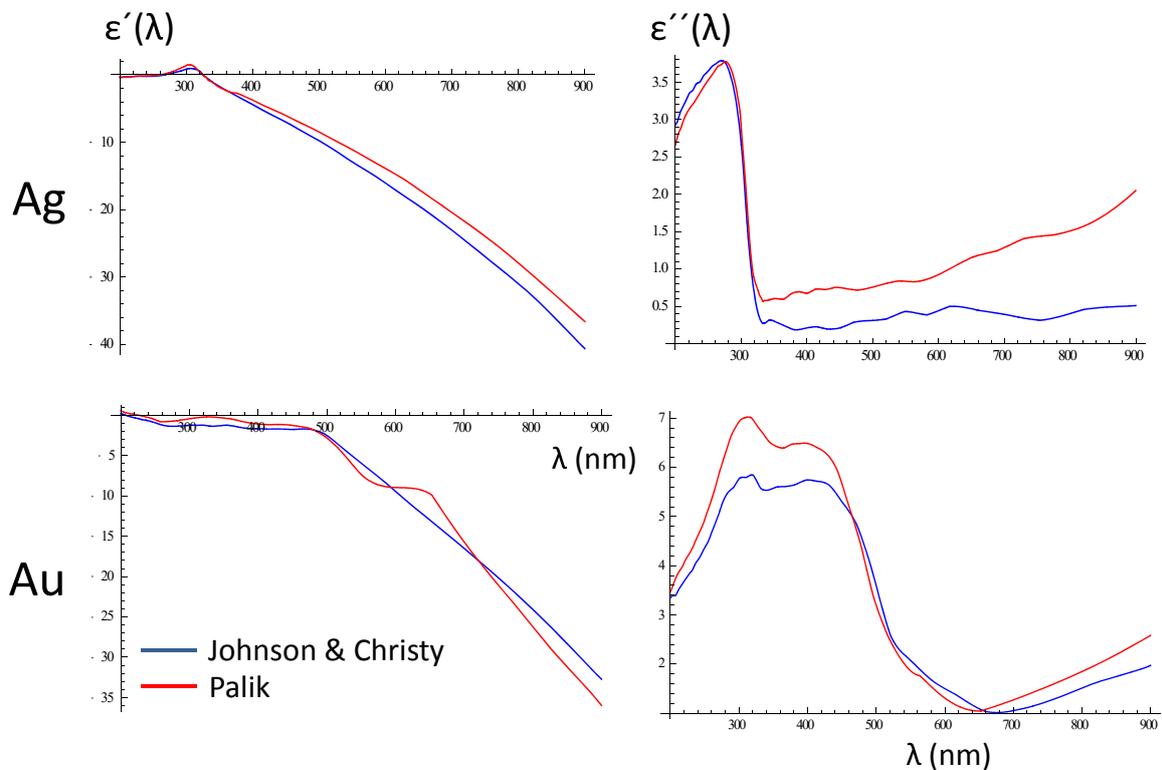
por ejemplo de la morfología de las NPM, o por la magnitud de los cambios que introduce tal o cual parámetro (si el cambio es pequeño es preferible usar un valor fijo para ese parámetro y analizar la influencia de las otras variables).

Por último, la metodología del estudio comienza por considerar el modelo más sencillo: partículas esféricas monodispersas sin interacción; para luego considerar las variaciones de tamaños, formas, estructura e interacciones.

#### 2.4.2.1. La función dieléctrica

Las condiciones de resonancia de PSL de las NPM dependen de la función dieléctrica del metal en cuestión. Para el caso de partículas esferoides la función dieléctrica toma la forma sugerida por Hövel, Vollmer y Kreibitz<sup>23</sup> en la Ecuación 1-12, en la cual interviene la función dieléctrica del metal macroscópico y términos adicionales como correcciones debidas al efecto de la superficie en la respuesta dieléctrica de los electrones de conducción, basados en un modelo de Drude corregido por el tamaño característico de la partícula. Estos valores contienen también la información respecto de las transiciones interbanda independientes del tamaño de partícula en el rango de tamaños considerados aquí.

Para el primer término,  $\epsilon_{bulk}$ , se utilizaron los valores reportados por Johnson y Christy<sup>24</sup>, y por Palik<sup>25</sup>, tanto para Ag como para Au. En la Figura 2-20 se muestran los datos por los autores citados de la parte real e imaginaria de la función dieléctrica volumétrica de Ag y Au. Se observan diferencias importantes en los valores de la parte imaginaria de la función dieléctrica, especialmente para el caso de Ag.



**Figura 2-20** Parte real (izq.) e imaginaria (der.) de la función dieléctrica volumétrica de Ag (arriba) y Au (abajo) determinadas por Johnson & Christy<sup>24</sup> y por Palik<sup>25</sup>.

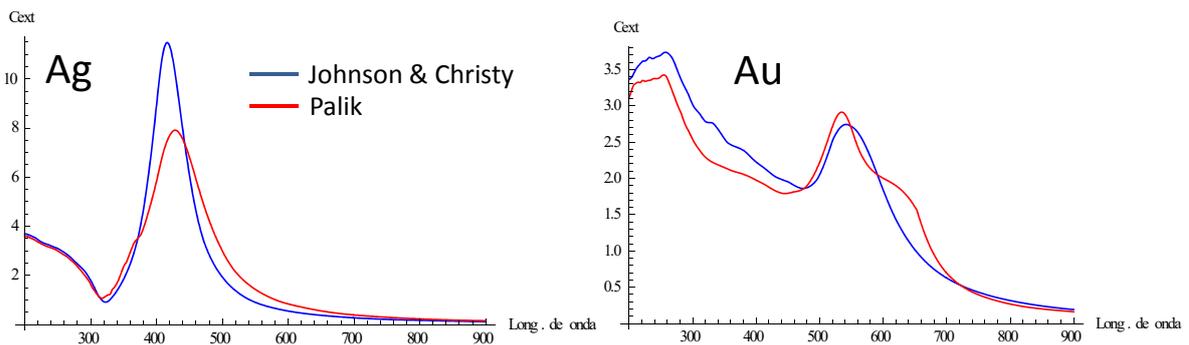
### 2.4.2.2. La sección eficaz de extinción en la aproximación dipolar

En la aproximación dipolar o cuasi-estacionaria, válida para partículas no interactuantes de 2 a 10 nm de diámetro, la sección eficaz de extinción, habiendo despreciado los fenómenos de dispersión ( $C_{disp} \approx 0$ ), coincide con la sección equivalente de absorción. Las secciones eficaces, también llamadas coeficientes, están dadas, para partículas esféricas, por la siguiente expresión:

$$C_{ext}(\lambda, r, \epsilon_m) \approx C_{abs}(\lambda, r, \epsilon_m) = \frac{24\pi^2}{\lambda} \epsilon_m^{\frac{3}{2}} r^3 \frac{\epsilon''(\lambda, r)}{(\epsilon'(\lambda, r) + 2\epsilon_m)^2 + \epsilon''(\lambda, r)^2}$$

#### Ecuación 2-16

Mediante el empleo de esta ecuación pueden calcularse los coeficientes de extinción de NPM de Ag y Au de radio  $r$  y en un entorno dieléctrico dado por  $\epsilon_m$ . Utilizando la función dieléctrica del metal  $\epsilon' + i\epsilon''$  (corregida por efectos de tamaño según la Ecuación 1-12) se observa que el resultado muestra diferencias apreciables según se utilicen los valores  $\epsilon_{bulk}$  de Johnson & Christy o de Palik. Para partículas esféricas de 2 nm de radio de cada metal y en un entorno de índice de refracción fijo ( $N = \epsilon_m^{1/2} = 1,62$ ) el coeficiente de extinción calculado en cada caso se muestra en la Figura 2-21.

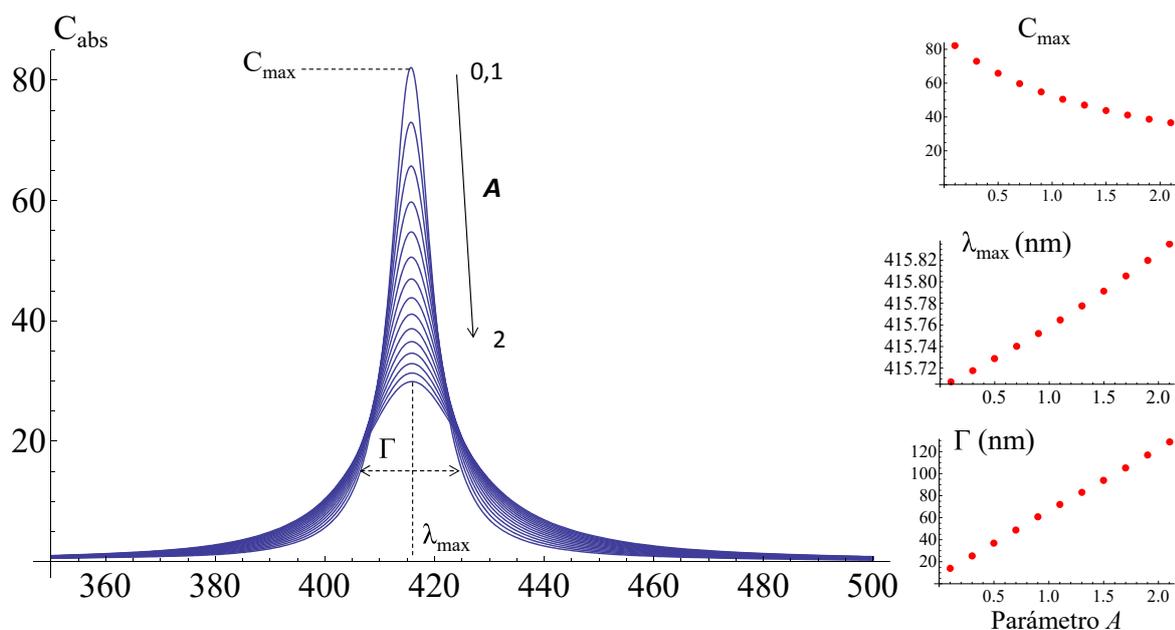


**Figura 2-21** Coeficientes de extinción para partículas esféricas de 2 nm de radio en un entorno dieléctrico de  $N=1,62$  calculados usando los valores de Johnson & Christy y Palik para la función dieléctrica volumétrica de los metales Ag y Au ( $A=1$ ).

Según se observa, las variaciones en el coeficiente de extinción son importantes tanto en forma como en posición espectral e intensidad. La Figura 2-21 pone en evidencia las notorias anisotropías que la banda PSL presenta para el caso de Au, cuando se calcula usando datos de Palik. Debido a ello, y a los mejores resultados obtenidos utilizando los valores de Johnson & Christy, se decidió utilizar estos valores en la simulación de los espectros de PDMP infiltradas con NPM de Ag y Au en todos los casos que se analizan en lo que sigue.

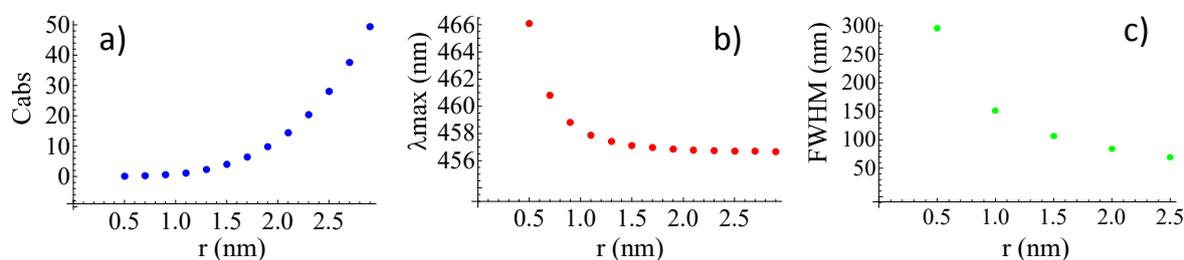
Dos cuestiones fundamentales para la simulación de los espectros de absorción, a saber, la influencia del parámetro  $A$  sobre el cálculo de la banda PSL, y la manera en que la posición espectral y el ancho a media altura evolucionan durante el crecimiento de las partículas.

Con respecto a la primera cuestión, el cálculo de la sección eficaz de absorción, utilizando valores del parámetro  $A$  entre 0,1 y 2, muestra una disminución del máximo de la banda y un aumento del ancho a media altura y de la longitud de onda central.



**Figura 2-22** Influencia del parámetro  $A$  sobre el coeficiente de absorción calculado mediante la Ecuación 2-16.

Para el estudio del crecimiento de las NPM, se exponen en la Figura 2-23 los cambios en la amplitud máxima, la posición central y el ancho a media altura del pico de  $C_{ext}$  en función del radio de partícula esférica. Se observa que la posición central de la banda de extinción se desplaza ligeramente hacia menores longitudes de onda (mayor energía) durante las primeras etapas del crecimiento de las partículas desde un radio inicial de 0,5 nm hasta un valor de 2,5 nm, a partir del cual la posición espectral de la banda alcanza un valor fijo. La amplitud calculada para  $C_{abs}$  (Figura 2-23a) sigue una ley del tipo  $r^3$  conforme a la Ecuación 2-16; es por este motivo que en un sistema de partículas de diferente tamaño la absorción total está determinada principalmente por la población de partículas más grandes, cuya contribución es más importante. La disminución del ancho de la banda de absorción en los cálculos de  $C_{abs}$  (Figura 2-23b) también concuerda con lo reportado en la literatura y establece que partículas más grandes presentan un plasmón de menor ancho de banda.



**Figura 2-23** Influencia del tamaño de partícula En a) parámetros de la sección eficaz de extinción calculado bajo a aproximación dipolar; en b) resultados de la foto-reducción de Ag *in-situ* en el sistema TF/Py. La comparación con los resultados conocidos en la literatura para *clusters* de Ag se resume en la figura c) tomada de Kreibig&Vollmer.<sup>21</sup>

### 2.4.2.3. La distribución de tamaños de partícula

En los cálculos anteriores se ha supuesto un tamaño de partícula único. Esta situación es una simplificación burda de los sistemas reales en los que una distribución más bien ancha se observa por técnicas de microscopía electrónica. En un sistema formado por partículas monodispersas, y bajo las hipótesis de validez de la aproximación cuasi-estacionaria, el espectro de absorbancia puede calcularse a partir de la sección eficaz de extinción mediante una ley del tipo Lambert-Beer

$$Abs = \frac{n_p C_{abs} h}{\ln(10)} = \frac{N_{NP} C_{abs}}{\ln(10)}$$

Ecuación 2-17

Donde  $N_{NP}$  es el número de partículas por unidad de área, expresable como el producto entre la densidad de partículas por unidad de volumen  $n_p$  y el espesor del *film*  $h$ . Si se observan conjuntamente la Ecuación 2-16 y la Ecuación 2-17 se notará que la absorbancia calculada de esta manera depende linealmente de la fracción de volumen metálico del compuesto ya que el producto entre  $n_p$  y  $(4/3)\pi r^3$  es justamente la fracción de volumen metálico, definida anteriormente como  $f_{metal}^V = f_{NP} f_p$  (Ecuación 2-6).

$$N_{NP} = \frac{3 f_{NP} f_p h}{4\pi r^3}$$

Ecuación 2-18

En un sistema formado por partículas de diferentes tamaños, la absorbancia se puede escribir calculando previamente el número total de partículas por unidad de volumen

$$n_p^T = \frac{3 f_{NP} f_p}{4\pi \sum_{i=1}^{\infty} P_i r_i^3}$$

Ecuación 2-19

teniendo en cuenta que  $f_p$  es la fracción porosa accesible obtenida por PEA,  $f_{NP}$  es la fracción de llenado de la porosidad con la fase metálica, determinada por XRR o EDS de acuerdo a lo establecido en la sección; y  $P_i$  representa las poblaciones de cada barra del histograma que define la distribución de tamaños, sujeto a la condición de normalización  $\sum P_i = 1$  (ver ejemplo en la Figura 2-24). Debido a que la absorbancia se construye de forma aditiva, dentro de la hipótesis de no interacción entre partículas, cada partícula del sistema contribuye con una magnitud dada por la Ecuación 2-16 a la absorbancia total, la cual puede expresarse como una suma de los coeficientes de extinción correspondientes a cada tamaño de partícula y ponderada por la población relativa de ese tamaño dentro de la distribución. Considerando nuevamente constante la fracción volumétrica de la fase metálica, la absorbancia queda expresada de la siguiente forma:

$$Abs = \frac{24\pi^2}{\lambda} \epsilon_m^{\frac{3}{2}} n_p^T h \sum_{i=1}^{\infty} P_i r_i^3 \phi(r_i)$$

Ecuación 2-20

$$\phi(\lambda, r) = \frac{\epsilon''(\lambda, r)}{(\epsilon'(\lambda, r) + 2\epsilon_m)^2 + \epsilon''(\lambda, r)^2}$$

Ecuación 2-21

En este cálculo, para una distribución *gaussiana* de tamaños de partícula (ver expresión en Figura 2-24), la influencia de la dispersión ( $s$ ) de la distribución y de su valor medio ( $R0$ ), con la restricción de asegurar una fracción metálica fija, pueden ser analizadas independientemente. Los resultados de tales análisis se muestran en la Figura 2-24 de la que puede concluirse que si se mantiene fijo el valor de dispersión pero se aumenta el tamaño medio de las partículas (con lo cual el número total de las mismas disminuye) la absorbancia total del sistema aumenta progresivamente. El análisis inverso, en el que el tamaño medio de las partículas se deja constante y en cambio se incrementa la dispersión de tamaños, es decir el valor de la desviación estándar  $s$ , se observa que la absorbancia también aumenta en valor máximo y disminuye el ancho medio. Este resultado, que puede parecer anti-intuitivo, se explica si se observa que en la Ecuación 2-16 el coeficiente de absorción es proporcional a la tercera potencia del radio de la partícula, mientras que el ancho de la banda PSL disminuye al incrementarse el tamaño de partícula. De esta forma, una distribución más ancha aumenta el número de partículas más grandes las cuales contribuyen en mayor medida a la absorción total.

Una consecuencia importante que se desprende de estos cálculos es la conclusión de que los procesos de maduración, en los que las partículas más grandes crecen a expensas de las más pequeñas cambiando la distribución hacia una de mayor valor medio y menor dispersión, la amplitud de la banda PSL, observable en el espectro UV-Visible, aumenta a pesar de la disminución del número total de partículas.

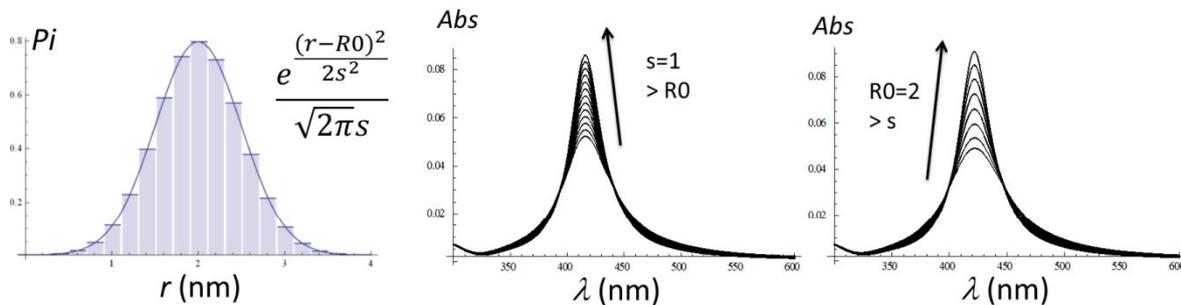


Figura 2-24 Efecto de la distribución de tamaños de partícula en el espectro de absorbancia.

#### 2.4.2.4. Partículas núcleo-cáscara

En este tipo de partículas una capa dieléctrica rodea a las partículas metálicas alterando significativamente el entorno dieléctrico de las mismas. El cálculo de la sección eficaz de extinción para este tipo de estructuras puede hallarse en varios artículos y libros de texto<sup>21,22,26</sup>. El mismo se expresa de la siguiente forma

$$C_{ext}(\lambda, r_{int}, r_{ext}, \epsilon_m, \epsilon_{cs}) = \frac{8\pi^2}{\lambda} r_{ext}^3 (Re(n_m)Im(P) + Im(n_m)Re(P))$$

Ecuación 2-22

donde  $P$  tiene la forma funcional dada por

$$P = \frac{(\epsilon_{cs} - \epsilon_{med})(\epsilon(\omega) + 2\epsilon_{cs}) + F(\epsilon(\omega) - \epsilon_{cs})(\epsilon_{med} + 2\epsilon_{cs})}{(\epsilon_{cs} + 2\epsilon_{med})(\epsilon(\omega) + 2\epsilon_{cs}) + F(2\epsilon_{cs} - 2\epsilon_{med})(\epsilon(\omega) - \epsilon_{cs})} ; \quad F = \frac{r_{int}}{r_{ext}}$$

Ecuación 2-23

donde  $\epsilon_{med}$ ,  $\epsilon_{cs}$  y  $\epsilon$  representan respectivamente las funciones dieléctricas del medio exterior, de la cáscara y del metal ( $\omega=2\pi c/\lambda$ ).  $F$  está definido, según se indica, como el cociente entre el radio del núcleo metálico ( $r_{int}$ ) y el radio externo de la cáscara ( $r_{ext}$ ).

En la Figura 2-25 se presentan los resultados del cálculo de la sección eficaz de extinción y su relación con los valores de radio interno, radio externo e índice de refracción de la capa dieléctrica.

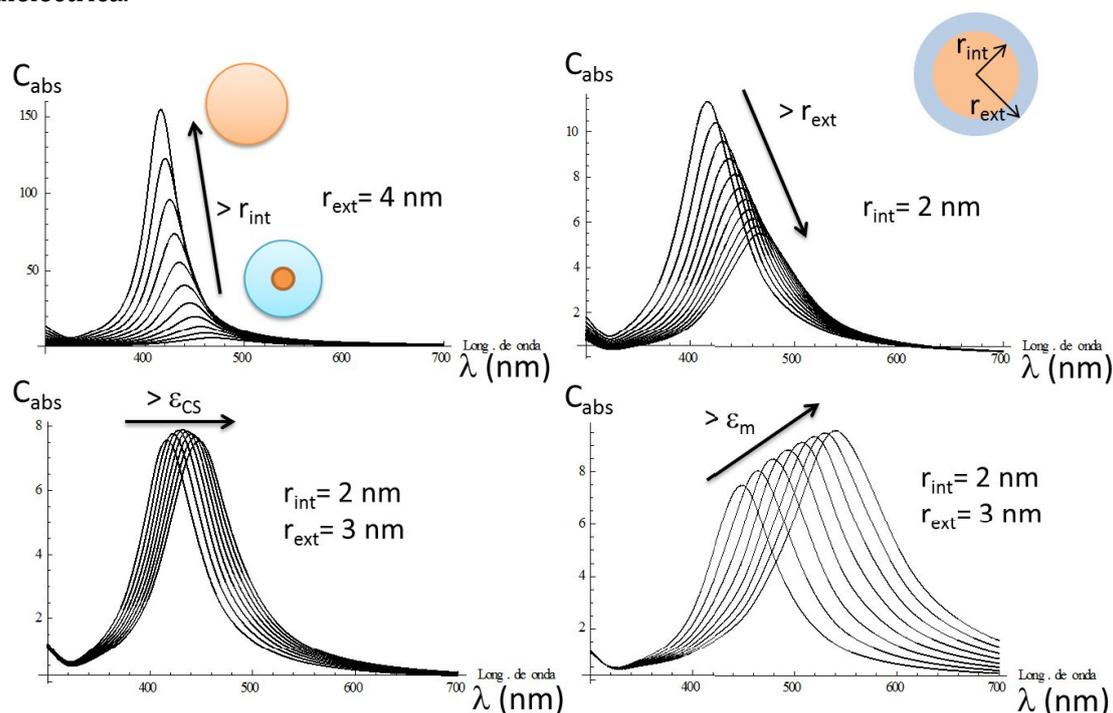


Figura 2-25 Cálculo de la sección eficaz de extinción de partículas núcleo-cáscara considerando el espesor e índice de refracción de la capa dieléctrica.

La consideración de partículas de forma núcleo-cáscara es de especial interés para los sistemas mesoporosos infiltrados con NPM de Ag debido a la gradual oxidación de las partículas y la formación de  $Ag_2O$  en la superficie de las mismas.

#### 2.4.2.5. Anisotropía de forma de partícula

La formulación general de la absorción y dispersión de luz desarrollada por Mie para partículas esféricas fue extendida hacia partículas elipsoidales por Gans<sup>27</sup>. La polarizabilidad de las partículas contiene en este caso factores geométricos que representan la excentricidad de las mismas. La orientación relativa entre el campo eléctrico incidente y los ejes principales de los elipsoides es promediada en todas las direcciones a fin de obtener un valor medio de la sección eficaz de extinción, el cual puede expresarse de la siguiente forma<sup>26</sup>:

$$\langle C_{abs} \rangle = k \operatorname{Im} \left( \frac{\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3}{3} \right)$$

Ecuación 2-24

donde  $k=2\pi/\lambda$  y  $\alpha_i$  representa la polarizabilidad de las partículas elipsoidales en las direcciones principales de simetría y están dadas por

$$\alpha_i = 4\pi abc \frac{\epsilon_1 - \epsilon_m}{3\epsilon_m + 3L_i(\epsilon_1 - \epsilon_m)}$$

Ecuación 2-25

siendo los  $L_i$  factores geométricos definidos como

$$L_i = \frac{abc}{2} \int_0^\infty \frac{dq}{(x_i^2 + q)f(q)}$$

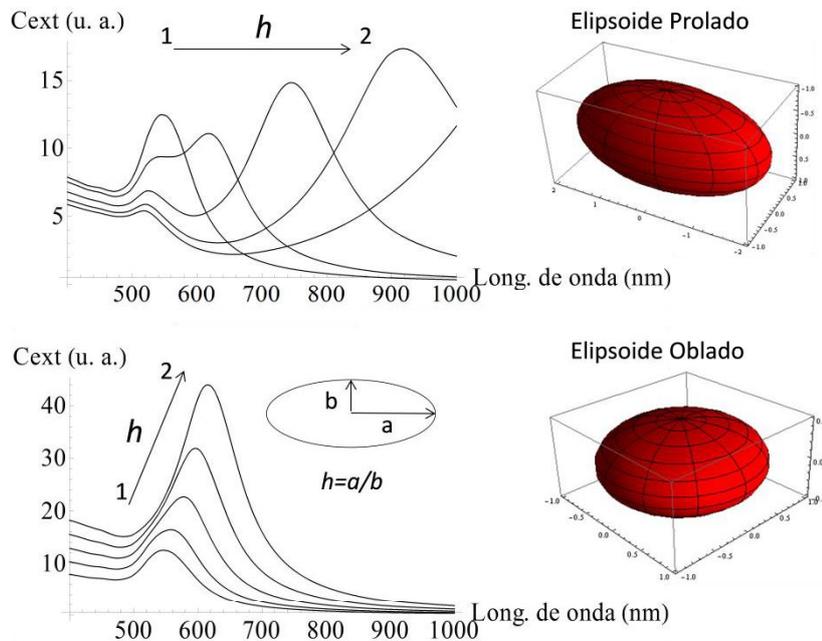
Ecuación 2-26

con  $x_i=a, b$  o  $c$  y la función auxiliar

$$f(q) = [(a^2 + q)(b^2 + q)(c^2 + q)]^{1/2}$$

Ecuación 2-27

Utilizando las constantes dieléctricas de Johnson & Christy para Au y considerando partículas cuya relación de aspecto  $h=a/b$  ( $a$ :radio mayor,  $b$ :radio menor) varía en el rango 1-2 se calcularon los coeficientes de extinción para partículas elipsoidales del tipo oblado y prolado. Los cálculos se muestran en la Figura 2-26 en la que puede notarse que para partículas de forma prolada la banda de absorción se desdobra en dos bandas diferentes que se desplazan en direcciones opuestas del espectro al incrementar la relación de aspecto. Los cambios en la posición de la banda principal son mucho más pronunciados que para el caso de partículas oblatas, para las cuales solo se observa una banda de absorción menos sensible al parámetro  $h$ .



**Figura 2-27** Coeficientes de extinción promediados en orientación calculados para partículas de Au de volumen fijo y relación de aspecto  $h$  variable (partícula esférica  $h=1, r=3,5\text{nm}$ ) en un entorno dieléctrico  $\epsilon_m=2,8$  correspondiente al sistema TF.

El cálculo de la sección eficaz de extinción de partículas elipsoidales sin orientación preferencial será de especial interés para el análisis de los experimentos de estabilidad térmica efectuados en el sistema TF infiltrado con NPM de Au que habrán de presentarse en la Sección 4.4.2.

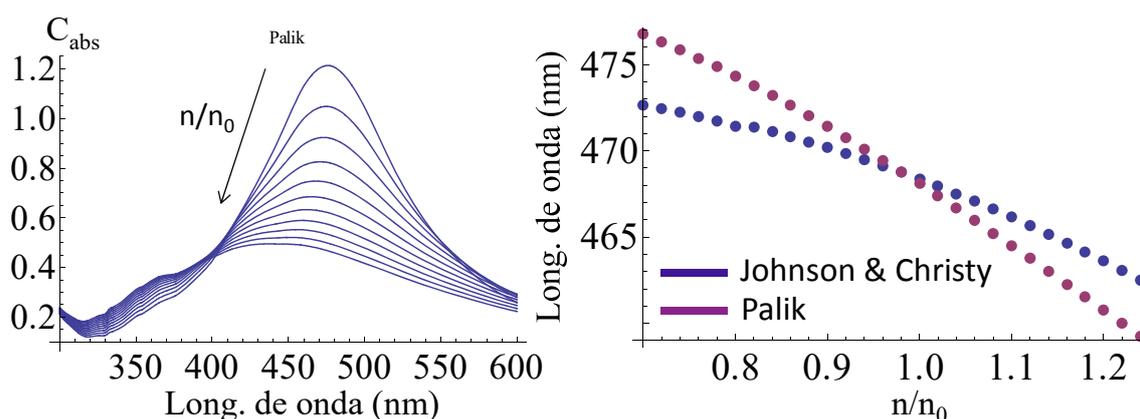
#### 2.4.2.6. La densidad electrónica

Otro de los parámetros a analizar en el cálculo de la sección eficaz de extinción de NPM concierne a la dependencia de la posición espectral del plasmón con la densidad electrónica de las NPM. Para ello es necesario recordar que en la Ecuación 1-12, correspondiente la función dieléctrica corregida por efecto del tamaño, contiene en su expresión una dependencia explícita con la frecuencia de plasma, dada por

$$\omega_p^2 = \frac{ne^2}{\epsilon_0 m_{ef} m_0}$$

Ecuación 2-28

Donde  $e$  es la carga del electrón,  $m_0$  es la masa en reposo del electrón,  $m_{ef}$  es la masa efectiva del electrón<sup>xiii</sup>,  $\epsilon_0$  es la permitividad eléctrica del vacío y  $n$  es la densidad de electrones de conducción del metal<sup>xiv</sup>. Según se mostrará en capítulos posteriores, los procesos de transferencia de carga  $\text{TiO}_2 \rightarrow \text{NPM}$  debidos a la transferencia de foto-electrones generados en el  $\text{TiO}_2$ , aumentan de manera significativa la densidad electrónica de las NPM afectando la condición de resonancia y por tanto la posición central de la banda PSL. La Figura 2-28 muestra los cambios en el coeficiente de absorción calculados a partir de las funciones dieléctricas volumétricas de Jhonson & Christy y Palik. Se observa que los valores aportados por el segundo autor conducen a un cambio más sensible de la posición del plasmón en función de la densidad electrónica.



**Figura 2-28** Estudio del efecto de la densidad electrónica en la posición espectral de la banda PSL. Izq.: Coeficientes de extinción calculados con datos de Palik variando la densidad electrónica relativa  $n/n_0$  desde 0,5 a 1,5 veces la densidad electrónica en volumen,  $n_0$ , de Ag. Der.: cambios calculados de la posición central de la banda PSL en función de la densidad electrónica relativa  $n/n_0$ . Parámetros de la simulación:  $r=1\text{nm}$ ,  $N_m=1,99$ .

<sup>xiii</sup>  $m_{ef} = 0,96$  para Ag, para Au  $m_{ef} = 0,99$  [Ref. 24, Johnson & Christy].

<sup>xiv</sup>  $n = 5,86 \times 10^{28} \text{ m}^{-3}$  (Ag);  $5,9 \times 10^{28} \text{ m}^{-3}$  (Au) [Ref. 8, Ashcroft & Mermin]

### 2.4.2.7. Interacción plasmónica entre NPM

La última de las consideraciones a evaluar sobre las propiedades ópticas de los nanocompuestos es la relativa al efecto sobre las propiedades ópticas de la interacción plasmónica entre las NPM alojadas en el interior de la mesoporosidad. La incorporación de este fenómeno en el cálculo de las propiedades ópticas constituye una de las mayores dificultades puesto que la condición de resonancia de PSL en conjuntos de partículas interactuantes, aún en grupos reducidos de 3 o más partículas, depende fuertemente de la distribución, tamaños y distancias entre las partículas y la dirección respecto del vector de polarización de la luz incidente<sup>28</sup>. En arreglos de NPM aleatorios y en tres dimensiones como los estudiados en este trabajo resulta sumamente complejo el cálculo exacto de las interacciones. La mayoría de los trabajos al respecto parten de sistemas ideales formados por pares<sup>29,30</sup>, trímeros y conjuntos discretos de NPM en estructuras particulares como ser arreglos lineales y otras configuraciones<sup>28,31,32,33,34</sup>. Los sistemas estudiados aquí están formados por una distribución de tamaños de partículas sin una correlación espacial definida y dentro de una estructura dieléctrica 3D con un alto número de interfaces metal/óxido. En vista de estas dificultades, nuevamente se procederá aquí formulando una parametrización del sistema consistente con las discusiones planteadas anteriormente. Para ello, se apelará a un modelo desarrollado por García, *et. al.*<sup>35</sup> en el cual se parte del concepto de esfera de Lorentz presentado en la [sección 1.5.1](#).

El material compuesto por NPM inmersas en una matriz dieléctrica es representado por un volumen esférico imaginario conteniendo un número reducido de partículas. Las NPM ubicadas fuera de tal región solo son consideradas a través de la polarización resultante  $\mathbf{P}$  de una distribución de carga sobre la superficie de la esfera. El campo eléctrico local que actúa sobre cada nanopartícula se calcula como la suma del campo eléctrico externo (la luz incidente), el campo debido a la polarización de la esfera completa, dado por  $\mathbf{P}/3\epsilon_m$ , y el campo eléctrico producido por las NPM ubicadas dentro de la esfera de Lorentz,

$$\mathbf{E}_{loc} = \mathbf{E}_0 + \mathbf{E}_{col}$$

Ecuación 2- 29

Si se tiene en cuenta que el campo eléctrico producido por cada partícula individual está dada por la [Ecuación 1-9](#) en función de la polarización (momento dipolar eléctrico)  $\mathbf{p}$  de las NPM, la contribución al campo eléctrico total debida a la colección de NPM puede entonces ser calculada mediante

$$\mathbf{E}_{col} = \frac{\mathbf{P}}{3\epsilon_m} + \sum_j \frac{1}{4\pi\epsilon_m} \left[ \frac{3(\mathbf{r}_{ij}\mathbf{p}_j)\mathbf{r}_{ij}}{r_{ij}^5} - \frac{\mathbf{p}_j}{r_{ij}^3} \right]$$

Ecuación 2- 30

Donde la sumatoria se extiende sobre todas las NPM dentro de la esfera de Lorentz;  $\mathbf{r}_{ij}$  corresponde al vector que une el centro de la partícula  $i$  con el centro de la partícula  $j$ , y  $\mathbf{p}_j$  el vector polarización de la partícula  $j$ . De esta manera, el efecto de las NPM en el material es separado entre la contribución debida a las partículas dentro de la esfera, dada por el segundo término, y la contribución del resto de las partículas en el material representada por el primer término.

Teniendo en cuenta que la medición de los espectros mediante UV-Visible implica la incidencia normal del haz sobre la muestra, el campo eléctrico incidente solo tiene componentes en alguna dirección inscrita en el plano del *film*, digamos el eje-x. En tal caso, el término dentro de la sumatoria de la Ecuación 2-30 puede ser aproximado por  $p_{jx}x_{ij}$  y la contribución total al campo eléctrico puede ser reescrita como<sup>35</sup>

$$E_{col} = \left( \frac{1}{3\epsilon_m} + \frac{K}{4\pi\epsilon_m} \right) \mathbf{P} \equiv \gamma \mathbf{P}$$

Ecuación 2- 31

donde  $K$  es un parámetro escalar definido como

$$K \equiv \sum_j \left[ \frac{3x_{ij}^2}{r_{ij}^5} - \frac{1}{r_{ij}^3} \right] \frac{p_{jx}}{P}$$

Ecuación 2- 32

Así definido, el parámetro  $K$  representa la relación entre el campo eléctrico creado en la posición de una partícula debido a las partículas adyacentes y el campo creado por el resto del material. Un valor de  $K=0$  representa una situación en la que la presencia de partículas adyacentes no influye sobre la polarización de una dada partícula, en este sentido se entiende que no hay interacción plasmónica entre las NPM. Esta situación se obtiene cuando la distancia entre partículas  $r_{ij}$  es suficientemente grande. Por el contrario, un valor grande de  $K$  significa que el campo eléctrico local en las cercanías de una dada NPM depende fuertemente de la presencia de otras partículas en su entorno. El parámetro  $K$  puede incluso ser negativo indicando una contribución del campo eléctrico de partículas adyacentes opuesta al campo producido por la partícula en cuestión.

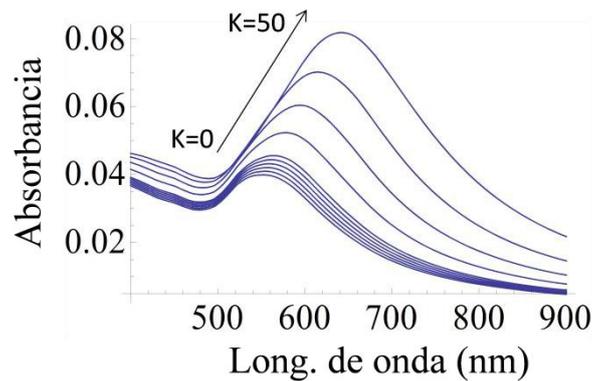
Considerando la relación entre la polarización  $\mathbf{P}$  y la polarizabilidad  $\alpha$  de las NPM (Ecuación 1-10) mediante  $P=N\alpha E_{loc}$ , donde  $N$  es el número de partículas por unidad de volumen, y la relación con el campo eléctrico incidente  $P=(\epsilon_{ef} - \epsilon_m)E_0$  se obtiene, tras reemplazar ambos factores en la Ecuación 2- 29, la función dieléctrica efectiva  $\epsilon_{ef}$

$$\epsilon_{ef} = 1 + \frac{N\alpha}{1 + N\alpha\gamma}$$

Ecuación 2- 33

A partir de las partes real e imaginaria de la función dieléctrica efectiva es posible reconstruir el espectro de absorción mediante el procedimiento indicado por las ecuaciones (5), (4) y (3) de la Figura 2-19. Puede demostrarse que el para el caso  $K=0$  la función dieléctrica efectiva coincide con el modelo Maxwell-Garnett en la formulación de Genzel y Martin<sup>36</sup>.

La simulación de los espectros de absorción y la influencia del parámetro  $K$  se muestran en la Figura 2-29 donde se han calculado los espectros de absorción para partículas de Au (datos de Jhonson & Christy) en una PDMP de TiO<sub>2</sub> de 100 nm de espesor.



**Figura 2-29** Espectros de absorción calculados para NPM de Au en PDMP de  $\text{TiO}_2$  en función del parámetro  $K$ . Los valores utilizados de  $K$  fueron 0, 2, 4, 6, 8, 10, 20, 30, 40 y 50.

El resultado de tales simulaciones deja en claro el efecto que las interacciones plasmónicas ejercen sobre los espectros de absorción, desplazando la banda PSL hacia mayores longitudes de onda según se incrementa el valor del parámetro  $K$ . Este desplazamiento batocrómico, observado en los espectros experimentales de PDMP infiltradas con NPM de Ag y Au, será discutido en los Capítulos 4 y 5.

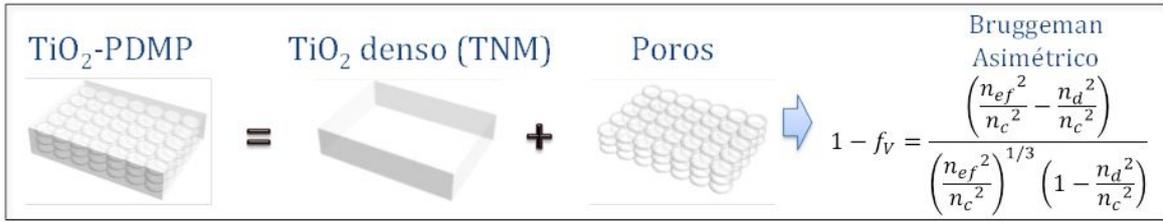
### 2.4.3. PDMP infiltradas con NPM como materiales compuestos. Medio efectivo

En esta sección se discutirá la posibilidad de modelar las propiedades ópticas de los materiales nanocompuestos mediante la formulación de un medio efectivo surgido de la combinación adecuada de funciones dieléctricas de la matriz mesoporosa y las NPM.

#### 2.4.3.1. PDMP = Óxido denso + aire

En primer lugar, la propia película delgada mesoporosa será descrita en términos de un medio efectivo formado por un óxido denso y aire. Para este tipo de mesoestructuras, la aproximación de medio efectivo de Bruggeman resulta adecuada, en especial la formulación asimétrica expresada en la Figura 2-30 en la que uno de los componentes constituye una fase dispersa en una matriz continua<sup>37</sup>.

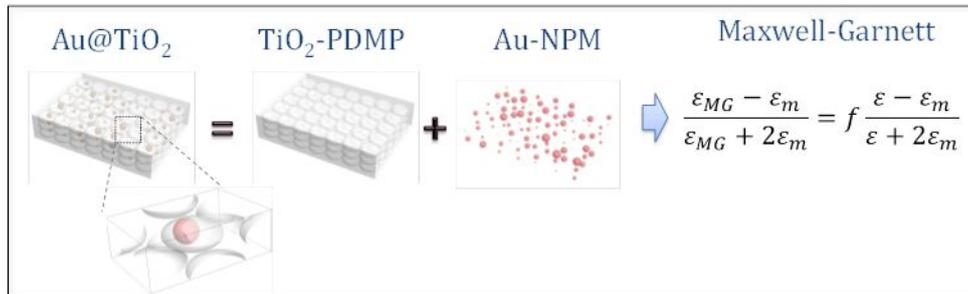
El procedimiento empleado para este estudio es el siguiente: se realizan mediciones de elipsometría a 0% de humedad relativa (HR) sobre películas delgadas densas (sin surfactante) y mesoporosas del mismo óxido ( $\text{TiO}_2$ ) depositados sobre vidrio sódico-cálcico. El análisis se realiza ajustando los datos elipsométricos mediante un modelo de dispersión del tipo Cauchy. Para el caso  $\text{TiO}_2$  una absorción en la región UV puede ser incorporada mediante una función del tipo Lorentz. El ajuste en cada caso permite parametrizar la función dieléctrica de las películas densas y mesoporosas. Utilizando estas funciones y aplicando la ecuación de Bruggeman asimétrica será posible determinar la fracción volumétrica de aire (*i.e.* porosidad) presente en la PDMP y contrastarlo con el valor obtenido directamente por poro-elipsometría ambiental (PEA) y reflectometría de rayos X (XRR).



**Figura 2-30** Esquema de la formulación del medio efectivo para la descripción de la PDMP.

#### 2.4.3.2. Nanocompuestos = PDMP + NPM

Un procedimiento similar al mostrado hasta aquí se utilizará para la determinación de la función dieléctrica efectiva del sistema compuesto formado por PDMP infiltradas con NPM. En este caso, la combinación de la función dieléctrica de las NPM de Au, dada por la Ecuación 1-12, y la que surge del ajuste de los datos de elipsometría de PDMP de TiO<sub>2</sub>, serán combinadas mediante una teoría de medio efectivo. Para fracciones bajas de llenado en las que no existe interacción plasmónica entre las partículas metálicas, una formulación apropiada para la descripción del medio efectivo es la propuesta por Maxwell-Garnett (MG)<sup>21</sup> en la expresión de Granqvist y Hunderi<sup>38</sup> dada por la ecuación inserta en la Figura 2-31.



**Figura 2-31** Esquema de la formulación del medio efectivo para la descripción de los nanocompuestos NPM@PDMP.

En términos de las magnitudes medidas por elipsometría, la relación de MG queda expresada como<sup>38</sup>:

$$\frac{\epsilon_{ef} - \epsilon_{MTTF}}{\epsilon_{ef} + 2\epsilon_{MTTF}} = f_{NP} f_p \frac{\epsilon_{NP} - \epsilon_{MTTF}}{\epsilon_{NP} + 2\epsilon_{MTTF}}$$

**Ecuación 2-34**

Donde  $\epsilon_{MTTF}$ ,  $\epsilon_{NP}$  y  $\epsilon_{ef}$   $\epsilon_{MTTF}$  representan respectivamente las funciones dieléctricas del *film* mesoporoso,  $\epsilon_{MTTF}$  de las NPM (corregida por efectos de tamaño), y  $\epsilon_{MTTF}$  la función efectiva calculada por MG.

A partir de las ecuaciones precedentes se calcula el coeficiente de absorción  $\kappa$ , la constante de absorción  $\gamma$  y la absorbancia  $Abs$  de acuerdo a las relaciones expuestas en la Figura 2-19. Por otro lado, el coeficiente de absorción queda expresado según:

$$C_{abs}(r, A, \lambda) = 4\pi kr^3 \operatorname{Im} \left[ \frac{\varepsilon_{MTTF} - \varepsilon_{NP}}{\varepsilon_{MTTF} + 2\varepsilon_{NP}} \right]$$

Ecuación 2-35

mientras que la absorbancia se calcula mediante la relación dada por la Ecuación 2-17. Finalmente, las expresiones parametrizadas de la absorbancia serán ajustadas a los espectros experimentales tomando como parámetros de ajuste los valores de radio  $r$  y fracción de llenado de la porosidad,  $f_{NP}$ .

#### 2.4.4. Comparación de las técnicas de caracterización UV-Visible vs. Elipsometría espectroscópica

Lo mostrado hasta aquí resalta el uso de la elipsometría para la caracterización de la banda PSL en películas delgadas de materiales compuestos. Se mostrará que la elipsometría otorga la posibilidad de estudiar los cambios en la banda PSL debidos a la condensación de vapores en la mesoporosidad de *film*, y también permite la obtención de información estructural, como por ejemplo el tamaño de las NPM y su localización en estructuras multicapas. La elipsometría permite la evaluación de la respuesta plasmónica de las NPM ante cambios en el entorno dieléctrico, proveyendo una herramienta adicional en el estudio de sensores de base plasmónica. Sin embargo, las limitaciones de esta técnica deben también ser consideradas tanto respecto a las condiciones de medición como en la precisión de los parámetros resultantes luego de los ajustes. El primer aspecto involucra: las condiciones ambientales en el entorno de las muestras, el ángulo de incidencia el cual debe ser lo más cercano posiblemente al ángulo de Brewster, a fin de mejorar la sensibilidad, y el uso o no de la configuración *micro-spot*. Puesto que esta configuración reduce el área de medición a unos pocos milímetros cuadrados, varios puntos de una misma muestra deben ser medidos a fin de cuantificar la homogeneidad de la misma y de los parámetros ajustados. El análisis dependerá, por supuesto, del tipo de muestra bajo estudio pero es posible que la inhomogeneidad de la misma sea la principal causa de incerteza en los valores finales, más allá de la precisión de los ajustes sobre cada medición particular. Con respecto al proceso de ajuste varios aspectos deben tenerse en cuenta: por un lado, la función dieléctrica propuesta puede ser aplicable solo en un intervalo restringido del espectro, limitando su validez fuera del intervalo de medición. Por otra parte, una vez que se establecen el modelo dieléctrico y la estructura multicapa propuesta, el procedimiento de ajuste es altamente dependiente de los parámetros iniciales, ya que el algoritmo de minimización del error cuadrático medio puede no tener una única solución. Por este motivo, cualquier información adicional que se tenga del sistema en estudio resulta valiosa, y especiales cuidados han de tenerse en el estudio de sistemas desconocidos.

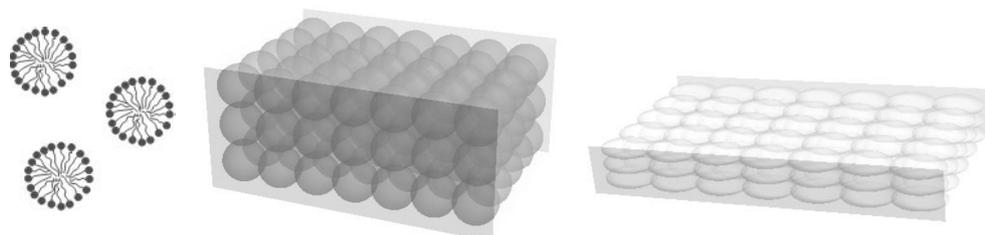
Por otro lado, a pesar de la simplicidad de su operación, la espectrofotometría UV-Visible provee una medición directa y confiable del espectro de absorción en muestras soportadas sobre sustratos transparentes. Aunque en principio también podrían ser analizadas muestras depositadas sobre sustratos opacos utilizando configuraciones en modo de reflexión, esto requiere de accesorios tales como fibras ópticas y esferas integradoras, de uso menos frecuente. En cualquier caso, los espectros adquiridos son insensibles a los detalles de la micro/nano-estructura ya que solo se detectan intensidades transmitidas (o reflejadas)

relativas a la intensidad incidente, careciendo de información relativa al estado de la polarización y de la fase de la luz reflejada.

- 
- <sup>1</sup> P. C. Angelomé, "Films delgados mesoporosos de óxidos metálicos, mixtos e híbridos. Hacia un diseño racional de nanomateriales funcionales." Tesis de doctorado en Cs. Químicas, FCEyN, Universidad de Buenos Aires, 2008.
  - <sup>2</sup> M. C. Fuertes, "Materiales funcionales multiescala basados en películas de óxidos mesoporosos", Tesis de doctorado en Cs. Y Tec, Mención materiales, Instituto J. A. Sábato, UNSAM, 2009.
  - <sup>3</sup> A. Calvo, "Films delgados mesoporosos híbridos conteniendo el grupo amino: una plataforma para el diseño y producción de membranas permeoselectivas", Tesis doctoral en Cs. Y Tec. Mención química, 3ia, UNSAM, 2010.
  - <sup>4</sup> C. R. Brundle, Charles A. Evans, S. Wilson, "Encyclopedia of Materials Characterization: Surfaces, Interfaces, Thin Films" Butterworth-Heinemann, 1992.
  - <sup>5</sup> A. Gibaud, J. Daillant "X Ray and Neutron Reflectivity: Principle and Applications", Springer, 2010.
  - <sup>6</sup> Van der Lee, "Grazing incidence specular reflectivity: theory, experiment, and applications." *Solid State Sciences*, 2, 2, 2000, pp. 257-278.
  - <sup>7</sup> M.C. Fuertes, M. Marchena, M.C. Marchi, A. Wolosiuk, G. J. A. A. Soler-Illia, "Controlled Deposition of Silver Nanoparticles in Mesoporous Single- or Multilayer Thin Films: From Tuned Pore Filling to Selective Spatial Location of Nanometric Objects," *Small*, 5, 2, 2009, pp. 272-280.
  - <sup>8</sup> N. W. Ashcroft, N. D. Mermin, "Solid State Physics" Brooks Cole, 1976.
  - <sup>9</sup> M. Klotz, P. A. Albouy, A. Ayrál, D. Grosso, A. Van der Lee, V. Cabuil, C. Guizard, F. Babonneau, "The True Structure of Hexagonal Mesophase-Templated Silica Films As Revealed by X-ray Scattering: Effects of Thermal Treatments and of Nanoparticle Seeding", *Chem. Mater*, 12, 2000, 1721-1728.
  - <sup>10</sup> E.L. Crepaldi, G.J. Soler-illia, D. Grosso, F. Cagnol, "Controlled Formation of Highly Organized Mesoporous Titania Thin Films: From Mesostructured Hybrids to Mesoporous Nanoanatase TiO<sub>2</sub>," *JACS*, 125, 2003, pp. 9770-9786.
  - <sup>11</sup> B. D. Cullity, Elements of X-Ray diffraction, Addison-Wesley, 1978.
  - <sup>12</sup> D. M. Smiglies, "Scherrer grain-size analysis adapted to grazing-incidence scattering with area detectors" *J. Appl. Cryst.*, 42, 2009, pp. 1030-1034.
  - <sup>13</sup> H. G. Thompkins, W. A. McGahan, "Spectroscopic Ellipsometry and Reflectometry" Wiley, 1999.
  - <sup>14</sup> M. Losurdo, et. al. "Spectroscopic ellipsometry and polarimetry for materials and systems analysis at the nanometer scale: state-of-the-art, potential, and perspectives". *Journal of Nanoparticle Research*, 2009, pp. 1521-1554.
  - <sup>15</sup> C. Boissiere, D. Grosso, S. Lepoutre, L. Nicole, A. Brunet Bruneau, C. Sanchez, "Porosity and Mechanical Properties of Mesoporous Thin Films Assessed by Environmental Ellipsometric Porosimetry," *Langmuir*, 21, 2005, pp. 12362-12371.
  - <sup>16</sup> K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouqueron, T. Siemieniewska, "Reporting physisorption data for gas / solid systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity", *Pure & Appl. Chem.*, 57, 4, 1985, pp. 603-619.
  - <sup>17</sup> H. J. Butt, K. Graf, M. Kappl, "Physics and Chemistry of Interfaces" 2da. edición, Wiley-VCH, 2006.
  - <sup>18</sup> E. D. Palik. "Handbook of Optical Constant of Solids", *Academic Press*, 1998.
  - <sup>19</sup> V. L. Mironov, Fundamentals of Scanning Probe Microscopy, The Russian Academy of Sciences, Institute of Physics of Nanostructures, Rusia, Nizhny Novgorod, 2004.
  - <sup>20</sup> P. West, Introduction to Atomic Force Microscopy: Theory, Practice and Applications <http://www.paulwestphd.com/book.html>, 2006.
  - <sup>21</sup> U. Kreibig, M. Vollmer, "Optical Properties of Metal Clusters" Springer, 1995.
  - <sup>22</sup> S. A. Maier, "Plasmonics: Fundamentals and applications" Springer, 2007.
  - <sup>23</sup> H. Hövel, S. Fritz, U. Kreibig, "With of plasmon resonances: Bulk dielectric functions and chemical interface damping", *Phys. Rev. B*, 48, 24, 1993, pp. 18178-18
  - <sup>24</sup> P. B. Jhonson, R. W. Christy, "Optical Constant of the Noble Metals" *Phys. Rev. B*, 12, 6, 1972, pp. 4370-4379.
  - <sup>25</sup> E. D. Palik, "Handbook of Optical Constants of Solids", Academic Press, Boston, 1985.
  - <sup>26</sup> C. F. Bohren, D. R. Huffman, "Absorption and Scattering of Light by Small Particles", Wiley, Weinheim, 1998.
  - <sup>27</sup> R. Gans, "Über die Form ultramikroskopischer Goldteilchen" *Ann. Phys.* 1912, 342, pp. 881-900; "Über die Form ultramikroskopischer Silberteilchen" *Ann. Phys.* 1915, 352, pp. 270-284.

- 
- <sup>28</sup> S.K. Ghosh, T. Pal, "Interparticle Coupling Effect on the Surface Plasmon Resonance of Gold Nanoparticles: From Theory to Applications," *Chem. Rev.* 107, 2007, pp. 4797-4862.
- <sup>29</sup> P. K. Jain, W. Huang, M. A. El-Sayed, "On the Universal Scaling Behavior of the Distance Decay of Plasmon Coupling in Metal Nanoparticle Pairs: A Plasmon Ruler Equation," *NanoLetters*, 7, 7, 2007, pp. 2080-2088.
- <sup>30</sup> E. Hao G. C. Schatz, "Electromagnetic Fields Around Silver Nanoparticles and Dimers," *J. Chem. Phys.*, 120, 1, 2004, pp. 357-366.
- <sup>31</sup> N. J. Halas, S. Lal, W. Chang, S. Link, P. Nordlander, "Plasmons in Strongly Coupled Metallic Nanostructures," *Chem. Rev.* 111, 2011, pp. 3913-3961.
- <sup>32</sup> E. Prodan, C. Radloff, N. J. Halas, P. Nordlander, "A Hybridization Model for the Plasmon Response of Complex Nanostructures" *Science*, 302, 17, 2003, pp. 419-422.
- <sup>33</sup> V. Chegel, O. Rachkov, A. Lopatynskiy, S. Ishihara, I. Yanchuk, Y. Nemoto, J. P. Hill, K. Ariga, "Gold Nanoparticles Aggregation: Drastic Effect of Cooperative Functionalities in a Single Molecular Conjugate," *J. Phys. Chem. C.*, 116, 2012, pp. 2683-2690.
- <sup>34</sup> L. Zhao, L. Kelly, G. C. Schatz, "The Extinction Spectra of Silver Nanoparticle Arrays: Influence of Array Structure on Plasmon Resonance Wavelength and Width" *J. Phys. Chem. C.* 107,30, 2003, pp. 7343-7350.
- <sup>35</sup> A. García J. Llopis, E. Paje, "A simple model for evaluating the optical absorption spectrum from small Au-colloids in sol-gel films" *Chem. Phys. Lett.* 315 1999, pp. 313-320.
- <sup>36</sup> L. Genzel, T. P. Martin, "Infrared Absorption by Surface Phonons and Surface Plasmon in Small Crystals" *Surf. Sci.* 34, 1973, pp. 33-49.
- <sup>37</sup> N. J. Hutchinson, T. Coquil, A. Navid, L. Pilon, "Effective Optical Properties of Highly Ordered Mesoporous Thin Films". *Thin Solid Films*, 518, 2010, pp.2141-2146.
- <sup>38</sup> C. G. Granqvist, O. Hunderi, "Optical Properties of Ultrafine Gold Particles" *Phys. Rev. B*, 16, 8, 1977, pp. 3513-3534.

### 3. PROPIEDADES ÓPTICAS DE PELÍCULAS DELGADAS MESOPOROSAS



Los materiales mesoporosos empleados en este trabajo fueron  $\text{SiO}_2$  y  $\text{TiO}_2$ , tanto en sus composiciones puras como en mezclas homogéneas  $\text{Si}_x\text{Ti}_y\text{O}_{2(x+y)}$ , y ya sea como películas delgadas de una sola capa, o bien, en estructuras multicapa. En este capítulo se presentan los principales resultados de la síntesis de películas delgadas de estas composiciones mediante el empleo de los agentes surfactantes CTAB, Brij58 y F127.

A continuación se presentan los resultados de la síntesis *sol-gel* de PDMP depositadas sobre sustratos planos según los procedimientos descritos en la Sección 2.1. Cada uno de los materiales mesoporosos estudiados parte de un *sol* conteniendo los precursores inorgánicos que darán lugar al óxido y un agente moldeante responsable de la formación de la mesoestructura.

Para el desarrollo de esta tesis se seleccionaron 2 tipos de óxido y 3 surfactantes:  $\text{SiO}_2$ -CTAB,  $\text{SiO}_2$ -Brij58,  $\text{SiO}_2$ -F127,  $\text{TiO}_2$ -Brij58 y  $\text{TiO}_2$ -F127 y óxidos mixtos  $\text{Si}_x\text{Ti}_y\text{O}_{2(x+y)}$ -F127 por ser sistemas cuya síntesis es de conocida reproducibilidad, sustentada tanto en la experiencia del grupo de investigación en el que se desarrolló este trabajo, como por la comunidad de materiales mesoporosos<sup>1,2,3,4</sup>, y por el interés tecnológico que resulta de sus propiedades físico-químicas<sup>5,6,7,12,13,14</sup>.

Debido a las propiedades tecnológicas discutidas previamente y a las características fotoquímicas del sistema formado por PDMP de  $\text{TiO}_2$  infiltradas con Ag, la síntesis de películas delgadas de  $\text{TiO}_2$  cubre la mayor parte del estudio de esta parte, siendo el sistema de mayor empleo en lo que sigue de este trabajo, por lo cual, muchas de las técnicas de caracterización de difícil acceso estuvieron restringidas al estudio de este material.

#### 3.1. Sistemas $\text{TiO}_2$

Para la síntesis de estos sistemas, la solución precursora o *sol* consistió en una solución en etanol absoluto del precursor inorgánico  $\text{TiCl}_4$  (Merck) en presencia de un agente moldeante y el agregado de  $\text{H}_2\text{O}$  para producir la hidrólisis del centro metálico<sup>3</sup>. Inicialmente, una solución madre de  $\text{TiCl}_4$  en etanol absoluto fue preparada agregando bajo campana 19g de

TiCl<sub>4</sub> en 181g de EtOH en baño de agua-hielo y bajo fuerte agitación. A partir de esta solución se prepararon los *soles* mediante el agregado del agente surfactante y del agua en las cantidades referidas en la [Tabla 3-1](#). A diferencia del sistema SiO<sub>2</sub>, la hidrólisis del precursor TiCl<sub>4</sub> es suficientemente rápida por lo cual no se requiere una etapa de pre-hidrólisis ni de envejecimiento del sol.

	F127		Brij58	
	Masa (g)	Relación molar	Masa (g)	Relación molar
TiCl <sub>4</sub> (sn)	20	1	20	1
Surfactante	0,67	0,005	0,56	0,05
H <sub>2</sub> O	1,8	10	1,8	10
EtOH	-	40	-	40

**Tabla 3-1** Composiciones de los *soles* de base Ti, expresadas en relación molar, con agregado de surfactantes F127 y Brij58.

Para la síntesis de películas de TiO<sub>2</sub> no mesoporosas (TNM), el *sol* utilizado no contenía el agente surfactante.

### 3.1.1. Dip-coating - TiO<sub>2</sub>

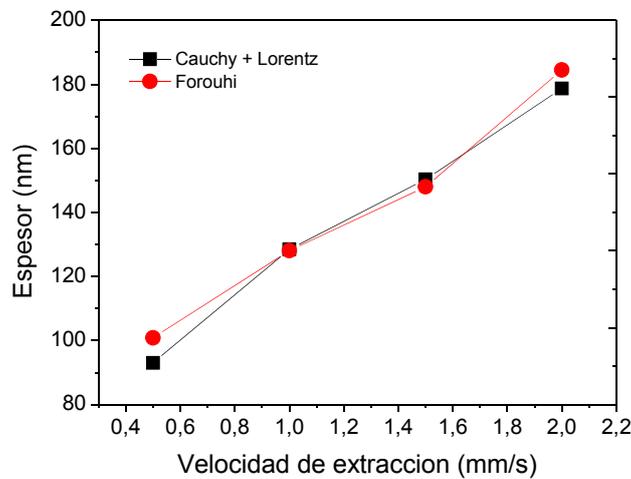
Para el depósito de las PDMP de TiO<sub>2</sub> mediante *dip-coating* el *sol* fue calentado a una temperatura de 32 °C y la humedad de la cámara fue regulada en el rango 30-35% HR. La velocidad de extracción fue variada entre 0,5 mm·s<sup>-1</sup> y 3,0 mm·s<sup>-1</sup>. En el caso de las películas no mesoporosas de TiO<sub>2</sub> (TNM) el *sol* fue calentado a una temperatura de 40 °C y el depósito se realizó en condiciones de baja humedad relativa (HR < 20%), dando como resultado depósitos más homogéneos y uniformes.

La determinación del espesor, la porosidad y las constantes ópticas de las muestras sintetizadas se llevó a cabo principalmente mediante técnicas de elipsometría. Con el fin de validar las condiciones experimentales en que hubieron de realizarse sistemáticamente las mediciones, se efectuaron estudios preliminares para definir el modelo dieléctrico a utilizar, conocer el grado y el perfil de las inhomogeneidades en el espesor de las muestras, y evaluar la constancia de los parámetros característicos luego de someter las PDMP a ciclos de adsorción-condensación-desorción de agua dentro de la porosidad.

#### Modelo dieléctrico propuesto para el análisis de elipsometría

El análisis de los datos obtenidos por la técnica de elipsometría requiere de la formulación de un modelo dieléctrico para la relación de dispersión de las PDMP. Para el caso de TiO<sub>2</sub>, el modelo dispersivo utilizado en los ajustes de elipsometría, según lo indicado en la [sección 2.3.4](#), está basado en la parametrización de la función dieléctrica mediante una relación del tipo Cauchy ([Ecuación 2-12](#)) con el agregado de una componente de dispersión anómala del tipo oscilador lorentziano ([Ecuación 2-13](#)) para las absorciones de luz en el rango ultravioleta; sin embargo, existen para modelar el comportamiento óptico de materiales semiconductores otras relaciones de dispersión<sup>8</sup>. A fin de corroborar la consistencia de los diferentes modelos y validar el empleo de la parametrización del tipo Cauchy-Lorentz, se realizaron los procedimientos de ajuste de las mediciones efectuadas sobre las PDMP de TiO<sub>2</sub> depositadas a diferentes velocidades de extracción mediante el empleo del modelo Forouhi<sup>9</sup>. Se encontró que la diferencia entre los resultados obtenidos para los valores de espesor tras el ajuste de

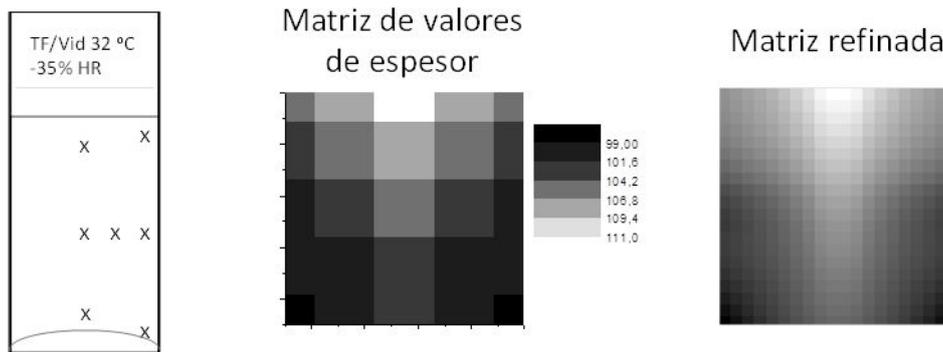
cada uno de los modelos fue en todos los casos menor al 8% (Figura 3-1) mientras que los valores de R<sup>2</sup>, índice utilizado para evaluar la calidad del ajuste, fueron en casi todos los casos más cercanos a 1 para el modelo Cauchy-Lorentz.



**Figura 3-1** Comparación de los modelos dieléctricos Cauchy+Lorentz y Forouhi. Ajuste desde 300 a 900 nm de PDMP TF 32 °C-35%HR s/Vidrio por *dip-coating* a distinta velocidad de extracción.

**Perfil de espesores**

La medición de elipsometría efectuada en distintas posiciones de la misma muestra permiten construir un mapa topológico en base a los espesores obtenidos en cada región. En la Figura 3-2. se muestran los resultados correspondientes a una muestra del sistema TF/Vid depositado a 1mm/s. Las mediciones se realizaron utilizando la configuración de *micro-spot* (tamaño del *spot* ~1 mm<sup>2</sup>) del elipsómetro SOPRA G5S en los puntos indicados con “x”; debido a la simetría esperable en esta técnica de deposición y a la continuidad de los valores de espesor entre diferentes puntos medidos, los resultados fueron extrapolados e interpolados al resto de la superficie.



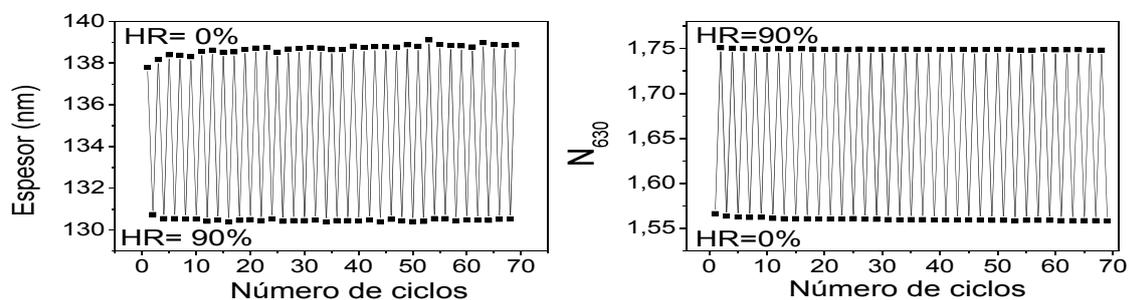
**Figura 3-2** Perfil de espesores de las PDMP TF depositadas por *dip-coating* a 1mm/s sobre vidrio.

La variación de espesor en distintos puntos de la muestra es del orden de 4% siendo el film ligeramente más grueso en la región central del sustrato y cerca del borde superior. Con este

resultado en consideración, las mediciones posteriores de espesor efectuadas sobre muestras de este sistema fueron realizadas en la región central del portaobjetos y asociadas a un error característico del 4% de su valor.

### Ciclado

La muestra TF depositado sobre vidrio sódico-cálcico Marienfeld fue sometido a ciclos de alta y baja humedad para evaluar la estabilidad mecánica de las películas frente a las fuerzas capilares producto de la condensación del agua dentro de los poros. Como puede verse en [Figura 3-3](#) la condensación del agua puede apreciarse tanto en el incremento del valor del índice de refracción (medido a 630 nm) como por el cambio en el valor de espesor<sup>10</sup>. Dentro de los 34 ciclos efectuados de alta y baja humedad no se detectan cambios significativos en el comportamiento elástico de la muestra. Este resultado es importante por cuanto permite desvincular los resultados obtenidos tras una medición de la historia reciente a la que pudiesen haber estado sometidas las muestras. Los ciclos de adsorción-condensación-desorción ocurren naturalmente en muestras micro- y meso- porosas conservadas en condiciones ambientales, donde las variables climáticas como presión atmosférica, humedad y temperatura fluctúan constantemente<sup>11</sup>. De hecho, muchas aplicaciones tecnológicas de materiales micro- y meso-porosos fallan debido al deterioro que les imponen las fuerzas de capilaridad en cada ciclo de adsorción-desorción puesto que, en general, las propiedades mecánicas de los materiales mesoporosos son pobres, especialmente para el caso de  $\text{SiO}_2$ <sup>12,13</sup>. Como ejemplo, se señala el caso de recubrimientos anti-reflectantes en lentes y celdas solares<sup>14</sup>.



**Figura 3-3** Experimento de ciclado a altas y bajas humedades relativas efectuado sobre el sistema TF/Vid.

Tomando en consideración los resultados de los estudios preliminares para la aplicación de la técnica de elipsometría en el estudio de las PDMP, se realizaron mediciones de elipsoporosimetría ambiental (EPA) sobre muestras mesoporosas de  $\text{TiO}_2$  soportadas sobre distintos sustratos<sup>10,15,16,17</sup>.

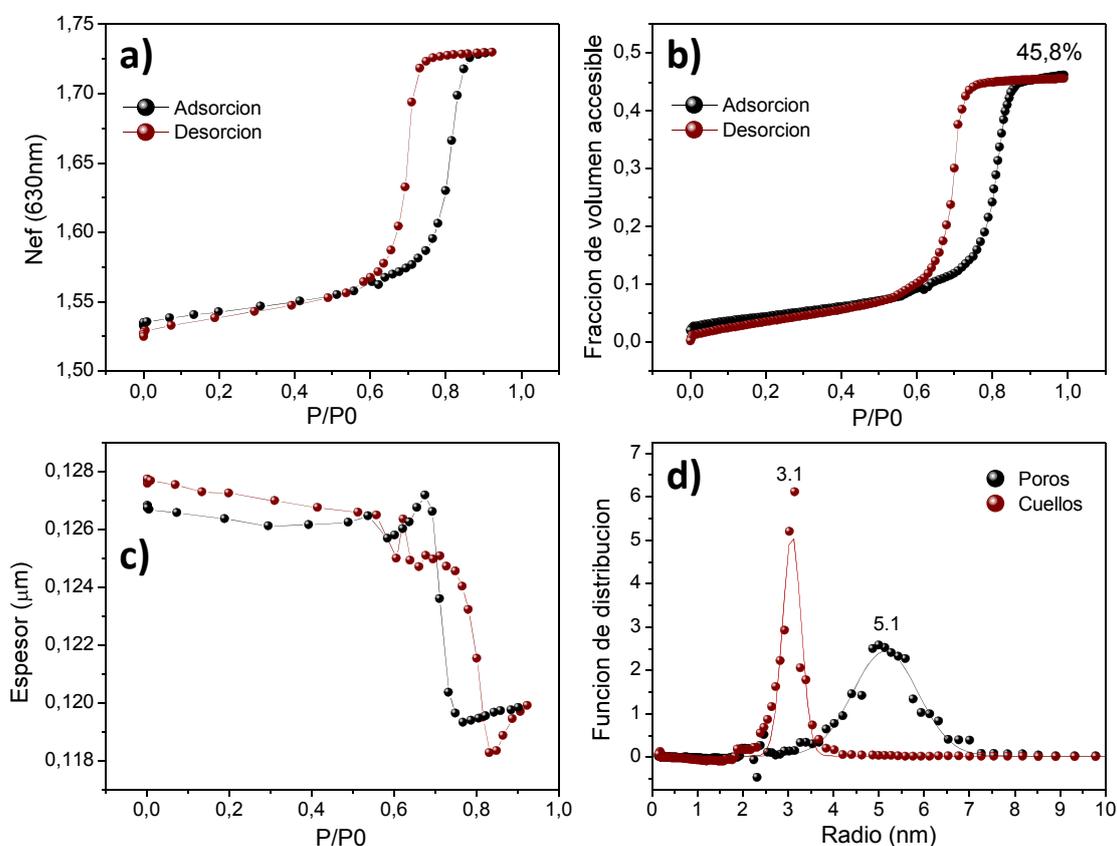
### Elipso Porosimetría Ambiental (EPA)

#### SISTEMA TF/Vid 32 °C - 35%HR.

La información obtenida a partir de las mediciones de EPA, para el sistema TF/Vid depositado a 1mm/s por *dip-coating*, se ilustra en la [Figura 3-4](#). Todos los ajustes fueron realizados usando el modelo dieléctrico Cauchy+Lorentz en el rango 300–900 nm y un valor de ángulo de contacto agua- $\text{TiO}_2$  de 30°. Las isothermas presentadas en la [Figura 3-4](#), así como otras obtenidas sobre distintas muestras, corresponden, según la clasificación IUPAC resumida en la sección 2.3.4.1., a isothermas del tipo IV, aunque las etapas iniciales de

adsorción (a presiones cercanas a cero) no llegan a resolverse por esta técnica. Las isothermas presentan ciclos de histéresis que en distintas muestras alternan entre las del tipo H1 y H2 indicando poros de tamaño regular (baja polidispersidad) interconectados entre sí mediante cuellos de tamaño característico.

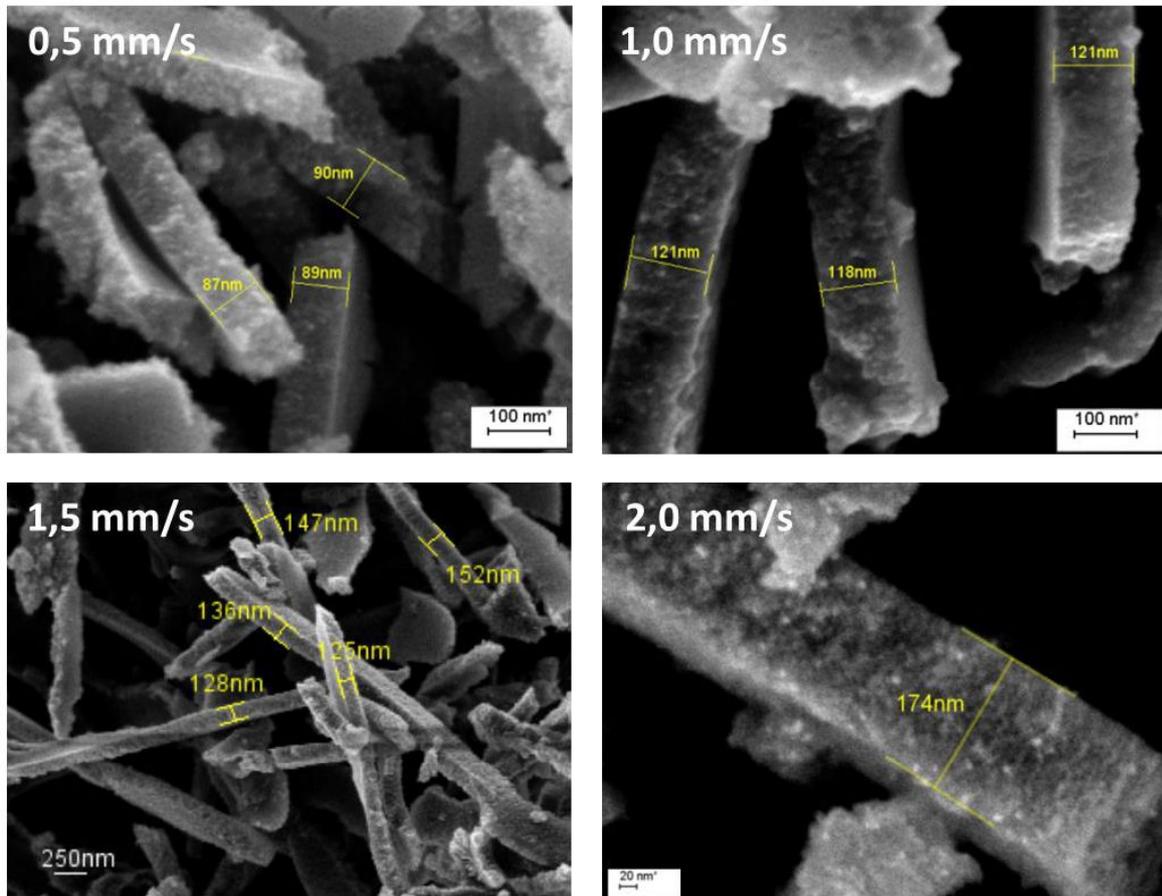
El resultado de las mediciones de EPA efectuadas sobre PDMP de  $\text{TiO}_2$  depositadas sobre vidrio a diferentes velocidades de extracción se muestra en la [Figura 3-4](#). Si bien los parámetros obtenidos tras el ajuste de los datos de elipsometría coinciden, dentro del error asociado, con los valores reportados para este sistema en la literatura y en las referencias citadas<sup>1,2,3</sup>, caben señalarse los siguientes aspectos: por un lado, la tendencia creciente de los espesores con la velocidad de extracción, corroborando las ecuaciones expuestas en la [sección 1.1.3](#); y en segundo lugar, las variaciones observadas para los casos de películas depositadas a 0,5 mm/s, en los que la distribución de tamaños de poro y de cuello resultan llamativamente anchas. Este último punto fue observado en distintas muestras de este sistema preparadas en iguales condiciones.



**Figura 3-4** EPA del sistema TF/Vid 1mm/s calcinado a 350 °C. Angulo de contacto = 30°, modelo dieléctrico Cauchy-Lorentz.

Para corroborar los valores de espesor obtenidos por elipsometría se realizaron observaciones de microscopía MEB-EC sobre raspaduras de las PDMP, la distribución aleatoria de los fragmentos así obtenidos permite visualizar en algunos casos las PDMP en posición lateral y analizar la sección para extraer un valor aproximado del espesor. En la [Figura 3-5](#) se presentan los resultados de este análisis confirmando, dentro de la incerteza asociada a cada técnica, los valores de espesor obtenidos por elipsometría. Por supuesto, la precisión en las mediciones del espesor mediante MEB-EC resulta menor que para

elipsometría debido a las diversas fuentes de incerteza: en primer lugar, el corte de las PDMP no es exactamente recto, en segundo lugar, los extremos que determinan el valor medido están definidos a menos de unos pocos nanómetros, finalmente, la calibración del equipo no fue confirmada antes de tomar las imágenes.



**Figura 3-5** Microscopía MEB-EC de PDMP depositadas por *dip-coating* sobre vidrio a distintas velocidades de extracción.

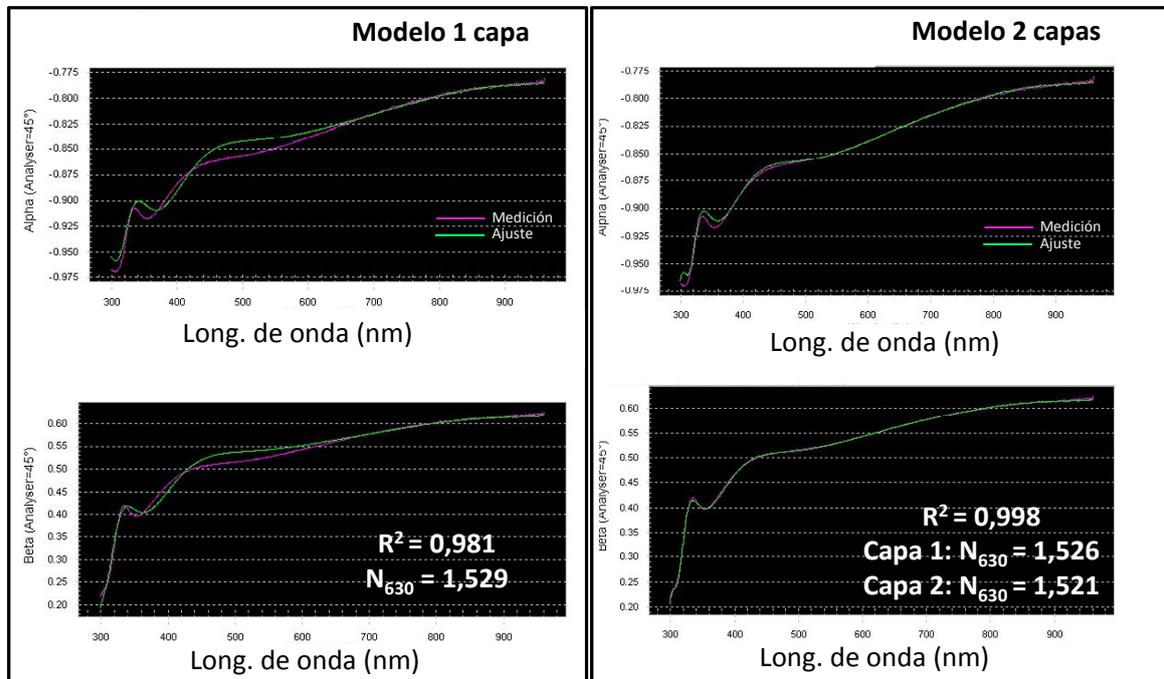
En una sección posterior se compararán los resultados del espesor de PDMP de  $\text{TiO}_2$  depositadas sobre silicio y vidrio obtenidos por reflectometría de rayos X (XRR).

### Efecto del sustrato en las propiedades ópticas de las PDMP de $\text{TiO}_2$

Llamativamente, para PDMP de  $\text{TiO}_2$  de espesores mayores ( $>200\text{nm}$ ) depositadas sobre vidrio sódico-cálcico a velocidades de extracción mayores a  $2,5\text{ mm/s}$ , los ajustes de los datos de elipsometría a partir de un modelo de capa única no resultan suficientemente buenos como para extraer valores definitivos y confiables; sin embargo, si se modifica la estructura propuesta en el modelo de ajuste y se representa, en cambio, la película delgada como una estructura estratificada, formada por dos, o más, capas diferentes, se observa que el acuerdo entre los espectros calculados y los datos experimentales mejora notablemente, obteniéndose valores razonables para todos los parámetros ajustados.

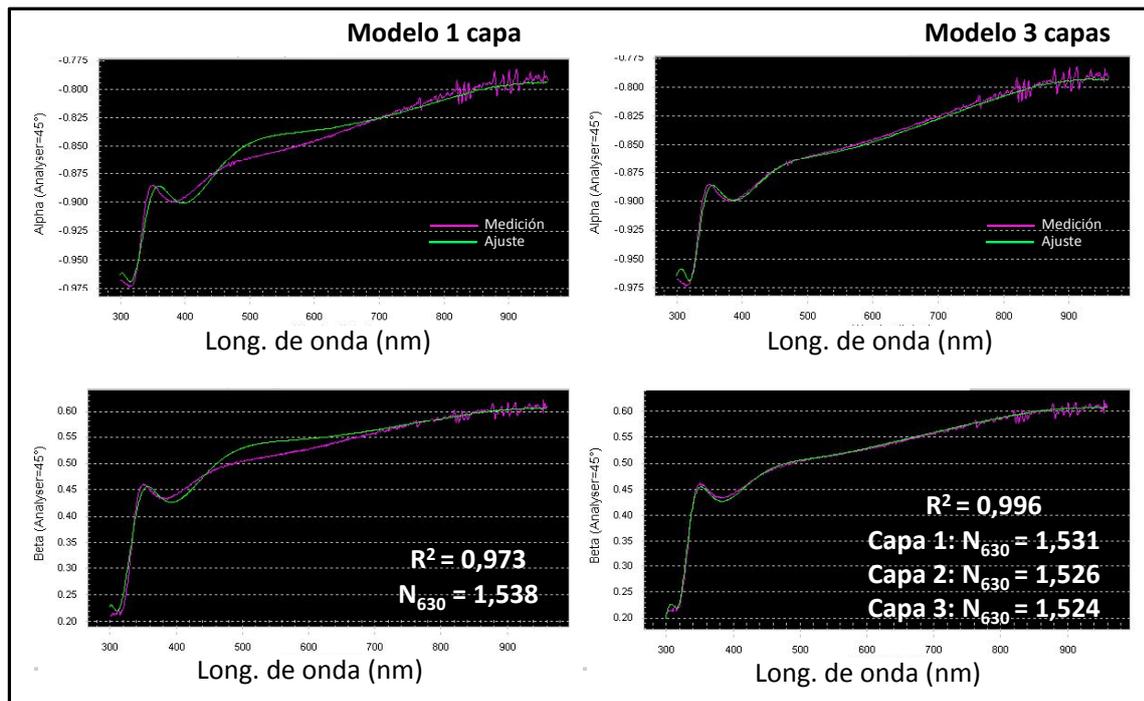
Una muestra del sistema TF/Vid depositada a  $2,5\text{ mm/s}$  fue caracterizada por elipsometría y los datos obtenidos fueron modelados utilizando el modelo de capa única y el modelo de capa estratificada. En el último caso se propuso un modelo de dos capas, una en contacto con el sustrato, de espesor fijo igual a  $100\text{ nm}$ , y una capa exterior cuyo valor de espesor fue parámetro de ajuste. La Figura 3-6 muestra comparativamente el resultado de los ajustes

obtenidos para cada modelo. Además de la mejor calidad del ajuste (mayor  $R^2$ ), resulta importante señalar la diferencia observada en el valor de índice de refracción  $N$  (correspondiente a 630 nm) entre las capas del modelo estratificado, el cual resulta ligeramente mayor para la capa exterior, es decir, la más alejada del sustrato.



**Figura 3-6** Comparación de los ajustes efectuados sobre Alfa y Beta (ver sección 2.3.4.) a partir de modelos de una sola capa y de dos capas para la película delgada TF depositada sobre vidrio a 2,5 mm/s. Capa 2 en contacto con el sustrato.

Para la PDMP depositada a 3,0 mm/s se planteó un modelo de tres capas dejando el espesor fijo en 70 nm para las dos capas más próximas al sustrato. En la [Figura 3-7](#) se muestra el resultado de los ajustes y los valores obtenidos para los índices de refracción de cada capa. Nuevamente se encontró que el modelo propuesto de capa estratificada, en este caso de tres capas, resulta en una estructura en la cual el índice de refracción es ligeramente mayor para las zonas más alejadas del sustrato. Puesto que el índice de refracción guarda una relación proporcional a la densidad del material, una posible explicación para esta tendencia es la que resulta de considerar la cristalización del  $\text{TiO}_2$  depositado sobre sustratos de vidrio sódico-cálcico. Es conocido que las impurezas presentes en el vidrio (iones  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ , etc.) logran difundir hacia el depósito durante el tratamiento térmico de calcinación retardando la cristalización de la fase anatasa. Este fenómeno ha sido reportado y estudiado por varios grupos de investigación<sup>18,19,20,21</sup>. Como se discutirá en la [Sección 5.2.5](#), este hecho resulta relevante al tratar la foto-reducción de  $\text{Ag}^+$  en estos sistemas por ser esta última fuertemente dependiente de la presencia de una fase cristalina.



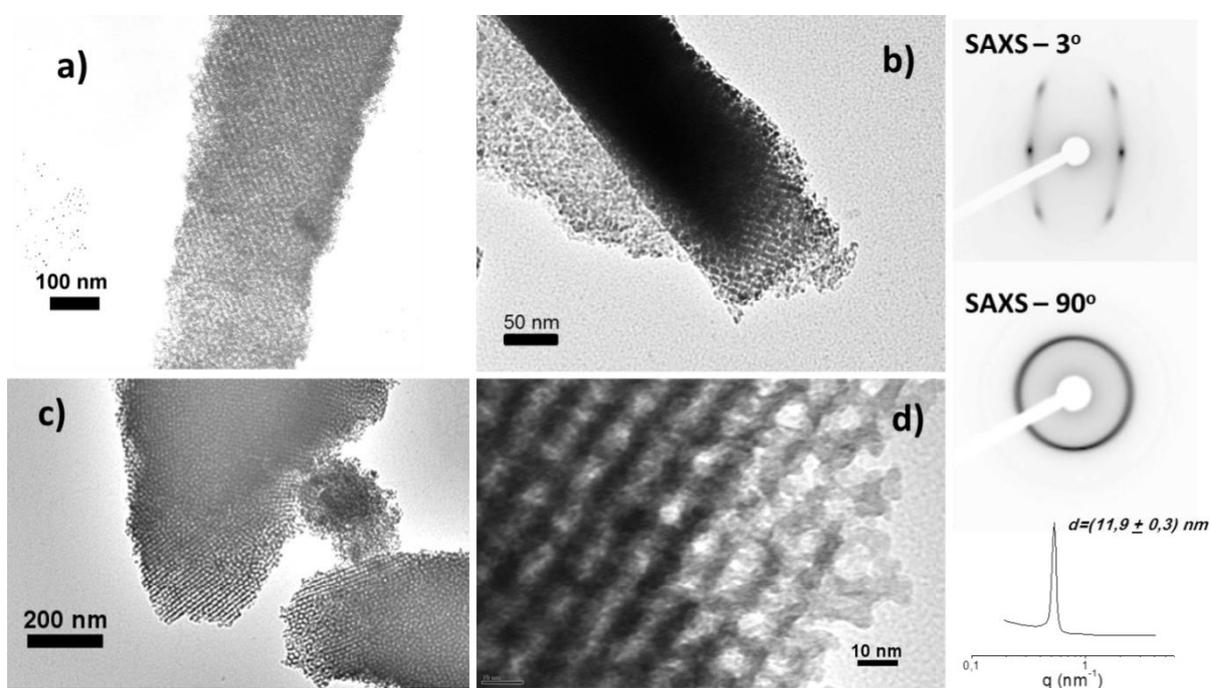
**Figura 3-7** Comparación de los ajustes efectuados sobre Alfa y Beta a partir de modelos de una sola capa y de tres capas para la película delgada TF depositada sobre vidrio a 3,0mm/s. Capa 3 en contacto con el sustrato.

Si el proceso difusivo resulta en un perfil de concentración de impurezas a lo largo del espesor de la película delgada, la concentración de las mismas sería menor en las zonas más alejadas a la fuente de impurezas, en este caso el vidrio, con lo cual el efecto de inhibición o retardo de la cristalización sería mayor cerca del mismo y menor en la superficie exterior del depósito. El resultado de este fenómeno es la formación de un gradiente del grado de cristalinidad en la dirección normal al sustrato. Puesto que la estructura cristalina corresponde a una de mayor densidad del óxido, el índice de refracción reflejaría el perfil de cristalinidad siendo mayor en las capas más alejadas del sustrato. Si bien es cierto que el índice de refracción efectivo surgido del análisis de elipsometría surge como combinación del índice de refracción de la matriz inorgánica y del índice del aire, el valor creciente de índice de refracción podría deberse también a una menor porosidad de las capas más externas del *film* y no necesariamente a una mayor cristalinidad del  $\text{TiO}_2$ , sin embargo, los resultados de los experimentos de foto-reducción de  $\text{Ag}^+$ , y en particular los resultados de RBS sobre los perfiles de infiltración, que habrán de presentarse en la [sección 5.2.5](#), complementan estos resultados y refuerzan la hipótesis de un gradiente de cristalinidad.

Cabe señalar que las PDMP de  $\text{TiO}_2$  depositadas sobre silicio y sobre vidrio borosilicato no muestran esta tendencia. Siendo diferente la composición química de estos sustratos, el fenómeno difusivo de impurezas no ocurre y por tanto la cristalización del  $\text{TiO}_2$  resulta homogénea en todo el espesor. Adicionalmente, el depósito de una capa intermedia de  $\text{TiO}_2$  no mesoporoso (TNM) entre el sustrato de vidrio sódico-cálcico y la capa TF conduce también a una PDMP de mayor índice de refracción que el resultante de depositar una película TF directamente sobre el vidrio. La capa densa actuaría como barrera a la difusión de las impurezas del sustrato favoreciendo la cristalización de la capa exterior. Nuevamente aquí, los experimentos de foto-reducción sostienen esta hipótesis.

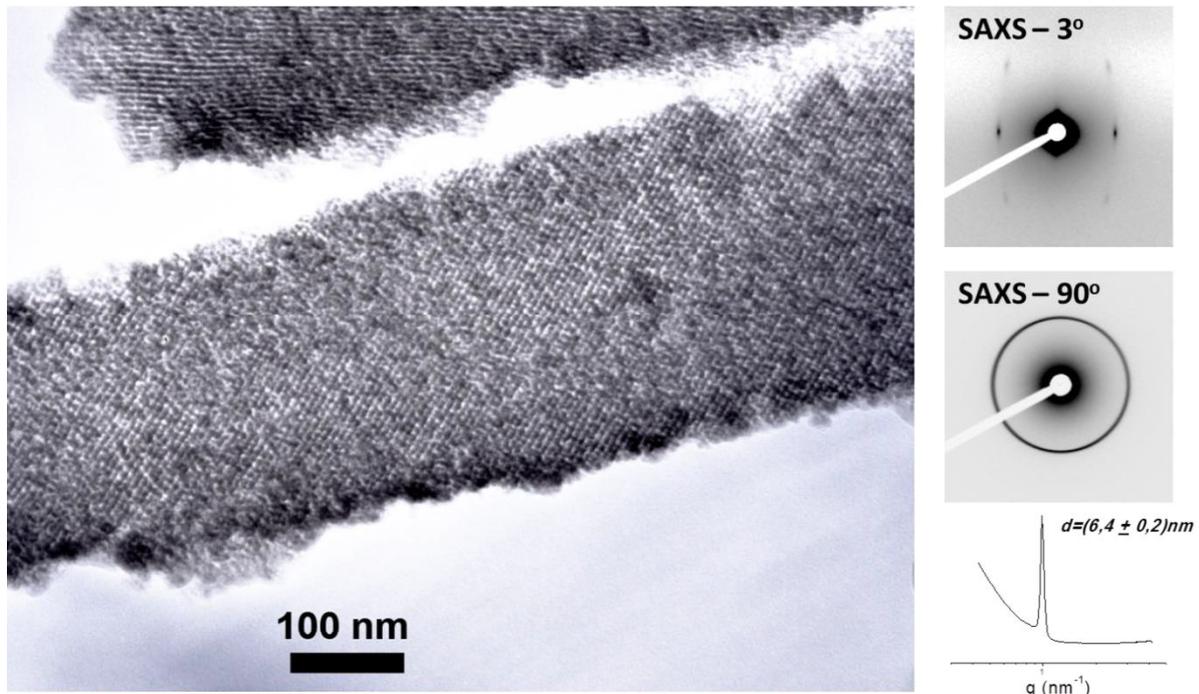
### Caracterización extendida de las PDMP de TiO<sub>2</sub>

La información estructural concerniente al grado de ordenamiento de la porosidad, la estructura mesoporosa obtenida y la cristalinidad de las PDMP fue obtenida mediante microscopía MET y técnicas de dispersión de rayos X (SAXS). En la Figura 3-8 se muestran imágenes de MET en distintas escalas de magnificación del sistema TF/Vid depositado a 1mm/s y calcinado a 350 °C, incluyendo una imagen (Figura 3-8b) en la que un fragmento de la muestra raspada está ubicado lateralmente pudiéndose resolver el espesor y el ordenamiento de la porosidad en la sección transversal del film. Los diagramas de dispersión SAXS a 3° de incidencia muestran, al utilizar un detector bidimensional, la formación de una estructura del tipo *Im3m* contraída en la dirección normal al sustrato<sup>22,23</sup>, mientras que el diagrama de dispersión a 90° permite calcular una distancia media interporo, en el plano del sustrato, de  $(11,9 \pm 0,3)$  nm, consistente con las imágenes MET y lo reportado en literatura sobre este sistema.



**Figura 3-8** Imágenes MET de PDMP TF depositadas sobre vidrio sódico-cálcico a 35% de HR y 32 °C de temperatura del *sol*. Velocidad de extracción: 1mm/s, temperatura de calcinación: 350 °C. Der.: Imágenes SAXS a bajo ángulo (3°) y en incidencia normal (90°).

El mismo tipo de información referida al sistema TB/Vid a 1mm/s puede verse en la Figura 3-9. Para este sistema se encontró el mismo tipo fase mesoestructural (*Im3m* contraída) y una distancia media entre poros, en el plano del sustrato, de  $(6,4 \pm 0,2)$  nm, coincidente con resultados independientes reportados para este sistema<sup>1,2,3</sup>.



**Figura 3-9** Imágenes MET de PDMP TiO<sub>2</sub>-Brij58 depositadas sobre vidrio sódico-cálcico a 1mm/s y calcinadas a 350 °C. Der.: Imágenes SAXS a bajo ángulo (3°) y en incidencia normal (90°).

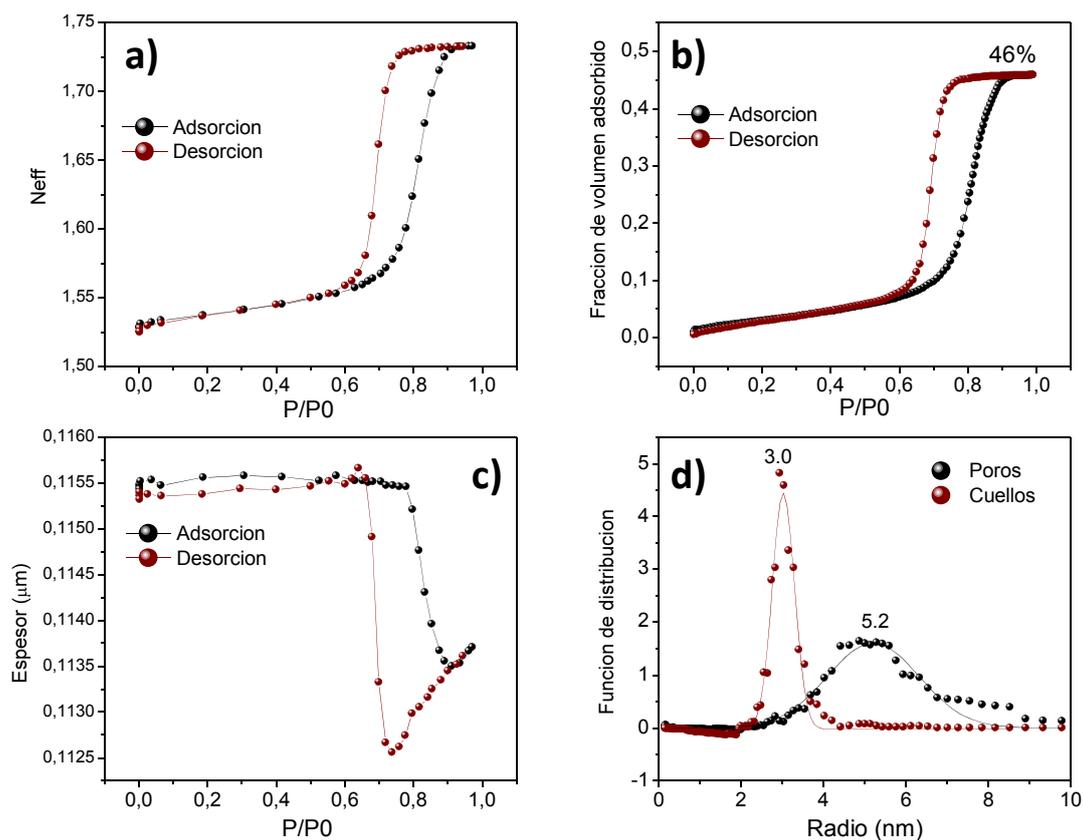
#### SISTEMA TF/Silicio 32 °C 35% HR.

El mismo sistema mesoporoso pero depositado sobre sustratos de silicio fue caracterizado por EPA. Nuevamente aquí, todos los ajustes fueron realizados aplicando un modelo Cauchy+Lorentz en el rango 300 nm 900 nm ajustando  $\tan(\psi)$  y  $\cos(\Delta)$  y usando ángulo de contacto de 30°.

El mismo tipo de estudio fue realizado sobre PDMP de TiO<sub>2</sub> depositadas por *dip-coating* sobre sustratos de silicio. El resultado de las mediciones de EPA para el caso TF/Si 1mm/s se muestra en la Figura 3-10 y en la Tabla 3-2 se presentan los parámetros obtenidos para muestras depositadas sobre silicio a diferentes velocidades de extracción.

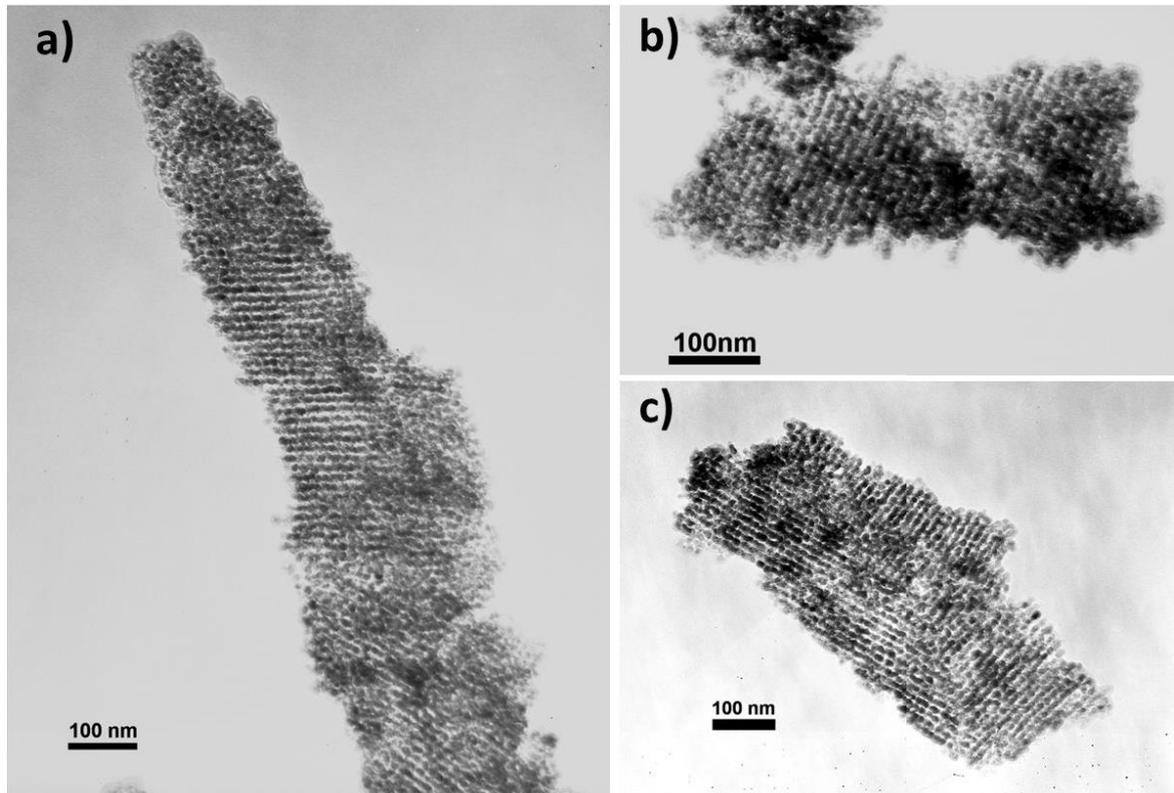
TF/Si							
Velocidad (mm/s)	Espesor (nm)	Err Espesor (nm)	Vol. Accesible	Radio medio de poro (nm)	FWHM poro (nm)	Radio medio de cuello (nm)	FWHM cuello (nm)
0,5	80	3	50	4,4	2,4	2,5	0,5
1	114	4	46	5,2	2,6	3,0	0,6
1,5	133	5	41,5	5,1	2,6	2,7	0,5
2	152	5	38,5	5,6	3,1	2,8	0,7
2,5	177	6	43,6	4,4	1,6	2,8	0,5

**Tabla 3-2** Parámetros estructurales obtenidos por EPA en PDMP TF depositadas sobre silicio a diferentes velocidades de extracción y calcinadas a 350 °C.



**Figura 3-10** EPA del sistema TF/Si 1mm/s calcinado a 350 °C. Ángulo de contacto = 30°, modelo dieléctrico Cauchy-Lorentz.

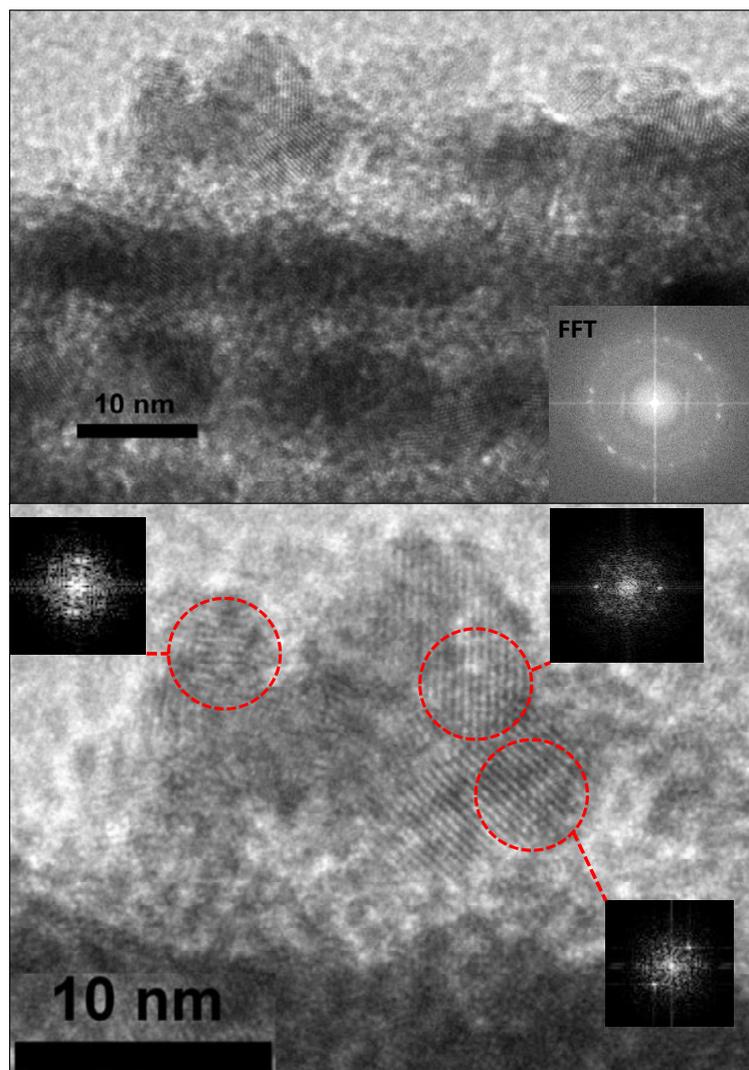
Imágenes de microscopía MET del sistema TF/Si 1mm/s se presentan en la Figura 3-11. Nuevamente se observa una estructura porosa ordenada aunque en algunos casos, como el indicado en la Figura 3-11a pueden encontrarse regiones sin un ordenamiento de largo alcance. En ese caso, y en otros no mostrados en la figura, las películas fueron depositadas en ambiente de humedad relativa controlada al 35%, el *sol* a 32 °C y colocadas inmediatamente después de realizado el depósito en una cámara de conservación con humedad regulada al 50%. En los casos de las imágenes b) y c) de la misma figura, las películas, luego de ser depositadas, fueron sometidas durante unos pocos segundos a vapor de agua y luego colocadas en la cámara de 50% de humedad. El análisis de distintas muestras realizadas en ambas condiciones de preparación indica con claridad que el tratamiento con vapor de agua mejora notablemente el grado de ordenamiento de la porosidad tanto en la extensión de los dominios ordenados como en la regularidad de los mismos. Este fenómeno también ha sido observado en las PDMP del tipo TF depositadas sobre vidrio. Se cree que el contacto con vapor de agua otorga fluidez al sistema micelar al disminuir momentáneamente la viscosidad del depósito permitiendo el ordenamiento de la fase polimérica en una estructura del tipo cristal líquido<sup>24</sup>. En función de estos resultados, las PDMP de este sistema fueron en adelante realizadas aplicando el tratamiento de vapor luego de realizado el depósito.



**Figura 3-11** Imágenes TEM del sistema TF/Si depositado a 1mm/s y calcinado a 350 °C. En a) sin tratamiento de vapor, b) y c) con tratamiento de vapor de agua.

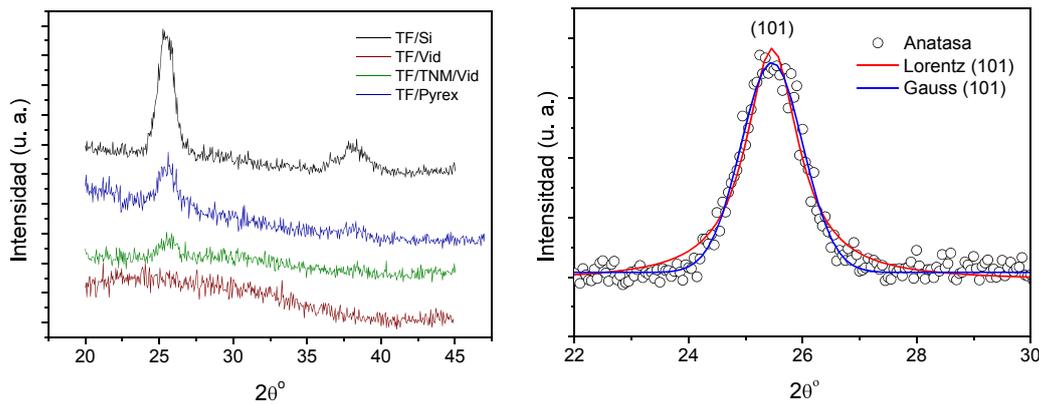
### **Cristalinidad de las PDMP TiO<sub>2</sub>**

La naturaleza cristalina de las muestras TF depositadas sobre silicio fue estudiada mediante dos técnicas complementarias, GI-WAXS y microscopía MET de alta resolución. La [Figura 3-12](#) muestra imágenes MET de alta resolución tomadas sobre un borde de un fragmento de una película TF depositada sobre silicio a 1mm/s y calcinada a 350 °C. La resolución permite resolver el espaciamiento atómico de estructuras cristalinas con lo cual es posible identificar cristales individuales y extraer un tamaño característico de cristalita. La transformada de Fourier de la imagen de la izquierda denota la presencia de regiones periódicas asociadas a la cristalinidad de la muestra.



**Figura 3-12** Imágenes MET-AR de TF/Si. Arriba: imagen tomada en el borde de un fragmento del film, inserto: transformada de Fourier de la imagen revelando el carácter policristalino de la muestra. Abajo: Ampliación de la imagen anterior con análisis de Fourier de zonas monocristalinas.

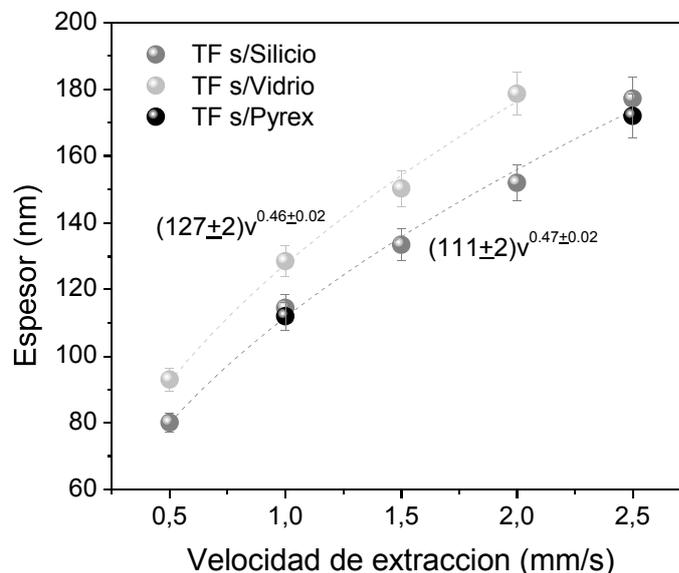
El diagrama de difracción de rayos X, realizado con luz sincrotrón de  $1,57498 \text{ \AA}$  de longitud de onda y  $8000 \text{ eV}$  de energía en un ángulo de incidencia de  $0,237^\circ$ , muestra la existencia de picos de difracción correspondientes a la fase anatasa<sup>25</sup> para las PDMP TF depositadas sobre silicio, vidrio borosilicato (Pyrex) y sobre una capa no mesoporosa de  $\text{TiO}_2$  (TNM) depositada a su vez sobre vidrio sódico-cálcico; sin embargo, no se observa difracción en las películas TF depositadas directamente sobre vidrio sódico-cálcico. Estas observaciones coinciden con las reportadas previamente en la literatura<sup>18</sup>. Para la muestra de mayor cristalinidad (TF/Si) se analizó el pico más intenso (101) mediante el ajuste de funciones de tipo Lorentz y Gauss, si bien este tipo de análisis suele realizarse mediante ajustes del primer tipo de funciones, se observó que el ajuste por cuadrados mínimos era más preciso para una función gaussiana. Con los valores así calculados del ángulo de difracción y del ancho a media altura, se calcularon los tamaños de cristalita mediante la ecuación de Debye-Scherrer (Ecuación 2-8). El valor obtenido fue de  $6,4 \pm 0,1 \text{ nm}$ . Este valor coincide aceptablemente con las imágenes de MET de alta resolución mostrados en la Figura 3-12.



**Figura 3-13** Izq.: Difractograma de rayos-X en modo WAXS de los sistema TF/Si, TF/TNM/Vid, TF/Pyrex (borosilicato) y TF/Vid (sódico-cálcico) depositados por *dip-coating* a 1mm/s y calcinados a 350 °C. Der.: Ajustes de funciones de tipo Gauss y Lorentz sobre el pico de difracción (101) de la muestra TF/Si.

### La influencia del sustrato

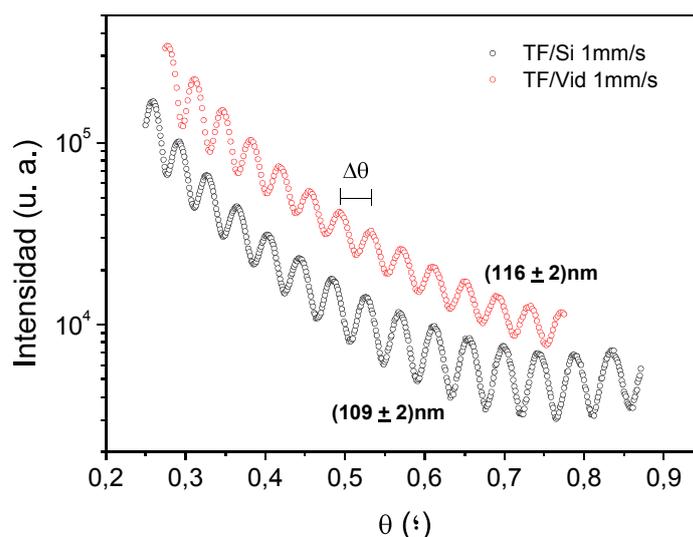
Los resultados obtenidos hasta aquí dan cuenta de la relevancia del sustrato en la cristalinidad de las PDMP de  $\text{TiO}_2$  depositadas. A continuación (Figura 3-14) se muestra la comparación de los espesores obtenidos por elipsometría en función de la velocidad de extracción y el material del sustrato utilizado. Para ello se depositaron por *dip-coating* a partir del mismo *sol* y en las mismas condiciones ( $\text{vel}=1\text{mm/s}$ ,  $\text{HR}=35\%$ ,  $T_{\text{sol}}=32\text{ °C}$ ) películas delgadas del sistema TF. El tratamiento posterior de las muestras depositadas fue en todos los casos el mismo según lo indicado en la Figura 2-2.



**Figura 3-14** Comparación de los espesores obtenidos por elipsometría de PDMP de TF depositados sobre diferentes sustratos en función de la velocidad de extracción.

Los resultados obtenidos para los valores de espesor para PDMP TF depositadas a distintas velocidades de extracción y sobre sustratos de vidrio y de silicio indican con claridad que para el primer tipo de sustrato los espesores son mayores que para las muestras depositadas

sobre silicio. La misma conclusión se extrae de las mediciones del espesor a partir del período de las oscilaciones de Kiessig calculados mediante la Ecuación 2-2 en experimentos de reflectometría de rayos X (XRR) mostrados la Figura 3-15. El origen de esta diferencia puede encontrarse nuevamente en el grado de cristalinidad que alcanza, luego de la calcinación, la titania depositada sobre cada uno de esos materiales, siendo menor en el caso del vidrio sódico-cálcico debido a la migración de impurezas iónicas que retardan la formación de la fase anatasa. En el caso de  $\text{TiO}_2$  depositado sobre silicio este fenómeno difusivo de impurezas no ocurre por lo cual la cristalización que tiene lugar durante el tratamiento térmico culmina en una estructura del óxido más cristalina, densa y compacta, siendo el espesor final ca. 10% menor al obtenido sobre vidrio sódico-cálcico. Cabe señalar que la comparación de los resultados de EPA de las muestras depositadas sobre vidrio y silicio (Figura 3-3 y Figura 3-10) muestra valores muy similares tanto en los volúmenes accesibles como en los tamaños de poro y cuellos. Similarmente, las películas depositadas sobre vidrio borosilicato se ajustan sobre la tendencia marcada para silicio, coincidiendo en el argumento de una mayor cristalización del  $\text{TiO}_2$  sobre este material, explicable por la composición química de menor concentración de impurezas y de menor movilidad que en el caso del vidrio sódico-cálcico. Queda expuesto por tanto que la cristalización y densificación de las PDMP de  $\text{TiO}_2$  dependen de la composición química del sustrato, conforme a lo ya reportado en la literatura<sup>18,19,20</sup>.



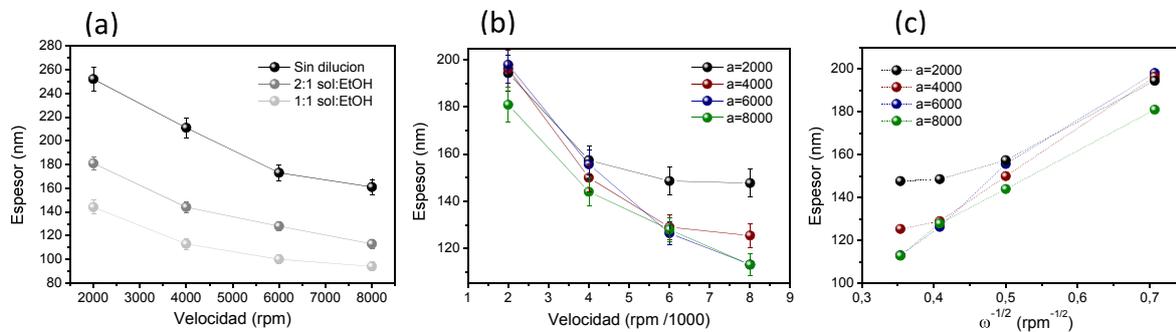
**Figura 3-15** Oscilaciones de Kiessig en sistemas TF/Vid y TF/Si depositados a 1mm/s. Se indican los valores de espesor calculados con la ec. 2.1 a partir del período de las oscilaciones  $\Delta\theta$ .

### 3.1.2. Spin-Coating $\text{TiO}_2$

La formación de PDMP de  $\text{TiO}_2$  mediante *spin-coating* a partir del *sol* utilizado para los experimentos de la sección anterior resultaron en películas de espesor considerablemente mayor, por lo cual, para el estudio de la dependencia entre la velocidad de rotación del cabezal de *spin-coating* y el espesor de las películas delgadas, se realizaron diluciones del *sol* de TF a fin de disminuir su viscosidad. Las diluciones serán expresadas como relación en volumen de las partes del *sol* original y EtOH, así, el *sol* TF 1:1 tomado como ejemplo, indica una dilución de una parte en volumen de *sol* TF y una parte en volumen de EtOH.

La Figura 3-16 muestra los resultados obtenidos para el espesor tras la dilución del *sol* y la realización del depósito en diferentes condiciones de velocidad y aceleración. Como era de esperarse, la disminución de la viscosidad a través de la dilución del *sol* por agregado de etanol produce PDMP de menor espesor. La velocidad de rotación del cabezal rotante, por otro lado, provee una manera sencilla de regular el espesor entre 100 y 200 nm para el caso de un *sol* 2:1.

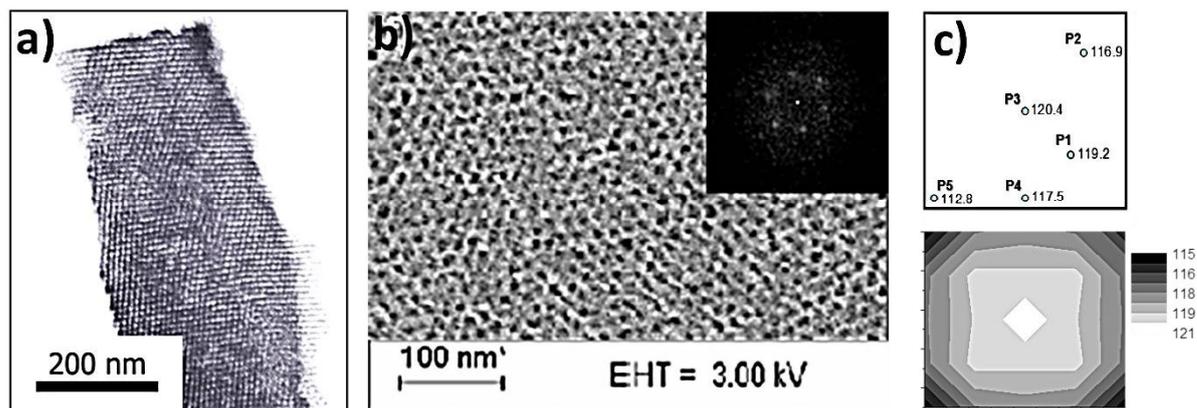
La Figura 3-16c muestra la dependencia del espesor en función de la aceleración programada hasta alcanzar una velocidad final de 8000 rpm. Vale aquí comparar los resultados obtenidos con los que surgen de los estudios teóricos<sup>26,27,28,29</sup> en los que a partir del cálculo de las fuerzas centrífugas y de corte, y de la velocidad de evaporación del solvente, se extrae una dependencia del espesor final con la velocidad de rotación del tipo  $h \propto \omega^{-1/2}$ . Según se extrae de la figura mencionada, el cumplimiento de esta relación potencial entre el espesor y la velocidad de rotación se cumple satisfactoriamente para altos valores de aceleración, encontrándose apartamientos importantes a esta ley para valores menores de la aceleración.



**Figura 3-16** Resultados del depósito del sistema TF sobre vidrio sódico cálcico por *spin-coating*. En (a) efecto de la dilución del *sol* con etanol absoluto, (b) espesor vs. Velocidad de rotación del cabezal rotante para distintos valores de aceleración (en rpm/s), y (c) dependencia del espesor con la variable  $\omega^{-1/2}$  ( $\omega$ : velocidad de rotación).

A partir de los resultados obtenidos en este experimento, el depósito de las PDMP realizadas por *spin-coating* se llevó a cabo haciendo una dilución del *sol* agregando a dos partes en volumen del mismo una parte en volumen de etanol absoluto (dilución 2:1) a fin de reducir la viscosidad de la solución y obtener películas delgadas de espesor comparable al obtenido por *dip-coating*.

Debido a que en el proceso de *spin-coating* no es posible controlar la humedad relativa dentro de la cámara donde se produce la rotación del cabezal, el orden mesoporoso de las PDMP TF se obtuvo exitosamente exponiendo las muestras, inmediatamente después de realizado el depósito, durante unos pocos segundos a vapor de agua. La caracterización de los perfiles de espesor y de la mesoestructura para estas muestras se realizó mediante elipsometría y microscopía electrónica respectivamente. La Figura 3-17 expone los principales resultados de tal caracterización, de la que se extrae el alto grado de ordenamiento de la porosidad y un perfil de espesores en la que el espesor del *film* depende radialmente de la distancia al centro de la muestra disminuyendo su valor.



**Figura 3-17** Resultados del depósito del sistema TF sobre vidrio borosilicato por *spin-coating* a  $v=8000$  rpm y  $a=8000$  rpm/s. En (a) imagen MET, (b) imagen MEB-EC y (c) perfil de espesores obtenido por elipsometría.

### 3.2. Sistemas SiO<sub>2</sub>

La síntesis de películas delgadas mesoporosas de SiO<sub>2</sub> fue realizada siguiendo la metodología general propuesta por Kresge<sup>30</sup> y Beck<sup>31</sup> a partir del precursor inorgánico tetraetil ortosilicato (TEOS) y el empleo de los surfactantes CTAB, Brij58 y F127<sup>32</sup>.

**Pre-hidrólisis:** Debido a la baja velocidad de hidrólisis del precursor de silicio es necesario realizar previamente a la preparación del *sol* un tratamiento a reflujo de una solución de TEOS (Aldrich-98%) en etanol (Merck-absoluto) durante una hora. La composición de la solución de pre-hidrólisis se detalla en la [Tabla 3-3](#). Una vez realizada esta primer etapa, la solución pre-hidrolizada puede ser utilizada en la preparación de los soles con el agregado de los agentes surfactantes CTAB, Brij58 o Pluronic F127. La composición final de los *soles* utilizados, expresadas en masa y en fracción molar, puede hallarse en la [Tabla 3-4](#) y la [Tabla 3-5](#) respectivamente.

	Peso Molecular (g/mol)	Moles	masa (g)	Relación molar	peso final (g) (X 12)
<b>TEOS</b>	208,33	0,01	2,08	<b>1</b>	25,00
<b>EtOH</b>	46,07	0,077	1,38	<b>3</b>	16,59
<b>HCl</b>	36,46	5,0E-07	0,00001823	<b>0,00005</b>	HCl 0,138 M 2,16
<b>H<sub>2</sub>O</b>	18	0,01	0,18	<b>1</b>	

**Tabla 3-3** Composición de la solución de prehidrólisis de TEOS.

	F127	Brij58	CTAB
<b>Prehidrólisis (g)</b>	3,64	3,64	7,29
<b>EtOH (g)</b>	17,04	17,04	15,66
<b>Surfactante (g)</b>	0,69	0,56	0,72
<b>HCl 5,5*10<sup>-2</sup> M (g)</b>	1,62	1,62	1,44

**Tabla 3-4** Composiciones en masa de los *soles* de base Si con agregado de surfactantes F127, Brij58 y CTAB.

	F127	Brij58	CTAB
<b>Si</b>	1	1	1
<b>H<sub>2</sub>O</b>	10	10	5
<b>EtOH</b>	40	40	20
<b>HCl</b>	0,008	0,008	0,004
<b>Surfactante</b>	0,005	0,05	0,1

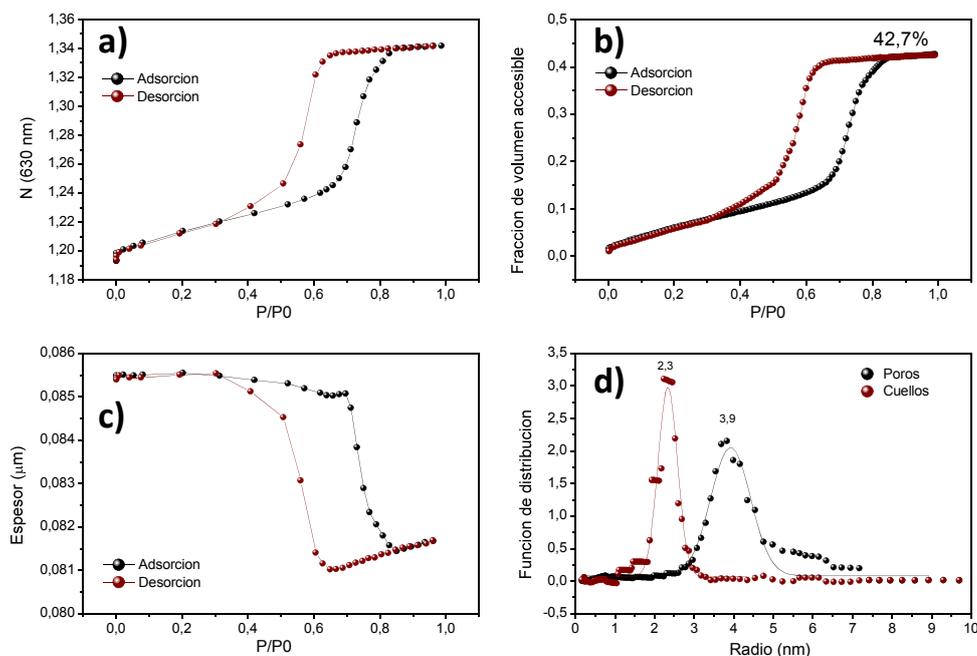
**Tabla 3-5** Composiciones en fracción molar de los *soles* de base Si con agregado de surfactantes F127, Brij58 y CTAB.

En algunos casos que se mencionarán oportunamente, se prepararon *soles* con agregado de F127 en una relación molar de 0,0075 con respecto a Si a fin de incrementar la porosidad accesible en este sistema. En este caso, la masa de F127 en el *sol* preparado fue de 1,035 g. Esta composición resulta en PDMP de mayor accesibilidad aunque sin un orden mesoestructural de largo alcance<sup>2</sup>.

Una vez preparados los *soles*, estos deben pasar una etapa de envejecimiento y permanecer durante 80 horas en agitación a temperatura ambiente para favorecer las reacciones de hidrólisis del TEOS. En el caso de los *soles* con Brij58 el tiempo de envejecimiento necesario es de solamente 48hs. Luego de esta etapa los *soles* son colocados en un *freezer* a -20 °C para su conservación.

### 3.2.1. Dip-coating - SiO<sub>2</sub>

El depósito de películas delgadas de SiO<sub>2</sub> por *dip-coating* se llevó a cabo sobre sustratos de vidrio y silicio acondicionando la humedad relativa dentro de la cámara en un valor de 50%. Los *soles*, luego de retirados del *freezer* en el que se conservan, fueron mantenidos en agitación hasta alcanzar la temperatura ambiente. La Figura 3-18 ilustra los resultados extraídos de las mediciones de EPA, en este caso para el sistema SF/Si depositado a 1mm/s.



**Figura 3-18** EPA del sistema SF/Si 1mm/s calcinado a 350 °C. Angulo de contacto=0°, modelo dieléctrico Cauchy.

De manera similar a lo realizado para el sistema TF/Vid, se evaluó la dependencia del espesor y las constantes ópticas del *film* SF/Si luego de 20 ciclos de adsorción y desorción de H<sub>2</sub>O (Figura 3-19). Luego de ese número de ciclos no se observan cambios apreciables en los parámetros ajustados demostrando la estabilidad del sistema mesoporoso y la efectividad del tratamiento de consolidación a 350 °C. Este experimento permite además independizar los resultados de la historia reciente a la que fue sometida la muestra.

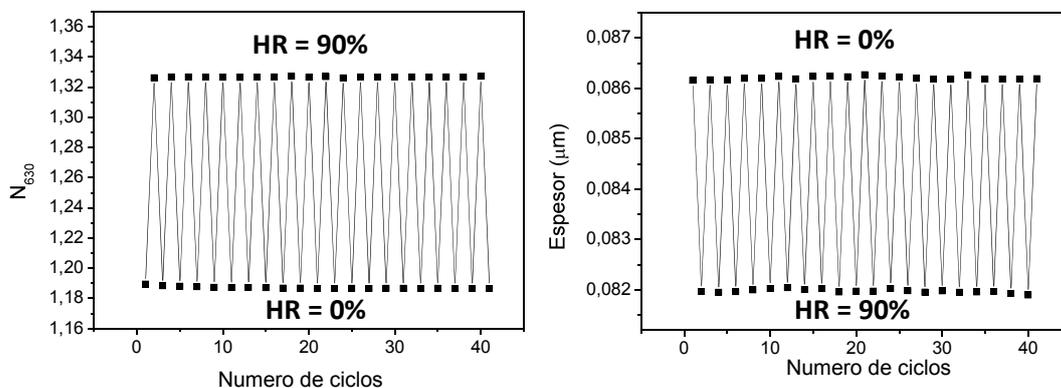


Figura 3-19 Experimento de ciclado a altas y bajas humedades relativas efectuado sobre el sistema SF depositado a 1mm/s sobre silicio.

La Figura 3-20 y la Tabla 3-6 presentan la comparación de las isothermas de adsorción obtenidas por EPA sobre muestras de los sistemas SF, SB y SC depositados sobre silicio a 1mm/s y calcinados a 350 °C. Se observa que el sistema SC presenta el mayor volumen accesible a pesar del menor tamaño de poro, el cual puede extraerse del valor de humedad relativa a la cual comienza el aumento de la fracción de volumen adsorbido. Los resultados son coincidentes con los obtenidos en trabajos previos del grupo.<sup>2</sup>

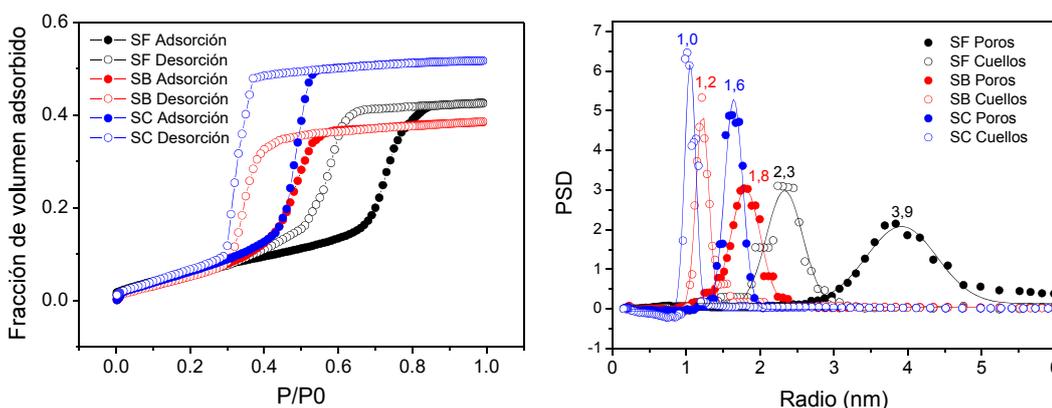
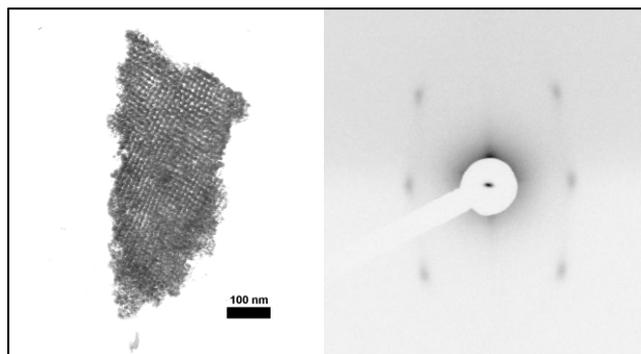


Figura 3-20 Comparación de isothermas de adsorción (izq.) y distribución de tamaños de poros y cuellos (der.) obtenidos por EPA de PDMP de SiO<sub>2</sub> depositadas sobre silicio a 1mm/s y calcinadas a 350 °C. Angulo de contacto = 0°.

Sistema	Sustrato	N <sub>min</sub> (0% HR, 630 nm)	N <sub>max</sub> (90% HR, 630 nm)	Vol. Accesible (%)	Radio de cuello (nm)	Radio de poro (nm)
SF	Vid	1,23	1,36	39,4	2,8(4)	4,4(6)
SF	Si	1,2	1,34	42,6	2,3(3)	3,9(5)
SB	Si	1,18	1,31	38,6	1,2(1)	1,8(2)
SC	Si	1,19	1,38	51,5	1,0(1)	1,6(1)

Tabla 3-6 Resultados de EPA obtenidos para los sistemas SiO<sub>2</sub> depositados calcinados a 350 °C.

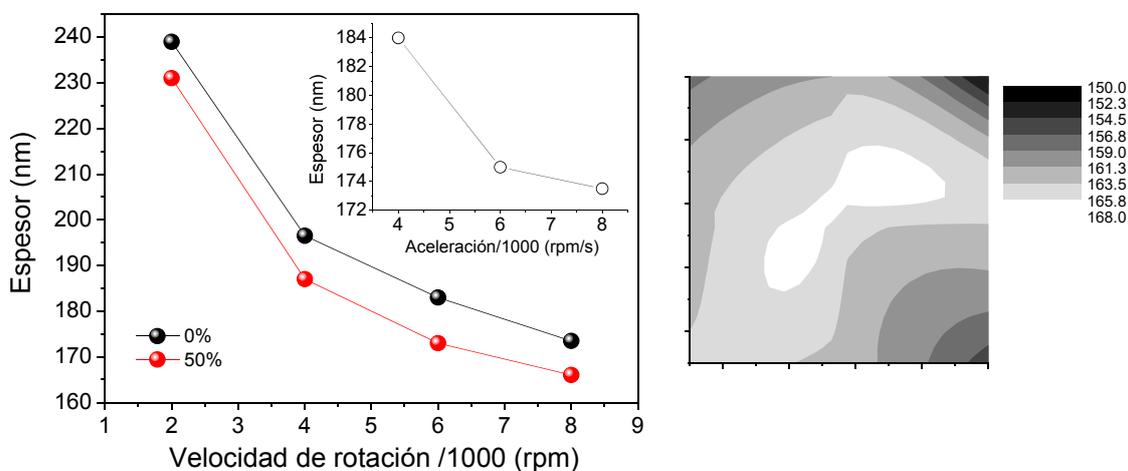


**Figura 3-21** Izq.: Imagen MET del sistema SF/Vid. Calcinado a 350 °C. Der.: Imagen SAXS a 3° de incidencia mostrando la estructura mesoporosa del tipo  $Im3m$ .

La Figura 3-21 muestra la porosidad ordenada obtenida en el sistema SF/Vid calcinado a 350 °C en una estructura  $Im3m$  contraída en la dirección perpendicular al sustrato.

### 3.2.2. Spin-coating – SiO<sub>2</sub>

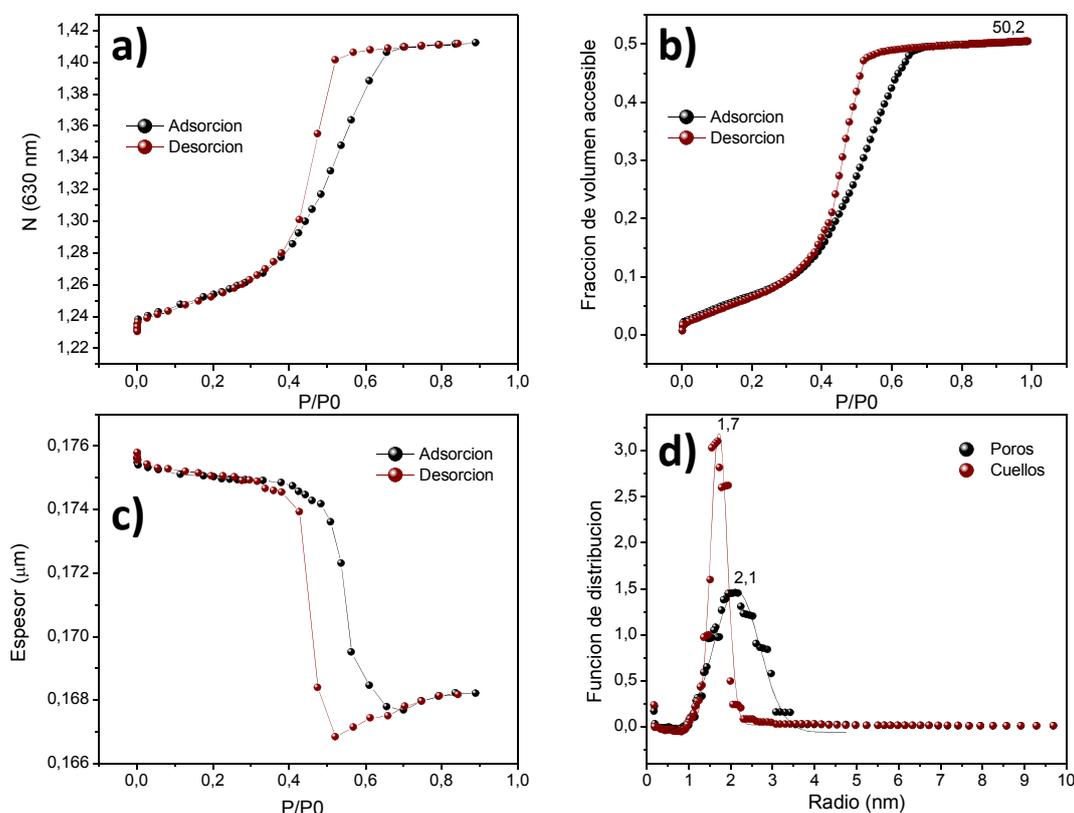
Las características generales de la técnica *spin-coating* para depositar PDMP de SiO<sub>2</sub> fueron estudiadas utilizando como sistema modelo el *sol* SiO<sub>2</sub>-CTAB. Se evaluaron los perfiles de espesor y su dependencia con la velocidad de rotación y aceleración del cabezal rotante y de la dilución del *sol* como medio de control de la viscosidad.



**Figura 3-22** Izq.: Curvas de espesor vs. velocidad de rotación para el sistema SC en dilución 2:1 depositado sobre vidrio por *spin-coating* con aceleración 8000 rpm/s y medidas por elipsometría a HR=0% y 50%, inserto: efecto de la aceleración en películas depositadas a  $v=8000$  rpm. Der.: Perfil de espesores obtenido por mediciones de elipsometría en diferentes puntos de la muestra depositada a  $v=8000$  rpm y  $a=8000$  rpm/s.

La Figura 3-22 muestra los valores de espesor obtenidos luego del depósito del *sol* SC en dilución 2:1. Puede verse que el valor de espesor depende fuertemente de la velocidad y aceleración del cabezal rotante. Una medición de EPA sobre la zona central de la muestra depositada a una velocidad de 8000 rpm y aceleración 8000 rpm/s revela que la isoterma de adsorción presenta un volumen accesible de 50,2% (Figura 3-23) muy similar al obtenido para el mismo sistema depositado por *dip-coating*. Para el caso del *sol* sin diluir depositado a

$v=8000$  rpm y  $a=8000$  rpm/s se obtuvo un espesor de 291 nm demostrando el amplio rango de valores de espesor que es posible obtener mediante el control de la viscosidad del *sol* a través de la dilución del mismo con etanol. Sin embargo, el estudio realizado sobre el perfil de espesor en distintos puntos de la muestra indica que la inhomogeneidad en el espesor del depósito es del orden del 10%, esta variabilidad es mayor que la encontrada para el sistema TF.



**Figura 3-23** EPA de SC/Vid depositado por *spin-coating* a  $v=8000$  rpm y  $a=8000$  rpm/s.

### 3.3. Sistemas mixtos $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$

La síntesis de óxidos mixtos parte de la preparación de un *sol* de cuya composición contiene una mezcla de los precursores de los elementos Ti:Si en la proporción (relación molar) deseada<sup>1,2</sup>. La composición de los *soles* preparados para la síntesis de PDMP de óxidos mixtos se presenta en la Tabla 3-7.

	TS19-F	TS55-F	TS91-F
<b>TEOS</b>	1,87	1,04	0,208
<b>EtOH</b>	16,58	9,2	2,037
<b>TiCl4:EtOH 1:40</b>	2	10	18
<b>F127</b>	0,69	0,69	0,69
<b>H<sub>2</sub>O</b>	1,8	1,8	1,8

**Tabla 3-7** Composiciones en masa (g) de los *soles* mixtos  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  con agregado de F127.

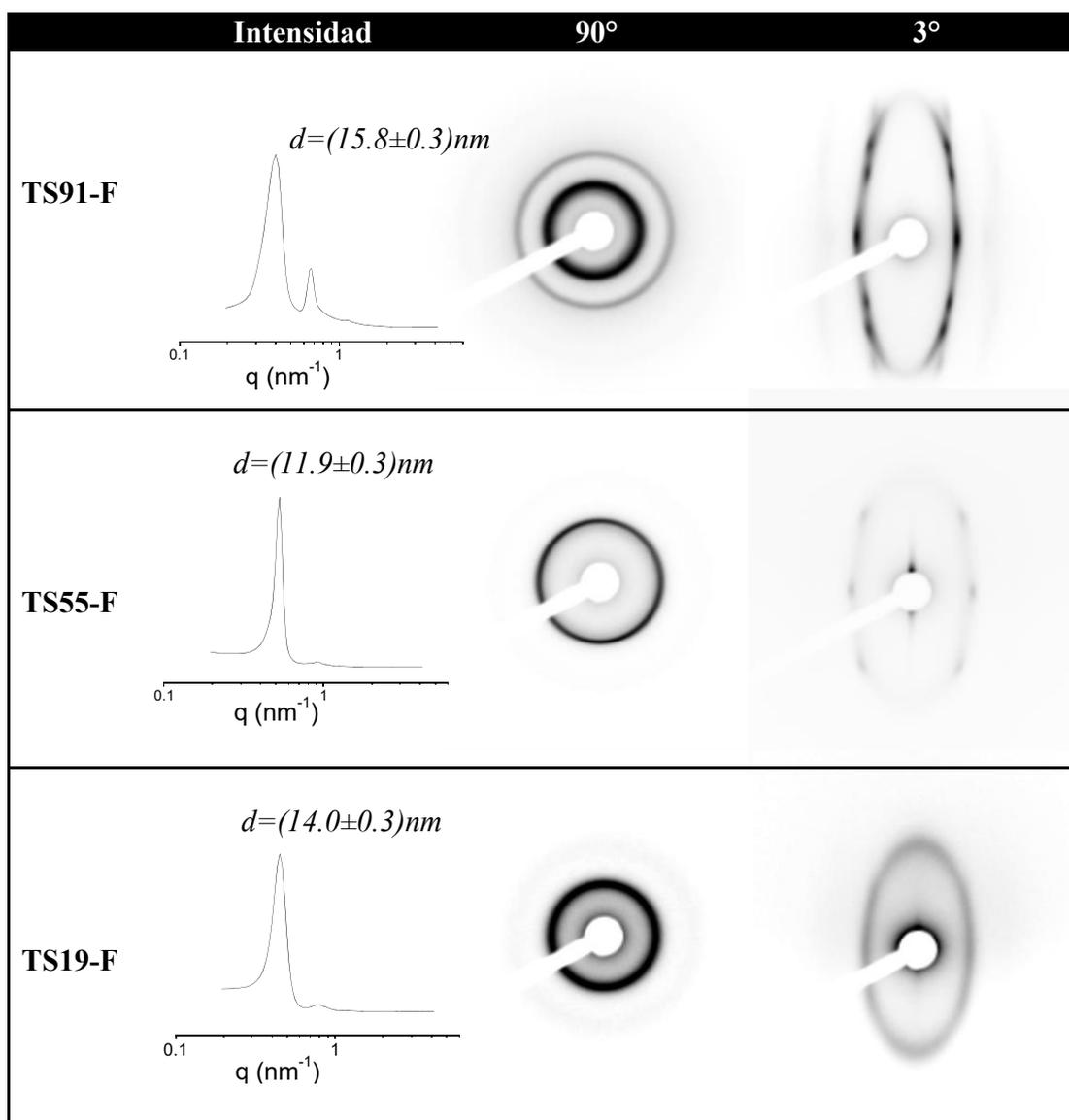
Los resultados de las mediciones de EPA efectuadas sobre las PDMP de óxidos mixtos depositados sobre vidrio sódico-cálcico se muestran en la Tabla 3-8.

TS-F/Vid					
Composición	Espesor (nm)	Volumen Accesible (fracción %)	Radio medio de poro (nm)	Radio medio de cuello (nm)	N (630nm HR=0%)
TF	127	45,8	5,1	3,1	1,53
TS91-F	108	46	4,9	3,2	1,49
TS55-F	106	31	3,7	2,2	1,47
TS19-F	61	31	4,2	3,0	1,32
SF	69	39	4,4	2,8	1,22

**Tabla 3-8** EPA de PDMP de óxidos mixtos TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> depositados sobre vidrio sódico-cálcico a 1mm/s y calcinados a 350 °C.

Si bien no se encuentra una tendencia definida en los parámetros relacionados con el volumen accesible y los tamaños característicos de los poros y cuellos de la porosidad, vale la pena remarcar el menor índice de refracción para óxidos de composición creciente en SiO<sub>2</sub> y el menor valor de los espesores finales alcanzados, los cuales dependen de la viscosidad de los soles, mayor para el *sol* TF, de la contracción producida durante el tratamiento térmico y de la densidad electrónica del material resultante.

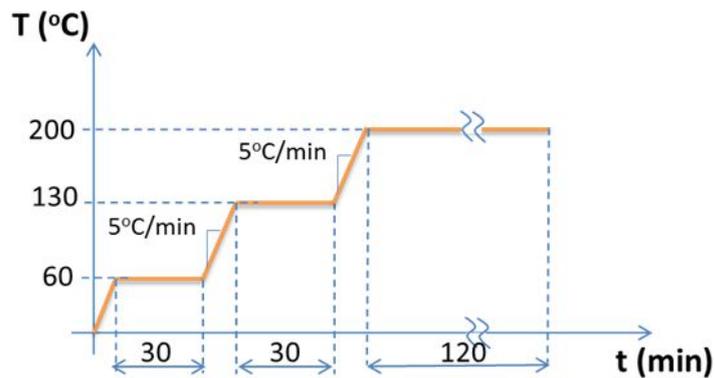
La información referida a la mesoestructura se obtuvo mediante la técnica SAXS en incidencia normal y a bajo ángulo utilizando un detector bidimensional. El resultado se muestra en la Tabla 3-9 donde se detallan además las distancias medias interporo en el plano del sustrato calculadas a partir del diagrama SAXS a 90° de incidencia. Únicamente para la muestra TS55-F la mesoestructura posee un orden de largo alcance correspondiente a la fase *Im3m* contraída; para la muestra TS91-F el diagrama de dispersión de rayos X a bajo ángulo muestra la presencia de dos mesoestructuras diferentes, por un lado la *Im3m* y por otro la *Fm3m*. Cabe señalar que estas muestras no fueron sometidas al tratamiento con vapor de agua. La muestra TS19-F no presenta ningún orden aparente a largo alcance pero si un orden local, es decir, a primeros vecinos.



**Tabla 3-9** Diagramas de dispersión de rayos-x (SAXS) en modo de incidencia normal y de bajo ángulo en películas mesoporosas mixtas  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  calcinadas a 350 °C.

### 3.4. Estructuras bicapa

Para la preparación de estructuras multicapa se utilizó un procedimiento desarrollado en la tesis doctoral de M. C. Fuertes<sup>2,33</sup> por el cual se realiza, luego del depósito de cada capa, un tratamiento térmico de estabilización a temperaturas moderadas sin que se produzca la pirólisis del surfactante polimérico. El ciclo térmico utilizado se describe en la [Figura 3-24](#). Según se indica, la temperatura máxima de tratamiento antes de realizarse el depósito siguiente fue de 200 °C con lo cual la matriz inorgánica, parcialmente consolidada, contenía aún dispersa la estructura micelar no calcinada, impidiendo la impregnación de la película con el *sol* precursor de la capa siguiente. Finalmente, una vez depositada la última capa de interés, el conjunto fue sometido al ciclo normal de tratamiento térmico señalado en la [Figura 2-2](#) luego de lo cual fue lavada rigurosamente con acetona, alcohol y agua a fin de remover los residuos carbonosos de la calcinación del surfactante.



**Figura 3-24** Tratamiento térmico de estabilización aplicado a la primera capa de PDMP luego de ser depositada y antes del depósito de la segunda capa.

Dado que en las condiciones normales de preparación de muestras para microscopía MET (sección 2.3.1.) el espesor total de los sistemas multicapa es en general suficientemente grande como para impedir la transmisión del haz de electrones, el estudio de las estructuras bicapa estuvo restringido a las técnicas de elipsometría y microscopía MEB. La primera de las técnicas revela los espesores de cada capa y sus constantes ópticas, y a través de la EPA, las isotermas de adsorción de agua en cada una de las capas mesoporosas. En la Figura 3-25 se muestran las isotermas de cada capa y las imágenes MEB-EC de muestras raspadas ubicadas en corte transversal.

El resultado más llamativo extraíble de las mediciones de EPA es la importante disminución en el volumen accesible de las capas TF respecto de los valores obtenidos para los sistemas monocapa ( $V_{ads} \sim 45\%$ ). Este hecho, junto con el menor valor de humedad relativa a la cual comienza la adsorción de  $H_2O$  en la capa TF, fueron observadas en trabajos previos del grupo<sup>2</sup>. La interpretación de estos resultados en términos de los cambios en la presión de vapor que pudieran surgir localmente en la interfaz entre una y otra capa sugiere que, puesto que la condensación de  $H_2O$  ocurre a menores valores de humedad relativa en el sistema de menor tamaño de poros, la capa exterior actuaría como limitante o “cuello de botella” para la condensación de agua en la capa inferior (TF). Si bien esta explicación resultaría válida para el sistema SC/TF/Vid no parece ser adecuada para explicar el mismo fenómeno observado en el sistema SF/TF/Vid, en el cual el tamaño de los poros es similar en ambas capas pero donde la mayor hidrofiliidad del  $TiO_2$  conduciría a una condensación favorecida en la capa TF. En este sistema, sin embargo, también se observa una disminución importante de la accesibilidad de la capa TF, aunque menor que en el sistema anterior. La posibilidad de que el depósito de la capa  $SiO_2$  sobre la capa TF cubra parcialmente la porosidad de esta última, bloqueando una porción importante de los poros, puede ser considerada; sin embargo, dado que el sistema de poros está altamente interconectado, el bloqueo del mismo en la interfaz no debería limitar significativamente la accesibilidad total.

Aunque una explicación definitiva escapa a los alcances de los experimentos realizados y exigiría una caracterización más detallada de la interface entre ambas capas, surge con claridad que las propiedades de sorción de las PDMP multicapa no son el resultado de los comportamientos observados para los sistemas monocapa independientes sino que existe una fuerte influencia de la capa superior en la accesibilidad y las propiedades de sorción de las capas inferiores, *i.e.* más cercanas al sustrato. Este principio será de especial importancia en la aplicabilidad de los sistemas bicapas infiltrados con NPM en espectroscopía SERS, como se ha demostrado también en otras aplicaciones ópticas de películas multicapa.<sup>34,35</sup>

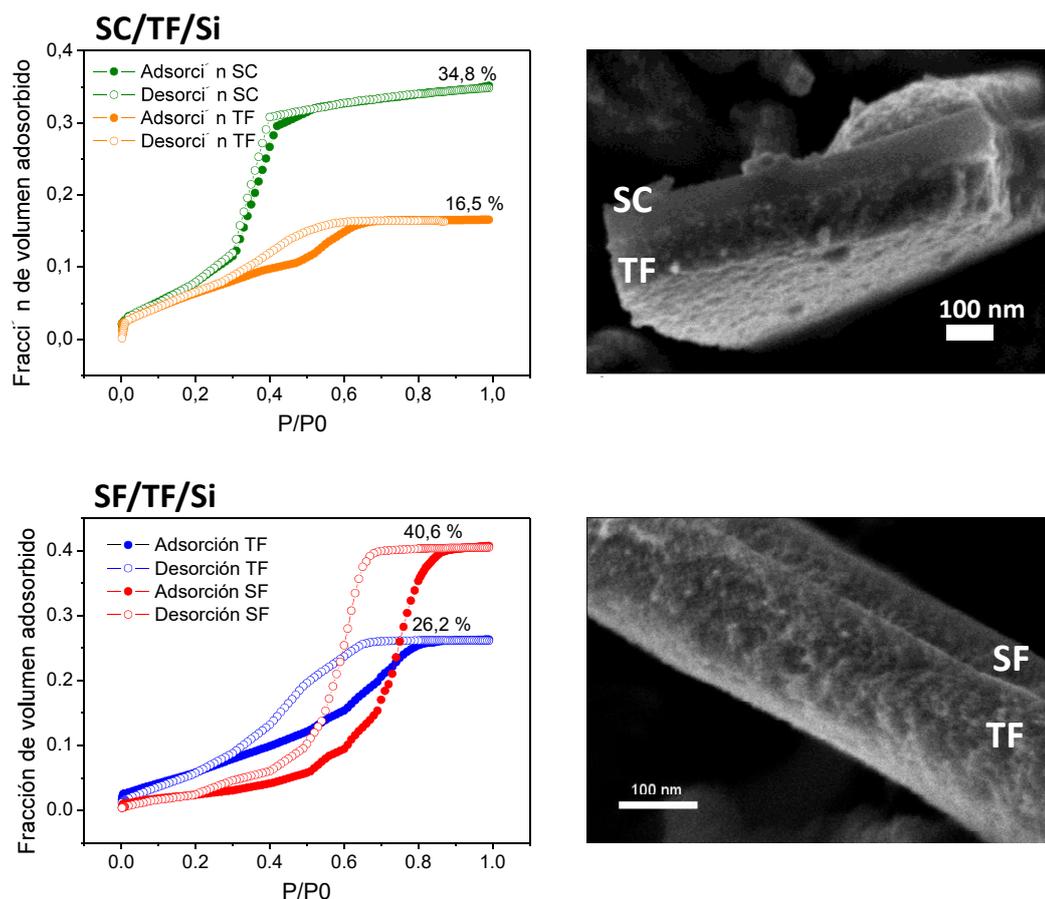


Figura 3-25 Izq. resultados de EPA de PDMP bicapa, der. Imágenes de microscopía MEB-EC.

### 3.5. Conclusiones del capítulo

Los resultados presentados hasta aquí permiten extraer las siguientes conclusiones parciales acerca de la síntesis de PDMP:

- ✓ Se pueden depositar por *dip-coating* PDMP de  $\text{TiO}_2$  y  $\text{SiO}_2$  en el rango de espesores 50-250 nm mediante el control de la velocidad de extracción.
- ✓ En el caso de PDMP de  $\text{TiO}_2$ , los depósitos fueron realizados con el *sol* a una temperatura de 32 °C y a una humedad relativa de 35%. Si bien estas condiciones resultaron en la mayoría de los casos en estructuras ordenadas de largo alcance del tipo Im3m, se encontró cierta variabilidad en los resultados. Por este motivo se adoptó exitosamente un tratamiento inmediatamente posterior a la realización del depósito, consistente en exponer el *film* a vapor de agua, antes de colocarlo en la cámara de estabilización a 50% de HR, a fin de garantizar la formación de una mesoestructura ordenada.
- ✓ La técnica de *spin-coating* permite obtener PDMP de  $\text{TiO}_2$  y  $\text{SiO}_2$  en el rango 50- 300 nm mediante el control de la velocidad y aceleración del cabezal rotante y la viscosidad de *sol* a través de diluciones con agregado de etanol.
- ✓ Para el depósito de PDMP por *spin-coating* los modelos físicos propuestos en la literatura para predecir el espesor en función de la velocidad se cumplen en los

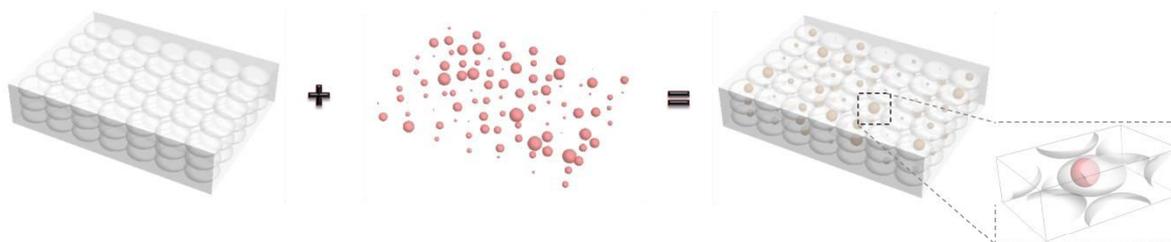
sistemas estudiados para altos valores de aceleración, existiendo en ese caso una dependencia del tipo  $h \sim \omega^{-1/2}$ .

- ✓ El tratamiento con vapor de agua fue aplicado también para los depósitos de  $\text{TiO}_2$  hechos por *spin-coating* resultando en estructuras altamente ordenadas.
- ✓ Los perfiles de espesor obtenidos por *dip-coating* son más homogéneos en toda la extensión del sustrato que los obtenidos por *spin-coating*.
- ✓ Existe una influencia del sustrato en la contracción de las películas de  $\text{TiO}_2$  depositadas durante el tratamiento térmico. Se cree que este efecto está relacionado con el grado de cristalización de la fase anatasa la cual depende de la migración de impurezas provenientes del sustrato y de la temperatura de calcinación.
- ✓ El análisis de elipsometría efectuado sobre PDMP de  $\text{TiO}_2$  de espesor  $>200$  nm depositado sobre vidrio sódico-cálcico muestra la existencia de un gradiente en el índice de refracción que podría estar relacionado con una mayor cristalización del  $\text{TiO}_2$  en las capas más alejadas del sustrato y por tanto, con una menor concentración de impurezas.
- ✓ El depósito de una capa intermedia de  $\text{TiO}_2$  no mesoporoso entre el sustrato de vidrio sódico-cálcico y la capa TF conduce a una PDMP de mayor índice de refracción que el resultante de depositar una película TF directamente sobre el vidrio.
- ✓ Se sintetizaron PDMP de óxidos mixtos  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  para el estudio posterior de los procesos de infiltración con NPM.
- ✓ Se sintetizaron exitosamente estructuras bicapa  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  interponiendo entre cada depósito un tratamiento de estabilización a  $200$  °C. La accesibilidad de la capa inferior de los sistemas bicapa es menor a la del mismo sistema mesoporoso de una sola capa.

- <sup>1</sup> P. C. Angelomé, "Films delgados mesoporosos de óxidos metálicos, mixtos e híbridos. Hacia un diseño racional de nanomateriales funcionales." Tesis de doctorado en Cs. Químicas, FCEyN, Universidad de Buenos Aires, 2008.
- <sup>2</sup> M. C. Fuertes, "Materiales funcionales multiescala basados en películas de óxidos mesoporosos", Tesis de doctorado en Cs. Y Tec, Mención materiales, Instituto J. A. Sábató, UNSAM, 2009.
- <sup>3</sup> E.L. Crepaldi, G.J. Soler-illia, D. Grosso, F. Cagnol, "Controlled Formation of Highly Organized Mesoporous Titania Thin Films: From Mesostuctured Hybrids to Mesoporous Nanoanatase TiO<sub>2</sub>," *JACS*, 125, 2003, pp. 9770-9786.
- <sup>4</sup> G. J. A. A. Soler-Illia, "Chemical Strategies To Design Textured Materials: from Microporous and Mesoporous Oxides to Nanonetworks and Hierarchical Structures," *Chem. Rev.* 102, 2002, pp. 4093-4138.
- <sup>5</sup> U. Diebold, "The surface science of titanium dioxide," *Surface Science Reports*, vol. 48, 2003, pp. 53-229.
- <sup>6</sup> A.L. Linsebigler, G. Lu, J.T. Yates, "Photocatalysis on TiO<sub>2</sub> Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results," *Chem. Rev.* 95, 3, 1995, pp. 735-758.
- <sup>7</sup> A. Wold, "Photocatalytic Properties of TiO<sub>2</sub>," *Chem. Mater.* 5, 1993, pp. 280-283.
- <sup>8</sup> H. G. Tompkins, W. A. McGahan, "Spectroscopic Ellipsometry and Reflectometry" Wiley, 1999.
- <sup>9</sup> A. R. Forouhi, I. Bloomer, "Optical dispersion relations for amorphous semiconductors and amorphous dielectrics" *Phys. Rev. B.* 34, 10, 1986, pp. 7018-7026.
- <sup>10</sup> C. Boissiere, D. Grosso, S. Lepoutre, L. Nicole, A. Brunet Bruneau, C. Sanchez, "Porosity and Mechanical Properties of Mesoporous Thin Films Assessed by Environmental Ellipsometric Porosimetry," *Langmuir*, 21, 2005, pp. 12362-12371.
- <sup>11</sup> W. Vong, A. Sermon, "Observing the breathing of silica sol-gel-derived anti-reflection optical" *Thin Solid Films*, 293, 1997, pp. 185-195.
- <sup>12</sup> A. L. Pénard, T. Gacoin, J. P. Boilot, "Functionalized Sol-Gel Coatings for Optical Applications," *Acc. Chem. Res.*, 40, 9, 2007, pp. 895-902.
- <sup>13</sup> J. Moghal, J. Kobler, J. Sauer, J. Best, M. Gardener, A. A.R. Watt, G. Wakefield, "High-Performance, Single-Layer Antireflective Optical Coatings Comprising Mesoporous Silica Nanoparticles", *Appl. Mater. Interfaces*, 4, 2, 2012, pp. 854-859.
- <sup>14</sup> D. Chen, "Anti-reflection (AR) coatings made by sol-gel processes: A review", *Sol. En. Mat. & Solar Cells*, 68, 3-4, 2001, pp. 313-336.
- <sup>15</sup> P. Revol, D. Perret, F. Bertin, F. Fusalba, "Porosimetry Measurements on Low Dielectric Constant—Thin Layers by Coupling Spectroscopic Ellipsometry and Solvent Adsorption-Desorption," *J. Porous Mat.* 12, 2005, pp. 113-121.
- <sup>16</sup> M. Bockmeyer, B. Herbig, "Microstructure of sol-gel derived TiO<sub>2</sub> thin films characterized by atmospheric ellipsometric porosimetry" *Thin Solid Films*, 517, 2009, pp. 1596-1600.
- <sup>17</sup> A. Bourgeois, B. Bruneau, S. Fisson, B. Demarets, D. Grosso, F. Cagnol, C. Sanchez, J. Rivory, "Determination of pore size distribution in thin organized mesoporous silica films by spectroscopic ellipsometry in the visible and infrared range" *Thin Solid Films*, 448, 2004, pp. 46-50.
- <sup>18</sup> P.C. Angelome, L. Andrini, M. E. Calvo, F. G Requejo, S. A. Bilmes, G. J. A. A. Soler-Illia, "Mesoporous Anatase TiO<sub>2</sub> Films: Use of Ti K XANES for the Quantification of the Nanocrystalline Character and Substrate Effects in the Photocatalysis Behavior," *J. Phys. Chem. C.*, 111, 2007, pp. 10886-10893.
- <sup>19</sup> J. Yu and X. Zhao, "Effect of substrates on the photocatalytic activity of nanometer TiO<sub>2</sub> thin films," *Materials Research Bulletin*, 35, 2000, pp. 1293-1301.
- <sup>20</sup> Y. Zhang, J. Li, J. Wang, "Substrate-Assisted Crystallization and Photocatalytic Properties of Mesoporous TiO<sub>2</sub> Thin Films", *Chem. Mater.*, 18, 12, 2006, pp. 2917-2923.
- <sup>21</sup> I. L. Violi, M. D. Pérez, M. C. Fuertes, G. J. A. A. Soler-Illia Highly ordered, accessible and nanocrystalline mesoporous TiO<sub>2</sub> thin films on transparent conductive substrates. *ACS Appl Mater Interfaces*. 2012, 4, pp. 4320-4330.
- <sup>22</sup> S. Dourdain, J. Bardeau, M. Colas, A. Mehdi, "Determination by x-ray reflectivity and small angle x-ray scattering of the porous properties of mesoporous silica thin films," *Appl Phys. Lett.* 86, 2005, pp. 1-3.
- <sup>23</sup> V. Luca, G. J. A. A. Soler-Illia, P. C. Angelomé, P. Y. Steinberg, E. Drabarek, T. L. Hanley, "Microporous and Mesoporous Materials," *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 121, 2009, pp. 67-72.
- <sup>24</sup> E. L. Crepaldi, G. J. A. A. Soler-Illia, D. Grosso, P. A. Albouy, C. Sanchez, "Design and post-functionalisation of ordered mesoporous zirconia thin films", *Chem. Commun.* 2001, pp. 1582-1583.

- 
- <sup>25</sup> X. Chen, S.S. Mao, "Titanium Dioxide Nanomaterials: Synthesis, Properties, Modifications, and Applications," *Chem. Rev.* **107**, 2007, pp. 2891-2959.
- <sup>26</sup> D. Meyerhofer, "Characteristics of resist films produced by spinning," *J. Appl. Phys.* **49**, 7, 1978, pp. 3993-3997.
- <sup>27</sup> X. Feng, L. Sun, "Mathematical model of spin-coated photoresist on a spherical substrate," *Optics Express*, **13**, 18, 2005, pp. 7070-7075.
- <sup>28</sup> K. Norrman, A. Ghanbari, N.B. Larsen, "6 Studies of spin-coated polymer films," *Annual Reports C*, **101**, 2005, pp. 174-201.
- <sup>29</sup> C. J. Lawrence, "The mechanics of spin-coating of polymer films" *Phys. Fluids*, **31**, 1988, pp. 2786-2796.
- <sup>30</sup> C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, J. S. Beck, "Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism" *Nature*, 1992, **359**, 710-712.
- <sup>31</sup> J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. Kresge, K. D. Schmitt, C. T.-W. Chu, D. H. Olson, E. W. Sheppard, S. B. McCullen, J. B. Higgins, J. L. Schlenker, "A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates" *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 27, 1992, pp. 10834-10843.
- <sup>32</sup> D. Zhao, P. Yang, N. Melosh, J. Feng, B. F. Chmelka, G.D. Stucky, "Continuous Mesoporous Silica Films with Highly Ordered Large Pore Structures" *Adv. Mater.* **10**, 16, 1998, pp. 1380-1385.
- <sup>33</sup> M. C. Fuertes, F.J. López-Alcaraz, M.C. Marchi, H.E. Troiani, V. Luca, H. Míguez, G. J. A. A. Soler-Illia, "Photonic Crystals from Ordered Mesoporous Thin-Film Functional Building Blocks" *Adv. Func. Mat.* **17**, 2007, pp. 1247-1254.
- <sup>34</sup> M. C. Fuertes, S. Colodrero, G. Lozano, A. R. Gonzalez-Elipé, D. Grosso, C. Brossiere, C. Sanchez, G. J. A. A. Soler-Illia, H. Miguez, "Sorptions Properties of Mesoporous Multilayer Thin Films," *J. Phys. Chem. C*, **106**, 2008, pp. 3157-3163.
- <sup>35</sup> M. C. Fuertes, F.J. López-alcaraz, M.C. Marchi, H.E. Troiani, V. Luca, H. Míguez, G. J. A. A. Soler-Illia, "Photonic Crystals from Ordered Mesoporous Thin-Film Functional Building Blocks", *Adv. Func. Mater.* **17**, 2007, pp. 1247-1254.

## 4. INFILTRACIÓN DE NPM DE Au EN PDMP



**En este capítulo se describe el método de infiltración de NPM de Au en PDMP mediante la reducción química de iones metálicos precursores. Se mostrarán las principales características de las diferentes estrategias utilizadas para la infiltración en cuanto a las fracciones de llenado de la porosidad accesible, la morfología de los depósitos y la homogeneidad de la infiltración. Se analizarán las propiedades ópticas de los nanocompuestos a través de la caracterización y el modelado de la respuesta plasmónica de los sistemas formados.**

En esta tesis se estudiaron los métodos de Reducción Suave (RS) y Foto-reducción (FR) para la infiltración de películas delgadas mesoporosas con NPM de Ag y Au. Tanto uno como otro método presentan ventajas y desventajas respecto del control del proceso de infiltración. Las características específicas de cada sistema mesoporoso y de cada uno de los metales determinan el método más conveniente para obtener de manera reproducible una infiltración homogénea en un grado de infiltración controlable. En este capítulo se presentarán los resultados de la infiltración de Au en diferentes matrices mesoporosas. El caso particular de NPM de Au en PDMP de  $\text{TiO}_2$ , debido a la estabilidad química de las NPM de Au, será utilizado para la evaluación de los modelos de absorción de luz a fin de comprender las propiedades ópticas de los nanocompuestos. Este mismo sistema, será utilizado para estudiar de manera completa los procesos de maduración que tienen lugar al incrementarse la temperatura. La elipsometría brindará en este estudio una herramienta fundamental para examinar en tiempo real los cambios en las propiedades ópticas de los nanocompuestos y su interpretación en términos de la excitación de PSL.

### 4.1. Reducción suave de iones $\text{Au}^{3+}$

La infiltración de películas delgadas de  $\text{TiO}_2$  con NPM de Au se realizó exitosamente a por reducción suave. El método utilizado emula otros ya reportados en la literatura para el depósito de NPM de Au sobre partículas y películas delgadas porosas de  $\text{TiO}_2$ <sup>1,2</sup> en los que se utilizaron diferentes agentes reductores en solución.

Antes de abordar estos temas se hará una breve descripción del método de Reducción Suave y de las condiciones operativas en que se realiza el procedimiento.

### **Descripción General del Método de Reducción Suave**

La síntesis de NPM en el interior de la porosidad de las PDMP por RS ocurre en tres etapas sucesivas: en primer lugar, la impregnación de la muestra mesoporosa con una solución conteniendo el catión metálico de interés el cual debe adsorberse sobre la superficie del óxido; en segundo término, la incorporación de un agente reductor en solución para favorecer la reacción de reducción propiamente dicha; y por último, la remoción por enjuague de los excedentes de la reacción de reducción. Las instancias de nucleación heterogénea y crecimiento de las partículas, pueden controlarse tanto mediante las concentraciones de los reactivos intervinientes como por el número de veces que se realiza el procedimiento descripto.

La infiltración de las PDMP con partículas de plata fue estudiada por M. C. Fuertes en su tesis doctoral<sup>3</sup> a partir de  $\text{AgNO}_3$  y mediante el empleo de formaldehído (HCHO) como agente reductor.<sup>4</sup> Tomando esa metodología como punto de partida, se propuso extender y optimizar el método de infiltración dirigiendo los experimentos al cumplimiento de los siguientes objetivos:

- i. Producir la infiltración de NPM de plata en matrices de  $\text{SiO}_2$  en tiempos cortos de reacción, comparables a los empleados en la infiltración de  $\text{TiO}_2$ .
- ii. Extender el método a la infiltración de las PDMP con NPM de oro.
- iii. Mejorar la homogeneidad de los depósitos.

### **Preparación de las Muestras a Infiltrar**

En cualquiera de los métodos de infiltración utilizados se realiza previamente un procedimiento de limpieza de las películas delgadas. El lavado en cuestión es el mismo que se realiza antes de la caracterización por elipsometría y consiste en un primer enjuague con acetona, luego con etanol y finalmente con agua MilliQ o agua bidestilada. Las muestras son secadas en estufa a  $60\text{ }^\circ\text{C}$  y a  $130\text{ }^\circ\text{C}$  sucesivamente. Con este procedimiento se busca remover del interior de la estructura porosa cualquier contaminante que pudiera ocluir los poros o alterar las reacciones que habrán de ocurrir durante la infiltración.<sup>i</sup>

Antes de la infiltración, las muestras de PDMP son cortadas según el tamaño conveniente conservando en todos los casos una porción de las mismas como blanco o control. En los casos en que la caracterización óptica se realizó mediante técnicas en transmisión de luz, como espectroscopía UV-Visible, las PDMP fueron depositadas solamente en una de las caras del sustrato; una marca intencional se realiza en una de ellas para poder hacer un seguimiento de la ubicación de la película delgada.

#### **4.1.1. Reducción suave de $\text{AuCl}_4^-$ con $\text{NaBH}_4$ en PDMP de $\text{TiO}_2$**

La infiltración con Au por reducción suave dentro de la porosidad de las PDMP de  $\text{TiO}_2$  se llevó a cabo utilizando ácido tetracloroáurico ( $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , Sigma-Aldrich) como precursor

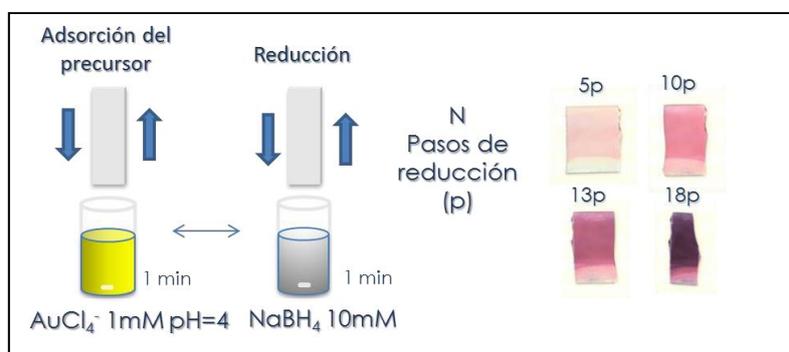
---

<sup>i</sup> Los contaminantes más comunes son los producidos por la combustión del surfactante polimérico y los compuestos orgánicos volátiles (COV).

del metal. Para ello se prepararon soluciones acuosas de este compuesto de concentración 1 mM estabilizadas a un valor de pH=4 mediante el agregado por goteo de una solución 0,1 M de NaOH. Como agente reductor se utilizó borohidruro de sodio ( $\text{NaBH}_4$ ) en solución acuosa 10 mM en (0,019 g en 50 mL) preparada en el momento de realizar la infiltración y conservada en baño de agua hielo<sup>ii</sup>. Una vez preparadas las soluciones, la infiltración se lleva a cabo mediante el siguiente protocolo:

- 1) Se sumergen las muestras mesoporosas en la solución (SN)  $\text{AuCl}_4^-$  y se dejan en agitación por 1 minuto.
- 2) Se retiran y se enjuagan someramente con  $\text{H}_2\text{O}$  para eliminar precursor en superficie y en exceso y se secan con flujo de aire seco o  $\text{N}_2$ .
- 3) Se sumerge la muestra en la solución  $\text{NaBH}_4$  y se deja en agitación por 1 minuto.
- 4) Se retira y enjuaga con abundante agua y se seca con flujo de aire seco o  $\text{N}_2$ .
- 5) Se repite el procedimiento desde el paso 1.
- 6) Cada 4 o 5 pasos se limpia la superficie suavemente con papel óptico mojado y se reemplaza la solución de  $\text{NaBH}_4$ .

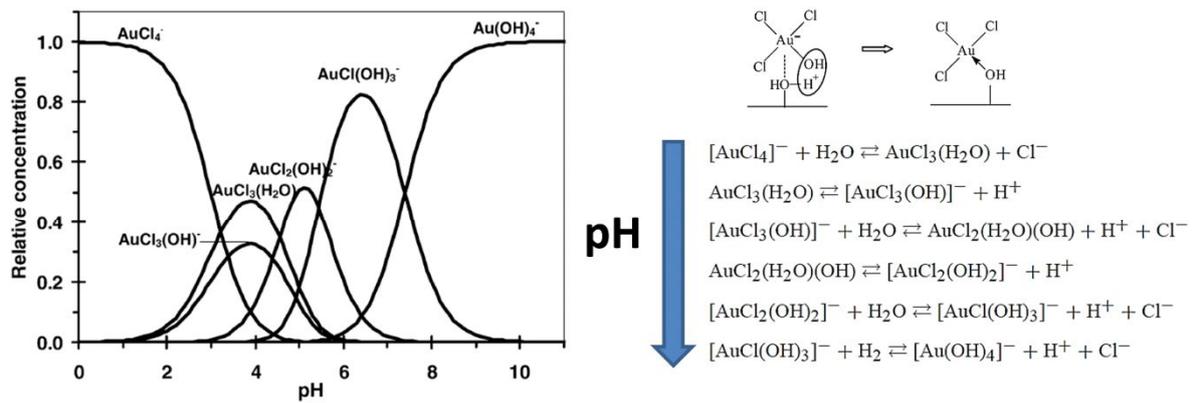
El proceso, esquematizado en la Figura 4-1, se repite tantas veces como se desee logrando en cada paso un aumento en la fracción volumétrica del metal dentro de la porosidad de la PDMP. La formación de partículas de oro se evidencia a simple vista por la aparición de un color rosado característico el cual comienza a ser visible a partir de los primeros 3 pasos de reducción.



**Figura 4-1** Esquema del procedimiento de infiltración por reducción suave de NPM de Au en matrices mesoporosas de  $\text{TiO}_2$ .

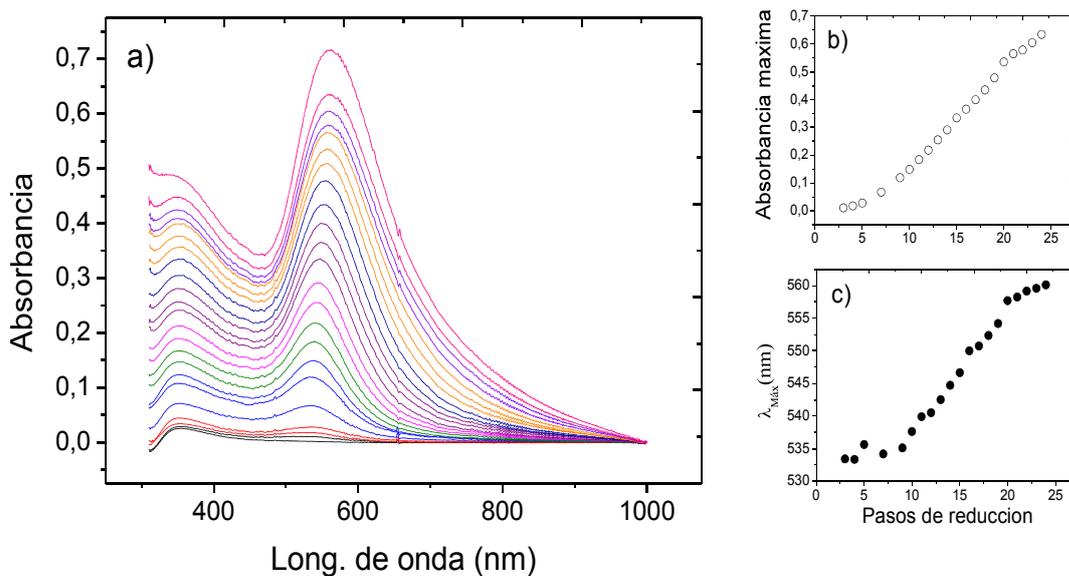
El control del pH tiene por objeto regular la carga superficial de  $\text{TiO}_2$  cuyo punto isoeléctrico está entre 5,5 y 6,5 unidades de pH. De acuerdo a esto, a pH 4, la superficie del  $\text{TiO}_2$  se encuentra cargada positivamente mientras que el ión  $\text{Au}^{3+}$  se encuentra formando en solución dos especies distintas según indica el diagrama de especiación de la Figura 4-2.

<sup>ii</sup> Las soluciones acuosas de  $\text{NaBH}_4$  no son estables ya que este compuesto es capaz de descomponer el  $\text{H}_2\text{O}$  y producir  $\text{H}_2$  como producto de la reacción.



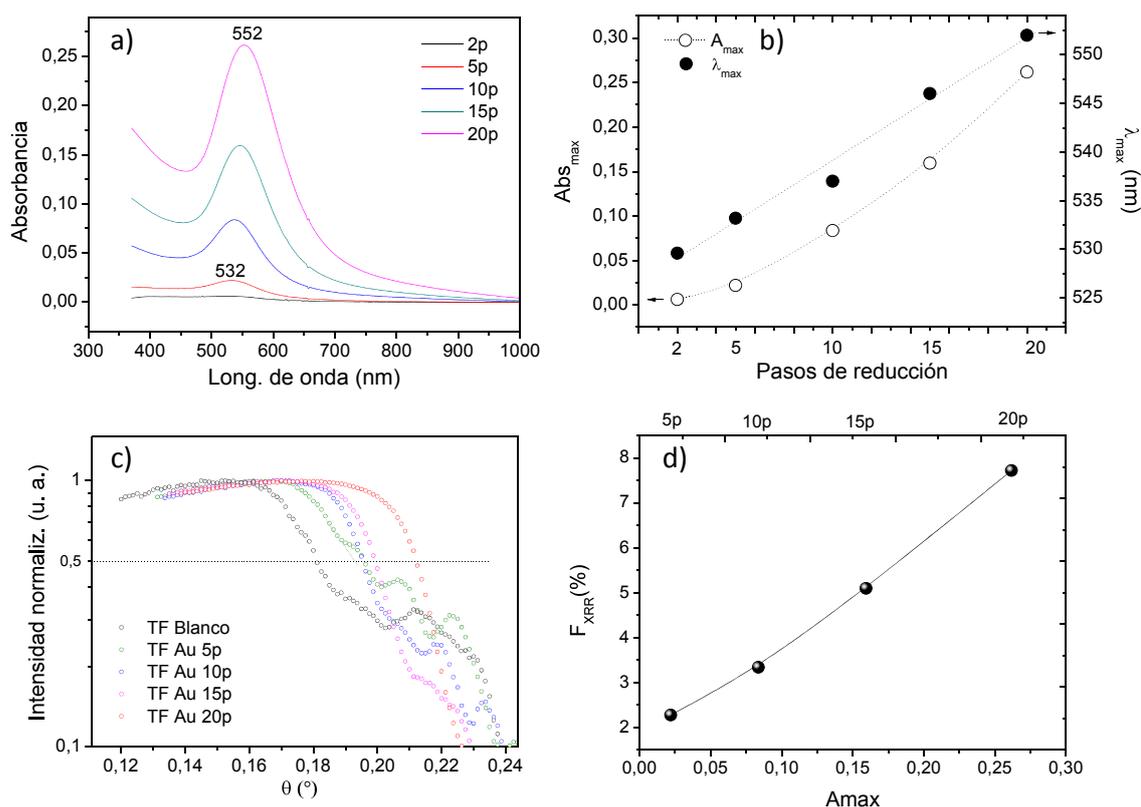
**Figura 4-2** Diagrama de especiación de Au<sup>3+</sup> y reacciones de hidrólisis de AuCl<sub>4</sub><sup>-</sup> tomados de la referencia 5.

La medición de los espectros de absorción tras cada paso de reducción efectuado en una muestra del sistema TF/Vid con la PDMP depositada en ambas caras del sustrato, permite apreciar el crecimiento de la banda PSL y el desplazamiento al rojo al incrementarse la fracción de llenado (Figura 4-3). A longitudes de onda menores a 400 nm se observan absorciones asociadas a las transiciones interbanda del oro. La Figura 4-3b muestra que si bien el aumento de la absorbancia máxima es monótono, luego de los primeros 5 pasos de reducción la pendiente se incrementa hasta llegar a un valor constante por el cual el aumento de absorbancia en cada paso posterior parece depender linealmente del número de pasos de reducción. Por otro lado, la Figura 4-3c indica que, inicialmente, la longitud de onda central de la banda PSL se mantiene aproximadamente constante pero que luego de los primeros 10 pasos comienza un paulatino desplazamiento batocrómico proporcional al número de pasos de reducción hasta que, cerca de los 20 pasos, la tendencia aminora la magnitud del desplazamiento. En estas instancias el color de la muestra adquiere una tonalidad azul, característica de las estructuras nanoscópicas de oro formadas, o bien por partículas de tamaño en el rango 50-200 nm, en los que intervienen términos multipolares en la dispersión y absorción de luz, o bien, constituidas por partículas de menor tamaño pero con un fuerte acoplamiento plasmónico entre ellas.<sup>6,7,8,9</sup>



**Figura 4-3** Evolución de los espectros de absorción al progresar el número de pasos de reducción de HAuCl<sub>4</sub>·3H<sub>2</sub>O a pH=4 en el sistema TF/Vid (2 caras).

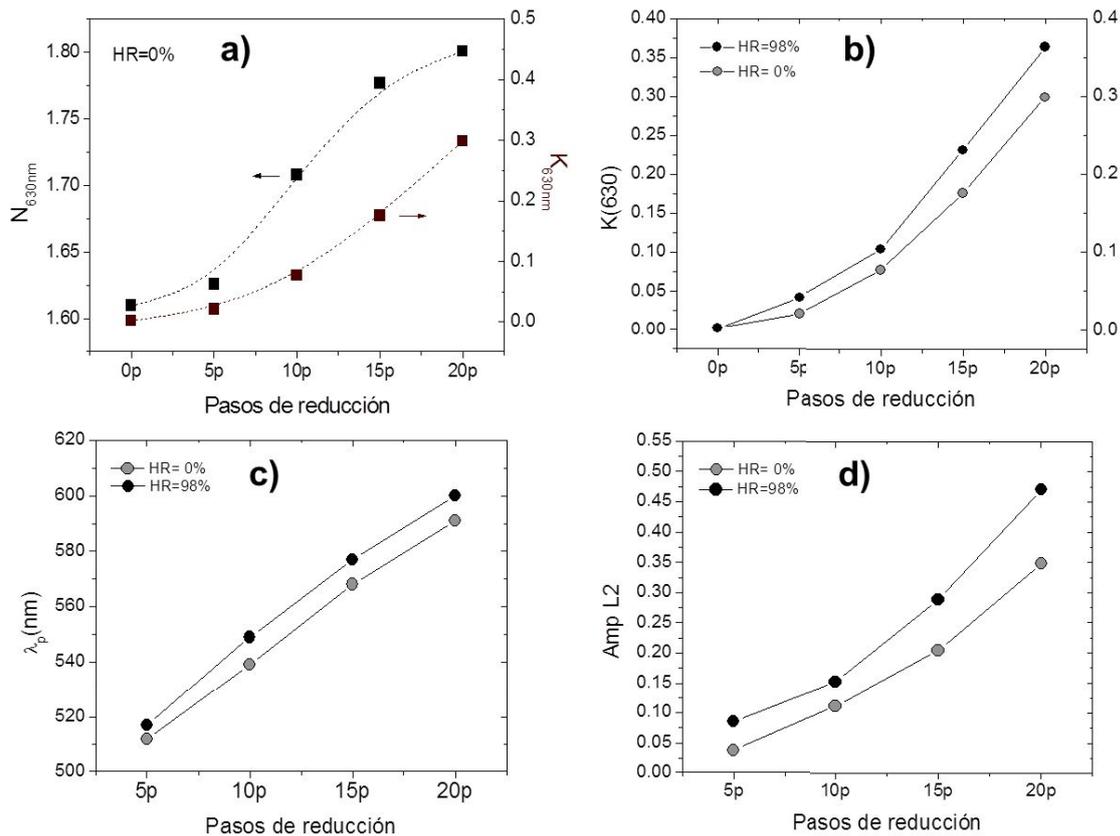
El análisis de la fracción de llenado obtenido por este proceso de infiltración se realizó mediante reflexión de rayos X (XRR) sobre muestras del sistema TF/Vid con el film mesoporoso depositado en una sola de las caras a fin de poder correlacionar estos datos con la absorbancia máxima. El cálculo de la fracción de llenado a partir de la medición del ángulo crítico de reflexión total se realizó mediante el procedimiento descrito en la [sección 2.3.1](#) y las referencias 3 y 4. A fin de correlacionar la información óptica de las muestras medidas se adjunta en la [Figura 4-4](#) los espectros de absorción y los parámetros característicos de la banda PSL.



**Figura 4-4** Resultados de la infiltración con Au del sistema TF/Vid. Paneles a) y b): caracterización óptica y parámetros de la banda PSL. Paneles c) y d) curvas XRR para la determinación del ángulo crítico de reflexión total de rayos X y valores calculados de la fracción en volumen de la porosidad ocupada por la fase metálica.

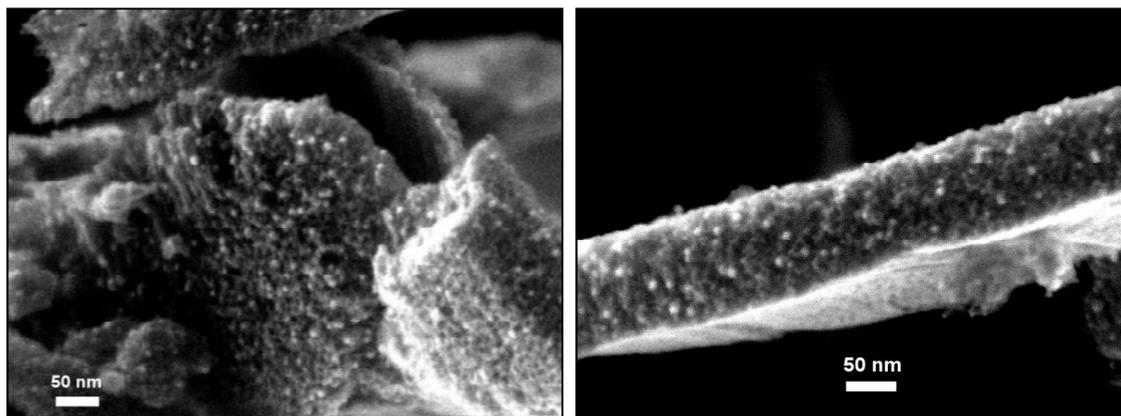
El protocolo de infiltración también puede ser utilizado para la infiltración de PDMP de  $\text{TiO}_2$  depositadas sobre silicio. En ese caso, la caracterización de las propiedades ópticas se llevó a cabo por elipsometría, técnica que además permite el registro de los cambios en el sistema nanocompuesto en función de la humedad relativa. El resultado de los análisis efectuados por elipsometría en muestras del sistema TF/Si infiltrado con Au se muestra en la [Figura 4-5](#). Para el ajuste de los datos de elipsometría se propuso un modelo consistente en una única capa cuya función dieléctrica fue expresada por medio de una relación de dispersión del tipo Cauchy, una función lorentziana para las absorciones del  $\text{TiO}_2$  en el rango UV y una segunda función lorentziana para la absorción debida a los PSL de las NPM de Au<sup>10</sup>. En la [Figura 4-5a](#) se muestran los cambios en el índice de refracción ( $n$  a 630 nm) tanto en su parte real ( $N$ ) como en su componente imaginaria ( $K$ ). Ambos valores aumentan con el número de pasos realizados de reducción; la [figura 4-5b](#) despliega los cambios en la componente  $K$ ,

proporcional a la absorción del nanocompuesto. Cuando las mediciones se realizan en condiciones de alta y baja humedad los valores obtenidos tras el ajuste varían, siendo la diferencia tanto mayor cuanto mayor es el grado de infiltración de la fase metálica. Los paneles c) y d) de la misma figura demuestran la sensibilidad de los parámetros de ajuste ante las condiciones de humedad en que se efectúan las mediciones, notándose un cambio de aprox. 10 nm en la posición central del oscilador lorentziano asociado a la banda PSL, lo cual expresa la sensibilidad del plasmón de NPM de Au a los cambios en el entorno dieléctrico, el cual aumenta su índice de refracción cuando el agua condensa en la porosidad de la PDMP<sup>11</sup>.



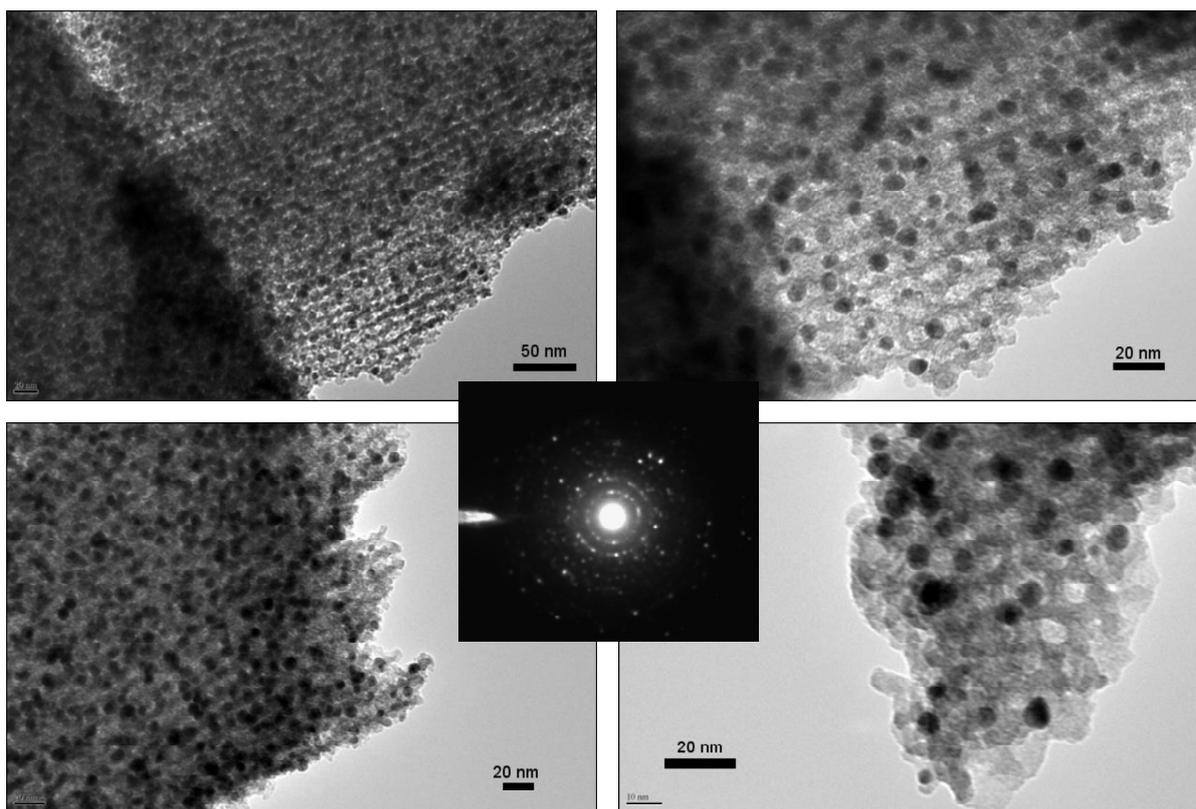
**Figura 4-5** Resultados de las mediciones de elipsometría efectuadas en una muestra del sistema TF/Si infiltrado con Au luego de distintos números de pasos de reducción.

La morfología de los depósitos metálicos dentro de la porosidad de las PDMP fue estudiada por microscopía electrónica MEB-EC (Figura 4-6) y MET (Figura 4-7). En el primer tipo de microscopía, fragmentos de una muestra TF/Vid infiltrada con Au con 19 pasos de reducción (Au19p) se observan en su sección transversal mostrando la presencia de partículas aparentemente esféricas de tamaño menor al de los poros.



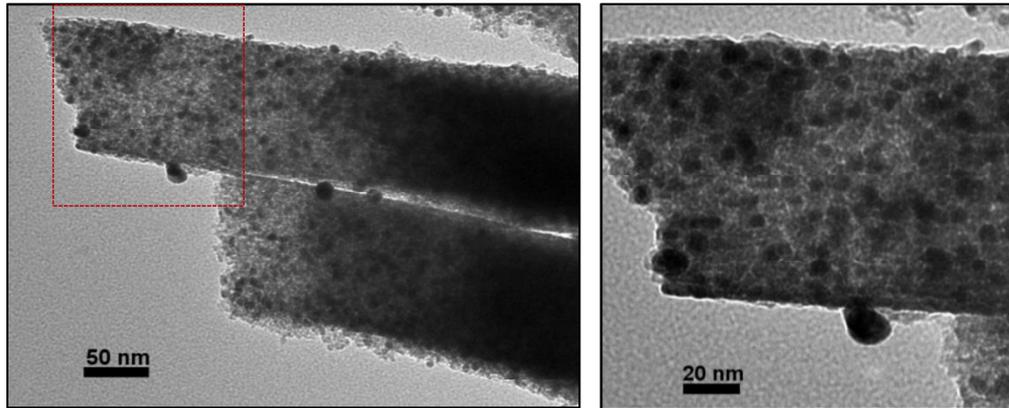
**Figura 4-6** Imágenes MEB-EC de una muestra TF/Vid infiltrada con Au con 19 pasos de reducción. Las NPM de Au aparecen como puntos brillantes, blancos, en las imágenes.

La microscopía electrónica de transmisión es más potente para resolver la morfología de la fase metálica. Las imágenes MET correspondientes al mismo sistema infiltrado con 10 pasos de reducción se muestran en la **Figura 4-7** en las que logra discernirse con claridad que la fase metálica está infiltrada dentro de la mesoporosidad del sistema TF en forma de partículas esferoides parejamente distribuidas en el *film*.



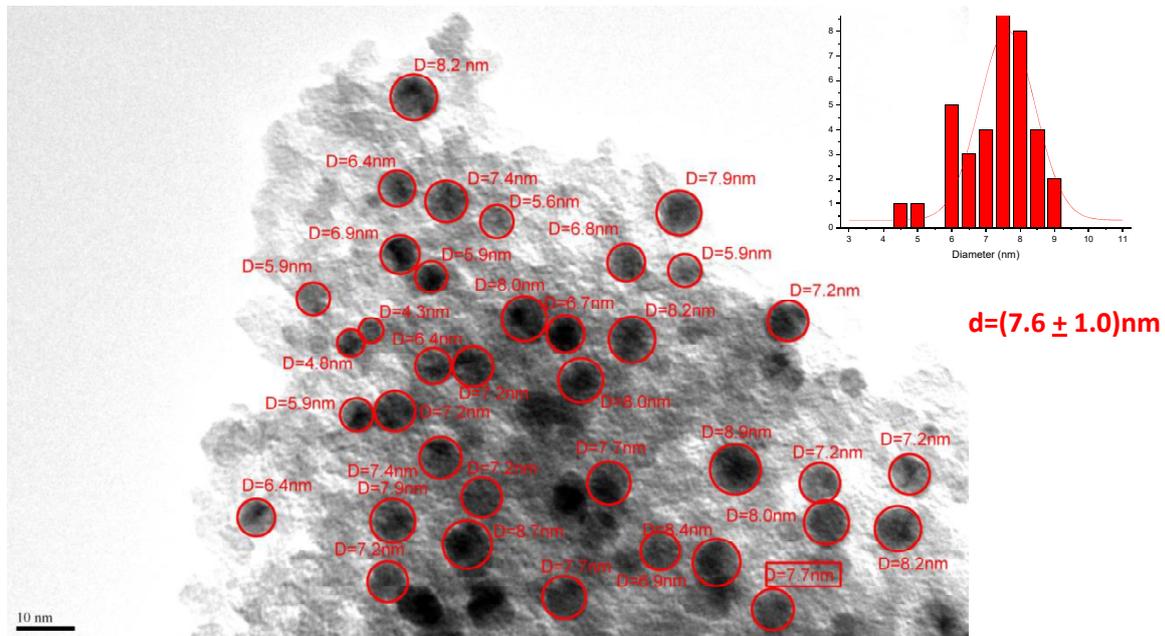
**Figura 4-7** Imágenes MET del sistema TF/Vid infiltrado con Au tras 10 pasos de reducción. Inserto: Imagen de difracción de electrones revelando la naturaleza cristalina de las NPM.

En la **Figura 4-8** se exhibe una imagen MET de un fragmento de la misma muestra ubicado en forma lateral y mostrando la presencia de NPM de Au parejamente en todo el espesor del *film*.



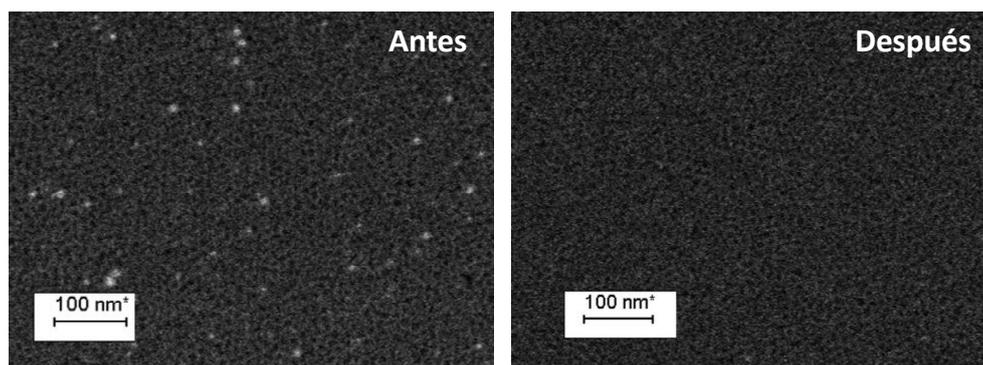
**Figura 4-8** Imagen MET del sistema TF/Vid Au10p en sección lateral (*cross-section*) mostrando la infiltración de NPM en todo el espesor de la PDMP.

Un análisis estadístico de las imágenes MET permite obtener una aproximación al tamaño medio y a la distribución de tamaños de las NPM. Un estudio en este sentido se expone en la Figura 4-9.



**Figura 4-9** Determinación de tamaño medio y distribución de tamaños de NPM de Au por análisis estadístico de imágenes MET del sistema TF/Vid Au 10p.

El estado de la superficie luego de la infiltración con 10 pasos de reducción se muestra en la Figura 4-10 antes y después de limpiar la superficie con papel óptico. El tamaño de las partículas que se observan antes de la limpieza es comparable al tamaño de los poros y en un grado de cobertura muy bajo. Se observó que la adherencia de las partículas no es muy fuerte y que el método de limpieza con papel óptico, cuidando de no rayar el *film*, es efectivo para remover las mismas de la superficie garantizando que las propiedades del *film* compuesto se deban exclusivamente a partículas incluidas dentro de la matriz mesoporosa.



**Figura 4-10** Estado de la superficie antes y después de la limpieza con papel óptico. Sistema TF/Vid Au10p.

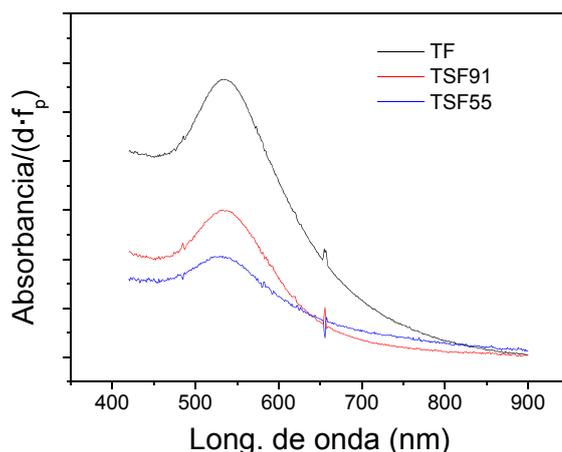
Lo observado hasta aquí en términos del desarrollo y evolución de la banda PSL (Figura 4-3 y Figura 4-4) y de la morfología de las partículas infiltradas (Figura 4-8 y Figura 4-9) habilita que la infiltración pueda comprenderse en tres etapas diferentes: una etapa inicial hasta los primeros diez pasos de reducción, probablemente signada por la nucleación de partículas de oro en el interior de la porosidad, en la que la posición espectral de la banda PSL permanece prácticamente inalterada salvo un ligero corrimiento al rojo; una segunda etapa entre los pasos 10 y 20 en la que se observa un incremento lineal, tanto de la absorbancia máxima como de la longitud de onda de resonancia; y finalmente una etapa posterior, pasados los 20 pasos de infiltración, en que la interacción plasmónica dominaría la absorción explicando la coloración azulada de las muestras formadas por partículas de tamaño similar al del poro.

#### 4.1.2. Reducción suave de $\text{AuCl}_4^-$ con $\text{NaBH}_4$ en PDMP de óxidos mixtos $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$

El mismo procedimiento de infiltración por RS fue efectuado en las muestras de óxidos mesoporosos de composición binaria  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ . Luego de un total de 10 pasos de reducción la absorbancia desarrollada en cada una de las muestras sigue una tendencia de proporcionalidad con la relación molar de  $\text{TiO}_2$ . Se observó que la fracción de llenado de la porosidad parece estar en íntima relación con la fracción de  $\text{TiO}_2$  presente en el *film*. La capacidad del  $\text{TiO}_2$  de catalizar reacciones redox a través de la interacción entre la superficie y los cationes metálicos adsorbidos ha sido previamente reportada;<sup>12</sup> en particular, se ha observado que para el caso de la reducción de  $\text{Ag}^+$ , la reacción ocurre selectivamente en contacto con Ti(IV) y es por tanto dependiente de la concentración de Ti en el óxido mixto<sup>4</sup>. Sin embargo, debe tenerse en cuenta que la intensidad de la banda de absorción no depende solamente de la fracción de llenado sino de los valores de volumen poroso y espesor. Ambos valores fueron obtenidos por PEA para estos sistemas (ver Tabla 3-3) siendo el sistema TF/Vid el de mayor espesor (127 nm) frente al TSF91 (108 nm) y al TSF55 (106 nm); los volúmenes porosos resultaron similares en los dos primeros sistemas (~46%) mientras que para TSF55 el volumen accesible determinado fue de 31%. Teniendo en cuenta que bajo la hipótesis de no interacción plasmónica la contribución de cada partícula a la adsorción se calcula de manera aditiva (sección 2.4.2.3., Ecuación 2-18), y que la infiltración es homogénea en todo el espesor del *film*, es posible comparar los espectros de absorción de los espectros tomando el cociente entre los valores de absorbancia medidos y el producto entre el espesor ( $d$ ) y la fracción de volumen accesible ( $f_p$ ). La comparación de los espectros normalizados de esta manera permite sostener que las diferencias en las intensidades de la banda PSL se

deben a una diferencia en la fracción de llenado con NPM de Au, siendo menor para muestras mesoporosas conteniendo una menor relación molar Ti:Si.

Si bien es cierto que la adsorción del precursor metálico a partir de la solución a pH 4 depende del punto isoeléctrico de la superficie del óxido mixto, se destaca el hecho de que experimentos adicionales, en los que se intentó infiltrar muestras de PDMP de SiO<sub>2</sub> modificando el pH de la solución entre 1 y 5, no produjeron, luego de 10 pasos de impregnación-reducción, ninguna banda de absorción en el espectro visible, comportándose como un material inerte. En vista de estos resultados se refuerzan las conclusiones reportadas en trabajos previos<sup>3,4</sup> acerca de que la presencia de cationes Ti(IV) activos en la superficie interna del óxido actúa catalizando las reacciones de reducción.

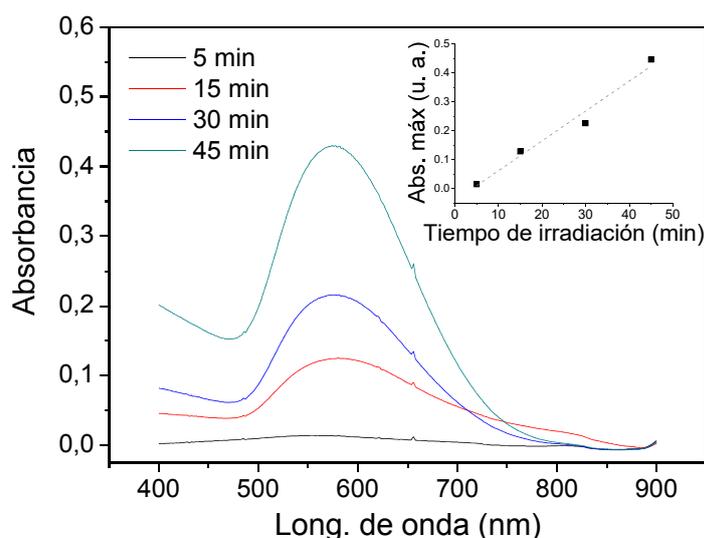


**Figura 4-11** Infiltración por RS de AuCl<sub>4</sub><sup>-</sup> luego de 10 pasos de reducción en los sistemas de óxido mixto TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> depositados sobre vidrio sódico-cálcico. Valores de absorbancia corregidos por el producto entre el espesor  $d$  y la fracción de volumen accesible  $f_p$ .

## 4.2. Foto-reducción de iones Au<sup>3+</sup>

El oro metálico puede producirse por foto-reducción del ión AuCl<sub>4</sub><sup>-</sup> mediante la acción fotocatalítica del TiO<sub>2</sub> y la presencia en solución de un compuesto fácilmente oxidable, como por ejemplo etanol<sup>13</sup>. Al igual que en el método de reducción suave y a fin de permitir el ingreso y la adsorción del ion negativo tetracloroaurato(III) (AuCl<sub>4</sub><sup>-</sup>) en la matriz mesoporosa de TiO<sub>2</sub>, cuyo punto isoeléctrico es ~5, fue necesario ajustar el valor de pH de la solución acuosa del precursor metálico, HAuCl<sub>4</sub>·3H<sub>2</sub>O (Merck) de concentración 1mM, mediante el agregado de NaOH hasta alcanzar un valor de pH 4.

Para la síntesis por FR del ión AuCl<sub>4</sub><sup>-</sup> se utilizaron PDMP TF depositadas sobre vidrio borosilicato (TF/Py). El protocolo empleado consistió en sumergir las muestras mesoporosas en 1,5 mL de la solución precursora de Au dentro de la cubeta de cuarzo utilizada en la configuración 2 de foto-reducción (sección 2.2.2). Luego de permitir durante algunos minutos la impregnación del ión precursor de Au, se agregó un volumen de 1 mL de etanol absoluto. El oxígeno de la solución, el cual compite con el precursor metálico como aceptor de electrones, fue removido mediante el burbujeo de gases inertes como N<sub>2</sub> o Ar. El conjunto fue luego ubicado en el reactor de fotólisis descrito en la sección 2.2 (configuración 2).

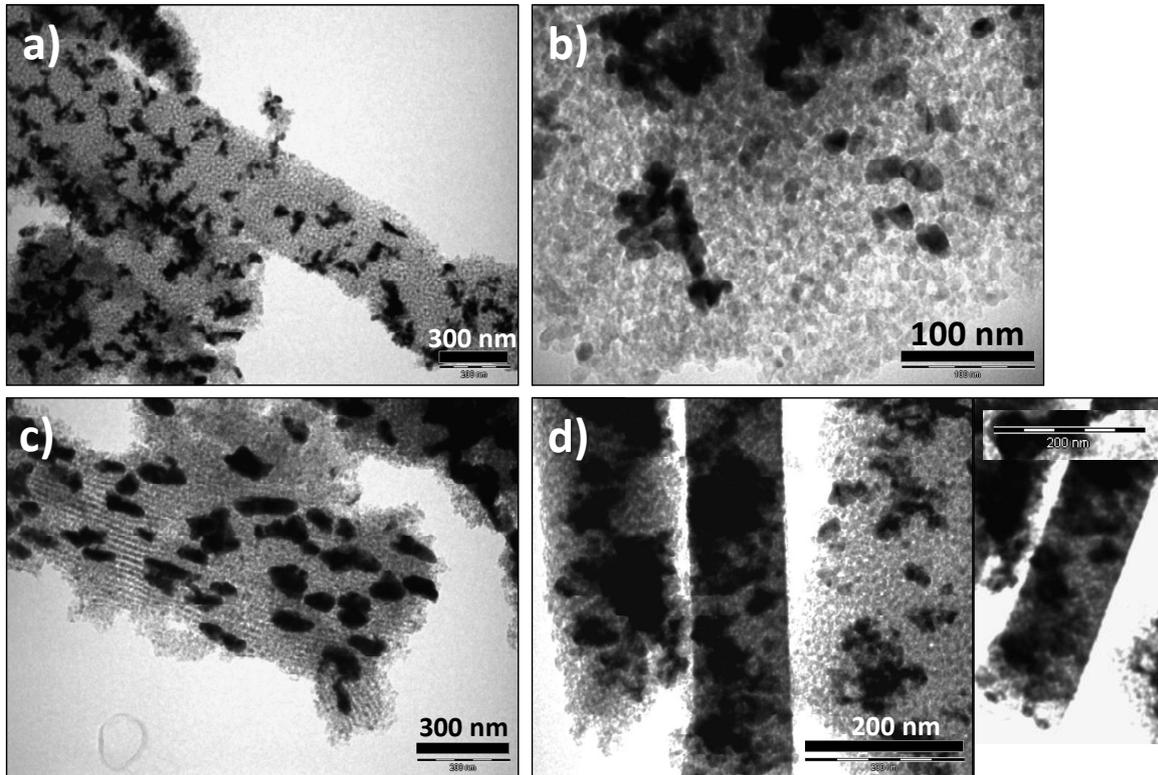


**Figura 4-12** Espectros de absorción de muestras TF/Py infiltradas con Au por FR.

Los resultados obtenidos por este método de infiltración se muestran en la [Figura 4-12](#) y se diferencian significativamente de los obtenidos por RS. En primer lugar, luego de la irradiación se observan precipitados sobre la superficie de la muestra mesoporosa. Al remover esos depósitos con el uso de papel óptico, las muestras permanecen con un color azulado intenso según indican los espectros de absorción de la [Figura 4-12](#), los cuales muestran una banda PSL más ancha, desplazada hacia el rojo en comparación con los resultados mostrados para la infiltración con Au por RS. El color azul observado en las muestras infiltradas por FR induce a pensar en una distribución de partículas con una fuerte interacción plasmónica cuyo efecto es desplazar la banda PSL hacia mayores longitudes de onda aumentando su ancho espectral ([sección 2.4.2.7](#)). La morfología de las muestras infiltradas fue analizada por microscopía MET confirmando una estructura agregada de NPM ([Figura 4-13a](#)) que se extiende a través de todo el espesor del *film* ([Figura 4-13a](#)). Estas características de llenado inhomogéneo, junto con las dificultades prácticas que demanda la desoxigenación de la solución, hacen de la RS un método más confiable, práctico y reproducible para controlar el llenado de la porosidad y por tanto la banda PSL. En tales condiciones resulta posible comprender las propiedades ópticas en términos de partículas esféricas de tamaño regular.

A pesar de las desventajas mencionadas respecto del proceso de FR, la morfología de la fase metálica presenta características de gran interés, como por ejemplo la presencia de regiones en las que la fuerte interacción entre NPM podría producir una alta intensificación del campo eléctrico, uno de los objetivos exigidos para el diseño de plataformas SERS. Por otra parte, la agregación de las NPM podría, con gran probabilidad, estar relacionada con características propias de la mesoestructura, como ser la interconectividad y la orientación, tal como sugiere la [Figura 4-13c](#), abriendo posibilidades atractivas para el control del crecimiento a partir del diseño de la matriz mesoporosa. En cuanto a las propiedades eléctricas de tales estructuras, es posible, aunque no ha sido estudiado, que las estructuras agregadas de NPM que parecen atravesar todo el espesor de las PDMP manifiesten una percolación eléctrica, posibilitando caminos de conducción eléctrica entre un sustrato conductor y el ambiente en contacto con el *film*, cuestión de gran relevancia en aplicaciones electroquímicas<sup>14</sup>.

Cabe mencionar que los experimentos de infiltración por FR realizados en presencia de oxígeno resultaron en la nucleación de partículas en la solución.



**Figura 4-13** Imágenes MET del sistema TF/Py infiltrado con Au por FR.

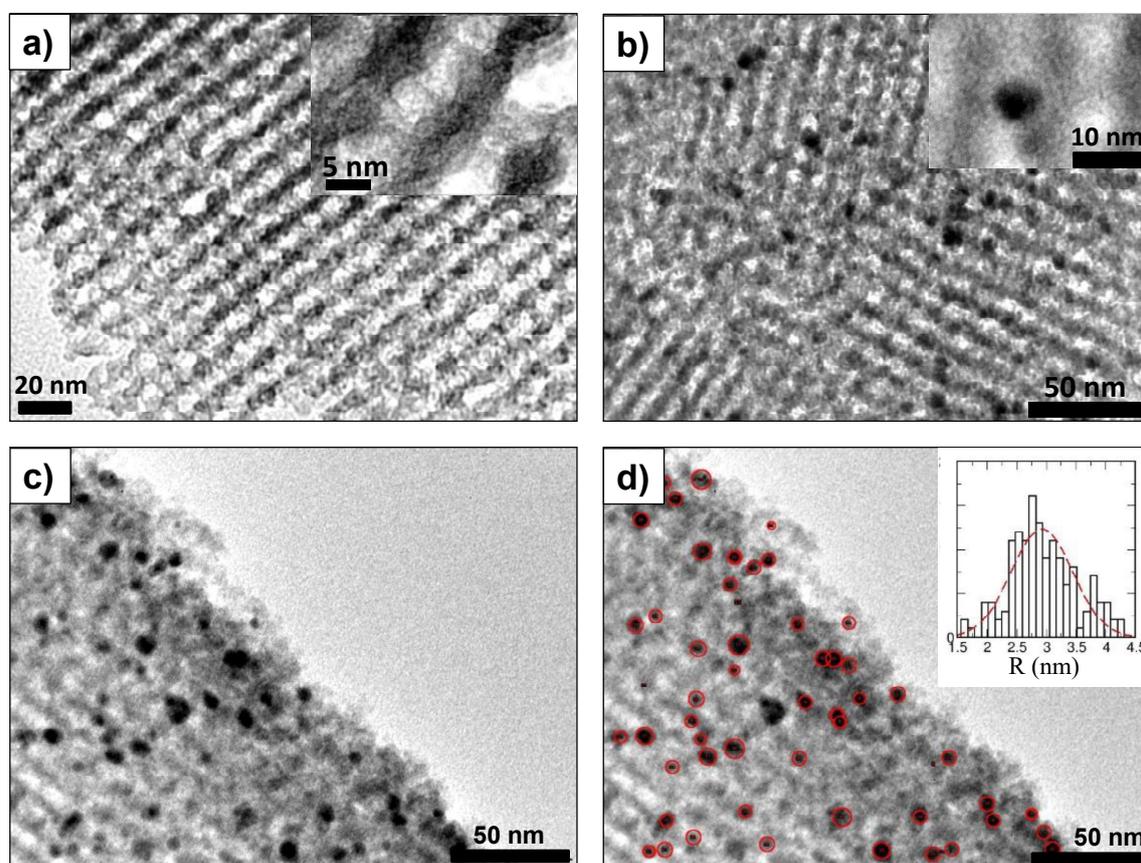
### 4.3. Modelado de la respuesta óptica de nanocompuestos Au@TiO<sub>2</sub>

En esta sección se presentarán los avances en el modelado de las propiedades ópticas de los materiales nanocompuestos mediante la formulación de un medio efectivo surgido de la combinación adecuada de funciones dieléctricas de la matriz mesoporosa y las NPM.

#### 4.3.1. Nanocompuestos = PDMP + NPM

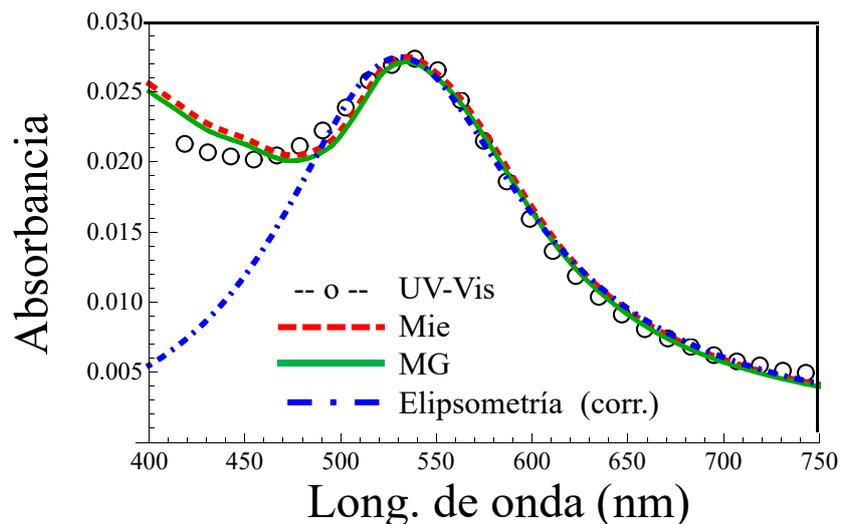
Conforme a lo establecido en la [sección 2.4.3.](#), la caracterización de las propiedades ópticas de los nanocompuestos se llevó a cabo mediante elipsometría y espectrofotometría UV-Visible. Tanto la elipsometría<sup>15-18</sup> como la espectrofotometría UV-Visible<sup>19,20,21</sup> han sido utilizadas en la literatura para la caracterización de las propiedades ópticas de coloides y películas delgadas sintetizadas por *sol-gel*, sin embargo, la interpretación de los espectros es incompleta o cualitativa. En esta parte del trabajo, la primera de las técnicas se utilizó para la determinación de la función dieléctrica efectiva del sistema compuesto formado por PDMP infiltradas con NPM. La combinación de la función dieléctrica de las NPM de Au, corregida por efectos de tamaño, y la que surge del ajuste de los datos de elipsometría de PDMP de TiO<sub>2</sub>, fueron combinadas mediante una teoría de medio efectivo. Para fracciones bajas de llenado en las que no existe interacción plasmónica entre las partículas metálicas, se utilizó el modelo de Maxwell-Garnett (MG) planteado en la [Ecuación 1.22](#).

Para la realización de este estudio se sintetizaron dos muestras del sistema TFAu5p obtenido tras infiltrar con Au PDMP TF/Vid depositados por *dip-coating* a  $1 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ . Del análisis de las imágenes TEM obtenidas sobre una de las muestras, y mostradas en la Figura 4-14, se extrajo un valor medio del radio de partícula  $r$  de  $(2,9 \pm 0,5) \text{ nm}$ . Conocido el tamaño de partícula de esta muestra, y habiendo adquirido el espectro de absorción, se utilizaron tales datos para determinar el parámetro  $A$ , relacionado con la naturaleza de la interface  $\text{TiO}_2/\text{Au}$ , ajustando el espectro de absorción, proporcional al coeficiente de extinción según la Ecuación 2-17. Como resultado de este procedimiento se obtuvo un valor de  $A=1,5$ . Una vez obtenido el valor de  $A$  fue posible analizar los espectros de absorción correspondientes a la segunda muestra a fin de extraer los valores de radio y de fracción de llenado mediante el cálculo del coeficiente de extinción y la absorbancia; independientemente, la función dieléctrica efectiva, parametrizada a partir de las mediciones de elipsometría, fue contrastada con la que surge del cálculo de MG (Ecuación 2-34), en el que intervienen el tamaño y el número de partículas por unidad de área ( $N_{\text{NP}}$ ), ambas cantidades relacionadas con la fracción de la porosidad ( $f_p$ ) del *film* ocupada por la fase metálica ( $f_{\text{NP}}$ ).



**Figura 4-14** Imágenes MET de *films* mesoporosos de  $\text{TiO}_2$  antes (a) y después (b,c) de la infiltración con NPM de Au con 5 pasos de reducción (Au5p). En la imagen d) se muestra un ejemplo del conteo estadístico de las partículas de la imagen c) junto con la DTP obtenida sobre varias microscopías.

Finalmente, las expresiones parametrizadas de la absorbancia dadas por las Ecuaciones 2-16 y 2-17, fueron ajustadas a los espectros experimentales tomando como parámetros de ajuste los valores de radio  $r$  y fracción de llenado  $f_{\text{NP}}$ . El resultado de tales procedimientos se muestra en la Figura 4-15.



**Figura 4-15** Espectros de absorción medidos por UV-Visible (círculos) y calculados a partir de las teorías de Mie (línea roja) y MG (línea verde). Comparación con el espectro normalizado obtenido a partir de la función dieléctrica determinada por elipsometría. Rango de ajuste: 440-750 nm.

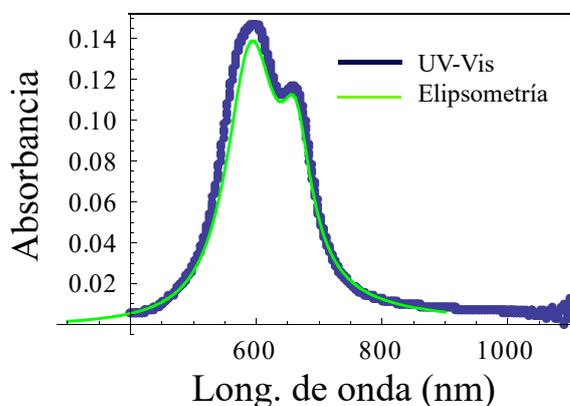
$A=1.5$	$f_{NP}$ (%)	$a$ (nm)	$R^2$
Mie vs. UV	1.77	2.88	0.99
MG vs. UV	1.76	2.89	0.99
MG vs. ellip. (corr)	1.78	2.87	0.99

**Tabla 4-1** Parámetros ajustados  $a$  y  $f_{NP}$  de las expresiones de Mie y MG respecto al espectro UV-Visible mostrado en la Figura 4-15.

Puesto que la función dieléctrica efectiva del sistema TF-Au5p se construye ajustando a los datos elipsométricos una relación de dispersión en el rango 400-960 nm, el modelo dieléctrico no incluye componentes adicionales para describir las absorciones producidas por las transiciones interbandas, las cuales tienen lugar por debajo de dicho rango espectral, por este motivo, el espectro de absorción reconstruido se diferencia de los otros mostrados en la Figura 4-15.

Tanto la posición como el ancho espectral de la banda PSL fueron adecuadamente reproducidos por las teorías de Mie y MG arrojando valores de tamaño de partícula y fracciones de llenado similares y consistentes con las observaciones de MET ( $r_{TEM}=2,9 \pm 0,5$  nm) y de EDS ( $1,9\% \pm 0,5\%$ ) y XRR ( $2,2\% \pm 0,1\%$ , Figura 4-4d) respectivamente. Llamativamente, la reconstrucción del espectro de absorción a partir de la parametrización de la función dieléctrica determinada por elipsometría muestra una diferencia significativa respecto a la intensidad de la absorción, siendo aproximadamente el doble la absorbancia máxima determinada por elipsometría respecto del espectro medido por UV-Visible. Cabe señalar que este fenómeno por el cual el coeficiente de absorción de la PDMP infiltrada con NPM de Au es aparentemente mayor que el observado directamente por UV-Visible solo se observó para películas conteniendo NPM. Experimentos adicionales se realizaron a fin de cotejar los datos de espectrofotometría UV-Visible con los extraídos de elipsometría. En particular se prepararon y caracterizaron por ambas técnicas muestras del sistema TF/Vid impregnadas en soluciones concentradas de azul de metileno (AM). La adsorción de este colorante sobre la superficie interna del *film* mesoporoso produce la coloración del mismo, la cual es observable a simple vista. En la caracterización de estas muestras por elipsometría se

ajustaron los parámetros correspondientes a dos bandas de absorción del tipo Lorentz a fin de emular el espectro de absorción del AM. Luego de realizados exitosamente los ajustes, se reconstruyeron los espectros de absorción y se compararon con los medidos por espectrofotometría, hallando un excelente acuerdo entre los mismos según se muestra en la Figura 4-16.

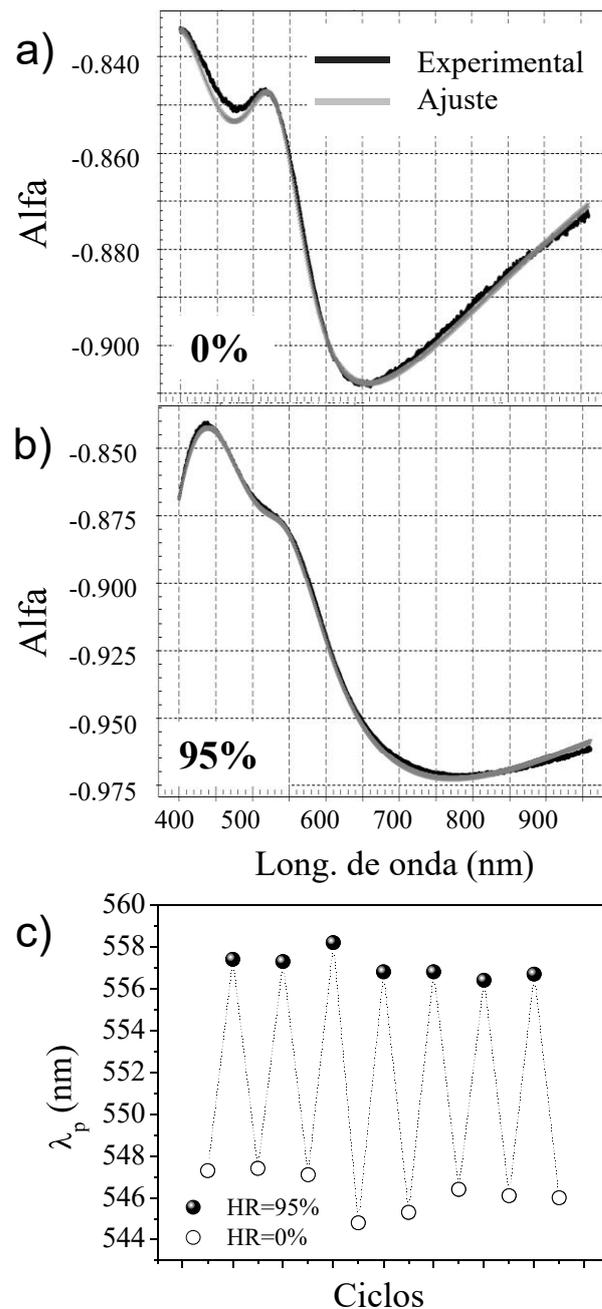


**Figura 4-16** Comparación de los espectros de absorción de PDMP TF/Vid impregnadas en azul de metileno determinados por espectrofotometría UV-Visible y elipsometría.

En vista de estos resultados permanece abierta la cuestión acerca del desacierto de la absorbancia en muestras infiltradas con NPM, ya que discrepancias similares también fueron observadas para muestras TF infiltradas con Ag. Los experimentos realizados con AM ponen de manifiesto que el origen de tales diferencias no responde a las características operativas de cada una de las técnicas (ángulo de incidencia del haz de medición, camino óptico efectivo, etc.) sino que la componente lorentziana descriptiva de la banda PSL en muestras conteniendo NPM resulta sobreestimada en intensidad tras el ajuste de los datos elipsométricos. Por tal motivo, la caracterización de este tipo de muestras por elipsometría y la posterior aplicación de los modelos planteados no resulta válida para la cuantificación de la fracción de llenado, aunque sí lo es para la determinación del tamaño de partícula, relacionado principalmente con el ancho de la banda PSL.

#### 4.3.2. Condensación de vapores

Debido a la elevada área superficial y a la presencia de mesoporos, la exposición de las PDMP a vapores de solventes volátiles, como por ejemplo agua, conducen a la condensación de una fase líquida del mismo en el interior de los poros y cuellos del sistema mesoporoso. El incremento gradual en el índice de refracción efectivo del *film* modifica la condición de resonancia de PSL de las NPM infiltradas (condición de Frölich)<sup>11,22</sup>. Con el objetivo de estudiar este efecto, se realizaron mediciones de elipsometría a humedad controlada, alternando entre valores de 0% y 95% HR, obteniendo en cada caso un acuerdo excelente entre la parametrización propuesta de la función dieléctrica y los datos de elipsometría. La posición espectral del plasmón, registrada en sucesivas mediciones bajo las dos condiciones de humedad mencionadas, muestran un corrimiento reversible y reproducible de 10 nm, siendo mayor la longitud de onda central de la banda PSL en condiciones de alta humedad según se muestra en la Figura 4-17c.



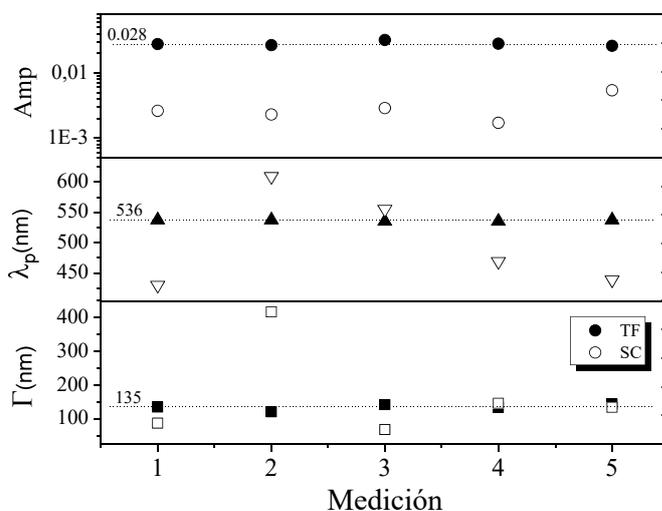
**Figura 4-17** Mediciones de elipsometría a diferentes condiciones de humedad controlada. Las figuras a) y b) muestran los datos elipsométricos Alfa a 0% y 95% HR respectivamente. El cambio en la posición de la banda PSL se muestra en el panel c).

### 4.3.3. En sistemas bicapa

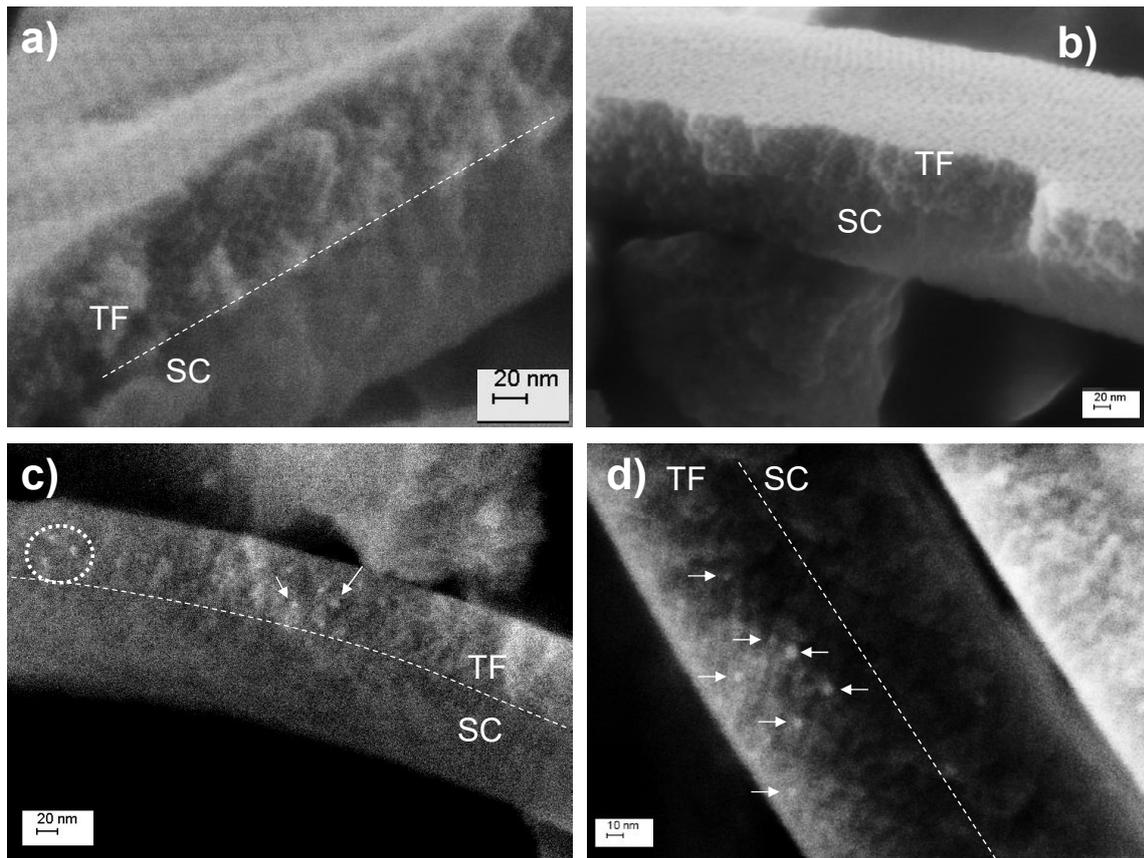
A fin de analizar la posible extensión de este método de análisis de los espectros de absorción se sintetizaron PDMP en estructuras bicapa compuestas por una capa  $\text{TiO}_2$ -F127 (TF) depositada sobre una capa  $\text{SiO}_2$ -CTAB (SC) conformando el sistema TF/SC/Vid.

Para las mediciones de elipsometría cada capa fue ajustada adecuadamente mediante un modelo Cauchy. El sistema bicapa fue luego infiltrado con NPM de Au tras 10 pasos de reducción ( $\text{Au}_{10p}$ ) puesto que para este sistema la banda PSL desarrollada luego de 5 pasos era menos intensa que la obtenida para el sistema monocapa TF. La muestra infiltrada fue

medida por elipsometría utilizando la configuración de *micro-spot* (punto de medición menor a 1mm de diámetro) sobre cinco puntos diferentes de la muestra separados entre sí por varios milímetros. Las mediciones fueron luego analizadas proponiendo un modelo en el cual un oscilador lorentziano fue incorporado en la descripción de cada capa a fin de describir la banda PSL. Los parámetros iniciales propuestos para esta componente de absorción fueron los mismos para las dos capas, suponiendo una infiltración similar en cada una. Sin embargo, luego del realizado el procedimiento de ajuste, se observó que en todos los casos los parámetros de la banda lorentziana convergieron a valores similares para la capa TF mientras que para la capa SC los valores obtenidos fueron erráticos; siendo la amplitud en todos los casos un orden de magnitud menor (Figura 4-18). De hecho, el ajuste de un modelo dieléctrico en el que solo se consideraran partículas en la capa TF (sin función de Lorentz en la capa SC) fue excelente ( $R^2=0.996$ ). Estos resultados sugieren una menor fracción de llenado de la capa SC. Tal diferencia en el proceso de infiltración podría explicarse en función de la menor adsorción del ión  $\text{AuCl}_4^-$  a pH 4 en la superficie de  $\text{SiO}_2$ , para el cual el punto isoeléctrico es aproximadamente 2. Por el contrario, el ión  $\text{AuCl}_4^-$  puede ser adsorbido eficientemente sobre la superficie del  $\text{TiO}_2$  cuyo punto isoeléctrico está entre 5 y 6 conforme a lo discutido en la sección 4.1.2. Además, la reducción selectiva podría estar catalizada por el  $\text{TiO}_2$  tal como ha sido reportado para estructuras multicapa de este tipo para el caso de reducción de  $\text{Ag}^+$ .<sup>4</sup> El análisis MEB-EC de imágenes en vista lateral de muestras de este sistema, expuestas en la Figura 4-19, confirman la localización preferencial de las NPM en la capa TF.

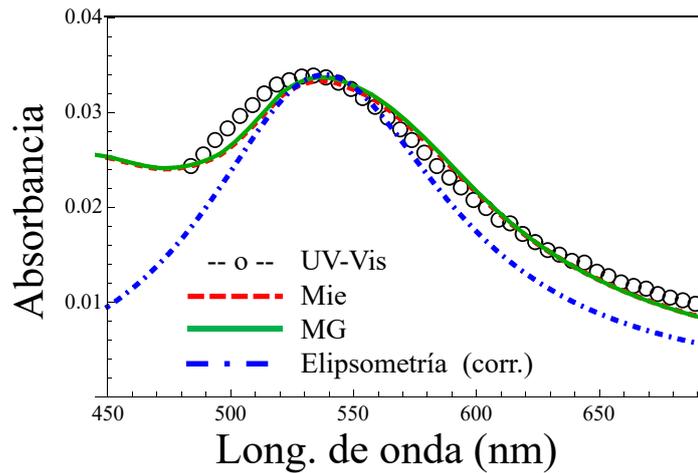


**Figura 4-18** Parámetros ajustados de la absorción lorentziana describiendo la amplitud, posición y ancho espectral de la banda PSL para cada capa del sistema TF/SC/Vid.



**Figura 4-19** Imágenes MEB-EC del sistema bicapa TF/SC/Vid sin infiltrar (a, b) e infiltrado con 10 pasos de reducción de Au (c, d). La interface entre ambas capas puede identificarse debido a la menor porosidad del sistema SC. Partículas individuales (señaladas con flechas) se observan únicamente en la capa TF.

Para el cálculo del tamaño de partícula y la fracción de llenado, el volumen poroso de la capa TF fue determinada por elipsosporosimetría hallando un valor de 35%. Al igual que en el sistema monocapa y utilizando un valor de  $A=1,5$ , los procedimientos de ajuste de los modelos Mie y MG fueron realizados sobre los espectros de UV-Vis. Los resultados se muestran en la [Figura 4-20](#) junto con el espectro reconstruido y corregido determinado por elipsometría. De este análisis se extrajo un valor de radio de partícula  $r = (2,8 \pm 0,1)$  y una fracción de llenado de la porosidad de  $f_{NP}(\%) = (3,8 \pm 0,1)\%$ .



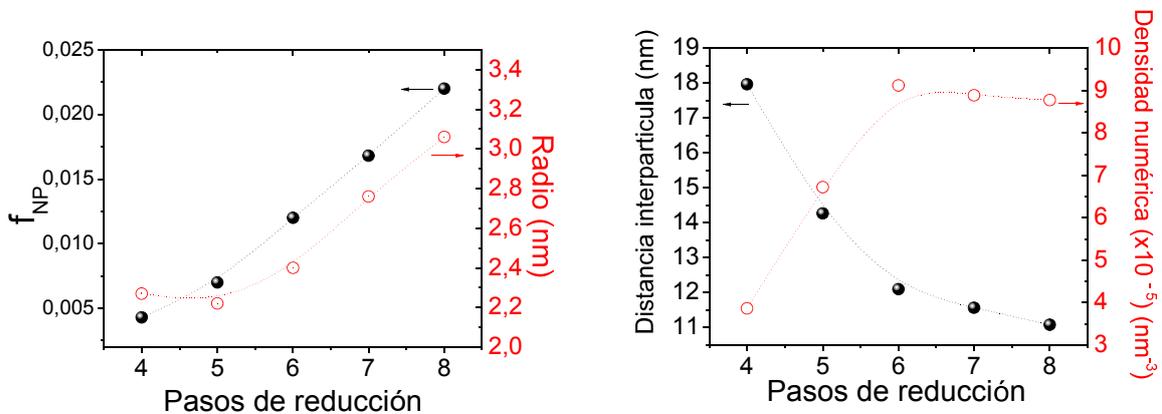
**Figura 4-20** Espectros de absorción medidos por UV-Visible (círculos) y calculados a partir de las teorías de Mie (línea roja) y MG (línea verde) para el sistema TF/SC/Vid Au10p. Comparación con el espectro normalizado obtenido a partir de la función dieléctrica determinada por elipsometría. Rango de ajuste: 440-750 nm.

#### 4.3.4. Análisis del crecimiento de NPM

El modelo propuesto en esta sección pudo ser aplicado a los primeros pasos de reducción a fin de resolver la evolución de la infiltración. Para ello se analizaron muestras sometidas al proceso de infiltración por RS desde los pasos 4 a 8 y se determinaron, luego de los ajustes correspondientes, los tamaños de partícula y las fracciones de llenado de la porosidad. A partir de estos resultados fue posible calcular la densidad numérica de partículas (número de partículas por unidad de volumen  $n_p$ ) y la distancia media entre partículas definida como

$$d_{gap} = (3f_p / 4\pi n_p)^{1/3} - 2a$$

Los resultados, mostrados en la **Figura 4-21**, indican que tanto el número de partículas como el tamaño de las mismas se incrementa al progresar la infiltración. Mientras que la densidad numérica parece arribar a un valor máximo, la distancia entre partículas disminuye monótonamente luego de cada paso de reducción.

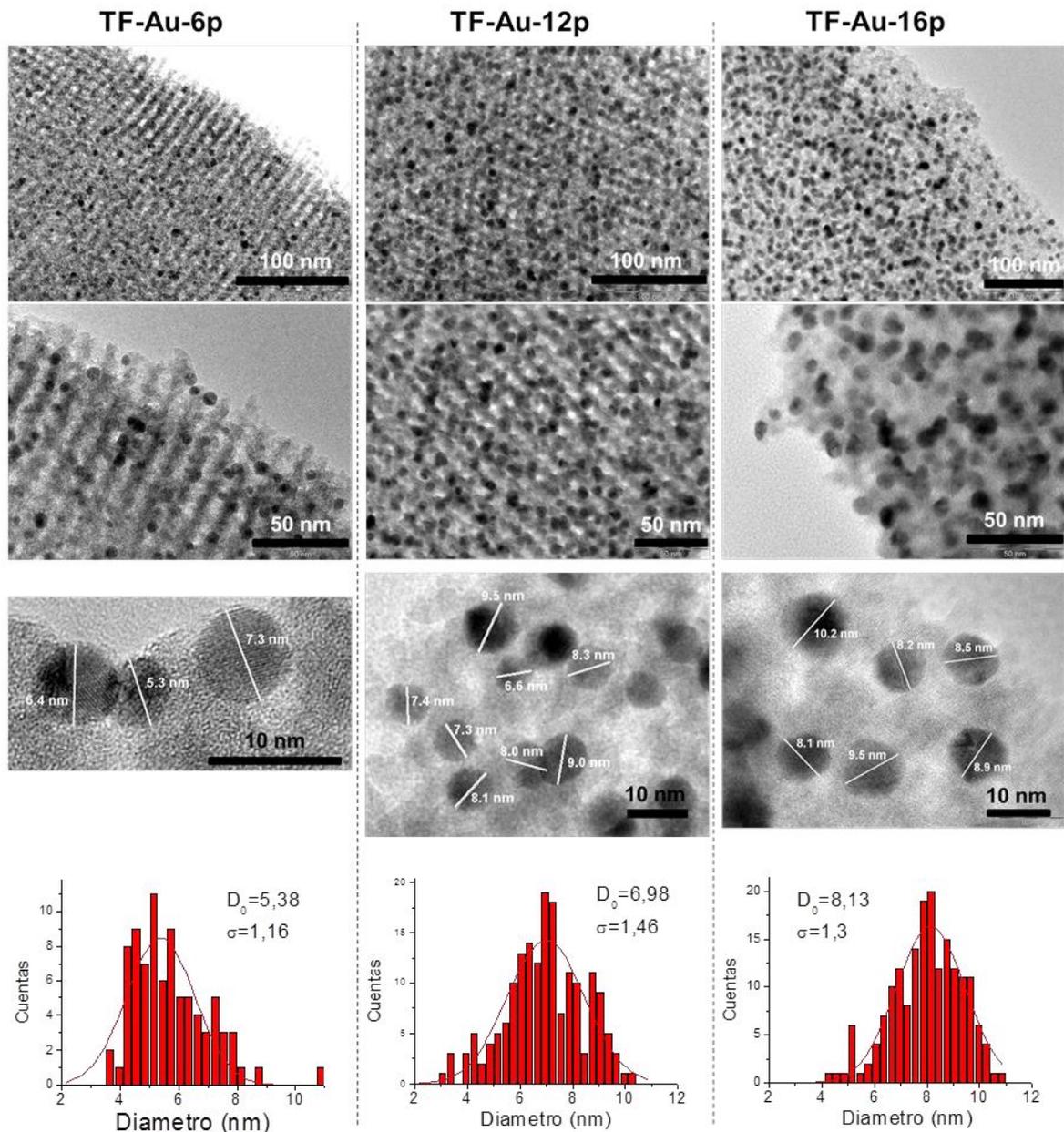


**Figura 4-21** Valores calculados de a) fracción de llenado y radio de partícula, y b) distancia media inter-partícula y densidad numérica luego de sucesivos pasos de reducción.

Estas observaciones sugieren que el mecanismo de formación de partículas procede mediante etapas de nucleación y crecimiento; mientras que una rápida nucleación de NPM de ca. 2 nm de radio ocurre en los primeros pasos, la exposición posterior al precursor Au(III) y el agente reductor resultaría simultáneamente en una nueva nucleación junto con el crecimiento de las partículas preexistentes. Luego de seis pasos de reducción, sin embargo, mientras que la fracción de llenado y el tamaño medio de partícula continúan incrementándose, el número total de partículas se estabiliza, sugiriendo que la infiltración prosigue su curso principalmente mediante el crecimiento del tamaño de partícula. Tal crecimiento va acompañado de una disminución de la distancia inter-partícula. Es interesante notar que las distancias de separación entre partículas son del orden de los tamaños de poro, con lo cual cada poro contendría como mucho una única partícula, lo cual es consistente con lo observado en las imágenes MET.

Para muestras sometidas a un número mayor de pasos de reducción se observa un desplazamiento batocrómico significativo de la posición de la banda PSL. Según se discutió previamente, tales desplazamientos podrían ser el resultado de la interacción plasmónica entre las NPM. Una regla general indica que la interacción plasmónica ocurre típicamente cuando la distancia de separación es del orden del tamaño de las partículas<sup>7</sup>, en este caso, los tamaños y distancias calculados y presentados en la [Figura 4-21](#) son consistentes con la hipótesis de una interacción plasmónica desarrollada para un número de pasos de reducción mayor a diez.

La [Figura 4-22](#) muestra imágenes TEM de PDMP TF infiltradas con NPM de Au mediante 6, 12 y 16 pasos de reducción. Un número creciente de NPM se observa dentro del sistema mesoporoso al incrementarse el número de pasos de reducción, mientras que un conteo estadístico del tamaño de las mismas en cada caso revela el crecimiento del tamaño medio de las NPM desde ca. 5 nm hasta aproximadamente 9 nm.



**Figura 4-22** Imágenes MET de PDMP TF infiltradas con NPM de Au tras 6, 12 y 16 pasos de reducción. Abajo, conteos estadísticos de varias imágenes (tamaño medio de partícula ( $D_0$ ) y desviación estándar ( $\sigma$ ) determinados a partir del ajuste de distribuciones gaussianas en cada caso).

Las propiedades ópticas y estructurales observadas son el resultado de la combinación de, al menos, los siguientes tres fenómenos que se desarrollan para un número de pasos mayor a 10:

- Crecimiento del tamaño de partícula
- Desarrollo de partículas anisotrópicas
- Interacción plasmónica entre NPM

En este contexto, puede afirmarse que el mecanismo de crecimiento dentro del sistema poroso es complejo e implica los procesos a-c presentados arriba. Para bajas fracciones de llenado, solo partículas esféricas sin interacción están presentes y tanto el modelo MG como Mie son capaces de describirlo adecuadamente. Para llenados mayores, el crecimiento del tamaño de partícula resulta responsable del aumento en el espectro de absorción. El crecimiento posterior podría, aunque no pudo confirmarse, completar el espacio disponible dentro del poro, resultando en la formación de NPM de forma elipsoidal y, eventualmente, al bloqueo del sistema poroso<sup>iii</sup>. En este último caso, la nucleación de Au<sup>0</sup> tendría lugar en las interfaces TiO<sub>2</sub>-solución dentro de un poro vacío. Dadas las altas condiciones de supersaturación de este método de infiltración, la nueva nucleación es seguida, probablemente, por un rápido crecimiento del tamaño de partícula. Esto conduciría a una disminución en el número de partículas que en última instancia están moldeadas por el tamaño y forma de los poros. Además, para un número de pasos de reducción mayor a 10, los tamaños de NPM comienzan a ser comparables a su distancia de separación, implicando interacciones plasmónicas entre las NPM, sosteniendo la hipótesis c).

En resumen, la combinación entre los efectos de forma de NPM y de las interacciones pueden, verosímilmente, explicar el marcado desplazamiento batocrómico que tiene luego de los 10 primeros pasos de reducción (Figura 4-3).

#### 4.3.5. Reproducibilidad y poder predictivo del modelado

El modelo presentado aquí permite comprender los caminos en que evoluciona la estructura de los nanocompuestos, abriendo la posibilidad de diseñar sus propiedades ópticas. La reproducibilidad del proceso de infiltración es un asunto esencial para este fin. Con este criterio se compararon los espectros desarrollados en experimentos de infiltración independientes, hallando ligeras diferencias en los máximos de absorción desarrollados para un dado número de pasos de reducción. Consecuentemente, se decidió realizar la comparación de tales experimentos en función de la absorbancia máxima, en lugar de considerar el número de pasos de reducción.

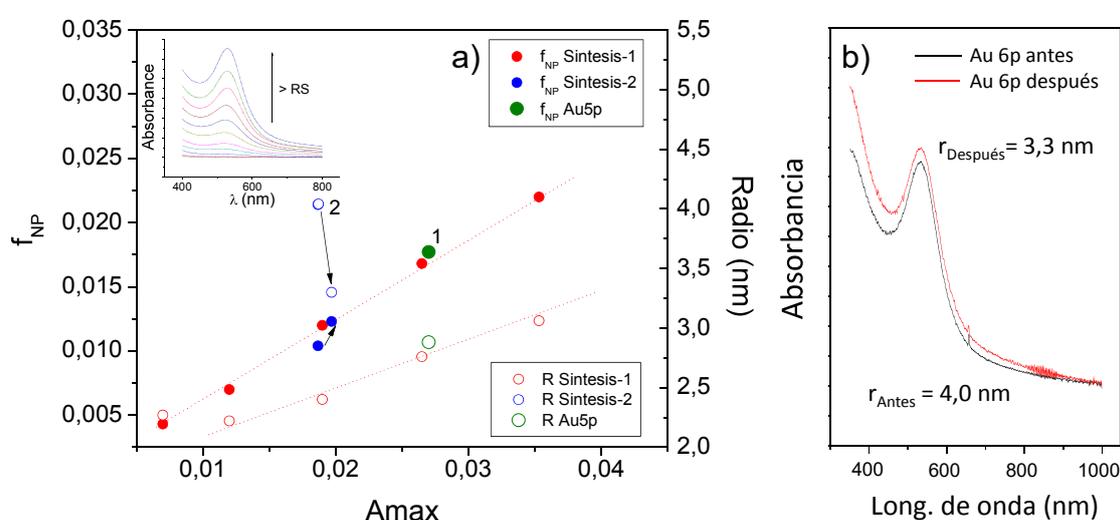
La Figura 4-23 muestra las fracciones de llenado y los radios de partícula calculados para distintas series de muestras infiltradas incluyendo la presentada en la Figura 4-21, graficadas en función de la absorbancia máxima. La tendencia creciente de ambas cantidades es evidente. Un acuerdo excelente entre los tamaños y fracciones de llenado de estas series, extraídos del modelado de los espectros, y la muestra obtenida independientemente discutida en la sección anterior, se muestra en la Figura 4-23a. Esto refuerza la confianza en el poder predictivo del modelo. Sin embargo, existen sutiles diferencias en el procedimiento de la síntesis que deben ser tenidos en cuenta a fin de evaluar correctamente los espectros. Un experimento independiente realizado en condiciones ligeramente diferentes, llamada aquí síntesis-2 (símbolos azules en la Figura 4-23a) exhiben fracciones de llenado similares a la síntesis-1 pero un tamaño de NPM mayor. La única diferencia entre las dos series de muestras es la limpieza de la superficie del *film*. En la síntesis-1, la superficie fue limpiada luego de cada paso de reducción antes de la medición del espectros, tal como se hizo para la muestra Au5p discutida en las secciones anteriores. Este procedimiento de limpieza no fue

---

<sup>iii</sup> Conforme a lo explicado en el capítulo 3, los poros adquieren, luego de la contracción uniaxial debida al tratamiento térmico, una forma elipsoidal. La contracción en del orden del 40-50%, con lo cual la menor dimensión de los poros es de aproximadamente 5-6 nm. Este hecho soporta la hipótesis b) en la que los poros podrían contener partículas anisotrópicas.

realizado en la síntesis-2. El efecto de esta práctica puede verse en la Figura 4-23b, en la que se muestra el espectro y los valores determinados del radio de partícula antes y después de efectuar la limpieza de la superficie. El tamaño de partícula calculado luego de la limpieza de la superficie coincide con las imágenes TEM mostradas en el Anexo (diámetro  $6\pm 1\text{nm}$ ). Las diferencias observadas antes y después de la limpieza llevan a valorar la capacidad del modelado para detectar las ligeras variaciones en el crecimiento de las NPM, cuestión difícil de resolver con otras herramientas de caracterización.

Posiblemente, los primeros pasos de infiltración-reducción son más sensibles a las condiciones físico-químicas que afectan el mecanismo de crecimiento, además de las variables que no fueron sistemáticamente exploradas como ser la temperatura, el espesor de los *films*, el envejecimiento de las soluciones de Au(III) y  $\text{NaBH}_4$ . El modelo presentado aquí provee un método rápido y confiable para evaluar y eventualmente corregir la influencia de estas variables de la síntesis.



**Figura 4-23** a) Valores calculados de fracción de llenado y radio de partícula para dos muestras diferentes preparadas en condiciones similares. La figura inserta muestra la evolución de los espectros para la síntesis-1. El punto marcado como 1 representa la monocapa TF Au5p discutida en secciones anteriores. El punto marcado como 2 corresponde al radio de partícula y la fracción de llenado calculados antes y después de la limpieza de la superficie. En el panel b) se muestran los espectros antes y después de la limpieza de la superficie junto con los valores calculados de radio.

#### 4.3.6. Discusión acerca de la elipsometría como técnica de caracterización de sistemas plasmónicos

Lo mostrado hasta aquí resalta el uso de la elipsometría para la caracterización de la banda PSL en películas delgadas de materiales compuestos. Se ha mostrado que la elipsometría abre la posibilidad de estudiar los cambios en la banda PSL debidos a la condensación de vapores en la mesoporosidad de *film*, y en la obtención de la información estructural, como por ejemplo el tamaño de las NPM y su localización en estructuras multicapas; incluso en sistemas más complejos conteniendo NPM y colorantes adsorbidos, de interés en celdas solares sensibilizadas con tintas. La elipsometría permite la evaluación de la respuesta plasmónica ante cambios en el entorno dieléctrico, proveyendo una herramienta adicional en

el estudio de sensores de base plasmónica. En el ejemplo estudiado del sistema bicapa infiltrado, la localización de las NPM solo podría ser revelada por técnicas destructivas (MEB, MET) o técnicas de difícil acceso como XRR o RBS. En este sentido, la elipsometría provee de una técnica óptica no destructiva para este tipo de sistemas.

Para las muestras que constituyen el tema de este trabajo, las mediciones UV-Visible son suficientes para calcular tanto la fracción de volumen poroso cubierto por NPM como el tamaño medio de las NPM pero son insuficientes para la determinación de la localización de las NPM en una estructura multicapa. En este sentido, la elipsometría brinda información complementaria.

Es necesario remarcar que el empleo de microscopía MET es decisivo para determinar la morfología y el tamaño de las NPM. El cruce de información entre MET y las técnicas ópticas (UV-Vis, elipsometría) permiten determinar el parámetro  $A$  relativo a la interface entre las NPM y el soporte a partir del cual pueden calcularse con precisión el tamaño y la fracción de llenado con NPM.

#### 4.3.7. Conclusiones acerca del modelado de los sistemas Au@TiO<sub>2</sub>

En este capítulo se han contrastado dos técnicas de caracterización óptica aplicadas a los sistemas compuestos NPM@PDMP y se han descrito los modelos físicos aplicados a fin de interpretar las propiedades ópticas de las muestras. Dos formulaciones diferentes, Mie y Maxwell-Garnett han sido expuestas para describir los sistemas mesoporosos infiltrados. La validez de tales modelos exige una baja fracción de llenado para evitar la interacción plasmónica de las NPM asegurando tamaños de partícula menores a 10 nm que convaliden la aproximación dipolar o cuasi-estacionaria.

En estas condiciones, la caracterización por UV-Visible permitió determinar satisfactoriamente la fracción de llenado y el tamaño medio de partícula aplicando cualquiera de las formulaciones mencionadas. La elipsometría, en cambio, permitió igualmente determinar los tamaños de partícula pero no la fracción de llenado ya que el coeficiente de absorción del sistema nanocompuesto resulta sobreestimado por un factor aproximado de 2. Sin embargo, tales discrepancias no se observan en el estudio de muestras mesoporosas conteniendo azul de metileno. Más allá de la limitación en el cálculo de la fracción de llenado, la elipsometría ha permitido con precisión resolver la localización de NPM de Au en un sistema bicapa TF/SC/Vid y ha mostrado ser lo suficientemente sensible para observar cambios en el entorno dieléctrico de las NPM al producirse la condensación de vapor de agua (como también de etanol) en un ambiente controlado. También ha probado ser una herramienta útil en el estudio de procesos de transferencia de carga mediante el seguimiento de la banda PSL al modificarse la densidad de electrones de conducción en las NPM como habrá de mostrarse en la [sección 5.2.6](#).

En vista de estas observaciones se extrae que tanto la elipsometría como la espectrofotometría UV-Visible constituyen técnicas complementarias para la caracterización óptica de PDMP infiltradas con NPM. El proceso de caracterización y modelado estudiado en este capítulo es en principio extrapolable a sistemas similares formados por PDMP de SiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub>, mono- y multicapas infiltrados con NPM de Ag, Au y Cu.

La ecuaciones utilizadas pueden ser fácilmente modificadas para contemplar partículas anisotrópicas incorporando la teoría de Gans como una extensión a la formulación de Mie, y un medio efectivo como el desarrollado por Polder & Van Santen<sup>23</sup>. Para NPM mayores a 10

nm, la aproximación dipolar deja de ser válida y modos multipolares de orden superior deben ser tenidos en cuenta en el cálculo de  $C_{ext}$ .

La mayor limitación, sin embargo, ocurre cuando las distancias entre partículas son lo suficientemente cortas como para favorecer interacciones plasmónicas entre las NPM. En tal caso, tanto MG como Mie dejan de ser válidos y cálculos más complejos deben ser aplicados; en particular, García *et al.* ha propuesto un método simple para parametrizar las interacciones en sistemas similares mediante la adición de un parámetro extra<sup>24</sup>.

#### 4.4. Estabilidad térmica de nanocompuestos Au@TiO<sub>2</sub>

Una vez infiltradas las PDMP con NPM de Au el sistema es susceptible de experimentar cambios en su morfología. En el caso de la infiltración con Ag, el sistema es especialmente propenso a la oxidación y la maduración en procesos fuertemente dependientes de las condiciones de conservación que serán tratados en el capítulo siguiente. Para el caso de Au, la estabilidad frente a la oxidación es muy superior lo cual permite realizar estudios más confiables y reproducibles acerca de los mecanismos de maduración de las partículas alojadas en la matriz mesoporosa, sin interferencia de los procesos oxidativos.

Al igual que en sistemas coloidales, los arreglos de NPM evolucionan mediante procesos de maduración cambiando significativamente la distribución de tamaños de partícula (DTP) y las propiedades derivadas de ella. Para el caso de partículas soportadas sobre sustratos planos, debido a las propiedades de interés tecnológico en catálisis, los fenómenos de maduración han sido estudiados tanto a nivel teórico como experimental desde hace ya bastante tiempo.<sup>25,26</sup> El fenómeno reconstructivo involucra procesos de transferencia de masa entre partículas a través de la difusión superficial y en fase vapor de átomos de Au en un proceso similar al de maduración de Ostwald; la evolución también puede progresar mediante procesos de migración de partículas, *i.e.* un proceso intra-partícula en el que la difusión atómica resulta en un movimiento del tipo browniano de las NPM, seguido por la coalescencia de las mismas luego de su colisión. Ambos mecanismos involucran procesos térmicamente activados. Una presentación completa de esta temática fue sumariada por Wynblatt & Gjostein<sup>27</sup> derivando expresiones para cada una de las distintas etapas, tanto termodinámica como cinéticamente.

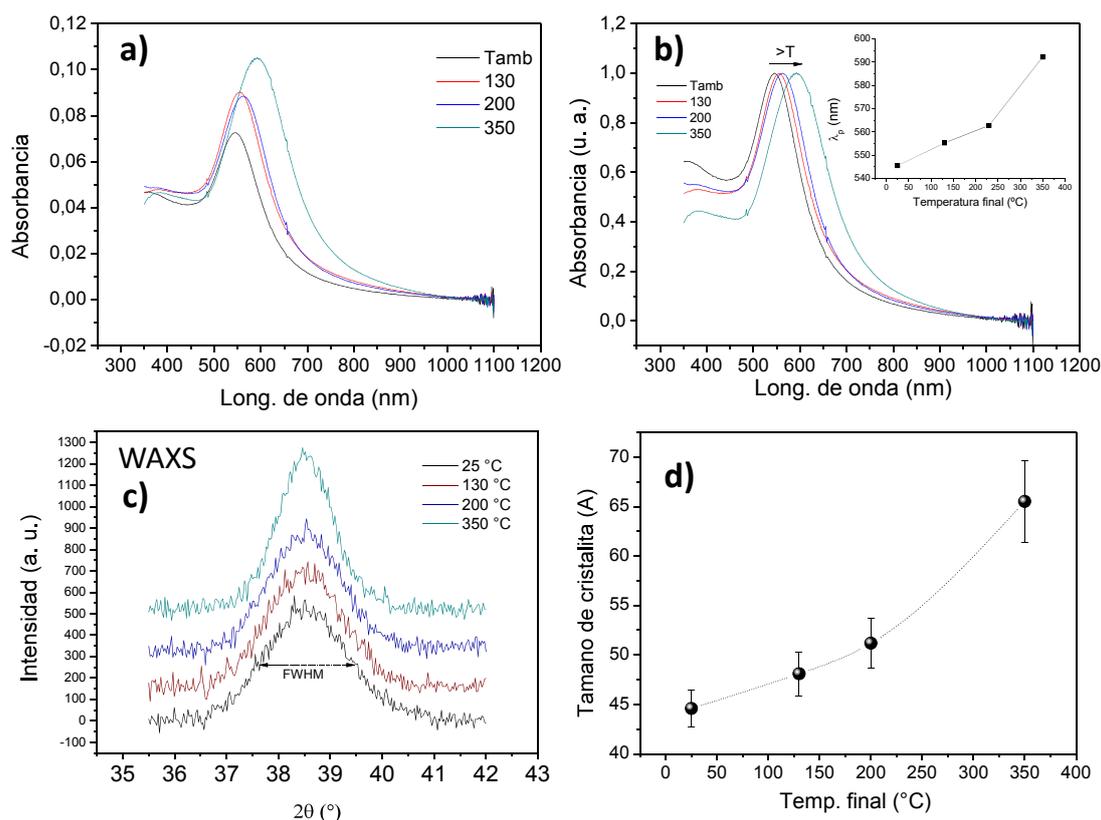
Observaciones directas de los procesos de maduración han sido reportados utilizando técnicas de microscopía de efecto túnel (*Scanning Tunnel Microscopy*, STM) y de microscopía electrónica MET sobre diferentes sistemas catalíticos modelo. Goodman y colaboradores<sup>28,29,30</sup> han estudiado los procesos de maduración de NPM de Pt y Au sobre superficies TiO<sub>2</sub> (110) por STM. Otros ejemplos interesantes acerca de estudios STM en este sistema han sido reportados<sup>31</sup> como así también para el sistema Pd/TiO<sub>2</sub><sup>32,33</sup>. Parker y Campbell<sup>34</sup> han resumido los diferentes modelos teóricos para el proceso de sinterizado. Estudios de MET también pueden encontrarse en la literatura especializada sobre diferentes sistemas como ser Au/CeO<sub>2</sub><sup>35</sup>, Au/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub><sup>36</sup>, Pt/SiO<sub>2</sub><sup>37</sup>, Ni/SiO<sub>2</sub><sup>38</sup> y Au/SiO<sub>2</sub><sup>39</sup> aportando claridad sobre el mecanismo de maduración. La evidencia recopilada es clara en señalar que tanto la temperatura como la atmósfera afectan la cinética de la maduración retardando o acelerando las velocidades de la difusión y migración<sup>27,40</sup>.

Por otra parte, además de las técnicas experimentales utilizadas clásicamente para este tipo de estudios, la caracterización óptica representa una herramienta adicional en sistemas con NPM de Au y Ag debido a que la excitación de PSL es ampliamente comprendida en el marco

del acoplamiento de la luz con los electrones de conducción en el espacio confinado de las NPM<sup>41,42,43-48</sup>. Desde los trabajos iniciales de Mie acerca de la absorción y dispersión de luz en partículas esféricas de tamaño menor a la longitud de onda incidente, variadas modificaciones de este problema han sido presentadas, como por ejemplo, la teoría de Gans para partículas no esféricas, las contribuciones de Persson<sup>49</sup> y Kreibig<sup>50,51,52</sup> acerca de los efectos de interface en partículas soportadas, y el efecto de la temperatura en la condición de resonancia analizado por Doremus<sup>53</sup>, Kreibig<sup>54</sup>, y El-Sayed<sup>55</sup>, proveyendo de un amplio y robusto marco teórico para el estudio de los cambios en las propiedades ópticas inducidos por el aumento de temperatura en sistemas compuestos de NPM en PDMP.

#### 4.4.1. Estudios preliminares

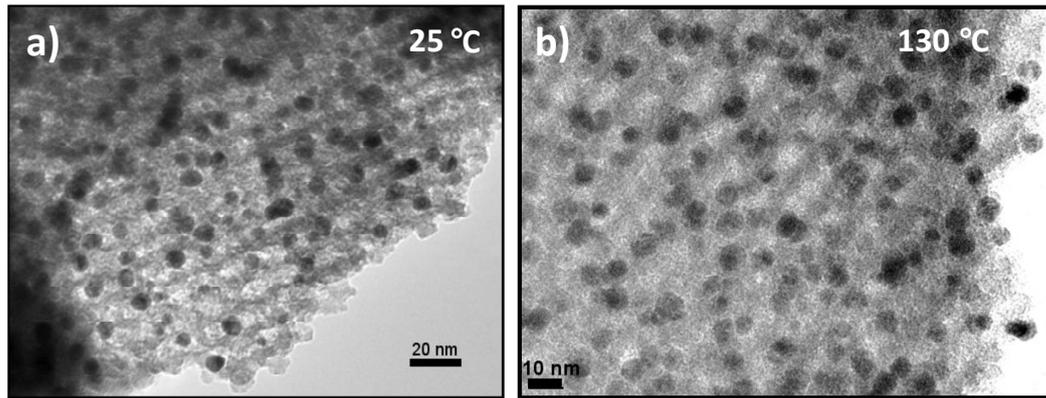
Para la realización de este estudio, muestras del sistema TF depositado sobre vidrio y sobre silicio a  $1 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$  fueron infiltradas con NPM de Au con 10 pasos de reducción (Au10p). La muestra depositada sobre vidrio se cortó en cuatro piezas y los espectros de absorción fueron registrados inmediatamente después de la infiltración y luego de ser sometidos a un tratamiento de 2 horas a 130 °C, 200 °C y 350 °C. A simple vista, la muestra sin calentar presenta un color rosado mientras que la muestra calentada a la máxima temperatura indicada posee un color azul-violeta. Las muestras fueron conservadas para su estudio con luz sincrotrón donde se midió el ángulo crítico de reflexión total por XRR y se realizó una medición de GI-WAXS a  $\theta_{\text{inc}}=0,255^\circ$  en la zona angular correspondiente al pico (111) de Au. Del análisis de este pico de difracción resultó posible extraer el valor de la posición angular del máximo del pico de difracción y del ancho del mismo. Con esos valores fue posible calcular mediante la ecuación de Debye-Sherrer<sup>56</sup> (Ecuación 2-8) un tamaño aproximado de cristalita y su variación por efecto del tratamiento térmico. Aunque la tendencia en el crecimiento del tamaño de NPM es evidente, los valores obtenidos son menores que los observados por MET, técnica que constituye la herramienta de caracterización utilizada más comúnmente para la determinación del tamaño y la distribución de NPM soportadas<sup>57,58,59</sup>. El resultado de la caracterización en cada instancia del calentamiento se muestra en la [Figura 4-24](#).



**Figura 4-24** Resultados del estudio de estabilidad térmica por espectrofotometría UV-Visible del sistema TF/Vid Au10p. En a) Espectros de absorción luego del calentamiento de una muestra del sistema durante dos horas a las temperaturas finales indicadas; en b) espectros normalizados mostrando los desplazamientos batocrómicos de la banda PSL. En c) diagrama de difracción de rayos X en modo GI-WAXS mostrando el pico (111) de Au a cada temperatura. En d) valores de ancho a media altura de los picos de la figura c) y resultados del cálculo del tamaño medio de partícula a partir de la ecuación de Debye-Scherrer.

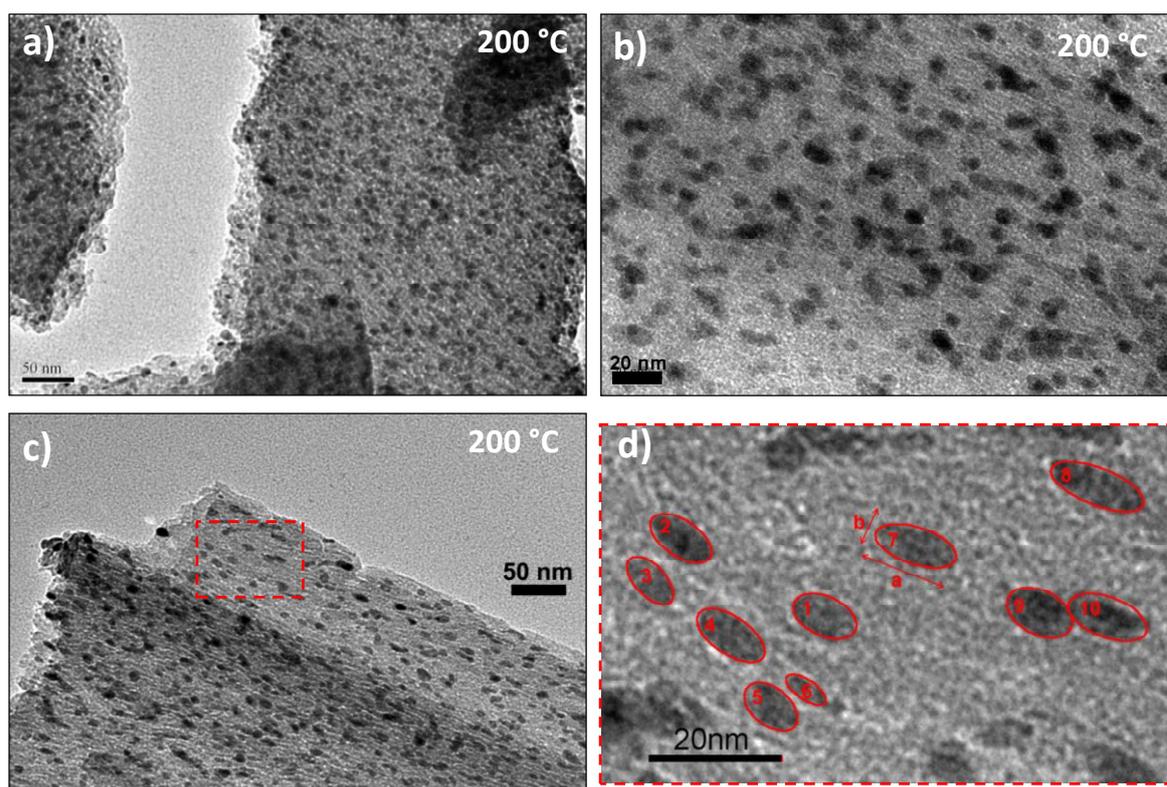
### Análisis MET de Muestras Tratadas a Alta Temperatura

En las imágenes de microscopía MET de la muestra calentada a 130 °C (Figura 4-25) no se observan diferencias importantes con las mostradas en la Figura 4-7 para el sistema sin tratamiento térmico. En ambos casos las partículas son esencialmente esféricas con un tamaño aproximado entre 6 y 8 nm. Debido a la dificultad de los tratamientos estadísticos de las imágenes, un cambio significativo en la población de partículas de un determinado tamaño es difícil de extraer de las imágenes MET; mediciones de termo-elipsometría, detalladas en la sección siguiente, aportarán información adicional sobre los procesos de maduración que tienen lugar a temperaturas menores a 200 °C.



**Figura 4-25** Imágenes MET del sistema TF/Vid Au10p luego de la síntesis (a) y tratado a 130 °C por dos horas (b).

La muestra tratada a 200 °C, por el contrario, presenta cambios notables en la distribución de la fase metálica observándose una población importante de partículas elipsoidales alineadas en direcciones preferenciales, probablemente determinadas por la mesoestructura del *film* (Figura 4-26). Este cambio morfológico, cuyas implicaciones en las propiedades ópticas del nanocompuesto será analizada posteriormente, indica la ocurrencia de procesos de maduración que comienzan a temperaturas entre 130 °C y 200 °C. Debe señalarse que debido a que las imágenes de MET son el resultado de la proyección del haz de electrones incidente, no resulta posible discernir las dimensiones verdaderas de las partículas elipsoidales puesto que las mismas pueden estar inclinadas con respecto a la dirección del haz de medición, proyectando una imagen elíptica cuya menor dimensión aparente sea probablemente más grande que la del radio menor de las partículas elipsoidales. Sin embargo, como una primera aproximación, y a los fines de estimar el valor de la relación de aspecto, se realizó un análisis más detallado (Figura 4-26d) para extraer las dimensiones características de las partículas que componen el sistema y calcular la relación de aspecto, definida como  $h=a/b$ , y del volumen aproximado de partícula considerando partículas elipsoidales oblatas ( $c=a$ ), tal como la geometría de los poros. Los datos obtenidos se presentan en la Tabla 4-2. Debido a que las partículas observadas a 200 °C tienen un volumen aparente de 300-500 nm<sup>3</sup> mientras que las partículas esféricas antes del tratamiento térmico poseen un tamaño aproximado de 200 nm<sup>3</sup>, resulta lógico considerar que esta diferencia de volumen solo puede ser el resultado de un proceso de maduración mediante transporte de masa, ocurriendo a temperaturas entre 130 °C y 200 °C.



**Figura 4-26** Imágenes MET (a, b, c) obtenidas para el sistema TF/Vid Au10p tratadas a 200 °C. En d) medición de las dimensiones características de las partículas elipsoidales que componen parcialmente el sistema.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	Promedio	Stdv
<b>a (nm)</b>	10	10,9	8,6	11,9	9,5	7,1	12,4	15,2	10,4	12,7	<b>10,8</b>	<b>2,3</b>
<b>b (nm)</b>	5,8	5,7	4,6	5,7	5,7	2,25	5,7	5,7	6,4	5,9	<b>5,3</b>	<b>1,2</b>
<b>h: Relación de aspecto =a/b</b>	1,72	1,91	1,87	2,09	1,67	3,16	2,18	2,67	1,63	2,15	<b>2,1</b>	<b>0,5</b>
<b>Volumen (nm<sup>3</sup>)</b>	303	354	178	422	269	59	458	689	362	498	<b>359,7</b>	<b>175</b>

**Tabla 4-2** Valores extraídos de la Figura 4-26 y cálculo de la relación de aspecto y del volumen de partícula ( $V=4\pi \cdot a^2b/3$ ).

Las imágenes MET de la muestra calentada a 350 °C, mostradas en la Figura 4-27, exponen cambios morfológicos incluso más abruptos, pudiéndose encontrar fragmentos metálicos alineados en lo que parece ser la porosidad de la matriz y revelando partículas interconectadas. Se observan defectos en la estructura cristalina de las partículas alargadas, como fallas de apilamiento y maclas (Figura 4-27e), características de procesos de coalescencia de partículas,<sup>60,61</sup> reforzando la hipótesis de migración y coalescencia como uno de los mecanismo de maduración.

Cabe señalar que la orientación de las partículas anisotrópicas, aunque alineadas en la dirección de la porosidad ordenada, sigue siendo un fenómeno de corto alcance, en escala sub- micrométrica, comparada con la escala milimétrica del área de medición de las técnicas UV-Visible y elipsometría; por lo tanto, la medición de las propiedades ópticas no muestra efectos de anisotropía sino un promedio de las diferentes direcciones presentes en la zona de medición.

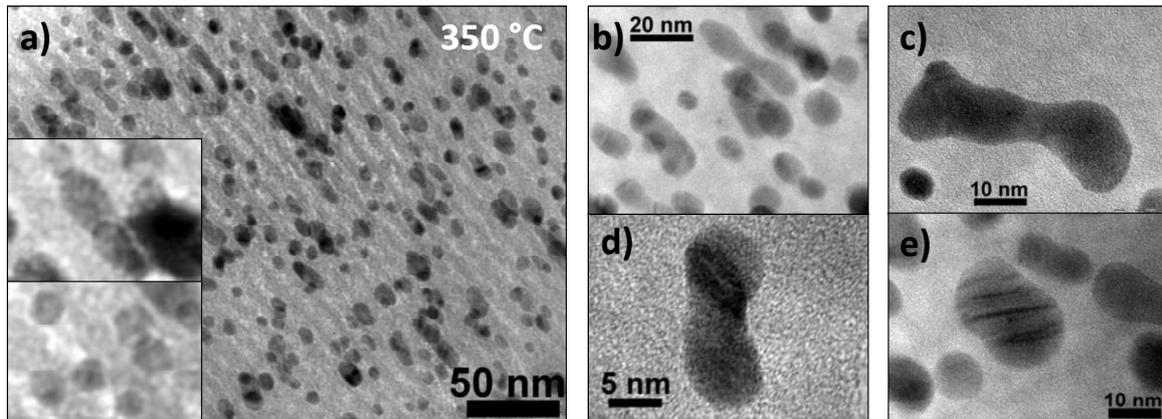


Figura 4-27 Imágenes MET del sistema TF/Vid Au10p tratado a 350 °C por dos horas.

Finalmente, a fin de correlacionar cuantitativamente los cambios observados en la posición espectral de la banda PSL con los cambios morfológicos de las NPM discutidos arriba, se realizaron simulaciones numéricas de los espectros de extinción de partículas anisotrópicas de Au, sin orientación preferencial, siguiendo los preceptos descritos en la sección 2.4.2.5. En la Figura 4-28 se muestran conjuntamente los espectros simulados de sistemas formados por partículas elipsoidales oblatas, sin orientación preferencial, y los espectros experimentales de las muestras presentadas en la Figura 4-24, correspondientes al sistema TF-Au10p tratadas a 200 °C, 350 °C y sin tratar.

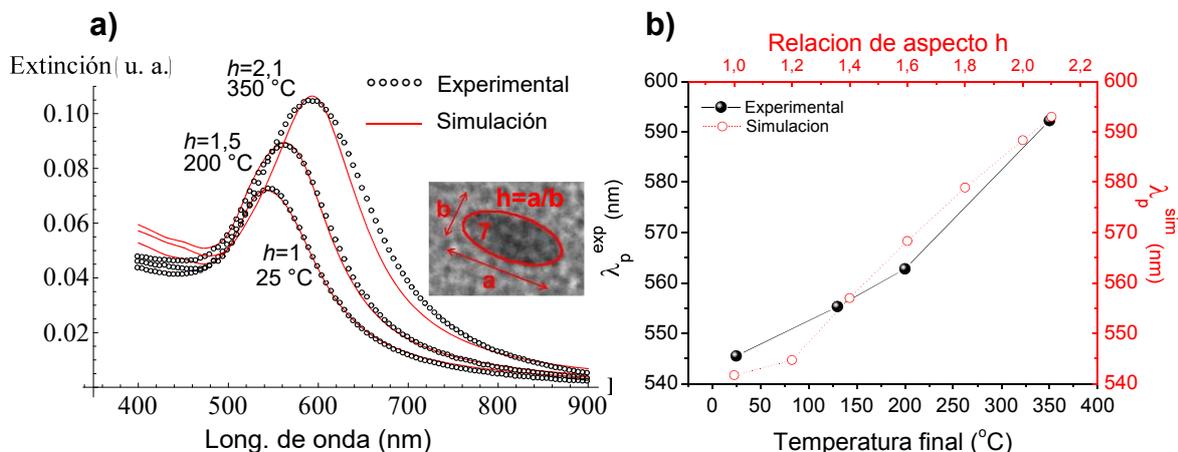


Figura 4-28 Comparación entre la simulación numérica del coeficiente de extinción de partículas elipsoidales oblatas de Au y los resultados del experimento de estabilidad térmica efectuado sobre el sistema TF/Vid Au10p. En a) espectros de absorción medidos (línea de puntos) para muestras del sistema tratado por dos horas a la temperatura indicada y espectros calculados (línea roja sólida) considerando: radio inicial de partícula esférica  $R=3,5$  nm, constante dieléctrica del medio  $\epsilon_m=2,65$  ( $N=1,62$ ). En b) comparación de la posición espectral del máximo de absorbancia en función de la temperatura del tratamiento para las muestras experimentales y en función de la relación de aspecto  $h$  para las simulaciones.

Según se observa, los espectros calculados logran reproducir aceptablemente la posición de la banda PSL de las muestras correspondientes a cada tratamiento térmico utilizando valores de relación de aspecto razonables. Si bien el valor de  $h$  obtenido a partir de la simulación para la muestra tratada a 200 °C es menor que el extraído de las imágenes MET (Figura 4-26), se debe tener presente la gran incertidumbre de este último valor ya que, como se mencionó, se

desconoce la orientación de las partículas relativa al haz de electrones sumado a que la población de partículas analizadas es muy chica, con lo cual, se resalta la capacidad de la herramienta de modelado de otorgar un valor *efectivo* o promedio de la relación de aspecto. Para el caso de la muestra tratada a 350 °C se observa que el ancho de la banda PSL es considerablemente menor al del espectro experimental. Esto podría deberse a la gran dispersión de tamaños y formas de partícula presentes en el sistema, cuestión no contemplada en el modelo en el que un único tamaño de partícula, y de una dada relación de aspecto, fue tenido en cuenta.

#### 4.4.2. Estudios de Termo-elipsometría

La segunda parte del estudio de estabilidad térmica involucró la medición por elipsometría de muestras del sistema TF/Si infiltradas con 10 pasos de reducción de Au, realizando simultáneamente el calentamiento de las mismas. Para ello se utilizó un elipsómetro de la firma J. A. Woollam el cual posee acoplada una plataforma calefactora controlada electrónicamente sobre la que se ubica la muestra a medir (Figura 4-29). El ángulo de incidencia fue de 70° y el ángulo del polarizador a 45°. El programa de adquisición fue configurado para relevar una medición a intervalos periódicos de pocos segundos. Luego de la adquisición de datos, los valores de  $\psi$  y  $\Delta$  a cada longitud de onda y para cada temperatura fueron ajustados proponiendo para el sistema un modelo consistente en una relación de dispersión del tipo Cauchy-Urbach para la matriz dieléctrica de TiO<sub>2</sub> y un oscilador lorentziano para la descripción del plasmón debido a las NPM de Au, dados respectivamente por la Ecuación 4-1 y la Ecuación 4-2.

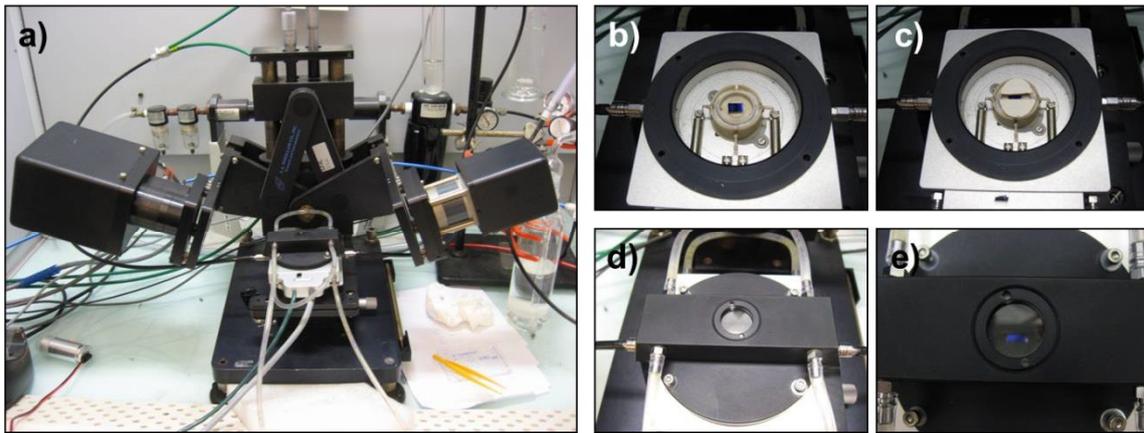
$$\varepsilon_{C-U}(\lambda) = \left( A_n + \frac{B_n}{\lambda^2} + iA_k e^{B_k \left( \frac{1.24}{\lambda} - C_k \right)} \right)^2$$

Ecuación 4-1

$$\varepsilon_L(\lambda) = \frac{Amp \cdot Br \cdot E_n}{E_n^2 - \left( \frac{1.2398}{\lambda} \right)^2 - iBr \cdot E_n}$$

Ecuación 4-2

La información concerniente al sustrato, en este caso silicio monocristalino, fue obtenida independientemente realizando mediciones de elipsometría del sustrato a temperatura ambiente y a la temperatura final de los tratamientos efectuados en cada experimento (200, 350, 400 y 600 °C) y modelando sus propiedades ópticas con una ley de dispersión formada por una componente Cauchy-Urbach y dos funciones del tipo Tauc-Lorentz para contemplar las transiciones electrónicas en la región UV. En algunos casos, absorciones adicionales de forma gaussiana fueron agregadas en esa región espectral para garantizar el cumplimiento de las relaciones de Kramers-Krönig. Adicionalmente, una capa extra muy delgada de óxido de silicio, usualmente presente en sustratos de silicio y conocida como capa de óxido nativo, es agregada en el modelo de ajuste considerando para las constantes ópticas de esta capa las reportadas por Palik<sup>62</sup>.



**Figura 4-29** Fotografías del elipsómetro Woollam utilizado en los experimentos de termo-elipsometría. En b) se muestra la plataforma calefactora sobre la que se ubica la muestra, en c) la plataforma es parcialmente aislada térmicamente mediante el agregado de una tapa cerámica, en d) una cubierta aísla la plataforma del ambiente permitiendo controlar la atmósfera en el interior.

Para la descripción de las PDMP infiltradas con NPM de Au se probaron distintos modelos incluyendo modelos de medio efectivo del tipo Maxwell-Garnett y Bruggeman. Aunque los ajustes de los datos experimentales fueron aceptablemente buenos, la fracción en volumen de la fase metálica y la intensidad de la banda PSL no pueden ser utilizados simultáneamente como parámetros de ajuste por cuanto están íntimamente relacionados, por lo tanto, un modelo más simple fue propuesto basado en una ley de dispersión del tipo Cauchy-Urbach para el  $\text{TiO}_2$  y un oscilador lorentziano para las absorciones debidas a los PSL de las NPM de Au. En todos los casos evaluados, el ajuste de este modelo a los datos experimentales fue excelente, (error cuadrático medio  $< 10$ ) permitiendo determinar simultáneamente los cambios en las propiedades ópticas del  $\text{TiO}_2$  y del Au infiltrado.

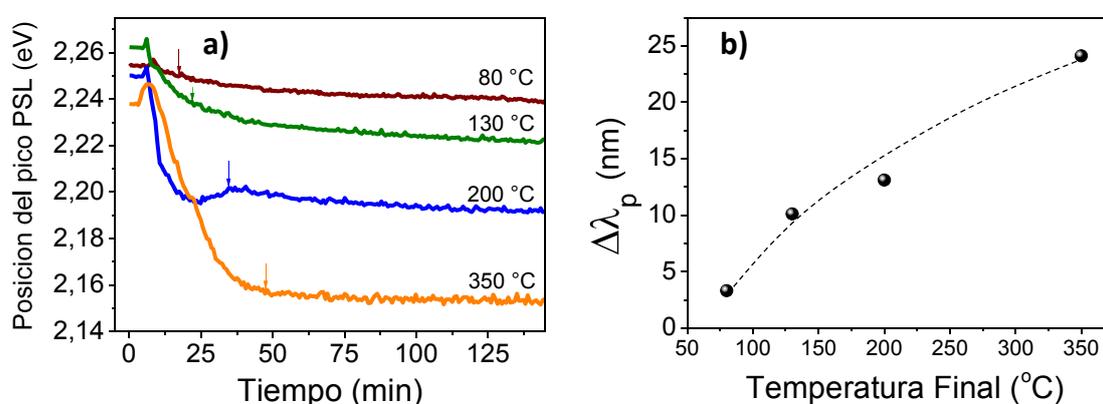
Los parámetros  $A_n$ ,  $B_n$ ,  $A_k$  y  $B_k$  del modelo Cauchy-Urbach (Ecuación 4-1) y los parámetros  $A_{mp}$ ,  $E_n$ , y  $B_r$  de la función del tipo Lorentz (Ecuación 4-2) correspondiente al plasmón de Au fueron los parámetros de ajuste utilizados para la descripción de los datos experimentales.  $A_{mp}$  corresponde al área bajo la función de Lorentz,  $E_n(eV)$  a la posición en energía del máximo de la absorción PSL y  $B_r(eV)$  se relaciona con el ancho de la banda PSL. En particular, los parámetros correspondientes a la banda PSL están íntimamente relacionados con la forma, tamaño y distribución de las NPM de Au y a su entorno dieléctrico e interacciones. Para compensar los efectos de la temperatura sobre el sustrato, los datos de los experimentos de termo-elipsometría se ajustaron dos veces, una vez con los valores correspondientes al sustrato a temperatura ambiente y otra vez más con los valores del sustrato a la temperatura final de los tratamientos. Finalmente, los valores definitivos de cada parámetro de ajuste se calcularon tomando los promedios ponderados por la temperatura entre los resultados del ajuste a cada temperatura del sustrato. Un ejemplo del resultado del proceso de ajuste y de la corrección de los datos a diferentes temperaturas se presenta en el Anexo 4.

Dos series de experimentos se realizaron para este estudio: en la primera serie se realizaron tratamientos térmicos estacionarios en los cuales se pretendió seguir en tiempo real la evolución de las propiedades ópticas de los nanocompuestos a una temperatura fija durante dos horas. En la segunda clase de experimentos, se programaron distintas rampas de

calentamiento a fin de observar los cambios producidos durante el incremento de la temperatura.

#### 4.4.2.1. Tratamientos Térmicos Estacionarios

En el primer tipo de experimentos, muestras del sistema TF/Si infiltrado con 10 pasos de reducción fueron colocados en la plataforma de medición y calentamiento del elipsómetro. Un programa fue establecido para calentar la muestra rápidamente hasta una temperatura final la cual se mantuvo constante, una vez alcanzada, durante 2 horas. Simultáneamente, mediciones de elipsometría fueron registradas a intervalos regulares a fin de seguir los cambios en las propiedades ópticas y el espesor de los nanocompuestos. Las temperaturas finales estudiadas fueron 80 °C, 130 °C, 200 °C y 350 °C.



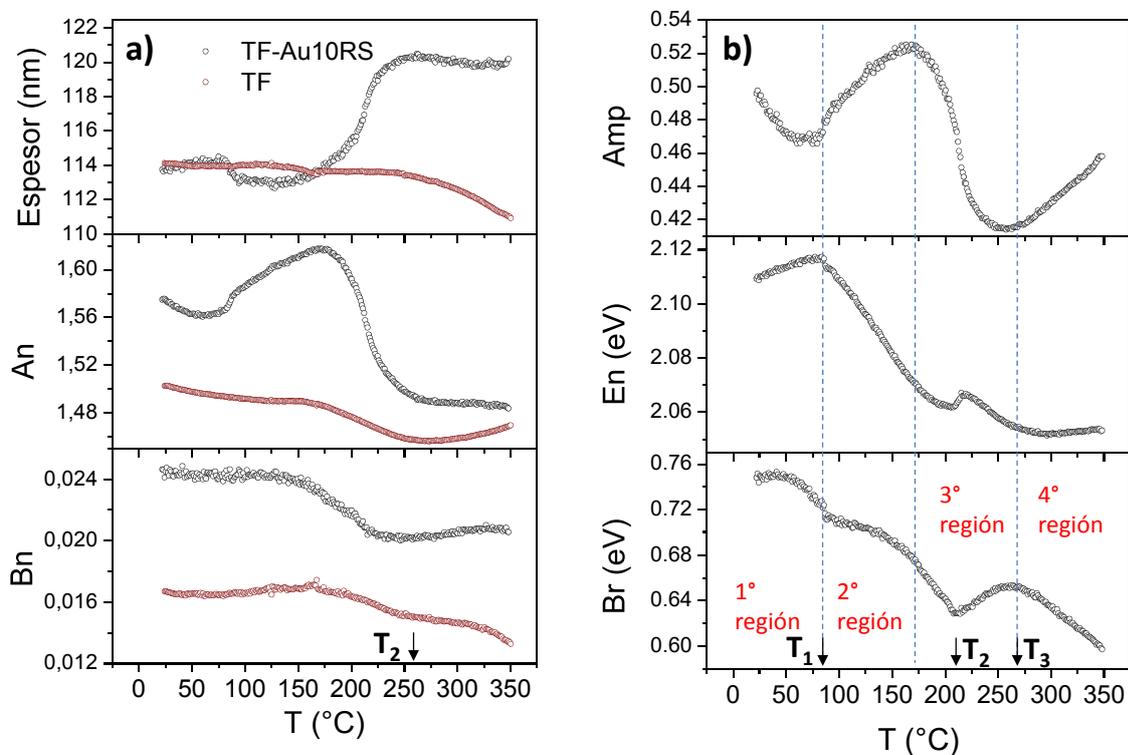
**Figura 4-30** Evolución de la posición en energía del plasmón en el sistema TF/Si-Au10p calentado hasta la temperatura final indicada. Las flechas indican el tiempo para el cual se alcanzó la temperatura final.

Según se muestra en la Figura 4-30, durante la rampa de calentamiento se observa inicialmente un ligero cambio en la posición del plasmón hacia el azul y luego un cambio más pronunciado hacia el rojo. Una vez que se alcanza la temperatura final (lo cual se indica con flechas en la Figura 4-30a) se detecta solamente un cambio pequeño en la posición y un *plateau* parece establecerse. El desplazamiento total es proporcional a la temperatura final (Figura 4-30b). Solo una ligera variación en la posición espectral del plasmón es observada luego del enfriamiento de las muestras, indicando un proceso irreversible y no puramente un efecto de la temperatura en la resonancia de PSL.

#### 4.4.2.2. Tratamientos Térmicos Continuos

En este tipo de experimentos las muestras infiltradas fueron montadas en la plataforma de medición y calentamiento del elipsómetro y la tapa de la cámara, con ventanas de cuarzo, fue incorporada para aislar el sistema. Un flujo de aire seco de 0,2 L/min fue conectado luego para purgar la cámara y proveer de una atmósfera seca. Antes de comenzar con el modo dinámico de medición, el controlador de temperatura fue programado para calentar la muestra hasta una temperatura final de 350 °C con una rampa de calentamiento de 5 °C/min. Para comparación, la muestra sin infiltrar fue medida en las mismas condiciones a fin de discriminar los efectos térmicos que afectan a la matriz mesoporosa. Según lo mostrado en la

Figura 4-31a el espesor de la PDMP permanece relativamente constante hasta los 250 °C luego de lo cual comienza a detectarse un ligero descenso en el espesor, probablemente debido a reacciones de condensación de la matriz inorgánica. Para la muestra infiltrada con NPM de Au, sin embargo, un cambio mucho más notorio ocurre a aproximadamente 200 °C aumentando el espesor casi un 10%.



**Figura 4-31** Resultados de la termo-elipsometría del sistema TF/Si infiltrado y sin infiltrar con Au10p. En a) cambios en el espesor y los parámetros de la componente dispersiva del tipo Cauchy. En b) parámetros de la función lorentziana utilizada para describir el plasmón de Au.

Los parámetros relativos al oscilador Lorentz para la descripción de la banda PSL se exponen en la Figura 4-31b mostrando los cambios en la amplitud, posición espectral y ancho de banda durante el tratamiento térmico. Los resultados permiten distinguir cuatro regiones diferentes y varias temperaturas críticas en las que los perfiles en los parámetros cambian su tendencia.

En la primera región (T < 80-100 °C) un incremento en la energía de la banda PSL de 2,108 eV (588 nm) a 2,117 eV (585,6 nm) puede ser asignada a la desorción de agua, lo cual disminuye el índice de refracción del entorno de las partículas. Las mediciones de elipsometría efectuadas a 0% HR y 98% HR mostradas en la Figura 4-5 coinciden en mostrar que efectivamente la presencia de agua en el entorno poroso de las partículas produce un incremento en la amplitud de las absorciones debidas a PSL. Además, deben ser considerados los efectos térmicos sobre los procesos de dispersión de electrones en el metal tal como sugieren los trabajos de Doremus<sup>53</sup>, Kreibig<sup>54</sup> y El-Sayed<sup>55</sup>, los cuales confirman un descenso en la amplitud del plasmón de partículas de oro en el mismo rango de temperaturas debido a un aumento en la frecuencia de dispersión *electrón-fonón*.

En la segunda región ( $100\text{ }^{\circ}\text{C} < T < 170\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) la posición del pico de PSL se desplaza progresivamente hacia menores energías, desde 2,117 eV (588 nm) hasta 2,07 eV (599 nm), mientras que el ancho de la banda se hace cada vez más angosto y la amplitud aumenta.

La tercera región es la más interesante. Entre  $170\text{ }^{\circ}\text{C}$  y  $260\text{ }^{\circ}\text{C}$  varios fenómenos parecen tener lugar, siendo éste el rango de temperaturas en el que se observó que las partículas cambiaban de forma esférica a elipsoidal (Figura 4-26) mientras que el espesor aumentaba significativamente. Con respecto a la amplitud de la banda PSL, una clara reducción se observa en este rango mientras que una temperatura crítica,  $T_2 = 210\text{ }^{\circ}\text{C}$ , se define en el punto en el que ancho de banda ( $Br$ ) adquiere su valor mínimo. La posición en energía cambia alternativamente alrededor de un valor de 2,064 eV (600 nm).

Una vez concluido este proceso, una cuarta región de temperaturas, por encima de  $270\text{ }^{\circ}\text{C}$ , se caracteriza por un incremento de la amplitud y una reducción en el ancho del plasmón, sin cambiar significativamente la posición espectral de la banda.

En el marco de los procesos de maduración, no es posible distinguir cuál es el proceso principal en cada región directamente a partir de los resultados de termo-elipsometría; sin embargo, tomando como referencia la información óptica presentada en la Figura 4-24 y la nanoestructura revelada en las imágenes MET a cada temperatura, el conjunto de resultados permite reconstruir el mecanismo de la evolución observada:

Según se explicó anteriormente, la maduración de sistemas particulados se debe a procesos de transferencia de masa, ya sea de tipo Ostwald (disolución y re-precipitación) o bien por migración y coalescencia de partículas. Cualquiera de tales mecanismos resulta en un cambio significativo de la distribución de tamaños de partícula (DTP), aumentando el tamaño medio y disminuyendo la población de partículas más pequeñas. Puesto que el ancho de la banda PSL es mayor para partículas chicas, la maduración resulta en una banda más angosta detectándose como una disminución del valor de  $Br$ . Esta observación se mantiene hasta alcanzada la temperatura  $T_2$ .

El corrimiento al rojo de la banda PSL observado en la región 2 puede ser el resultado de diferentes efectos: por un lado, la agregación de partículas, previo a su coalescencia, resulta en un cambio del sistema formado por una distribución homogénea de NPM a uno formado por conjuntos (*clusters*) de partículas fuertemente interactuantes<sup>63,64,65</sup> los cuales resuenan a menores energías, un efecto conocido y utilizado en sensores colorimétricos. Para la ocurrencia de este fenómeno es necesario apelar al mecanismo de migración de partículas. Aunque las temperaturas invocadas aquí son menores que las reportadas comúnmente en estudios de migración<sup>28-40</sup> debe tenerse en cuenta el efecto adicional de la alta curvatura del sistema mesoporoso en el que se encuentran alojadas las NPM, diferente de los sistemas planos estudiados en los trabajos citados. La capilaridad dada por la curvatura de la matriz porosa puede de hecho actuar como una fuerza impulsora adicional según se explica en la sección 2.6 del estudio de Wynblatt y Gjostein<sup>27</sup>.

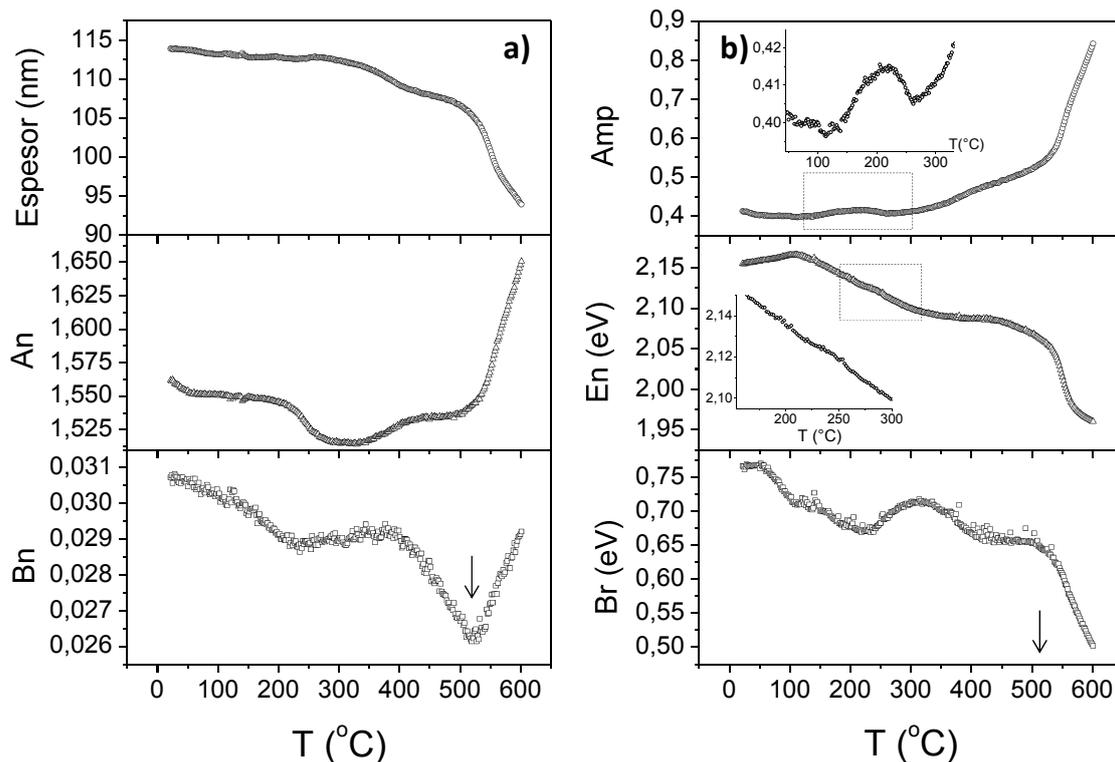
La hipótesis del proceso de migración de partículas conduce eventualmente a la colisión de varias de ellas que rápidamente coalescen formando partículas más grandes; sin embargo, este proceso encuentra una restricción debido al tamaño limitado de los poros, oponiendo, una vez completo el volumen del poro, una tensión mecánica que resultaría en el

hinchamiento observado del espesor de *film* (Figura 4-31a). Esta situación da comienzo a la tercera región. Como resultado de las fuerzas opuestas, la formación de partículas esféricas deja de ser posible y la fase metálica emula la forma elipsoidal de los poros, explicando el súbito incremento del ancho y la reducción de la amplitud de la banda PSL relacionado con esferoides oblados<sup>41,42,55</sup>. El cambio morfológico es claramente visible en las imágenes de la Figura 4-26.

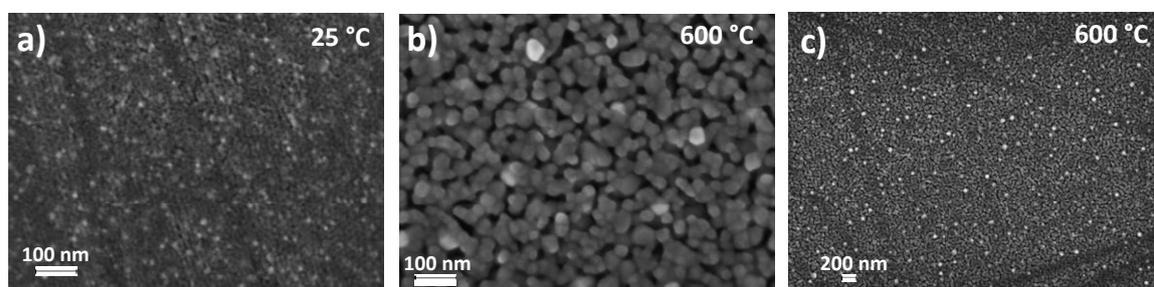
Finalmente, la migración y coalescencia de partículas prosigue en la región de altas temperaturas (4ta región) conectando diferentes partículas de poros adyacentes, formando fragmentos interconectados dentro de la estructura porosa según se observa en las imágenes de la Figura 4-27 para la muestra tratada a 350 °C. Las imágenes MET de alta resolución sustentan el mecanismo de migración de partículas pudiéndose observar partículas que colisionan reteniendo su estructura cristalina y recristalizando (ver imágenes Figura 4-27b-e e imágenes adicionales en el Anexo 4).

Más interesante es la extensión de estos experimentos hasta una temperatura final más alta. En este caso, una rampa de 20 °C/min fue establecida hasta llegar a una temperatura final de 600 °C. Puede observarse en la Figura 4-32 que los perfiles observados en cada uno de los parámetros son bastante similares a los mostrados anteriormente hasta una temperatura de 350 °C, sin embargo, un cambio abrupto en todos los parámetros de ajuste se observa a una temperatura crítica de 525 °C caracterizado por una contracción muy marcada del espesor y un desplazamiento al rojo de la banda PSL desde 2,086 eV (595 nm) a 1,958 eV (633 nm) acompañado de un incremento en la amplitud y una reducción de su ancho medio.

Una caracterización adicional de esta muestra por microscopía MEB-EC (Figura 4-33) sugiere una explicación para estas observaciones: partículas grandes de aproximadamente 50 nm de tamaño que no estaban presentes antes del tratamiento térmico se observan en la muestra tratada a 600 °C, indicando una expulsión de la fase metálica desde el interior de la mesoporosidad. Conjuntamente, el crecimiento cristalino del TiO<sub>2</sub>, favorecido a altas temperaturas<sup>66</sup>, produce una fuerte contracción del espesor y la pérdida de la mesoestructura. Adicionalmente, el tamaño observado de las partículas en superficie es mayor que el límite de validez de la aproximación dipolar y excitaciones de orden superior (multipolares) deben ser consideradas. La excitación de modos cuadrupolares y octupolares resultan en bandas PSL ubicadas en menores energías (mayores longitudes de onda)<sup>67,68</sup>.



**Figura 4-32** Resultados de la termo-ellipsometría efectuada en el sistema TF/Si Au10p a 20 °C/min. Izq. Resultados de los ajustes del espesor y los parámetros de Cauchy. Der. Parámetros de la función lorentziana utilizada para describir el plasmón de Au.

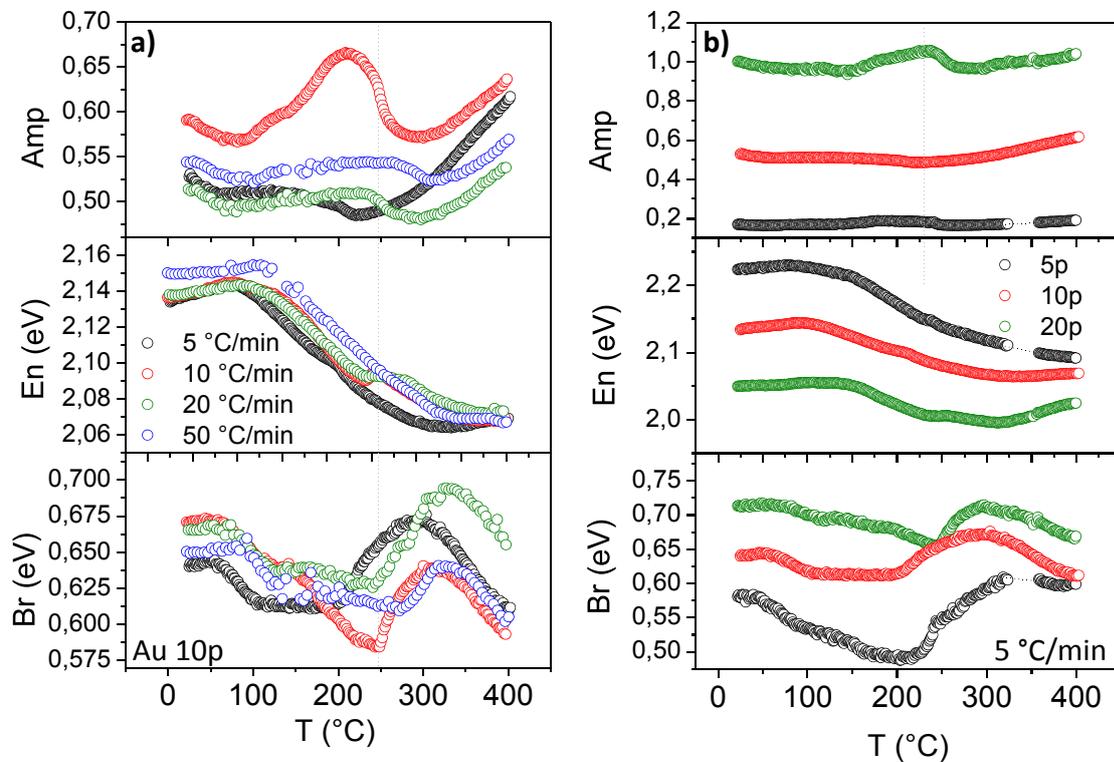


**Figura 4-33** Imágenes MEB-EC del sistema TF/Si Au10p sometido al calentamiento a 20 °C/min hasta una temperatura final de 600 °C. En a) el sistema antes del tratamiento térmico, en b) y c) la superficie luego del tratamiento térmico.

#### 4.4.2.3. La Fracción de Llenado

Experimentos de termo-ellipsometría efectuados sobre el sistema TF/Si pero infiltrados con diferente número de pasos de reducción muestran comportamientos similares a los observados hasta aquí. En la [Figura 4-34b](#) se despliegan los resultados de las mediciones realizadas en sistemas infiltrados con 5, 10 y 20 pasos de reducción y calentados hasta 400 °C a una tasa de 5 °C/min. Se observa que la banda PSL se ubica a mayores longitudes de onda cuanto mayor es el grado de infiltración, coincidiendo con lo mostrado en la [Figura 4-5](#), por otro lado, los perfiles obtenidos, similares en forma, muestran en todos los casos un mismo valor de la temperatura crítica en ~250 °C indicando que los procesos de cambio de forma de

partícula, discutidos para la 3ra región de temperaturas, son independientes del grado de llenado, estando por tanto probablemente determinados por el tamaño característico de los poros. La amplitud de la banda, por otro lado, estaría relacionada con la fracción de llenado a través del número de poros conteniendo partículas de Au.



**Figura 4-34** Evolución de los parámetros de la banda PSL de sistemas TF/Si infiltrados con NPM de Au tras 10 pasos de reducción. En a) efecto de la velocidad de calentamiento en el sistema TF/Si Au10p, en b) sistemas infiltrados con distinto número de pasos de reducción calentados a 5 °C/min.

#### 4.4.2.4. La Rampa de Calentamiento

En otra clase de experimentos, la rampa de calentamiento durante el tratamiento térmico fue analizada realizando mediciones de termo-elipsometría sobre muestras del sistema TF/Si Au10p. En cada caso, una rampa de calentamiento de 5, 10, 20 y 50 °C/min fue establecida en el controlador de temperatura hasta un valor final de 400 °C. El efecto de la velocidad de calentamiento se muestra en la Figura 4-34a. Aunque los perfiles son similares se observan algunas diferencias en la temperatura crítica y en las características de los cambios en los parámetros. Es interesante notar que la posición en energía del plasmón parece depender enteramente de la temperatura pero no de la velocidad de calentamiento según se desprende del valor de la pendiente  $En$  vs  $T$  entre 100 y 250 °C, esto podría indicar que los cambios en la distribución de las partículas metálicas ocurre lo suficientemente rápido como para alcanzar un equilibrio a cada temperatura, como lo observado en los experimentos de tratamientos térmicos estacionarios. Incluso para el caso calentado a 50 °C/min, la pendiente del cambio en la energía del plasmón es esencialmente igual a la del caso calentado a 5 °C/min; sin embargo, parece existir un retraso en el valor de temperatura ( $T_1$ ) para el cual comienza el desplazamiento batocrómico de la banda PSL, comenzando a 92,5; 93,7; 110,7; y 126,2 °C para las muestras calentadas a 5, 10, 20 y 50 °C/min respectivamente.

#### 4.4.2. Conclusiones del estudio de estabilidad térmica

Tanto la técnica de UV-Visible como la elipsometría coinciden en mostrar que la banda PSL se desplaza al rojo cuando el sistema TF-Au10p es sometido a tratamientos isotérmicos en el rango 25-350 °C. Las imágenes MET revelan una distorsión de forma de las partículas, pasando de esféricas a elipsoidales, cuando las muestras son tratadas a 200 °C. Luego del tratamiento a temperaturas mayores, se observan partículas alargadas alineadas dentro de los canales de la mesoestructura, indicando la coalescencia restringida de las partículas iniciales. Los experimentos isotérmicos *in-situ* efectuados por termo-elipsometría muestran que el desplazamiento al rojo es proporcional a la temperatura final y permanece luego del enfriamiento, demostrando que los cambios son irreversibles y no se deben a efectos de temperatura sobre la excitación de PSL sino a un cambio en la distribución de la fase metálica.

Los experimentos de calentamiento continuo analizados en tiempo real por termo-elipsometría permitieron detectar temperaturas críticas para las cuales los cambios en las propiedades ópticas de los nanocompuestos cambian su tendencia. Los experimentos completos pueden ser descompuestos en diferentes regiones de temperatura asociados a distintos procesos. A bajas temperaturas ( $T < 100$  °C) la desorción de agua induce un ligero desplazamiento al azul de la banda PSL, mientras que a temperaturas mayores ocurre un corrimiento progresivo hacia el rojo, junto con una reducción en el ancho de banda, hasta una temperatura crítica ( $T_2$ ) a ~210 °C. A esa temperatura se observó que el espesor del *film* aumentó considerablemente. Este hecho y las imágenes MET de las muestras tratadas a 200 °C sostienen la hipótesis de una maduración restringida por la geometría de la porosidad. A temperaturas más altas ( $T > 250$  °C) la coalescencia de partículas continúa formando segmentos (*rods*) y partículas interconectadas en poros adyacentes. Finalmente, otra temperatura crítica a ~525 °C fue detectada claramente por elipsometría y fue asociada al colapso de la mesoestructura y a la expulsión de la fase metálica del interior del *film*, produciendo partículas de Au de mayor tamaño (~30 nm) en la superficie de la muestra. Se concluye que la migración de NPM constituye el mecanismo principal de maduración aunque procesos del tipo Ostwald pueden también estar presentes. La migración puede estar favorecida por la alta curvatura de la mesoporosidad ya que las temperaturas observadas en estos experimentos son menores que las reportadas en estudios de migración sobre sustratos planos. Los perfiles de los cambios en los parámetros de ajuste son similares para diferentes fracciones de llenado y relativamente independientes de la rampa de calentamiento.

En resumen, en esta sección se ha estudiado la evolución de un *film* nanocompuesto mediante diferentes técnicas demostrando el uso de la elipsometría como una herramienta poderosa para la realización de estudios *in-situ* y para el seguimiento en tiempo real de las propiedades ópticas. Se encontró que la elipsometría es capaz de detectar temperaturas críticas para las cuales cambian notoriamente las propiedades ópticas y los resultados aportados, junto con los obtenidos por otras técnicas, pudieron ser comprendidos en función de los mecanismos de maduración y la excitación de PSL. Se concluye que la técnica de elipsometría puede aportar información valiosa en el estudio de sistemas similares basados en películas delgadas conteniendo metales de uso en plasmónica, como ser: celdas solares con NPM, sensores plasmónicos, estructuras metal-orgánico y estructuras de multicapas auto-ensambladas.

Las observaciones realizadas en este estudio y las discusiones formuladas en términos de los diferentes procesos físico-químicos que tienen lugar en cada rango de temperatura y su correlación con las propiedades ópticas de los nanocompuestos NPM Au@TF se resumen en el esquema mostrado en la Figura 4-35.

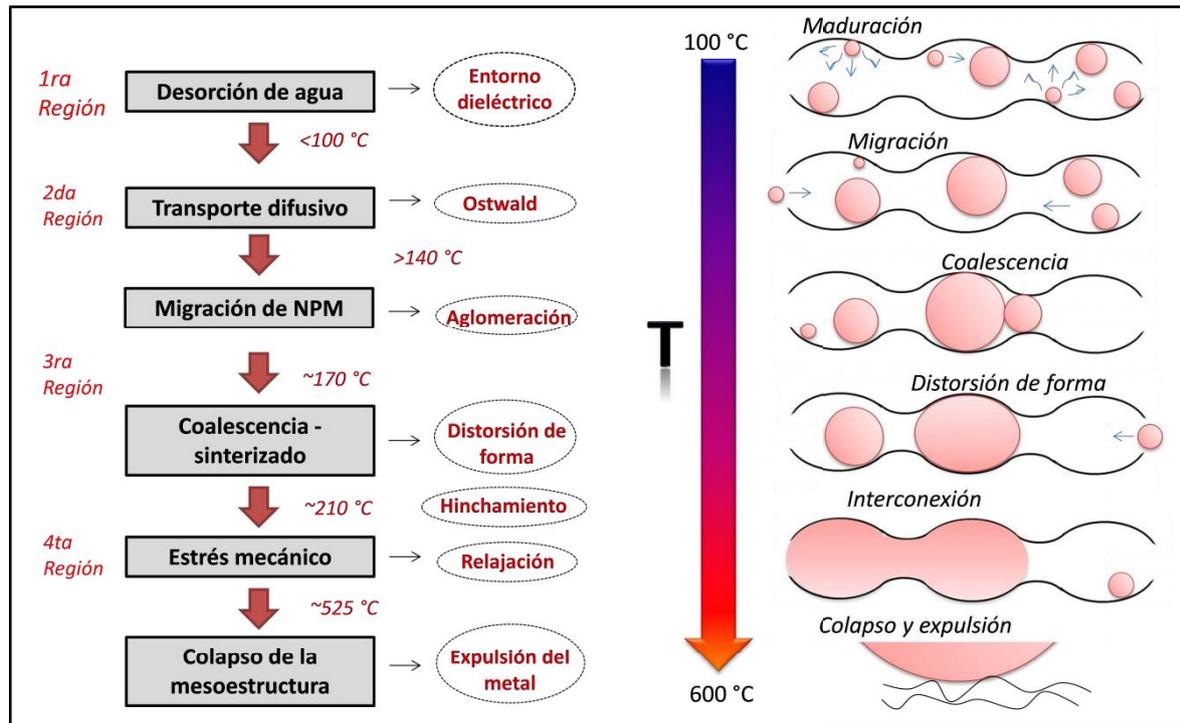


Figura 4-35 Resumen del estudio de estabilidad térmica de NPM de Au en PDMP de TiO<sub>2</sub>.

#### 4.5. Conclusiones del capítulo

Los experimentos presentados en este capítulo demuestran la factibilidad de infiltrar las PDMP con NPM de Au y de comprender las propiedades ópticas derivadas en términos de teorías de medio efectivo y dispersión de luz visible. La estabilidad y los fenómenos de maduración de las NPM en función de las propiedades ópticas también aportaron información relativa a la físico-química de los sistemas mesoporosos infiltrados. A partir de los resultados presentados y discutidos en las diferentes secciones de este capítulo pueden extraerse las siguientes conclusiones:

- ✓ Es posible lograr la infiltración de PDMP de TiO<sub>2</sub> con NPM de Au mediante métodos de reducción suave a temperatura ambiente utilizando HAuCl<sub>4</sub>·3H<sub>2</sub>O a pH 4 como precursor metálico y NaBH<sub>4</sub> como agente reductor.
- ✓ La fracción de llenado puede regularse mediante la aplicación reiterada del procedimiento de infiltración-reducción llegándose hasta una infiltración de *c.a.* 8% del volumen poroso accesible.
- ✓ Las NPM obtenidas son de forma esférica con tamaños de partícula en el intervalo 3-9 nm.
- ✓ La infiltración es homogénea tanto en el área de las muestras como en espesor del *film*.
- ✓ La eficiencia de este método de infiltración se reduce al incorporar Si en la composición del *film* mesoporoso denotando la acción catalítica del Ti(IV) superficial para la reducción de las especies Au(III) adsorbidas.
- ✓ La infiltración con NPM de Au también puede lograrse en matrices de TiO<sub>2</sub> mediante la foto-reducción del Au(III) en presencia de etanol y en condiciones anaeróbicas. La estructura obtenida contiene agregados de NPM de Au en todo el espesor del *film* con una fuerte interacción plasmónica, dando lugar a una banda PSL más ancha y centrada a mayores longitudes de onda que la obtenida por el método de RS.
- ✓ Las propiedades ópticas de muestras infiltradas por RS, debido a su homogeneidad y al mayor grado de control de la infiltración, pudieron ser modeladas satisfactoriamente aplicando la teoría de medio efectivo de Maxwell-Garnett y de dispersión de luz de Mie en la aproximación dipolar.
- ✓ Los modelos son válidos para bajas fracciones de llenado en las que no existe interacción plasmónica entre las NPM.
- ✓ En tales condiciones, el análisis mediante el modelado de los espectros de absorción y de las constantes ópticas obtenidas por elipsometría, permite extraer un valor estimado de tamaño de partícula y fracción de llenado.
- ✓ La aplicación de los modelos propuestos en diferentes instancias de la infiltración permitió extraer información relativa al mecanismo de crecimiento de las NPM y la influencia de diferentes aspectos de la síntesis.
- ✓ Los cambios morfológicos de las películas nanocompuestas sometidas a diferentes temperaturas fueron correlacionadas con los cambios en las propiedades ópticas hallando un cambio en la morfología de las NPM pasando de una forma esférica a elipsoidal y finalmente a fragmentos interconectados moldeados por la estructura mesoporosa del *film*.

- ✓ Los procesos de maduración de las NPM infiltradas fueron estudiados por termo-  
elipsometría logrando determinar las temperaturas críticas en las que ocurren las  
transformaciones mencionadas.
- ✓ Se concluyó que fenómenos de coalescencia de NPM tienen lugar a temperaturas  
moderadas de 250 °C, menores a las observadas en estudios similares efectuados  
sobre sustratos planos, sugiriendo una posible influencia de la estructura mesoporosa  
de alta curvatura interna como fuerza impulsora para la coalescencia.
- ✓ Se encontró que los cambios observados son independientes de la fracción de llenado  
( $2\% < f_{NP} < 8\%$ ) con Au y que los procesos son suficientemente rápidos, por lo que,  
hasta valores de 50 °C/min, no dependen de la velocidad de calentamiento.

<sup>1</sup> S. Zheng, L. Gao, "Synthesis and characterization of Pt, Au or Pd clusters deposited titania-modified mesoporous silicate MCM-41", *Materials Chemistry and Physics*, 78, 2002, pp. 512-517.

<sup>2</sup> R. Zanella, S. Giorgio, C.R. Henry, C. Louis, "Alternative Methods for the Preparation of Gold Nanoparticles Supported on TiO<sub>2</sub>", *J. Phys. Chem. B*, 106, 31, 2002, pp. 7634-7642.

<sup>3</sup> M. C. Fuertes, "Materiales funcionales multiescala basados en películas de óxidos mesoporosos", Tesis de doctorado en Cs. Y Tec, Mención materiales, Instituto J. A. Sábató, UNSAM, 2009.

<sup>4</sup> M.C. Fuertes, M. Marchena, M.C. Marchi, A. Wolosiuk, G. J. A. A. Soler-Illia, " Controlled Deposition of Silver Nanoparticles in Mesoporous Single- or Multilayer Thin Films: From Tuned Pore Filling to Selective Spatial Location of Nanometric Objects", *Small*, 5,2, 2009, pp. 272-280.

<sup>5</sup> F. Moreau, G. C. Bond, A. O. Taylor, "Gold on titania catalysts for the oxidation of carbon monoxide : control of pH during preparation with various gold contents," *Journal of Catalysis*, vol. 231, 2005, pp. 105-114.

<sup>6</sup> S. A. Meier, "Plasmonics: Fundamentals and Applications" Springer, 2007.

<sup>7</sup> S.K. Ghosh T. Pal, "Interparticle Coupling Effect on the Surface Plasmon Resonance of Gold Nanoparticles: From Theory to Applications," *Chem. Rev.* 107, 2007, pp. 4797-4862.

<sup>8</sup> A. Moores, F. Goettmann, "The plasmon band in noble metal nanoparticles: an introduction to theory and applications", *New Journal of Chemistry*, 30, 2006, pp. 1121-1132.

<sup>9</sup> P. K. Jain, W. Huang, M. El-Sayed, "On the Universal Scaling Behavior of the Distance Decay of Plasmon Coupling in Metal Nanoparticle Pairs: A Plasmon Ruler Equation" *NanoLetters*, 7, 7, 2007, pp. 2080-2088.

<sup>10</sup> T. W. H. Oates, H. Wormeester, H. Arwin, "Progress in Surface Science Characterization of plasmonic effects in thin films and metamaterials using spectroscopic ellipsometry," *Progress in Surface Science*, vol. 86, no. 11-12, 2011, pp. 328-376.

<sup>11</sup> P. C Angelomé, L. M. Liz-Marzán, "Monitoring Solvent Evaporation from Thin Films by Localized Surface Plasmon Resonance Shifts", *J. Phys. Chem. C*, 114, 2010, pp. 18379-18383.

<sup>12</sup> U. Diebold, "The surface science of titanium dioxide," *Surface Science Reports*, vol. 48, 2003, pp. 53-229.

<sup>13</sup> S. C. Chan, M. A. Barteau, "Preparation of Highly Uniform Ag/TiO<sub>2</sub> and Au/TiO<sub>2</sub> Supported Nanoparticle Catalysts by Photodeposition," *Langmuir*, vol. 21, no. 12, 2005, pp. 5588-5595.

<sup>14</sup> M. D. Pérez, E. Otal, S. A. Bilmes, G. J. A. A. Soler-Illia, E. L. Crepaldi, D. Grosso, C. Sanchez, "Growth of Gold Nanoparticle Arrays in TiO<sub>2</sub> Mesoporous Matrixes" *Langmuir*, vol. 20, no. 16, 2004, pp. 6879-6886.

<sup>15</sup> R. R. Bhat; J. Genzer, "Using Spectroscopic Ellipsometry For Quick Prediction Of Number Density Of Nanoparticles Bound To Non-Transparent Solid Surfaces". *Surf. Sci.* 596, 2005, pp. 187-196.

<sup>16</sup> M. Losurdo ; M. Bergmair; G. Bruno; D. Cattelan; C. Cobet; A. Martino; K. Fleischer; Z. Dohcevic-Mitrovic; N. Esser; M. Galliet; *et. al.* "Spectroscopic ellipsometry and polarimetry for materials and systems analysis at the nanometer scale: state-of-the-art, potential, and perspectives". *Journal of Nanoparticle Research*, 2009, pp. 1521-1554.

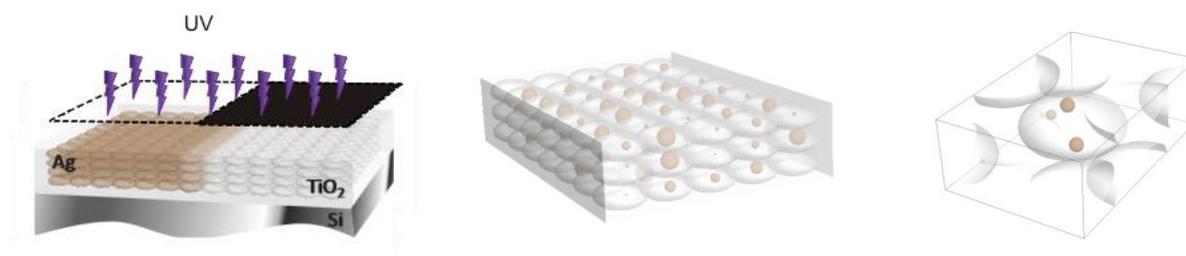
<sup>17</sup> S. Kürbitz; J. Postendorfer; K. J. Berg, G. Berg. "Determination Of Size And Concentration Of Copper Nanoparticles Dispersed In Glasses Using Spectroscopic Ellipsometry". *Appl. Phys. B.*, 337, 73, 2001, pp. 333-337.

<sup>18</sup> T. W. H., Oates; H. Wormeester; H. Arwin, "Characterization of Plasmonic Effects in Thin Films and Metamaterials Using Spectroscopic Ellipsometry". *Prog. Surg. Sci* 86, 2011, pp. 328-376.

- <sup>19</sup> J. A. Creighton; D. G. Eadont; "Ultraviolet-Visible Absorption Spectra Of The Colloidal Metallic Elements" *J. Chem. Soc. Faraday. Trans.*, 87, 1991, pp. 3881-3891.
- <sup>20</sup> W. Haiss; N. T. K. Thanh; J. Aveyard; D. G. Fernig, "Determination Of Size And Concentration Of Gold Nanoparticles From UV-Vis Spectra". *Anal. Chem.* 79, 2007, pp. 4215-4221.
- <sup>21</sup> V. Amendola; M. Meneghetti, "Size Evaluation of Gold Nanoparticles by UV-vis Spectroscopy," *J. Phys. Chem. C.*, 113, 2009, pp. 4277-4285.
- <sup>22</sup> N. Bahadur; K. Jain.; R. Pasricha, R.; R. Govind; S. Chandet "Selective Gas Sensing Response From Different Loading of Ag in Sol-Gel Mesoporous Titania Powders". *Sensors and Actuators B: Chemical* 2011, 159, pp. 112-120.
- <sup>23</sup> D. Polder; J. H. Van Santen. "The Effective Permeability of Mixtures of Solids". *Physica* 1946, 12, pp. 257-271.
- <sup>24</sup> A. García; J. Llopis; E. Paje. "A simple model for evaluating the optical absorption spectrum from small Au-colloids in sol-gel films", *Chem. Phys. Lett.* 1999, 315, pp. 313-320.
- <sup>25</sup> C. G. Granqvist, R. A. Buhrman, "Size Distributions for Supported Metal Catalysts," *Journal of Catalysis*, 42, 1976, pp. 477-479.
- <sup>26</sup> C. H. Bartholomew, "Mechanisms of catalyst deactivation" *Appl. Catal.* vol. 212, 2001, pp. 17-60.
- <sup>27</sup> P. Wynblatt, N. A. Gjostein, "Supported Metal Crystallites" *Progress in Solid State Chemistry*, 9, 1975, pp. 21-58.
- <sup>28</sup> X. Lai, T. P. St. M. Valden, D. W. Goodman, O. Box, "Scanning clusters," *Science*, vol. 59, no. 1, 1998, pp. 25-52.
- <sup>29</sup> P. Han; D. W. Goodman, "Controlling the Size and Distribution of Pd-Au Nanoparticles on TiO<sub>2</sub> (110)" *J. Phys. Chem. C.*, 112, 2008, pp. 6390-6397.
- <sup>30</sup> F. Yang, M. S. Chen, D. W. Goodman, "Sintering of Au Particles Supported on TiO<sub>2</sub> (110) during CO Oxidation," *J. Phys. Chem. C*, 113, 2009, pp. 254-260.
- <sup>31</sup> C. E. J. Mitchell, A. Howard, M. Carney, R. G. Egdell, "Direct observation of behaviour of Au nanoclusters on TiO<sub>2</sub> (110) at elevated temperatures" *Surface Science*, 490, 2001, pp. 196-210.
- <sup>32</sup> P. Stone, S. Poulston, R. A. Bennett, M. Bowker, "Scanning tunnelling microscopy investigation of sintering in a model supported catalyst: nanoscale Pd on TiO<sub>2</sub> (110)" *Chem. Comm.* vol. 2, no. 110, 1998, pp. 1369-1370.
- <sup>33</sup> M. J. J. Jak, C. Konstapel, A. van Kreuningen, J. Verhoeven, J. W. M. Frenken, "Scanning tunnelling microscopy study of the growth of small palladium particles on TiO<sub>2</sub> (110)" *Surface Science*, 457, 2000, pp. 295-310.
- <sup>34</sup> S. C. Parker; C. T. Campbell, "Reactivity and sintering kinetics of Au/TiO<sub>2</sub>(110) model catalysts: particle size effects," *Topics in Catalysis*, vol. 44, no. 1-2, 2007, pp. 3-13.
- <sup>35</sup> T. Akita, K. Tanaka, M. Kohyama; M. Haruta, "Analytical TEM study on structural changes of Au particles on cerium oxide using a heating holder" *Catalysis Today*, 122, 2007, pp. 233-238.
- <sup>36</sup> M. J. Walsh, K. Yoshida, P. L. Gai, E. D. Boyes, "In-situ heating studies of gold nanoparticles in an aberration corrected transmission electron microscope," *J. Phys: Conference Series*, 241 vol. 012058, 2010, pp. 1-5.
- <sup>37</sup> S. Bredmose, I. Chorkendorff, S. Dahl, M. Skoglundh, J. Sehested, S. Helveg, "Ostwald ripening in a Pt / SiO<sub>2</sub> model catalyst studied by in situ TEM," *Journal of Catalysis*, 281, 2011, pp. 147-155.
- <sup>38</sup> R. Banerjee, P. A. Crozier, "In Situ Synthesis and Nanoscale Evolution of Model Supported Metal Catalysts : Ni on Silica" *J. Phys. Chem. C.* 116, 2012, pp. 11486-11495.
- <sup>39</sup> G. D. Marchi, G. Mattei, P. Mazzoldi, C. Sada, A. Miotello, G. D. Marchi, G. Mattei, P. Mazzoldi, C. Sada, "Two stages in the kinetics of gold cluster growth in ion-implanted silica during isothermal annealing in oxidizing atmosphere" *J. Appl. Phys.*, Vol. 92, , No. 8, 2002, pp. 4249-4254.
- <sup>40</sup> M. Bechelany, X. Maeder, J. Riesterer, J. Hankache, D. Lerosé, S. Christiansen, J. Michler, L. Philippe, "Synthesis Mechanisms of Organized Gold Nanoparticles: Influence of Annealing Temperature and Atmosphere," *Crystal Growth & Design*, Vol. 10, No. 2, 2010, pp.587-596.
- <sup>41</sup> C. F. Bohren, D. R. Huffman, "Absorption and Scattering of Light by Small Particles", 1983, Wiley.
- <sup>42</sup> U. Kreibig, M. Vollmer, "Optical Properties of Metal Clusters", Springer, 1995.
- <sup>43</sup> Mulvaney, P. Surface Plasmon Spectroscopy of Nanosized Metal Particles. *Langmuir* 1996, 12, 788-800.
- <sup>44</sup> Kelly, K. L.; Coronado, E.; Zhao, L. L.; Schatz, G. C. The Optical Properties of Metal Nanoparticles: The Influence of Size, Shape, and Dielectric Environment. *J. Phys. Chem. B* 2003, 107, 668-677.
- <sup>45</sup> Jensen, T. R. ; Duval, M. L.; Kelly, K. L.; Lazarides, A. A. ; Schatz, G. C. ; Van Duyne. R. P. Nanosphere Lithography: Effect of the External Dielectric Medium on the Surface Plasmon Resonance Spectrum of a Periodic Array of Silver Nanoparticles. *J. Phys. Chem. B* 1999, 103, 9846-9853.

- <sup>46</sup> Jain, P. K.; El-Sayed, M. A. Plasmonic Coupling In Noble Metal Nanostructures. *Chem. Phys. Lett.* **2010**, *487*, 153–164.
- <sup>47</sup> Lee, K-S; El-Sayed, M. A. Gold and Silver Nanoparticles In Sensing and Imaging: Sensitivity of Plasmon Response to Size, Shape, and Metal Composition. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 19220-19225.
- <sup>48</sup> Noguez, C. J. Surface Plasmons on Metal Nanoparticles: The Influence of Shape and Physical Environment. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 3806-3819.
- <sup>49</sup> B. N. Persson, "Polarizability of small spherical metal particles: influence of the matrix environment", *Surf. Sci.* *281*, 1993, pp. 153-162.
- <sup>50</sup> H. Hövel, S. Fritz, A. Hilger, U. Kreibig, "Width of cluster plasmon resonances: Bulk dielectric functions and chemical interface damping," *Phys. Rev. B*, *48*, *24*, 1993, pp. 18178-18188.
- <sup>51</sup> U. Kreibig, M. Gartz, A. Hilger, R. Neuendorf, "Interfaces in nanostructures: optical investigations on cluster-matter," *NanoStruc. Mater.* *11*, *8*, 1999, pp. 1335-1342.
- <sup>52</sup> A. Hilger, M. Tenfelde, U. Kreibig, "Silver nanoparticles deposited on dielectric surfaces," *Appl. Phys. B*, *73*, 2001, pp. 361–372.
- <sup>53</sup> R. H. Doremus, *J. Chem. Phys.* *40*, *8*, 1964, pp. 2389-2396.
- <sup>54</sup> U. Kreibig "Electronic properties of small silver particles: the optical constants and their temperature dependence," *J. Phys. F.: Metal Phys.* vol. *4*, 1974, pp. 999-1014.
- <sup>55</sup> S. Link, M. Mohamed, M. El-Sayed, "Simulation of the Optical Absorption Spectra of Gold Nanorods as a Function of Their Aspect Ratio and the Effect of the Medium Dielectric Constant" *J. Phys. Chem. B*, *103*, 1999, pp. 4212-4217.
- <sup>56</sup> B. D. Cullity, *Elements of X-Ray diffraction*, Addison-Wesley, 1978.
- <sup>57</sup> Liu, Z. Wang, H.; Li, H.; Wang, X. Red Shift of Plasmon Resonance Frequency Due to the Interacting Ag Nanoparticles Embedded in Single Crystal SiO<sub>2</sub> by Implantation. *Appl. Phys. Lett.*, *72*, 1998, pp. 1823-1825.
- <sup>58</sup> Ung, T.; Liz-Marzán, L. M.; Mulvaney, P. Optical Properties of Thin Films of Au@SiO<sub>2</sub> Particles. *J. Phys. Chem. B*, *105*, 2001, pp. 3441-3452.
- <sup>59</sup> D. Dalacu; L. Martinu, "Spectroellipsometric Characterization of Plasma-Deposited Au/SiO<sub>2</sub> Nanocomposite Films". *J. Appl. Phys.*, *87*, 2000, pp. 228-235.
- <sup>60</sup> F. Harris, "Growth and structure of supported metal catalyst particles," *Int. Mater. Rev.*, vol. *40*, no. *3*, 1995, pp. 97–115.
- <sup>61</sup> M. Flüeli, P. A. Buffat, J.-P. Borel, "Real Time Observation by High Resolution Electron Microscopy of the Coalescence of Small Gold Particles in the Electron Beam," *Surf. Sci.*, vol. *202*, no. *1–2*, 1988, pp. 343–353.
- <sup>62</sup> E. D. Palik. "Handbook of Optical Constant of Solids", *Academic Press*, 1998.
- <sup>63</sup> H. Y. Chung, H. Y. Xie, P. T. Leung, D. P. Tsai, "Optical properties of metallic nanoshell composites: The effects of temperature and particle clustering" *Solid State Communications*, *149*, 2009, pp. 2151-2155.
- <sup>64</sup> T. Kim, C.-H. Lee, S.W. Joo, K. Lee, "Kinetics of gold nanoparticle aggregation: experiments and modeling", *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. *318*, no. *2*, 2008, pp. 238–243.
- <sup>65</sup> C. Guarise, L. Pasquato, P. Scrimin, "Reversible Aggregation/Deaggregation of Gold Nanoparticles Induced by a Cleavable Dithiol Linker" *Langmuir*, *21*, 2005, pp. 5537–5541.
- <sup>66</sup> I. L. Violi, M. D. Pérez, M. C. Fuertes, G. J. A. A. Soler-Illia, "Highly ordered, accessible and nanocrystalline mesoporous TiO<sub>2</sub> thin films on transparent conductive substrates" *ACS Appl Mater Interfaces*. *2012*, *4*, pp. 4320-4330.
- <sup>67</sup> U. Kreibig, M. Vollmer, "Optical Properties of Metal Clusters" Springer, 1995.
- <sup>68</sup> S. A. Maier, "Plasmonics: Fundamentals and applications" Springer, 2007.

## 5. INFILTRACIÓN DE PDMP CON NPM DE Ag



En este capítulo se describirán los métodos de infiltración de NPM de Ag en PDMP mediante la reducción de iones metálicos precursores. Se mostrarán los principales resultados de la infiltración en cuanto a las fracciones de llenado de la porosidad accesible, la morfología de los depósitos y las posibilidades de localizar la formación de NPM mediante máscaras de foto-litografía. Se discutirán también la estabilidad química de los nanocompuestos y los procesos de maduración que ocurren con el paso del tiempo. El proceso de foto-reducción en PDMP de  $\text{TiO}_2$  será analizado en mayor detalle implementando técnicas *in-situ* para seguir en tiempo real el crecimiento de la fase metálica mediante los cambios espectrales del plasmón de las NPM de Ag. Herramientas de modelado serán utilizadas para extraer información de interés de los espectros de absorción.

### 5.1. Reducción suave de $\text{Ag}^+$

La infiltración de PDMP con NPM de Ag fue realizada exitosamente mediante el método de reducción suave presentado en el capítulo precedente a partir de la adsorción de cationes  $\text{Ag}^+$  en solución y la posterior adición agentes reductores. Los precedentes de tal estrategia y las características de los resultados obtenidos serán presentados en primer lugar junto con la discusión de las modificaciones implementadas para mejorar el grado de control sobre la infiltración.

#### 5.1.1. Reducción suave de $\text{AgNO}_3$ con HCHO

En este apartado se describen las características generales del método de infiltración realizado sobre matrices de  $\text{TiO}_2$  y  $\text{SiO}_2$  mesoporosas mediante el método de M. C. Fuertes<sup>1</sup>. En este proceso, se parte de una solución recientemente preparada de  $\text{AgNO}_3$  en una mezcla 1:1  $\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}$  y en una concentración 0,05M. La muestra se sumerge en un volumen de 20mL de esa solución y queda en agitación durante aproximadamente 10 minutos a fin de impregnar completamente los poros con los cationes  $\text{Ag}^+$  que luego serán reducidos. Pasado ese tiempo, se agrega un volumen de 177  $\mu\text{L}$  de una solución acuosa al 7% m/m de formaldehído (HCHO) llegando a una concentración final de 1% m/m en solución. En esas

condiciones, y para el sistema  $\text{TiO}_2$ , la coloración de las PDMP debida al surgimiento de PSL asociados a las NPM de Ag comienza a ser visible luego de aproximadamente 10 minutos de reacción. En sistemas de composición  $\text{SiO}_2$  la infiltración es mucho más lenta, tomando más de un día para ser notoria a simple vista. Utilizando la misma solución precursora que para el sistema TF ( $[\text{Ag}^+] = 0.05 \text{ M}$ ) no se observa reducción en el sistema SF luego de 24 horas de infiltración. Para este sistema, la concentración inicial de  $\text{Ag}^+$  en la solución reductora debe aumentarse hasta 0.2 M para ser visible en ese tiempo.<sup>i</sup>

La primera observación importante referida a este método de síntesis aplicado a PDMP de  $\text{TiO}_2$  está en la aparición, luego de la etapa de impregnación en la SN de  $\text{AgNO}_3$  y antes del agregado de HCHO, de una banda de absorción centrada en  $\sim 310 \text{ nm}$  (Figura 5-1 izq.). El origen de esta absorción, que será discutida en mayor detalle en secciones posteriores, es adjudicado a la presencia de especies  $\text{Ag}_n(\text{I})$  adsorbidas sobre la superficie del  $\text{TiO}_2$ .<sup>ii</sup> Luego de la incorporación de HCHO y tras 20 minutos de reacción puede observarse a simple vista la coloración marrón de las PDMP que corresponde al surgimiento de una segunda banda de absorción, con máximo en 496 nm, junto con el pico principal a 310 nm. La aparición de la segunda banda de absorción es adjudicada a la excitación de PSL de la plata metálica. En este caso, dado que las partículas de Ag se encuentran inmersas en la matriz mesoporosa de  $\text{TiO}_2$ , cuyo índice de refracción a humedad ambiente (45%-55%) es aproximadamente 1,55-1,6 según los datos presentados en la Sección 3.1, el máximo de la banda plasmónica se encuentra desplazado hacia mayores longitudes de onda.

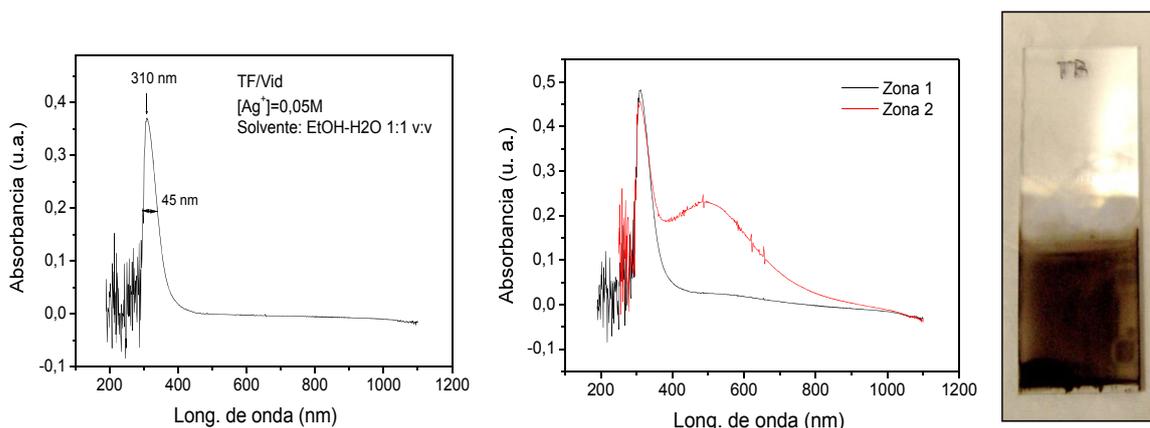
Debido a las condiciones particulares de agitación durante la síntesis, la formación no resulta homogénea en toda la extensión de la película delgada. Siendo que en este caso la muestra tenía un tamaño aproximado de 25 mm x 30 mm y que el área circular de medición de la técnica de espectrofotometría es de aproximadamente 5 mm de diámetro, fue posible medir la absorbancia en diferentes regiones. En la Figura 5-1 der. se presentan las diferencias entre las zonas de mayor y menor intensidad. La inhomogeneidad de la infiltración es tanto más

---

<sup>i</sup> Si se calcula la disminución de la concentración de  $\text{Ag}^+$  debido a la infiltración de una muestra de 25 mm x 10 mm de una PDMP de 130 nm de espesor, asumiendo un llenado completo de una porosidad correspondiente al 34% del volumen del film, partiendo de 20 mL de una solución de concentración inicial igual a 0,05 M, se obtiene que la concentración final cae a un valor de 0,0498 M, es decir un 1%, con lo cual puede considerarse que el precursor metálico ( $\text{AgNO}_3$ ) se encuentra en sobrado exceso.

<sup>ii</sup> Genzel, Martin y Kreibig (ref. 2) en experimentos de crecimiento controlado de partículas observaron la inter-conversión de la banda de absorción debida a las especies moleculares de Ag (*clusters*) a la banda PSL del plasmón característico de NPM de Ag. Más tarde, (Kreibig, Appl. Phys. 1976) también se observó la aparición de absorciones en esta región espectral en el estudio de vidrios fotosensibles dopados con  $\text{Ag}^+$  asignando el origen de esta banda a átomos  $\text{Ag}^0$  capaces de actuar como centros de nucleación. Henglein (ref. 4), observó absorciones similares en experimentos de radiólisis dirigidos al estudio de la transformación de soluciones de  $\text{Ag}^+$  hasta agregados atómicos y nanopartículas. Asignó el origen de las absorciones en el intervalo 295-325 nm a agregados (*clusters*) con tiempos de vida largos; sin embargo, observó que la estabilidad de dichas especies era fuertemente alterada por la presencia de iones  $\text{Ag}^+$  en solución y fácilmente oxidables en contacto con aire. En este punto queda por tanto abierta la cuestión acerca de cuál es la naturaleza exacta de las especies de plata responsables de estas absorciones. En la Sección 5.2.6 experimentos de fotorreducción *in-situ* arrojarán nuevas evidencias para la resolución de esta cuestión.

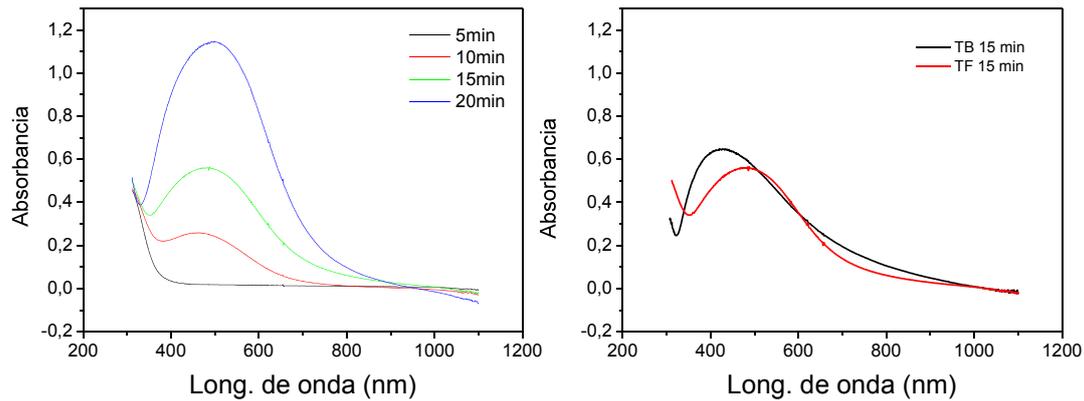
importante cuanto mayor es el tamaño de la muestra en relación con el volumen de solución. Es probable que las condiciones de agitación mediante agitadores magnéticos, ubicados en el fondo de los vasos de precipitado utilizados, produzcan corrientes inhomogéneas de la solución. Esto ocasionaría diferencias locales en las cantidades adsorbidas del precursor metálico, y en el tiempo de residencia, de las moléculas reductoras, en las regiones de la porosidad donde se encuentran los cationes metálicos adsorbidos. Para remediar tales efectos se deberá garantizar una manera homogénea de agitar la solución, permitiendo remover parejamente los productos de la reacción de reducción del interior de la porosidad del *film*.



**Figura 5-1** Espectros de absorbancia de un *film* TF/Vid infiltrado en SN  $\text{Ag}^+$  0,05M antes del agregado de HCHO (izq.) y en diferentes zonas de la muestra después de 20 minutos de reacción (der.). Un ejemplo de la inhomogeneidad de la infiltración se muestra en la fotografía de la derecha para el caso TB/Vid luego de 30 minutos de reacción.

El experimento de reducción suave se llevó a cabo en los sistemas TF/Vid y TB/Vid sumergiendo porciones de las muestras (10 mm x 20 mm) durante 15 minutos en la solución de  $\text{Ag}^+$  antes de agregar el formaldehído, luego de lo cual se midió la absorbancia a intervalos de 5 minutos. La Figura 5-2 muestra el crecimiento de la banda de absorción asociada a la excitación de plasmones de Ag (banda PSL) en el sistema TF y la comparación de los espectros obtenidos para los sistemas TB/Vid y TF/Vid luego de 15 minutos de reacción.

Se observa para el caso TF/Vid un rápido crecimiento de la banda PSL y un ligero desplazamiento batocrómico de la posición correspondiente al máximo de la banda. Las intensidades relativas de las bandas PSL obtenidas ante el mismo tiempo de reacción para los sistemas TF y TB son similares aunque ligeramente mayores para el caso TB, que además está centrada en menores longitudes de onda.



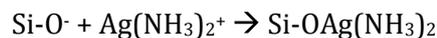
**Figura 5-2** Espectros de absorbancia desarrollados por reducción suave de  $\text{Ag}^+$  en sistemas TF/Vid (izq.) y TB/Vid (der.).

La aplicación de este procedimiento de infiltración sobre un film del sistema SF utilizando una SN de  $\text{AgNO}_3$  0,2M no produjo, para los mismos tiempos de reacción que en los experimentos anteriores, ningún cambio observable. Según lo reportado<sup>1</sup>, una infiltración del 25% del volumen accesible se obtiene recién luego de 66 horas de reacción.

### 5.1.2. Reducción suave de $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{NO}_3$ con $\text{NaBH}_4$

Según lo expuesto en la sección precedente, la cinética de reducción en matrices de  $\text{SiO}_2$  es extremadamente lenta siendo poco práctica su ejecución. Para superar esta limitación se estudió un método desarrollado inicialmente por Plyuto *et. al.*<sup>5</sup> y posteriormente por Bois *et. al.*<sup>6</sup> en el cual se produce la formación de un complejo de coordinación de  $\text{Ag}^+$  con  $\text{NH}_3$  previamente a la impregnación de las matrices. En este método es utilizado un agente reductor más fuerte,  $\text{NaBH}_4$ .

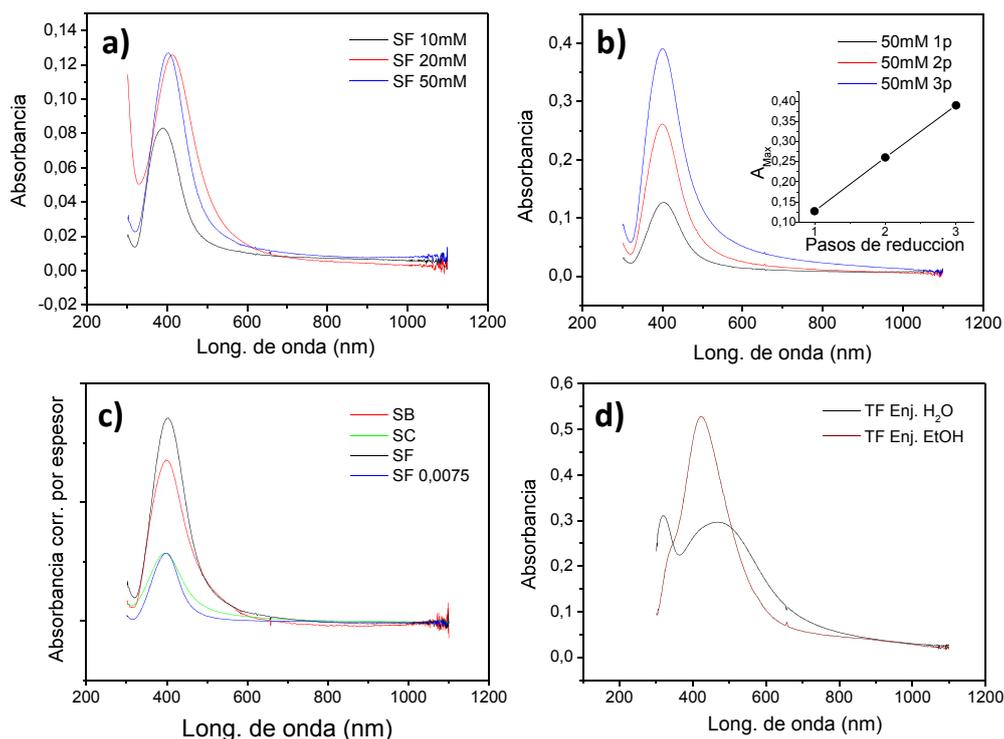
El procedimiento de infiltración parte de una solución acuosa de  $\text{AgNO}_3$  de la concentración deseada en el rango 0,01-0,1 M a la cual se agrega por goteo una solución  $\text{NH}_3$  al 3% v/v. La adición de las primeras gotas de la solución  $\text{NH}_3$  producen una precipitación oscura de color gris amarronado (posiblemente  $\text{Ag}_2\text{O}$ ), la cual vuelve a disolverse al avanzar el agregado de  $\text{NH}_3$  hasta obtenerse una solución transparente y sin coloración. Dentro de un ambiente oscuro, las muestras mesoporosas son sumergidas en esta solución por 30 minutos durante los cuales se produce la adsorción del complejo amoniacal  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$  sobre la superficie del  $\text{SiO}_2$ , conforme a la siguiente reacción<sup>6</sup>:



La muestra es luego retirada de la solución, secada con un flujo de aire seco, y sumergida en una solución acuosa de  $\text{NaBH}_4$  50 mM durante 1 minuto. La reacción con este poderoso agente reductor resulta en la rápida formación de un color amarillo tenue en las muestras mesoporosas producto de la reducción de  $\text{Ag}^+$  y la formación de NPM de Ag. Los espectros de absorción registrados sobre diferentes sistemas mesoporosos de  $\text{SiO}_2$  muestran una banda de absorción centrada en aproximadamente 400 nm, en clara semejanza con la banda PSL conocida para NPM de Ag tanto en suspensión coloidal<sup>7,8</sup> como soportadas sobre sustratos planos<sup>9</sup> y porosos<sup>10,11,12,13</sup>.

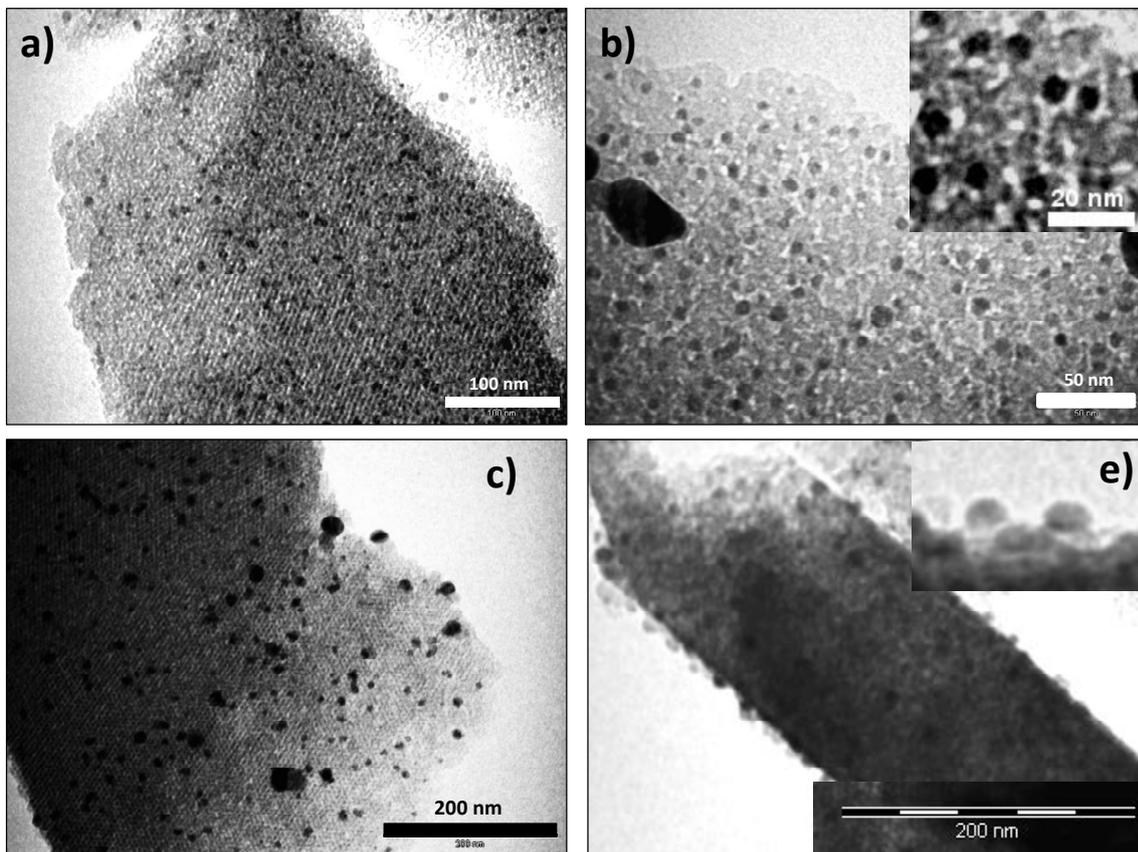
Los espectros de absorción obtenidos luego de efectuar este procedimiento sobre muestras mesoporosas de los sistemas SF, SB, SC y TF se muestran en las Figura 5-3c y d como así también el efecto de la concentración de  $\text{Ag}^+$  en la solución precursora (Figura 5-3a). El procedimiento descrito puede ser repetido sobre la misma muestra un número indefinido de veces incrementando en cada paso la intensidad de la banda PSL según se muestra en la Figura 5-3b.

Para el caso de la infiltración del sistema TF/Vid se observó que la banda PSL, obtenida luego del procedimiento descrito y tras enjuagar la muestra con etanol para remover los excedentes y productos de la reacción, se modifica sensiblemente al enjuagar la muestra con  $\text{H}_2\text{O}$  (Figura 5-3d). La banda en este caso disminuye su intensidad, aumenta su ancho medio y se desplaza hacia el rojo desde una posición inicial de 422 nm hasta una posición final de 466 nm; se destaca también la formación de un máximo en aproximadamente 300 nm semejante a lo mostrado en la Figura 5-1 que fuera adjudicado a la presencia de especies  $\text{Ag}(\text{I})$ . Este hecho, junto con el cambio de forma y posición espectral de la banda PSL, cuestiones que serán discutidas en mayor detalle en secciones posteriores, señalan en la dirección de una oxidación parcial de las NPM de Ag, conformando partículas del tipo núcleo-cáscara (*core-shell*)  $\text{Ag-Ag}_2\text{O}$  dentro de los poros. Se observó que la posterior inmersión de la muestra enjuagada con  $\text{H}_2\text{O}$  en la solución de  $\text{NaBH}_4$  resulta en una recuperación parcial del espectro original, indicando una nueva instancia de reducción.



**Figura 5-3** Espectros de absorción obtenidos de los experimentos de reducción suave de  $\text{Ag}^+$  con agregado de  $\text{NH}_3$ . En a) diferente concentración de la solución precursora de  $\text{Ag}^+$ , en b) repetición de los pasos de reducción en el sistema SF/Vid; en c) comparación de las absorciones normalizadas por el espesor de cada muestra obtenidas tras la infiltración en los sistemas mesoporosos SC, SB, SF y SF0,0075. En la figura d), la absorbancia luego de la infiltración en el sistema TF/Vid y tras el enjuague con etanol primero y con agua después.

La distribución de la fase metálica luego de realizado el primer paso de reducción fue estudiada por MET en el sistema SC/Vid. La muestra caracterizada por ésta técnica luego de pocos días de realizado el depósito presenta una distribución homogénea de partículas de tamaño menor a 6 nm de diámetro. El mismo sistema infiltrado en iguales condiciones pero caracterizado luego de más de 4 meses de haber sido preparado presenta una distribución diferente indicando una posible reconstrucción de la fase metálica. En este caso, expuesto en la [Figura 5-4c](#), se observa una densidad menor de partículas de forma irregular de tamaño mayor al de la porosidad. Adicionalmente, una imagen de una sección lateral del *film* ([Figura 5-4d](#)) revela la presencia una importante población de partículas ubicadas sobre las superficies de la PDMP, fuera de la estructura mesoporosa. Esta observación parece sugerir que el proceso reconstructivo de la fase metálica resulta en la segregación de las partículas metálicas fuera de la porosidad del *film*. La coalescencia de partículas pequeñas explicaría la disminución en el número de partículas observadas y el mayor tamaño de las mismas, que al ser mayor que el de los poros del sistema SC, solo pueden alojarse en las caras expuestas de la PDMP. Este fenómeno de reconstrucción, que fuera analizado en mayor detalle para el sistema TF con NPM de Au, sería el resultado de procesos de maduración de NPM.



**Figura 5-4** Imágenes MET del sistema SC/Vid infiltrado con Ag por reducción suave de  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] = 50 \text{ mM}$  con  $\text{NaBH}_4$ . Las imágenes a) y b) presentan el estado de las NPM de Ag pocos días después de realizado el depósito; las imágenes c), d) y e) muestran el mismo sistema luego de varios meses de realizado el depósito.

Cabe señalar que los sistemas mesoporosos de composición  $\text{SiO}_2$  son sensibles al haz de electrones del equipo MET y reconstruyen la estructura molecular, probablemente como

efecto del calentamiento, perdiendo gradualmente la mesoestructura durante la medición de microscopía.

## 5.2. Experimentos de foto-reducción de $\text{Ag}^+$

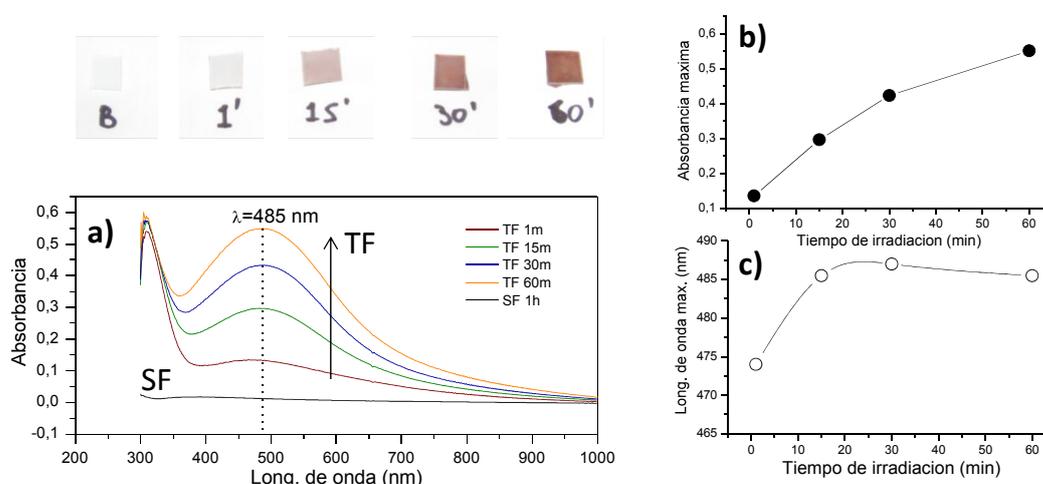
El proceso de infiltración de PDMP por medio de reacciones fotoquímicas de reducción de cationes metálicos se presenta como una opción viable en matrices de  $\text{TiO}_2$ . Si bien la foto-reducción de iones  $\text{Ag}^+$  sobre este material ha sido reportada en numerosas ocasiones<sup>14,15,16</sup>, pocos estudios sistemáticos han sido efectuados sobre materiales mesoporosos a fin de determinar las relaciones subyacentes entre las estructuras mesoporosas, el sustrato, la cinética de reducción y la morfología de los depósitos metálicos así obtenidos. En esta sección se presentan los resultados de los experimentos realizados a fin de resolver estas relaciones y establecer la practicidad de esta metodología para obtener materiales nano-compuestos aplicables en los campos de SERS, catálisis y microelectrónica.

Los primeros experimentos realizados para evaluar la foto-reducción de iones  $\text{Ag}^+$  tuvieron por finalidad encontrar las condiciones generales necesarias para obtener depósitos metálicos comparables a los obtenidos por reducción suave en tiempos relativamente cortos (menores a 1 hora). Luego de algunas pruebas preliminares se decidió aumentar la concentración de  $\text{AgNO}_3$  desde 0,05M a 1M en  $\text{H}_2\text{O}:\text{EtOH}$  1:1 y se fijó la distancia muestra-tubo UV a la mínima posible ( $\sim 20$  mm, configuración 1). Antes de colocar en el reactor UV se realizó la impregnación previa de las muestras sumergiendo las mismas en la SN de  $\text{Ag}^+$  durante 10 minutos, luego de lo cual fueron colocadas en un contenedor plástico, cubiertas con esa misma solución, y ubicadas bajo la lámpara UV. Mediante este procedimiento se realizó la FR sobre muestras del sistema TF/Vid durante distintos tiempos de irradiación. Para contrastar la actividad fotocatalítica del  $\text{TiO}_2$  frente al  $\text{SiO}_2$  se realizó la irradiación de una PDMP SF/Vid en las mismas condiciones durante 60 minutos.

Una vez concluida la irradiación se enjuagaron las muestras con  $\text{EtOH}$  y  $\text{H}_2\text{O}$  y se midió el espectro de absorción usando un film TF/Vid como blanco. Los resultados de este experimento se muestran en la [Figura 5-5](#) donde se detallan los espectros de absorción desarrollados en el sistema TF/Vid a distintos tiempos de irradiación. Se distinguen claramente dos bandas de absorción, una situada a bajas longitudes de onda ( $\sim 300$  nm) y otra banda, mucho más ancha, situada en 485 nm. Los espectros son muy similares a los obtenidos en los experimentos de reducción suave de  $\text{Ag}^+$  en PDMP TF y nuevamente es posible asignar la primera banda de absorción a la presencia de especies  $\text{Ag(I)}$  adsorbidos sobre  $\text{TiO}_2$ , mientras que la segunda banda denota la presencia de NPM de Ag por la excitación de PSL asociados a las partículas. Como primera evidencia de que la reducción se produjo en el interior de la porosidad, y no solamente en la superficie del film, debe mencionarse que la limpieza de la superficie con papel óptico mojado en alcohol no produjo ningún tipo de alteración en el espectro de absorción.

Otras observaciones a considerar son las siguientes: a) la solución remanente no presenta ninguna coloración ni precipitados que pudieran sugerir reacciones en la solución expuesta a la luz UV, b) la muestra del sistema SF/Vid irradiada durante 1 hora no exhibe ninguna coloración, como indica el espectro de absorción de la [Figura 5-6a](#) y [Figura 5-67a](#), y tampoco presenta bandas de absorción en la región espectral cercana a 300 nm, y c) los espectros de

absorción en el sistema TF/Vid se modifican sensiblemente luego de tan sólo 1 minuto de irradiación.

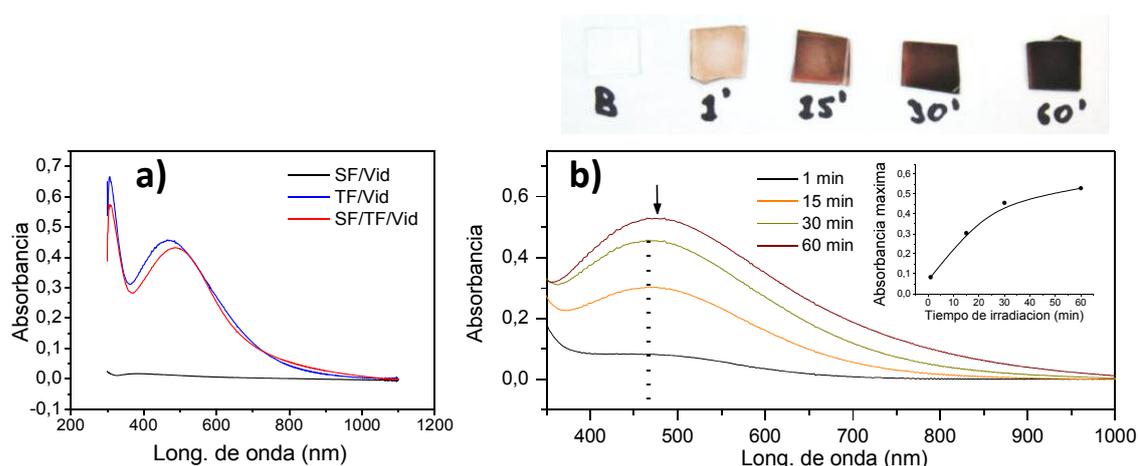


**Figura 5-5** Foto-reducción de  $\text{Ag}^+$  en configuración 1 sobre PDMP TF/Vid y SF/Vid.  $[\text{AgNO}_3]=1\text{M}$  en  $\text{EtOH}:\text{H}_2\text{O}$  1:1 v:v. Arriba: fotografías de las muestras luego del tiempo indicado de irradiación. Panel a) espectros de absorción desarrollados luego de un dado tiempo de irradiación. Paneles b) y c) evolución de los parámetros característicos de la banda PSL.

### 5.2.1. $\text{TiO}_2$ vs. $\text{SiO}_2$

Los resultados mostrados en el punto anterior demuestran que las reacciones de reducción de  $\text{Ag}^+$  ocurren en presencia de  $\text{TiO}_2$  y específicamente dentro de la porosidad de las PDMP. Para confirmar esta observación se repitió el mismo procedimiento de FR sobre muestras de películas bicapa SF/TF/Vid y nuevamente sobre SF/Vid. Los espectros de absorción fueron medidos y comparados con los de las películas monocapa presentadas anteriormente. En la Figura 5-6 se muestra la comparación entre los sistemas monocapa y bicapa en los que nuevamente se observó que el sistema SF/Vid no desarrolla bandas de absorción características de partículas de Ag, mientras que el sistema bicapa SF/TF/Vid presenta prácticamente el mismo espectro que el sistema monocapa TF/Vid, dando así nueva evidencia de que el  $\text{SiO}_2$  se comporta como un material inerte en este tipo de reacciones.

La comparación de los espectros de absorción de las muestra monocapa y bicapa a diferentes tiempos de irradiación se muestra en el Anexo 5.



**Figura 5-6** Foto-reducción de  $\text{Ag}^+$  en configuración 1 sobre PDMP TF/Vid, SF/Vid y SF/TF/Vid.  $[\text{AgNO}_3]=1\text{M}$  en EtOH:H<sub>2</sub>O 1:1 v:v. a) comparación luego de 30 min. de FR de los sistemas estudiados; b) evolución de los espectros de absorción del sistema SF/TF/Vid. Arriba: fotografías de las muestras SF/TF/Vid luego de la FR de Ag.

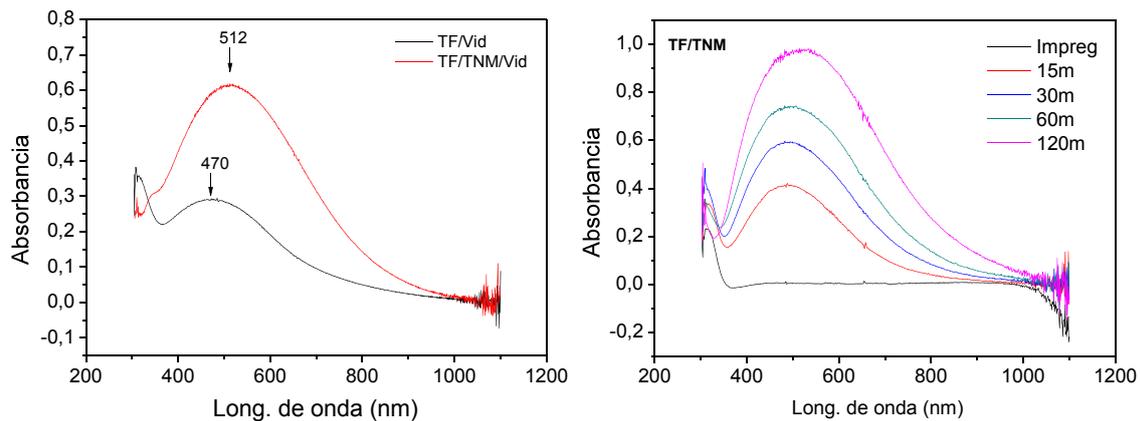
En función de los resultados negativos en el desarrollo de una banda de absorción asociada a la excitación de PSL en el sistema SF/Vid, se confirma la capacidad foto-reductora del sistema TF por sobre el sistema SF, el cual resulta ser fotocatalíticamente inerte. La conformación de estructuras bicapa mesoporosas  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  en las que la infiltración por FR ocurre únicamente en la capa  $\text{TiO}_2$  admite la posibilidad de otorgar, mediante la funcionalización de la capa  $\text{SiO}_2$ , una accesibilidad selectiva de moléculas de cierta especie a la capa infiltrada con la fase metálica. A su vez, las variables controlables de la mesoestructura, como el tamaño de poro y el espesor, brindan una herramienta adicional para el diseño de dispositivos basados en esta tecnología.

### 5.2.2. Aspectos de la foto-reducción

La configuración experimental utilizada para producir la FR (configuración 1) resulta apropiada para la evaluación rápida de las variables que podrían influir en el mecanismo de infiltración, a saber: la estructura del *film* poroso, el efecto del sustrato y las características de la solución precursora del metal. En esta sección se dará cuenta de los experimentos realizados a fin de evaluar estas y otras cuestiones referidas al proceso de FR de  $\text{Ag}^+$ .

#### Efecto del sustrato

Una cuestión de interés se refiere al efecto del sustrato en la intensidad del plasmón desarrollado, en iguales condiciones de irradiación (30 minutos, mismo contenedor,  $[\text{AgNO}_3]=1\text{M}$ ) sobre PDMP TF depositadas directamente sobre vidrio sódico-cálcico y sobre una capa intermedia no mesoporosa de  $\text{TiO}_2$  (TNM) entre el vidrio y la película TF (Capítulo 3).



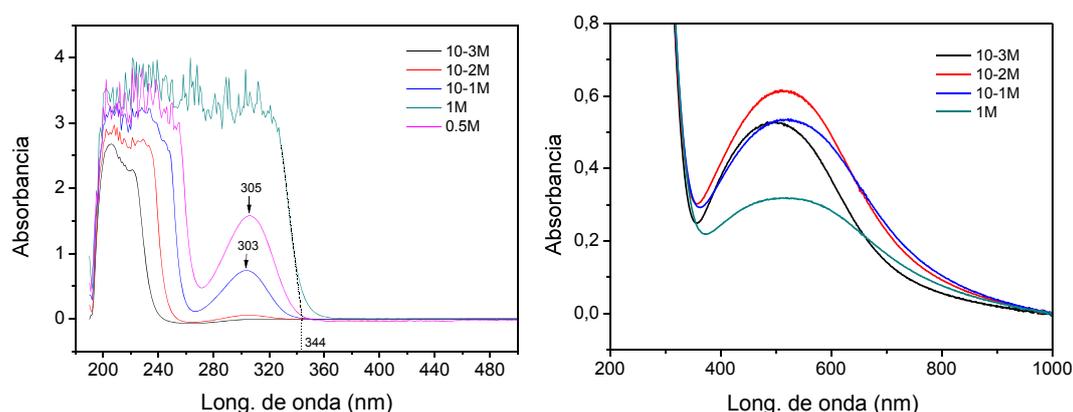
**Figura 5-7** Espectros de absorción del proceso de FR efectuado en configuración 1 sobre sistemas TF/Vid y TF/TNM/Vid con solución  $\text{AgNO}_3$  EtOH:H<sub>2</sub>O 1:1 v:v 1M. Izq.: comparación de ambos sistemas luego de 30 minutos de FR. Der: Evolución de la banda PSL en el sistema TF/TNM/Vid.

La diferencia en las intensidades de la banda PSL desarrollada en cada caso es evidente según se muestra en la [Figura 5-7](#). Siendo los espesores de la capa TF similares, la mayor intensidad del plasmón para el sistema TF/TNM/Vid se debe a una mayor fracción de llenado con Ag para ese sistema; la posición de la banda PSL, centrada en mayores longitudes de onda para este sistema, da cuenta de un grado de infiltración suficientemente alto para producir interacciones plasmónicas entre las NPM. Nuevamente, una posible explicación consecuente con lo expresado en la sección 3.1 sobre la cristalinidad del  $\text{TiO}_2$  y su relación con el sustrato, consiste en asignar una mayor capacidad fotocatalítica a la muestra más cristalina y por tanto, una mayor eficiencia en el proceso de foto-reducción de iones  $\text{Ag}^+$ . Esta hipótesis será posteriormente desarrollada en el estudio de las cinéticas de infiltración de PDMP TF depositadas sobre distintos sustratos.

Finalmente, como segundo factor relevante, se evaluó a la concentración de  $\text{AgNO}_3$  en la solución precursora. Para ello, se prepararon soluciones con cuatro concentraciones diferentes de  $\text{AgNO}_3$  con las cuales se realizó el procedimiento de FR sobre muestras del sistema TF/Vid. Contrariamente a lo esperado se encontró que la absorbancia, en iguales condiciones de irradiación, es mayor para las concentraciones más diluidas, correspondiendo el plasmón más intenso a una concentración 10 mM.

La medición de los espectros de absorción de las soluciones de  $\text{AgNO}_3$  de diferentes concentraciones brinda información adicional acerca de la reproducibilidad del procedimiento de foto-reducción en la configuración 1 ya que, como se observa en la [Figura 5-8](#), la solución 1M presenta un corte de absorción en aprox. 344 nm con una cola de absorción que comienza en 369 nm, con lo cual la intensidad de la luz UV emitida por la lámpara, con pico en 353 nm, es parcialmente absorbida por la propia solución antes de llegar a la muestra mesoporosa. Este fenómeno hace de la configuración 1 inadecuada para estudios comparativos sistemáticos puesto que los resultados dependen fuertemente del volumen de solución colocado en el contenedor plástico. Por este motivo, las comparaciones mostradas hasta aquí corresponden a muestras colocadas en el mismo contenedor, es decir, con igual

volumen intermedio de solución entre la muestra y la lámpara. El efecto de la absorción de la solución es particularmente importante para la SN de concentración 1M empleada hasta aquí. En vista de esta última observación, los estudios analíticos del proceso de infiltración por foto-reducción se realizaron en la configuración 2, en la cual el volumen de solución intermedio entre la muestra mesoporosa y la lámpara es siempre el mismo. Mediante el empleo de esta configuración experimental se analizaron las cinéticas de reducción de iones  $\text{Ag}^+$  en función de la concentración de  $\text{AgNO}_3$  en la solución precursora y del sustrato sobre el que se depositaron las PDMP TF.



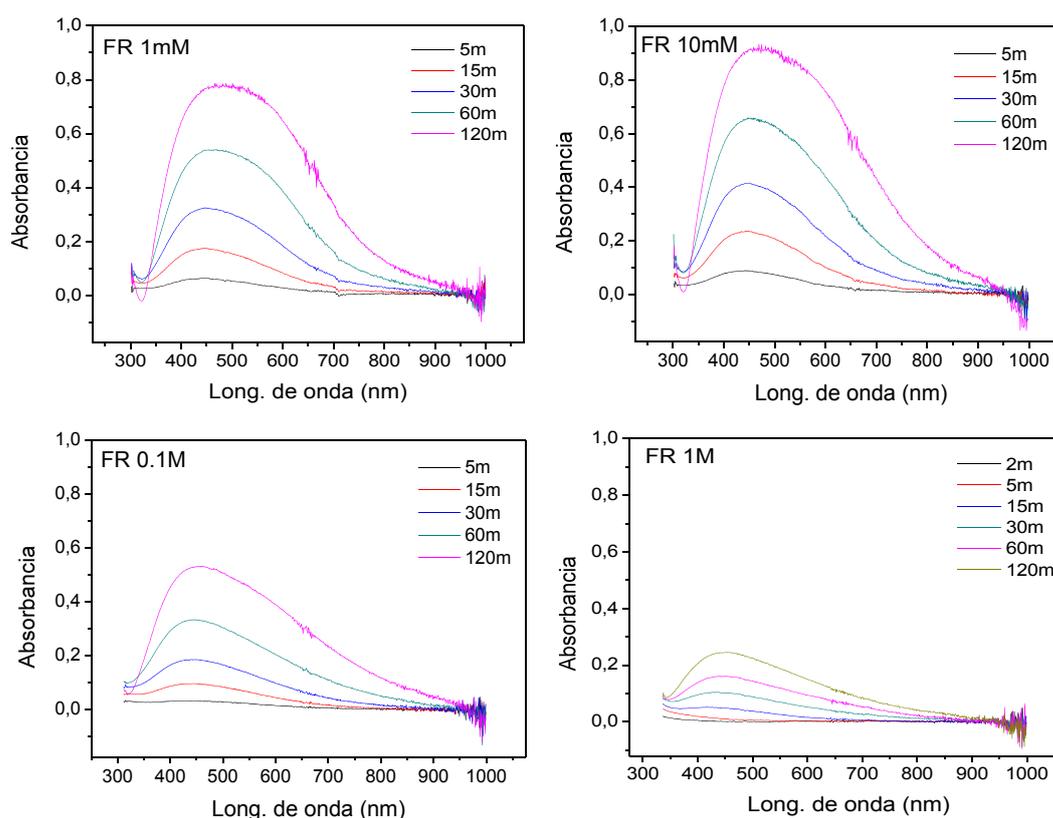
**Figura 5-8** Espectros de absorción de soluciones de  $\text{AgNO}_3$  EtOH:H<sub>2</sub>O 1:1 de distinta concentración (izquierda); y PDMP TF/Vid sometidas al procedimiento de FR en configuración 1 a partir de soluciones de  $\text{AgNO}_3$  de distinta concentración (derecha),  $t_{UV}=60\text{min}$ .

### 5.2.3. Cinética de foto-reducción

El empleo de una celda de foto-reducción para efectuar el procedimiento de infiltración permite adicionalmente seguir por espectroscopía UV-Visible la evolución de la formación de la fase metálica de los nanocompuestos sin tener que remover la muestra de la solución precursora y exponerla al aire. Las mediciones se efectuaron transportando la celda, con la muestra incluida, desde el reactor de fotólisis hasta el porta-celda del equipo de espectroscopía. Luego de la medición, el conjunto celda-muestra fue nuevamente colocado en el reactor para continuar el proceso de irradiación. El blanco tomado como referencia es el conjunto inicial celda-muestra-SN  $\text{Ag}^+$ , por lo cual no aparece la absorción propia de la solución ni la banda de absorción en 310 nm.

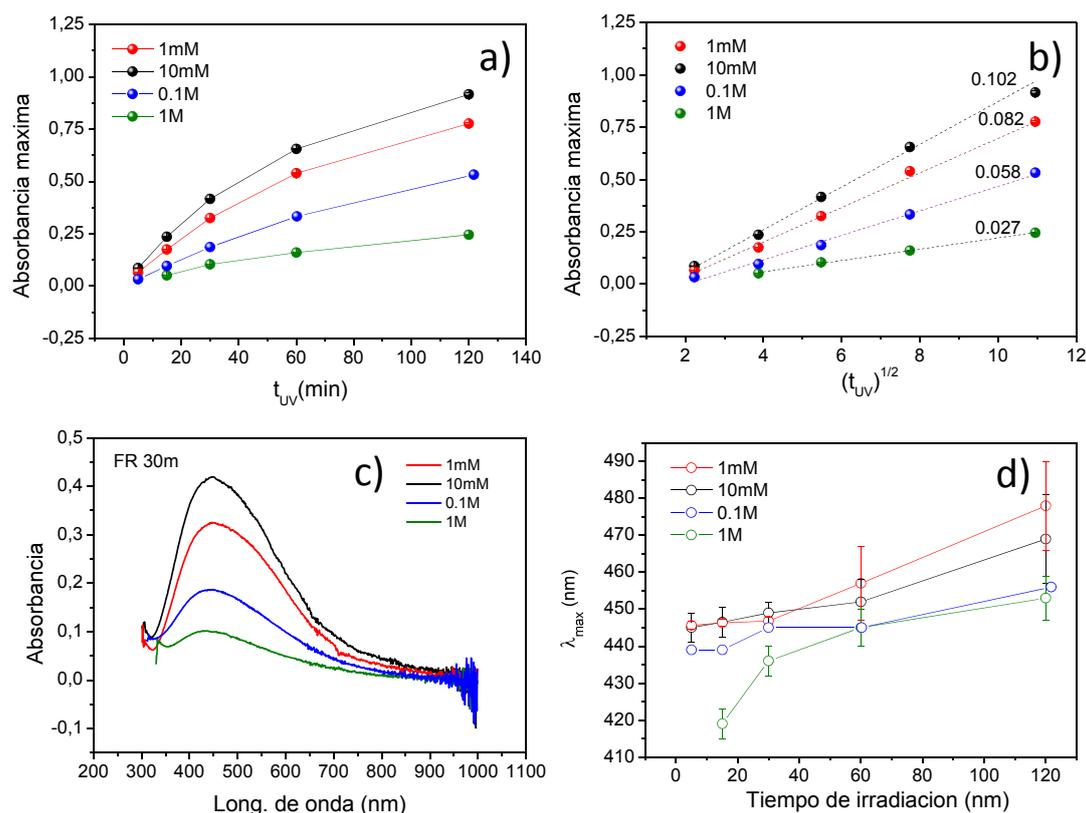
Siguiendo este procedimiento fue posible analizar la cinética de formación de NPM de Ag en el sistema TF/Vid a partir de soluciones de  $\text{AgNO}_3$  en mezcla EtOH:H<sub>2</sub>O 1:1 v:v de concentraciones 1 mM, 10 mM, 0,1 M y 1 M. Para ello se efectuaron mediciones de absorción a los 5, 15, 30, 60 y 120 minutos de irradiación. En todos los casos se observó la aparición y crecimiento de una banda de absorción ancha, asimétrica y con un máximo que se desplaza al rojo en el intervalo 420-470 nm. La forma asimétrica de la banda de absorción sugiere que los modelos de partículas esféricas sin interacciones no son suficientes para explicar las características ópticas de estos sistemas.

Para facilitar la comparación, los espectros para cada valor de concentración y cada tiempo de irradiación se muestran en la misma escala en la [Figura 5-9](#).



**Figura 5-9** Espectros de absorción luego de la foto-reducción de  $\text{Ag}^+$  en configuración 2 sobre el sistema TF/Vid para soluciones de  $\text{AgNO}_3$  en EtOH:H<sub>2</sub>O 1:1 v:v. de concentraciones 1 mM, 10 mM, 0,1 M y 1 M.

Confirmando los resultados de los experimentos realizados en la configuración 1, la cinética de crecimiento, evaluada como el aumento en la absorbancia máxima en función del tiempo de irradiación, es nuevamente mayor para la solución de concentración 10mM, lográndose una fracción de llenado de hasta el 48% de la porosidad según resultados de XRR (*v.i.*), y sensiblemente menor para la solución 1M. La comparación de los valores máximos de absorbancia y sus posiciones espectrales permite extraer, además, información adicional referida al mecanismo de crecimiento de la fase metálica (Figura 5-10). En todos los casos, la intensidad máxima de la banda de absorción crece de manera similar, siguiendo con buen grado de ajuste, una dependencia potencial del tipo  $A_{\text{max}}=kt^{1/2}$  con el tiempo de irradiación. La Figura 5-10b muestra los valores máximos de absorbancia graficados en función de  $t^{1/2}$  y se indica el valor obtenido por regresión lineal de la constante  $k$  de foto-reducción en cada caso, valor utilizado solo a fines comparativos entre los distintos sistemas.



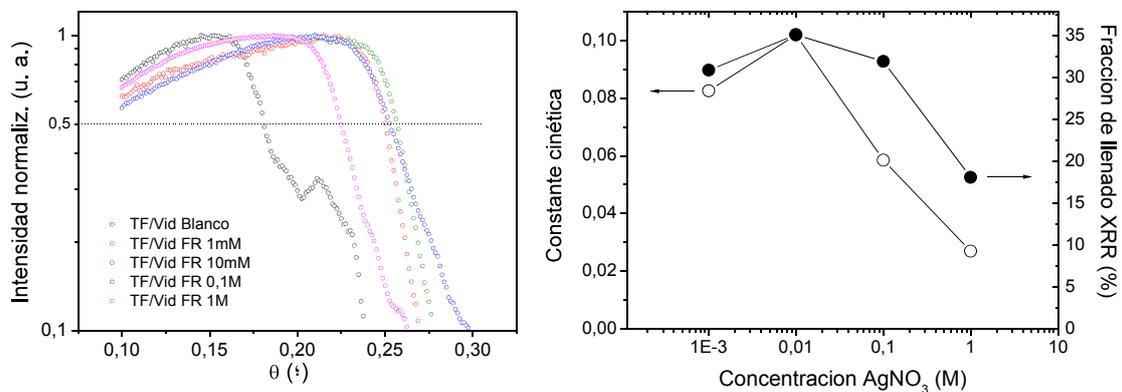
**Figura 5-10** Cinética de foto-reducción de  $\text{Ag}^+$  en configuración 2 sobre el sistema TF/Vid para soluciones de  $\text{AgNO}_3$  en  $\text{EtOH:H}_2\text{O}$  1:1 v:v. de concentraciones 1 mM, 10 mM, 0,1 M y 1 M. Panel a) absorbancia máxima en función del tiempo de irradiación, en b) absorbancia máxima en función de la variable  $t^{1/2}$ , en c) espectros obtenidos para cada concentración luego de 30 minutos de irradiación y en d) evolución de la posición espectral del máximo de absorbancia para cada concentración.

Conjuntamente, se muestra en la [Figura 5-10d](#) la evolución de la longitud de onda del máximo de absorbancia; en todos los casos se observa un corrimiento al rojo al progresar la infiltración siendo la posición espectral final mayor para concentraciones menores. Llamativamente, para la FR a partir de una solución 1M de  $\text{AgNO}_3$ , la posición inicial del máximo de absorción está situada en longitudes de onda más cortas que en el resto de los casos y se desplaza rápidamente a mayores valores. Esta tendencia particular de la solución más concentrada sugiere un mecanismo diferente de crecimiento.

Conforme a lo expuesto en la [Sección 1.4.3](#) de la introducción, en procesos de nucleación heterogénea con interfaces óxido-metal de las características de los materiales empleados en este trabajo, se sabe que el crecimiento de partículas ocurre según el mecanismo Volmer-Weber, es decir, sin la formación de una monocapa del metal en la interface sino mediante la formación de núcleos metálicos 3D<sup>17,18,19</sup>. El proceso involucra tres etapas sucesivas: la nucleación, el crecimiento y la maduración de las partículas metálicas. El crecimiento puede estar controlado por difusión, en superficie y en volumen, o bien estar limitado por la velocidad de las reacciones de reducción-oxidación. En este caso, y en consistencia con los espectros de absorción de las soluciones precursoras ([Figura 5-8](#)), se distinguen dos limitaciones independientes a la velocidad de infiltración. Por un lado, a bajas concentraciones, la cinética de crecimiento de las partículas estaría limitada por la difusión

de los iones  $\text{Ag}^+$ , desde la solución hasta la superficie interna del óxido, y por la migración de la especie adsorbida hasta los núcleos metálicos (difusión superficial). Para concentraciones altas, como en el caso de la solución 1M, la absorción propia de la solución precursora reduce considerablemente la intensidad de luz UV que impacta sobre la muestra, razón por la cual, la velocidad de la foto-reducción se ve disminuída. Además, en el caso 1M, la gran concentración de iones  $\text{Ag}^+$  adsorbidos en la superficie del  $\text{TiO}_2$  resultaría en la rápida formación de núcleos metálicos cubriendo en gran medida la superficie, junto con una cantidad importante de iones  $\text{Ag}^+$  adsorbidos, explicando simultáneamente dos observaciones que habrán de discutirse más adelante: por un lado, los cambios posteriores de muestras conservadas a alta humedad relativa, aumentando considerablemente con el paso del tiempo la intensidad de la banda PSL, explicada en función de la coalescencia de partículas pequeñas; por otra parte, se mostrará que la conductividad eléctrica, relacionada con la concentración de iones  $\text{Ag}^+$  en el sistema como especies portadoras de carga, es mayor para muestras infiltradas a partir de soluciones 1M que para las obtenidas a partir de soluciones 10 mM, a pesar de ser menor la fracción metálica en el primer caso.

Para el análisis cuantitativo del grado de infiltración de la porosidad, las muestras de los experimentos recién descritos se estudiaron mediante reflectometría de rayos X, (XRR)<sup>20,21</sup>. Por esta técnica, se midió el ángulo crítico de reflexión a partir de cuyo valor, mediante la metodología detallada en el Capítulo 2, se calculó la fracción en volumen de la porosidad<sup>22</sup>. Coincidente con las observaciones de espectroscopía UV-Vis se encontró que la mayor fracción de llenado se logra para la FR de la SN 10 mM y la menor infiltración para el caso de la solución 1M. En la Figura 5-11 se despliegan los resultados de XRR y se comparan los valores calculados previamente de la constante cinética de FR con las fracciones normalizadas de volumen de metal dentro de la porosidad.

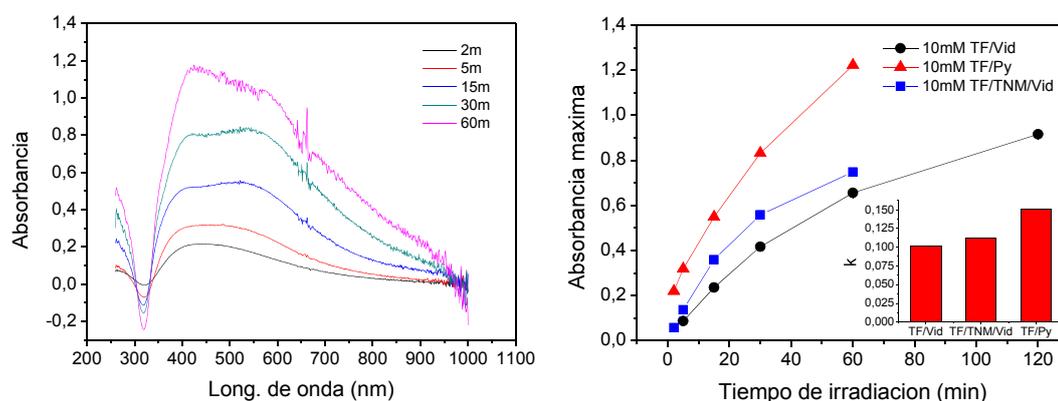


**Figura 5-11** Izq. Curvas de XRR del sistema TF/Vid infiltrado tras 30 minutos de FR a partir de soluciones  $\text{AgNO}_3$  de diferente concentración. Der.: Comparación de los valores de constante cinética de infiltración y fracción de llenado de la porosidad para cada concentración.

#### 5.2.4. El efecto del sustrato en la cinética de foto-reducción

Mediante el empleo de la configuración experimental 2 (FR en celda de cuarzo) resultó posible comparar el efecto del sustrato en la cinética de foto-reducción. La Figura 5-12 muestra la evolución de los espectros de absorción durante el proceso de FR efectuado sobre PDMP TF depositadas sobre vidrio sódico-cálcico, vidrio borosilicato (Pyrex) y vidrio sódico-

cálcico con una capa densa TNM. En todos los casos se utilizó una solución de  $\text{AgNO}_3$  10mM en  $\text{EtOH:H}_2\text{O}$  1:1 v:v.



**Figura 5-12** Izq.: Evolución de los espectros de absorción del proceso de FR en configuración 2 a partir de solución 10mM de  $\text{AgNO}_3$  para el sistema TF/Py. Der.: Comparación de los valores máximos de absorbancia con los obtenidos para el sistema TF/Vid en las mismas condiciones de FR. Inserto: constante cinética  $k$  para cada caso.

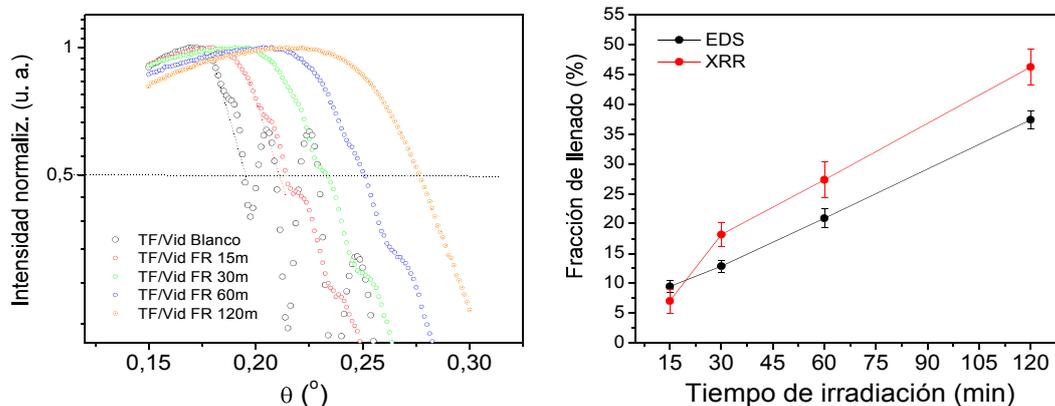
Los resultados mostrados en la **Figura 5-12** revelan una cinética de FR más rápida para el sistema TF depositado sobre vidrio borosilicato, siguiendo nuevamente una ley del tipo  $A_{\max}=kt^{0.5}$  caracterizada por una constante cinética  $k=0,151$ , un valor 50% mayor al equivalente para el sistema TF/Vid. Cabe mencionar que la forma de los espectros de absorción obtenidos en el sistema TF/Py es considerablemente diferente a la obtenida para el sistema TF/Vid, sugiriendo una morfología diferente de los depósitos metálicos, llegando a saturar la señal de absorbancia luego de 60 minutos de irradiación. Por otro lado, la constante cinética de la infiltración expresa una mayor capacidad de foto-reducción en este sistema que nuevamente podría relacionarse con un mayor grado de cristalinidad del  $\text{TiO}_2$  depositado sobre vidrio borosilicato (Pyrex). Según lo discutido en el capítulo precedente, la cristalización del  $\text{TiO}_2$  en la fase anatasa, responsable principal de la actividad fotocatalítica del  $\text{TiO}_2$ , es críticamente dependiente del contenido y la movilidad de las impurezas iónicas del sustrato, siendo ambas menores para el caso del vidrio Pyrex. El mismo experimento de FR realizado sobre una muestra del sistema TF/TNM/Vid muestra también una constante cinética mayor que para el sistema TF/Vid, con un valor de  $k=0,112$ , consistente con lo discutido en el **Capítulo 3** sobre la capacidad de una capa densa de actuar como barrera a la difusión de impurezas<sup>23,24,25,26</sup>.

Sistema	Concentración $\text{Ag}^+$	$k$	$A_{\max}$ a 30min de FR
TF/Vid	1M	0,027	0,104
TF/Vid	0,1M	0,058	0,186
TF/Vid	1mM	0,082	0,325
TF/Vid	10mM	0,102	0,416
TF/Py	10mM	0,151	0,8318
TF/TNM/Vid	10mM	0,112	0,5582

**Tabla 5-1** Comparación de los parámetros característicos de la cinética de FR de distintos sistemas TF y distintas concentraciones de la solución precursora.

La cuantificación de la infiltración a través del cálculo de la fracción de llenado de la porosidad se efectuó independientemente a través de las técnicas EDS y XRR. En la primera

de las técnicas, la cuantificación de las fracciones atómicas de los elementos Ti y Ag, y la medición por PEA de la fracción de volumen accesible en la PDMP, permiten el cálculo de la fracción en volumen de la porosidad infiltrada con Ag (sección 2.3.1). Por otra parte, la medición del ángulo crítico de reflexión en experimentos de XRR conduce al cálculo, mediante los valores de densidad electrónica de uno y otro material del nanocompuesto, de la fracción en volumen de la porosidad infiltrada con la fase metálica<sup>22</sup> (sección 2.3.3.1).



**Figura 5-13** Izq.: Curvas de XRR del proceso de FR en configuración 2 a partir de una solución  $\text{AgNO}_3$  10mM para el sistema TF/Vid. Der.: Comparación de los valores de fracción de llenado de la porosidad obtenidos por XRR y EDS para el mismo sistema.

Los resultados obtenidos en la cuantificación del grado de infiltración por ambas técnicas presentan una diferencia sistemática: los valores de fracción de llenado calculados a partir de las fracciones atómicas  $\% \text{Ag}/\% \text{Ti}$  obtenidas por EDS resultan menores que los obtenidos por XRR. La diferencia registrada, sin embargo, puede ser comprendida en términos de la presencia de especies  $\text{Ag(I)}$  no contempladas en el cálculo de la densidad electrónica relacionada con el ángulo crítico de reflexión de rayos X. Las mediciones de EDS, en cambio, son indiferentes al estado de oxidación de Ag y cuantifican la totalidad de la fracción atómica presente en las muestras. De hecho, la medición por EDS de una muestra del sistema TF/Vid impregnada en la SN  $\text{AgNO}_3$  10 mM y enjuagada con etanol y agua milliQ, sin irradiación con luz UV, demuestra la presencia de Ag en una relación atómica  $\% \text{Ag}/\% \text{Ti} = 13/87$ , mientras que para el mismo sistema con 30 minutos de FR en celda la relación es  $\% \text{Ag}/\% \text{Ti} = 19,8/80,2$ , es decir, que aún sin producir la formación de plata metálica, las especies iónicas de plata adsorbidas no son en absoluto despreciables. Al final de este capítulo se mostrará la posibilidad de remover parcialmente las especies no reducidas mediante enjuagues con soluciones saturadas de  $\text{KNO}_3$ .

En vista de la discusión presentada al comienzo de este capítulo respecto a la banda de absorción observada en 310 nm para el sistema  $\text{TiO}_2\text{-Ag}$ , junto con los experimentos que habrán de presentarse en la sección siguiente, resulta posible proponer como origen de esa banda la presencia de especies  $\text{Ag(I)}$  adsorbidas en la superficie de  $\text{TiO}_2$ . La existencia de plata no metálica dentro de la porosidad de las PDMP TF explicaría las diferencias observadas en las fracciones de llenado determinadas por XRR y EDS.

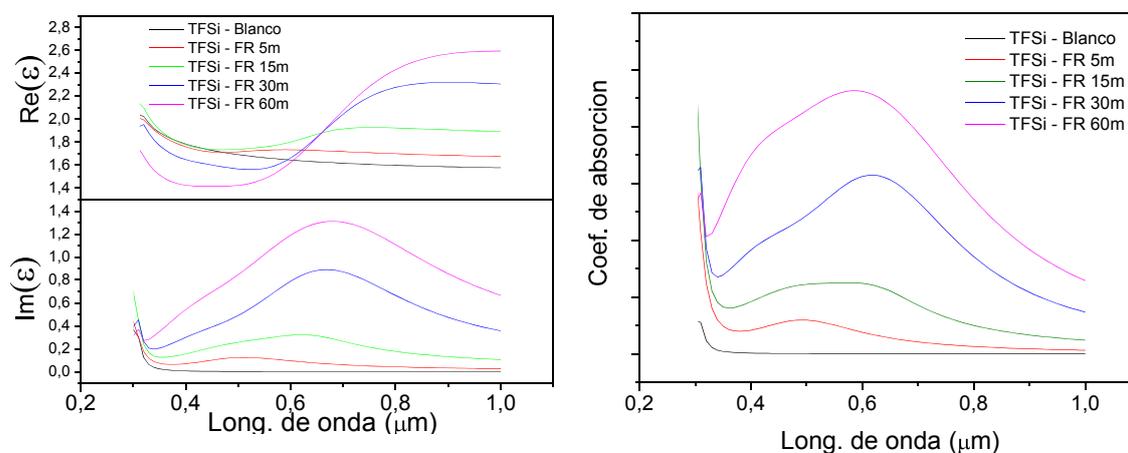
El tercer sustrato de interés en este trabajo es el silicio. La infiltración por FR del sistema TF/Si, a diferencia del resto, no puede ser estudiada mediante espectroscopía UV-Visible en

transmisión, sin embargo, como técnica alternativa, la elipsometría<sup>27,28</sup> ofrece la posibilidad de describir los cambios en las propiedades ópticas de la matriz mesoporosa y reconstruir el coeficiente de absorción. Para ello se efectuaron mediciones de elipsometría sobre muestras del sistema TF/Si sometidas al proceso de foto-reducción en configuración 2 utilizando una solución 10 mM de  $\text{AgNO}_3$ . El ajuste de los datos elipsométricos  $\text{Tan}(\psi)$  y  $\text{Cos}(\Delta)$ , o equivalentemente  $\text{Alfa}$  y  $\text{Beta}$ , se realizó proponiendo un modelo de una sola capa cuya función dieléctrica fue expresada en términos de una ley de dispersión del tipo Cauchy (Ecuación 2-12) y dos osciladores lorentzianos (Ecuación 2-13) para contemplar, respectivamente, la absorción del  $\text{TiO}_2$  en el rango ultravioleta y la resonancia por PSL de las partículas de Ag. Una tercera absorción lorentziana fue incorporada para las muestras de mayor carga a fin de modelar los efectos de acoplamiento. El resultado de los ajustes con este modelo y la reconstrucción del espectro de absorción a partir de la parametrización de las funciones dieléctricas se muestran en la Tabla 5-2 y la Figura 5-14.

RH=0%	Absorción UV ( $\text{TiO}_2$ )			Absorción PSL de Ag			Corrección PSL de Ag			N (630)	$R^2$
	L1 (nm)	A1	G1 (nm)	L2 (nm)	A2	G2 (nm)	L3 (nm)	A3	G3 (nm)		
blanco	304	0.104	20	x	x	x	x	x	x	1.635	0,996
5m	304	0.133	24	496	0.199	250	x	x	x	1.742	0,997
15m	302	0.19	23	492	0.569	380	640	0.175	214	1.84	0,999
30m	307	0.095	20	415	0.445	276	687	1.67	359	1.764	0,998
60m	306	0.033	13	412	0.714	292	715	3.12	442	1.746	0,997

**Tabla 5-2** Parámetros ajustados de la función dieléctrica a partir de las mediciones de elipsometría de PDMP TF/Si infiltradas con Ag por FR en configuración 2.

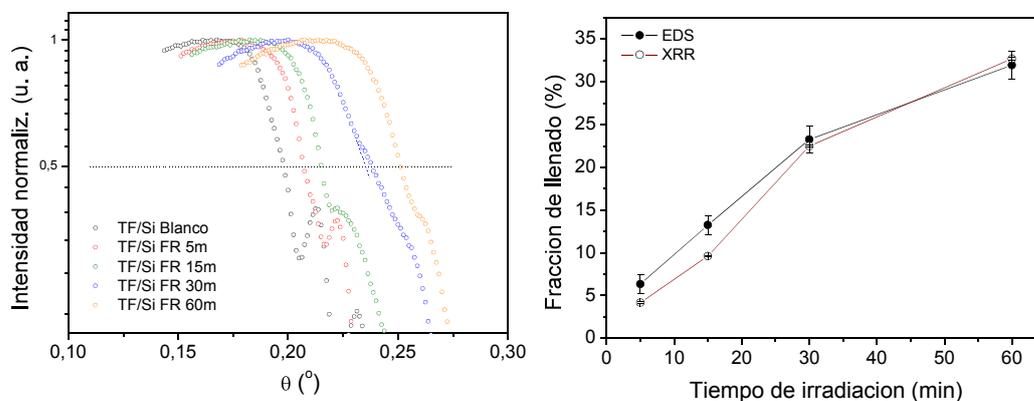
La evolución de los espectros en función del tiempo de irradiación comienza con un espectro factible de ser descrito por una única función lorentziana. Tal es el espectro de absorción luego de 5 minutos de FR. El análisis del espectro en términos de las teorías de dispersión de luz por partículas metálicas, presentado en la Sección 2.4 plantea la posibilidad de describir teóricamente el sistema como formado por partículas esféricas de tamaño menor a 10 nm, es decir, en términos de la aproximación dipolar de excitación de PSL de NPM aisladas y sin interacciones.



**Figura 5-14** Izq.: parte real e imaginaria de la función dieléctrica parametrizada a partir de las mediciones de elipsometría a 0% HR de muestras TF/Si infiltradas por FR en celda durante distintos tiempos de irradiación. Der.: Reconstrucción del coeficiente de absorción mediante las ecuaciones 3, 4 y 5 de la Figura 2-19.

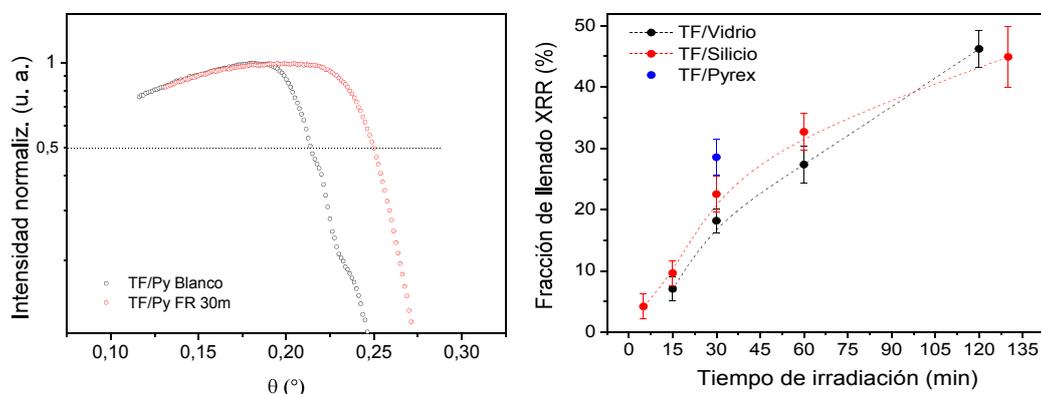
Para mayores tiempos de FR, sin embargo, la banda pierde la simetría desarrollando un plasmón ancho capaz de ser deconvolucionado en dos bandas diferentes, una que se desplaza al rojo (desplazamiento batocrómico) a medida que avanza la FR y otra, de menor amplitud, que se desplaza al azul (desplazamiento hipsocrómico). La formación de estas bandas de absorción puede interpretarse en términos de un aumento en el número de partículas de plata disminuyendo progresivamente la distancia media entre ellas y resultando en acoplamientos electromagnéticos de los PSL<sup>29,30</sup>. Las condiciones de resonancia de los plasmones acoplados de dos partículas que interactúan depende fuertemente de la distancia que las separa y del estado de polarización de la luz incidente. La banda de absorción que resulta cuando el campo eléctrico de la luz incidente es paralelo a la dirección que une las partículas es considerablemente mayor en intensidad y se desplaza hacia el rojo al incrementarse el acoplamiento; mientras que si el campo eléctrico es perpendicular a la dirección interpartícula, el acoplamiento es menos intenso y la banda de absorción asociada se desplaza ligeramente hacia el azul.<sup>30,31,32</sup> En un sistema formado por un número muy grande de partículas distribuidas isotrópicamente, como en el caso analizado aquí, aparecen por tanto dos bandas de absorción solapadas, una situada cerca de la posición del PSL de las partículas aisladas y otra, más ancha, situada a mayores longitudes de onda (menor energía). Puesto que la excitación de los plasmones en polarización paralela a la dirección interpartícula resulta en la formación de un dipolo inducido de mayor extensión, capaz de acoplarse con el campo eléctrico lejano, esta banda suele ser predominante en sistemas fuertemente acoplados y, como se observa en la Figura 5-14, se desplaza a mayores longitudes de onda al aumentar la fracción de llenado y por tanto disminuir la distancia media entre NPM<sup>29,30</sup>; por otro lado, el plasmón excitado con polarización perpendicular a la dirección entre partículas, presenta un ligero corrimiento hacia el azul al disminuir la distancia de interacción. Los espectros mostrados en la Figura 5-14 muestran exactamente esa misma tendencia; una banda ancha a ~600 nm que aumenta su intensidad al progresar la infiltración, y una banda, inicialmente a 496 nm, que se desplaza ligeramente al azul. Si se observan los espectros de absorción del sistema TF/Vid (Figura 5-9) y TF/Py (Figura 5-12) pueden hallarse elementos similares de este fenómeno. La comprobación definitiva acerca de la distribución de partículas en la porosidad de PDMP TF mediante microscopía MET se mostrará en una sección posterior de este capítulo.

De manera similar a lo realizado sobre las muestras infiltradas del sistema TF/Vid, la infiltración del sistema TF/Si se cuantificó a través del uso de técnicas de EDS y XRR (Figura 5-15).



**Figura 5-15** Izq.: Curvas de XRR del proceso de FR en configuración 2 a partir de solución 10mM de  $\text{AgNO}_3$  para el sistema TF/Si. Der.: Comparación de los valores de fracción de llenado de la porosidad obtenidos por XRR y EDS para el mismo sistema.

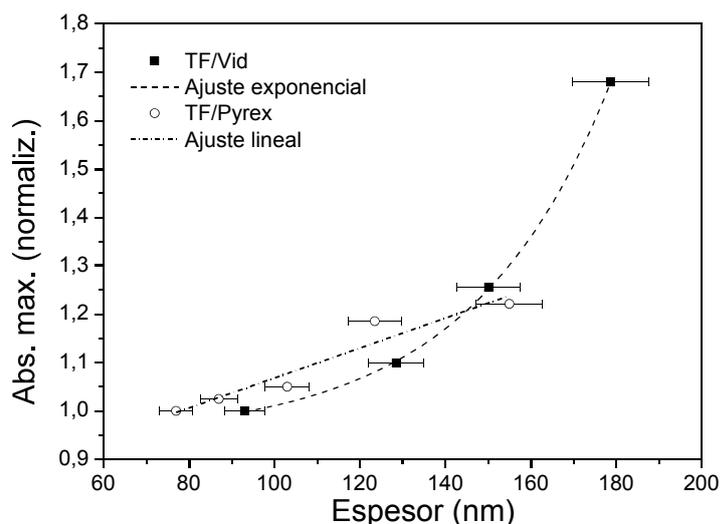
La comparación definitiva entre las fracciones de llenado de la porosidad para cada sustrato analizado se representa en la [Figura 5-16](#) en la que se completa el estudio con las mediciones de XRR del sistema TF/Py y se comparan los valores de cada sistema.



**Figura 5-16** Izq.: Curvas de XRR del proceso de FR en configuración 2 a partir de una solución 10mM de  $\text{AgNO}_3$  para el sistema TF/Py. Der.: Comparación de los valores de fracción de llenado de la porosidad obtenidos por XRR en películas TF depositadas sobre vidrio sódico-cálcico, vidrio borosilicato y silicio.

### 5.2.5. La FR en función del espesor

Como continuación del estudio de FR en PDMP de TF se prosiguió con el empleo de la configuración 2 para el análisis de la relación existente entre el espesor de las muestras mesoporosas y la absorbancia desarrollada. Como se mencionó en la [sección 1.3.2.2](#) de la introducción, la aproximación dipolar bajo la cual se considera la absorción de NPM esféricas sin interacción entre ellas y dentro del intervalo de tamaños de 2-10 nm, arroja una dependencia lineal de la absorbancia con el camino óptico semejante a la ley de Lambert-Beer. Sin embargo, los resultados obtenidos al realizar el procedimiento de FR sobre PDMP TF depositadas por *dip-coating* sobre vidrio sódico-cálcico y vidrio borosilicato a distintas velocidades de extracción revelan una dependencia diferente. En la [Figura 5-17](#) se muestran graficados los valores de absorbancia máxima normalizados en función del espesor de las películas delgadas TF luego de 30 minutos de FR para el sistema TF/Vid, y 5 minutos de FR para el sistema TF/Py. Llamativamente, las relaciones entre la absorbancia máxima y los espesores del film TF medidos por elipsometría son diferentes en ambos sistemas: mientras que para las películas depositadas sobre vidrio Pyrex la absorbancia máxima sugiere una relación lineal, se observa que para las PDMP depositadas sobre vidrio sódico-cálcico la absorbancia parece seguir, según indica el ajuste realizado ( $R^2=0,999$ ), una relación exponencial con el espesor.



**Figura 5-17** Tendencias observadas entre el máximo de la banda PSL y el espesor de las PDMP TF depositadas sobre vidrio sódico-cálcico y borosilicato.

Esta tendencia observada para el sistema TF/Vid, sin embargo, no resulta disonante con las consideraciones mencionadas previamente respecto de la cristalización del  $\text{TiO}_2$  y la difusión, durante el ciclo térmico al que son sometidos los films, de las impurezas iónicas del vidrio sódico-cálcico.

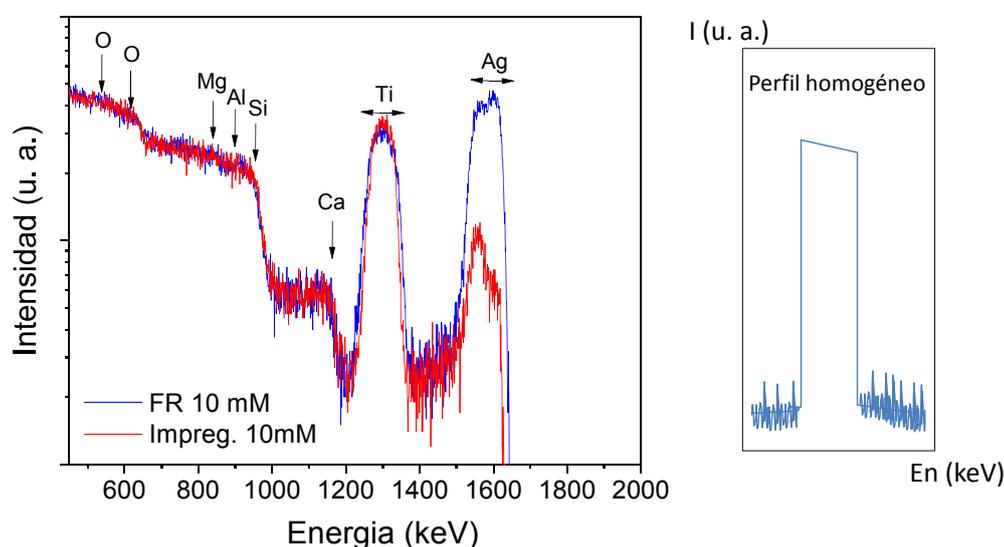
En primer lugar, los resultados de elipsometría de PDMP TF/Vid depositadas a 2,5 y 3,0 mm/s (espesores mayores a 200 nm) mostraron la necesidad de considerar un film estratificado en el que el índice de refracción es mayor en las regiones más alejadas al sustrato (sección 3.1). Se discutió la posibilidad de que tal efecto pudiera ser el resultado de un gradiente en el grado de cristalización producido por la difusión de impurezas provenientes del sustrato. Puesto que la cinética de FR aumenta con el grado de cristalinidad del  $\text{TiO}_2$ , la fracción de llenado con Ag, o equivalentemente, la absorbancia máxima desarrollada ante un dado tiempo de FR resulta mayor para films TF depositados sobre vidrio Pyrex que sobre vidrio sódico-cálcico. Se discutió la capacidad de una capa densa (TNM), intermedia entre el sustrato y el film mesoporoso, de actuar como barrera a la difusión de impurezas desde el vidrio y permitir una cristalización más amplia de la capa TF depositada sobre ella (Figura 3.13, sección 3.1.1).

Por otra parte, se muestra en la Figura 5-17 que la absorbancia máxima luego de 30 minutos de FR no guarda una relación lineal con el espesor de la capa mesoporosa cuando ésta es depositada sobre vidrio sódico-cálcico pero sí parece hacerlo cuando la capa es depositada sobre vidrio Pyrex. Si efectivamente la cristalinidad de las PDMP TF depositadas sobre vidrio sódico-cálcico es mayor en las capas más alejadas del sustrato, el fenómeno de foto-reducción daría lugar a una infiltración no homogénea en todo el espesor, siendo mayor en las regiones de mayor cristalinidad.

A fin de confirmar o descartar esta conclusión se realizaron mediciones de retrodispersión de partículas alfa ( $^4\text{He}^+$ ) (RBS, Rutherford Back Scattering)<sup>33</sup> sobre muestras mesoporosas TF/Vid depositadas a 3mm/s (273 nm)<sup>iii</sup> e infiltradas con Ag por FR en las mismas condiciones que en el experimento recién analizado (configuración 2,  $t_{UV}=30\text{min.}$ ,  $[\text{Ag}^+]=10\text{mM}$ ). Puesto que la energía de los iones retrodispersados depende del número

<sup>iii</sup> espesor de elipsometría según modelo de tres capas (sección 3.1).

másico de los elementos contra los que impacta y de la profundidad en la que se produce la colisión, la técnica permite resolver si la infiltración con Ag se produce en todo el espesor de la película mesoporosa y si el llenado es homogéneo o existe un gradiente en la fracción de llenado. La Figura 5-18 muestra el espectro RBS obtenido para la muestra mencionada en la que los picos correspondientes a Ti y a Ag, de idéntico ancho en unidades de energía, demuestra la presencia de Ag en todo el espesor del film; además, la anisotropía del pico de Ag sugiere una composición inhomogénea y exige, para el ajuste de los espectros, la proposición de un modelo de multicapas de composición diferente. El análisis en este sentido muestra que en un modelo de dos capas (sustrato/capa1/capa2) la región más alejada al sustrato (capa2) posee una relación atómica de Ag/Ti de  $(0,32\pm 0,01)$ , significativamente mayor a la capa en contacto con el sustrato (capa1) para la cual la relación determinada de Ag fue de  $(0,27\pm 0,01)$ . Esta nueva evidencia refuerza las hipótesis planteadas anteriormente acerca de la existencia de un gradiente de cristalinidad en PDMP TF de espesor mayor a 200 nm depositadas sobre vidrio sódico-cálcico.



**Figura 5-18** Izq.: Espectro RBS del sistema TF depositado a 3mm/s sobre vidrio sódico-cálcico luego de realizar la FR por 30 minutos (línea azul) y de impregnar y enjuagar con la SN  $\text{AgNO}_3$  10 mM (línea roja). Der.: Espectro teórico de un perfil de composición homogénea<sup>33</sup>.

La muestra impregnada en la solución precursora de  $\text{Ag}^+$ , y luego enjuagada con agua y alcohol, revela también un perfil inhomogéneo de átomos Ag alojados en el espesor del film, siendo mayor la concentración  $(0,1\pm 0,01)$  en la capa más cercana al sustrato y menor  $(0,04\pm 0,01)$  en la región más alejada al mismo. Posiblemente, el enjuague realizado sea menos efectivo al momento de remover las especies adsorbidas en las zonas más cercanas al sustrato teniendo que difundir los solventes a través de la estructura mesoporosa.

El análisis composicional revela para el sustrato la presencia de aluminio ( $\text{Al/Si}=0,68\pm 0,01$ ), magnesio ( $\text{Mg/Si}=0,32\pm 0,01$ ) y calcio ( $\text{Ca/Si}=0,29\pm 0,01$ ).

### 5.2.6. Experimentos *in-situ*

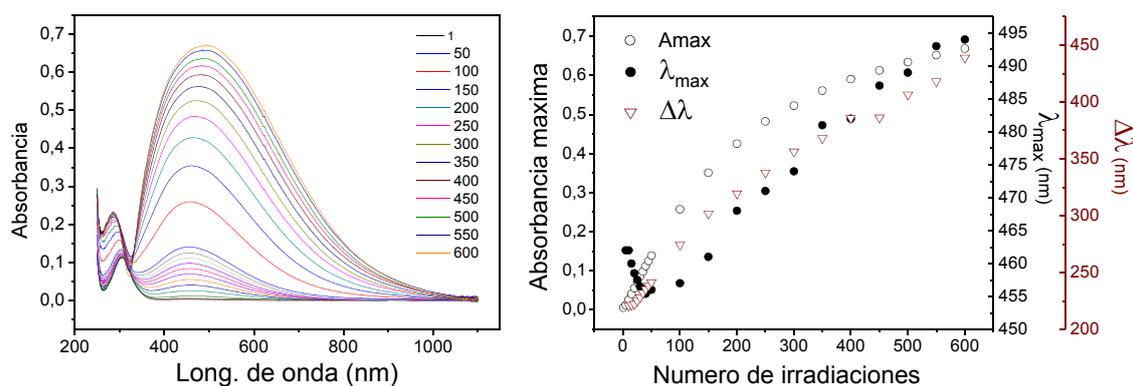
El proceso de FR puede ser seguido en tiempo real mediante espectroscopía UV-Visible y elipsometría. Este tipo de experimentos permitieron registrar de manera continua la

evolución de los espectros de absorción al producir la FR por la incidencia del propio haz de medición. Haciendo uso de este fenómeno fue posible estudiar la infiltración de Ag de diferentes sistemas mesoporosos desde las instancias iniciales de nucleación de partículas a partir de las especies Ag(I) adsorbidas y revelar el modo en el que las propiedades ópticas de los nanocompuestos se desarrollan al progresar la infiltración.

La metodología para la realización de los experimentos en el espectrofotómetro UV-Visible es similar a la de la configuración 2 y consistió en la utilización de la cubeta de cuarzo, cuya tapa contiene una saliente en la que la muestra mesoporosa es sostenida mediante cinta adhesiva doble faz. La FR se efectuó de manera automática (modo *kinetics*) tomando mediciones a intervalos de 10 segundos en dosis de irradiación de 0,5 segundos. El blanco empleado como referencia de las mediciones posteriores en el espectrofotómetro depende del experimento particular y será indicado oportunamente. Los objetivos propuestos para estos estudios fueron la evaluación y comparación de los espectros de absorción desarrollados durante la infiltración, en distintas condiciones, de diferentes sistemas mesoporosos depositados sobre sustratos de vidrio borosilicato y vidrio sódico-cálcico.

Como primer ejemplo de los alcances de esta configuración experimental para el estudio de la FR, se muestra en la [Figura 5-19](#) la evolución de los espectros de absorción del sistema TF/Py tras la FR a partir de una solución 10 mM de AgNO<sub>3</sub> en EtOH:H<sub>2</sub>O 1:1 v:v. En este tipo de experimentos el conjunto celda+muestra+mezcla EtOH:H<sub>2</sub>O 1:1 v:v fue tomada como medición de referencia, o blanco, luego de lo cual el líquido fue reemplazado por la SN Ag<sup>+</sup> antes de comenzar con las mediciones/foto-reducciones.

Según se muestra en la figura, el espectro original al inicio del experimento consiste en una única banda de absorción situada en ~305 nm, reproduciendo las observaciones realizadas en los experimentos precedentes (especies Ag(I) adsorbidas). Al realizarse mediciones adicionales, una banda de absorción comienza a desarrollarse con un máximo en 460-465 nm relacionada con la formación de NPM de Ag y la excitación de PSL. Así, se evaluó el proceso de FR tras 600 mediciones/irradiaciones. El crecimiento de la banda PSL, junto con el seguimiento de los máximos de absorbancia, su posición espectral, y el ancho característico de la banda se muestra en la [Figura 5-19](#).



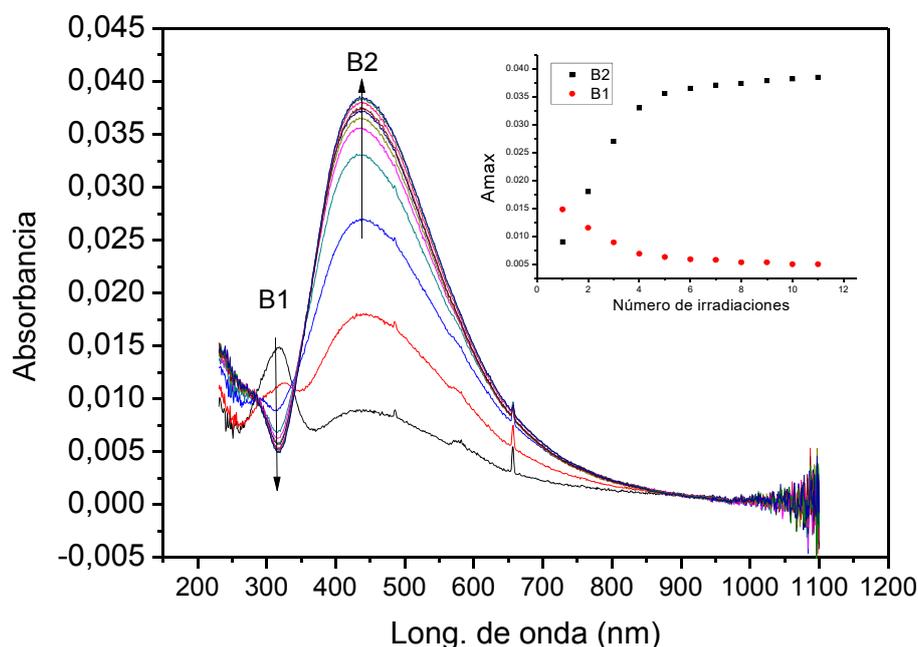
**Figura 5-19** Evolución de los espectros de absorbancia tras la FR de Ag<sup>+</sup> debido a la irradiación con el haz de medición del espectrofotómetro UV-Visible. Se muestran los primeros 50 espectros cada 5 irradiaciones y luego cada 50 irradiaciones hasta un total de 600. Der.: Evolución del máximo de absorbancia de la banda PSL, posición espectral del máximo ( $\lambda_{\text{max}}$ ) y ancho a media altura de la banda PSL ( $\Delta\lambda$ ).

El análisis de los espectros muestra que la posición del máximo de la banda PSL se desplaza inicialmente hacia menores longitudes de onda pero luego de las 50 primeras irradiaciones la banda revierte su tendencia y comienza a desplazarse hacia mayores longitudes de onda. El máximo de absorbancia, que aumenta linealmente con las primeras irradiaciones, sigue posteriormente una dependencia del tipo  $A_{\max} = kn^{0.5}$  ( $n$ : número de irradiaciones) tal como en los casos analizados en los experimentos de cinética de foto-reducción. Se señala aquí que los espectros desarrollados son independientes del tiempo transcurrido entre cada irradiación, observándose resultados muy similares si el experimento se realiza de forma manual, es decir con intervalos irregulares entre cada medición/reducción. Estas observaciones sugieren que el crecimiento de la fase metálica es el resultado de la exposición de la muestra a la luz UV del equipo. Tal crecimiento ocurre en dos etapas bien diferenciadas: inicialmente, la nucleación de partículas aisladas y pequeñas (< 2 nm) a partir de las especies Ag(I) adsorbidas (transición *cluster* → partícula). El crecimiento de las partículas durante este estadio resulta, según se observa, en un incremento lineal de la absorbancia y en el aumento del ancho medio de la banda, sugiriendo un crecimiento constante del número de partículas. En este sentido, debe considerarse que un crecimiento en el tamaño de las NPM, pero no en el número de las mismas, conduciría a una banda cada vez más angosta, contrario a lo observado. El corrimiento del plasmón hacia menores longitudes de onda durante las primeras instancias de la FR resulta consistente con los cálculos de simulación numérica de PSL bajo la aproximación dipolar según lo expuesto en la [sección 2.4 \(Figura 2-23\)](#). Sin embargo, diferentes factores adicionales pueden afectar la posición de la banda PSL, por ejemplo, la transferencia de carga  $\text{TiO}_2 \rightarrow \text{Ag}$ , inducida por la componente UV del espectrofotómetro, aumentaría la densidad electrónica de las NPM. Este efecto será analizado más adelante. También es posible considerar que la formación de NPM sobre la superficie del  $\text{TiO}_2$  es tal que la interface entre ambos materiales es más relevante cuando más pequeña es la partícula, por lo cual el crecimiento de las mismas, durante la transición *cluster* → partícula, disminuye el efecto local del entorno dieléctrico en la interfaz. Una tercera opción para el desplazamiento observado es la disminución de la densidad de carga de las NPM por el llamado efecto *spill-out*<sup>3</sup>, por el cual los electrones, pensados en términos cuánticos como una función de onda, escapan parcialmente a los límites de la superficie de las NPM al no poder estar localizados en volúmenes tan reducidos. Esta disminución de la densidad electrónica efectiva de las NPM es tanto más importante cuanto menor es el tamaño de las mismas, por lo cual, durante el crecimiento, la densidad electrónica efectiva aumenta y se aproxima a la del material volumétrico (*bulk*) manifestándose como un desplazamiento hipsocrómico. Sin embargo, no escapa a nuestro conocimiento el hecho de que para el caso especial de Ag, la naturaleza de los orbitales 4d-5s apantalla e incluso revierte este fenómeno<sup>34,35</sup>. En vista de lo discutido, y de los experimentos de transferencia de carga que habrán de presentarse en una sección posterior, adjudicamos el desplazamiento hacia el azul observado en las primeras irradiaciones a las instancias iniciales de crecimiento de NPM posiblemente afectadas por la transferencia de carga inducida por la componente UV de la luz del espectrofotómetro.

En una segunda etapa de la infiltración, luego de un número superior a aproximadamente 45 irradiaciones, la banda PSL modera su ley de crecimiento mostrando una dependencia en su amplitud pasible de ser descrita con una ley proporcional a la raíz cuadrada del número de irradiaciones. Se observa también un corrimiento sistemático al rojo mientras que el ancho medio de la banda también se incrementa monótonamente. Cabe recordar aquí que las

interacciones entre los dipolos inducidos por la excitación de PSL resulta en una banda de absorción más ancha y centrada en mayores longitudes de onda (Sección 1.3.2.4)<sup>36,37,38</sup>, por lo cual los cambios observados en esta etapa pueden ser adjudicados a un sistema en el que el número de partículas se incrementa luego de cada irradiación disminuyendo la distancia media entre las mismas y aumentando la intensidad de las interacciones.

Una observación interesante que se desprende de los experimentos recién mostrados es la relativa constancia de la amplitud de la banda de absorción situada en la región 300-310 nm y su progresivo desplazamiento a menores longitudes de onda al avanzar la infiltración. Para resolver la relación existente entre esta banda de absorción y el plasmón desarrollado tras la irradiación de la muestra se realizó el siguiente experimento: una muestra del sistema TF/Py fue impregnada, esto es, sumergida en la solución 10mM de  $\text{AgNO}_3$  en EtOH:H<sub>2</sub>O 1:1 v:v durante 10 minutos en oscuridad, luego de lo cual fue retirada y enjuagada con agua y alcohol. Según se mencionó anteriormente, una cantidad significativa de  $\text{Ag}^+$  permanece adsorbida en el interior de la porosidad de películas TF en una relación atómica Ag:Ti de aproximadamente 13%/87% según datos de EDS. La muestra así impregnada en la SN  $\text{AgNO}_3$  fue colocada en la cubeta de medición junto con un volumen de la mezcla EtOH:H<sub>2</sub>O 1:1 v:v suficiente para cubrir la muestra. El conjunto fue colocado en el espectrofotómetro y mediciones sucesivas de 0,5 segundos de duración fueron tomadas a fin de evaluar los cambios producidos en el espectro de absorción. El blanco del experimento fue el conjunto celda+TF/Py (sin impregnar)+mezcla EtOH:H<sub>2</sub>O 1:1 v:v.

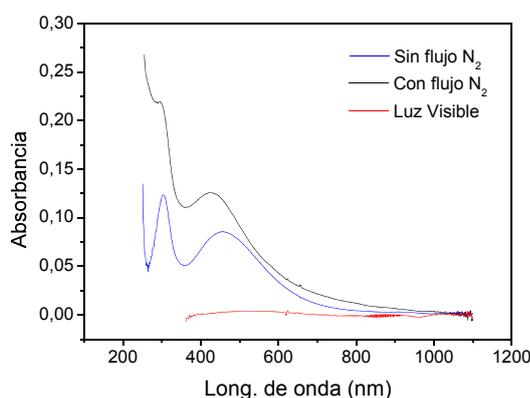


**Figura 5-20** Evolución de los espectros de absorción tras la irradiación con el haz de medición del espectrofotómetro UV-Visible de una muestra TF/Py impregnada en la solución  $\text{Ag}^+$  en presencia de la mezcla EtOH:H<sub>2</sub>O 1:1 v:v.

El resultado del experimento (Figura 5-20) muestra la íntima relación existente entre la banda de absorción de bajas longitudes de onda y la banda PSL, observándose la existencia de un punto isobéptico que demuestra la progresiva transformación de la primera banda en la segunda. En vista de esto, resulta lógico asociar el origen de la banda de ~300 nm con la

presencia de especies no reducidas ( $\text{Ag(I)}$ ) adsorbidas sobre la superficie accesible de  $\text{TiO}_2$ . Sobre tal superficie se produce, tras la irradiación, la reducción  $\text{Ag(I)} \rightarrow \text{Ag(0)}$ , resultando en la formación de partículas de  $\text{Ag}^0$  y la aparición y crecimiento de la banda PSL. Puesto que las fracciones de llenado finales en este experimento son bajas (aprox. 8% de la porosidad, calculado a partir de la relación atómica  $\text{Ag/Ti}$  medida por EDS y el volumen accesible determinado por PEA) la distribución de partículas es tal que no existe interacción, por lo cual la posición central de la banda PSL no se desplaza al rojo como en el experimento de la Figura 5-19, aunque sí puede detectarse un pequeño desplazamiento hacia menores longitudes de onda similar a lo observado durante las primeras instancias de la FR en el experimento anterior.

Como continuación de los experimentos de FR *in-situ* se realizaron dos experimentos adicionales para analizar las condiciones experimentales en que se lleva a cabo el procedimiento. Por un lado se configuró el espectrofotómetro para irradiar la muestra solamente con la lámpara de tungsteno, es decir, en el rango visible y en el segundo experimento se colocó dentro de la celda un capilar de vidrio por el cual se hizo burbujear  $\text{N}_2$  antes y durante el proceso de medición/foto-reducción a fin de desoxigenar la solución precursora. Los resultados se muestran en la Figura 5-21.



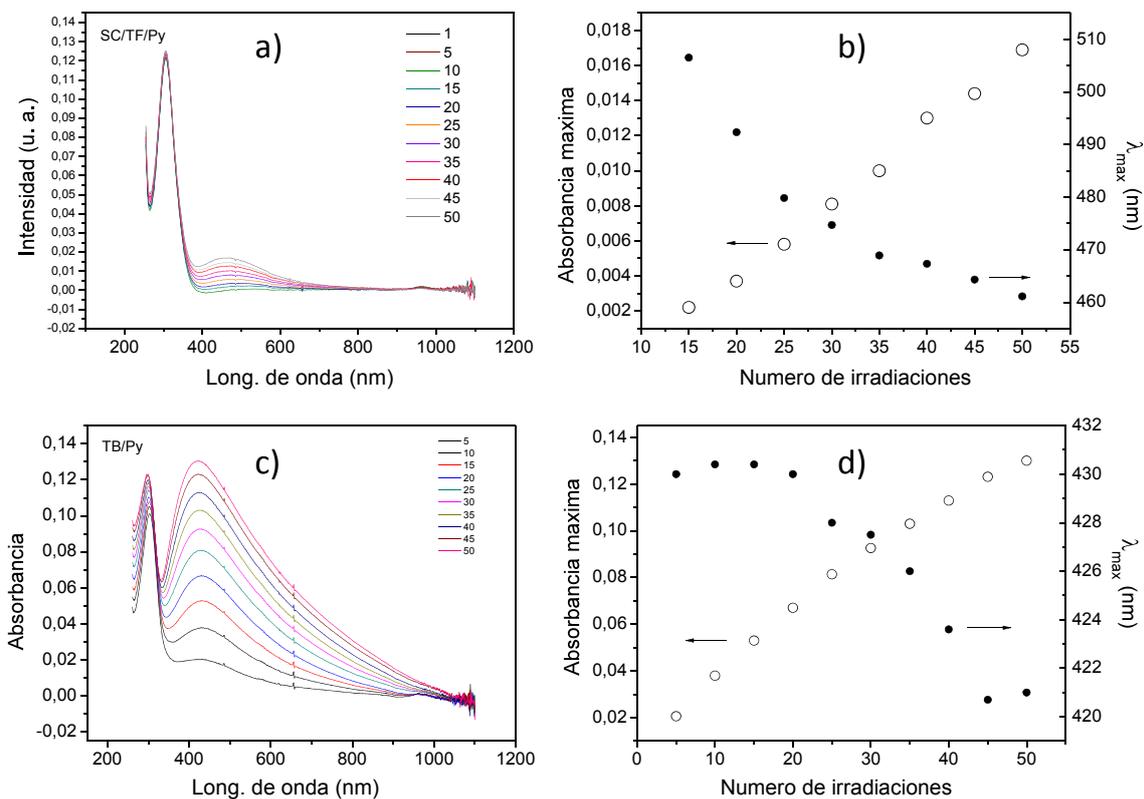
**Figura 5-21** Comparación de los espectros obtenidos luego de 30 irradiaciones en el sistema TF/Py con y sin burbujeo de  $\text{N}_2$  y con luz visible únicamente.

Según se observa en la figura, luego de 30 irradiaciones con luz visible, no se detecta la formación de una banda de absorción y por tanto se concluye que el proceso de FR ocurre por acción directa de la luz ultravioleta, de acuerdo con lo esperado para  $\text{TiO}_2$  y el valor de *band-gap* (3,2 eV – 387 nm). La segunda observación interesante es la influencia de  $\text{N}_2$  en el proceso foto-reductor. La comparación de los espectros luego de las 30 primeras irradiaciones, con y sin burbujeo de  $\text{N}_2$ , muestra para el segundo caso que la desoxigenación de la solución resulta en un plasmón ligeramente más intenso y ubicado a menores longitudes de onda que el obtenido en las condiciones estándares sin flujo de  $\text{N}_2$ . La interpretación de estas diferencias cobra sentido en función de la posible oxidación parcial de las NPM de Ag una vez formadas ya que la presencia de una capa de  $\text{Ag}_2\text{O}$  cubriendo las partículas, en una estructura del tipo núcleo-cáscara, altera la posición e intensidad de la banda PSL (Sección 2.4.2.4). En particular, siendo el índice de refracción del óxido mayor que el de la mezcla  $\text{EtOH:H}_2\text{O}$ , la banda PSL se ubica a mayores longitudes de onda.

Para concluir el estudio de FR en el espectrofotómetro, se realizó el procedimiento de FR *in-situ*, sin flujo de  $\text{N}_2$  y a partir de una solución 10mM de  $\text{AgNO}_3$  en  $\text{EtOH:H}_2\text{O}$  1:1 v:v, para

producir la infiltración de los sistemas TB/Py y SC/TF/Py para su comparación con el sistema analizado hasta ahora, TF/Py, mostrado en la Figura 5-19. En la Figura 5-22 se muestran conjuntamente la evolución de los espectros y de los parámetros característicos de la banda PSL para dichos sistemas durante las primeras 50 irradiaciones. Se observa una eficiencia muy baja en la FR del sistema bicapa que puede deberse a la menor porosidad accesible de la capa TF en estos sistemas (ver mediciones PEA en Capítulo 3). La reducción en el sistema TB/Py muestra una cinética muy similar al sistema TF/Py en cuanto a la intensidad de la banda PSL desarrollada, sin embargo, se destacan las siguientes diferencias importantes:

- 1) La posición central de la banda PSL en el sistema TB/Py se encuentra a menores longitudes de onda para el sistema TF/Py.
- 2) En el transcurso de las 50 primeras irradiaciones el aumento de la absorbancia máxima puede ser considerado como lineal en el sistema TF/Py pero no en el sistema TB/Py, donde la tendencia señala una ley potencial como la obtenida anteriormente. La cinética de crecimiento es sin embargo similar en ambos sistemas. Dada la menor distancia entre poros para el sistema TB/Py ( $\sim 8$  nm) resulta válido considerar que el comienzo de las interacciones entre NPM ocurre a menores dosis de irradiación.
- 3) La manera en que la posición central de la banda PSL varía en cada caso es diferente siendo mayor el desplazamiento observado en el sistema TF.



**Figura 5-22** Experimentos de FR *in-situ* efectuados sobre los sistemas SC/TF/Py (a, b) y TB/Py (c, d).

Las diferencias señaladas hasta aquí entre los diferentes sistemas y condiciones de FR admiten una interpretación en términos de los procesos de nucleación y crecimiento, ya que las características de la banda PSL están íntimamente ligadas al tamaño, forma y distribución de la fase metálica. Si bien el análisis cuantitativo de las propiedades ópticas de los materiales

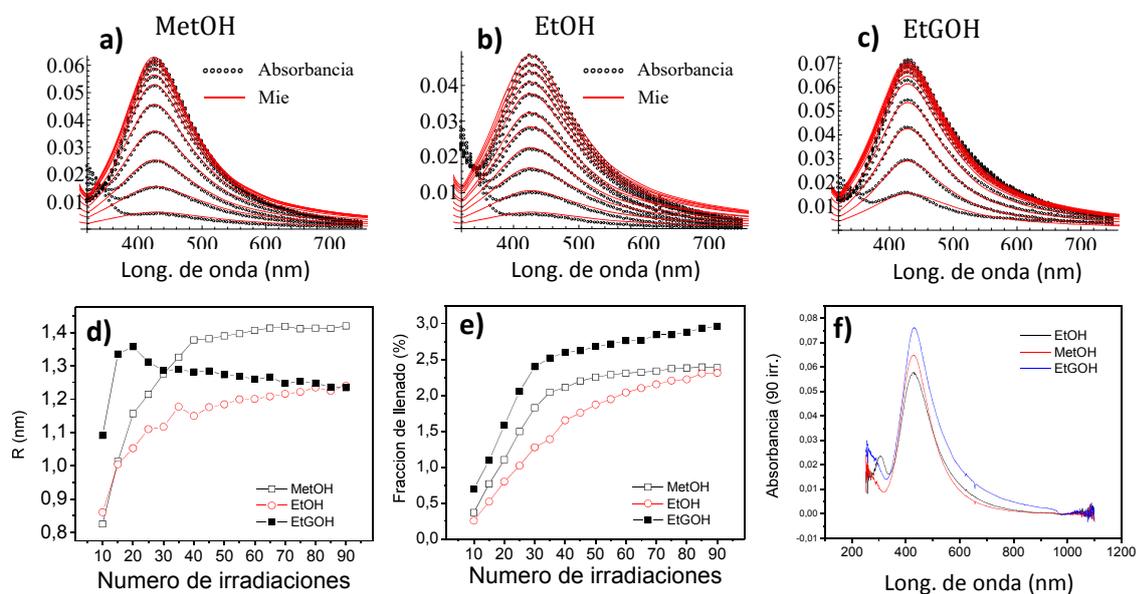
estudiados se desarrollará más adelante, es conveniente dar aquí un resumen de las observaciones realizadas y de su interpretación:

- 1) La presencia de especies Ag(I) adsorbidas sobre la superficie de TiO<sub>2</sub> resulta en una banda de absorción situada en el rango 300-310 nm. La irradiación de un *film* conteniendo únicamente iones Ag<sup>+</sup> adsorbidos con luz UV resulta en la disminución en intensidad de dicha banda y el surgimiento de una banda de absorción situada en 436 nm asociada a la excitación de PSL de NPM. La posición central de la banda no se desplaza hacia mayores longitudes de onda en el transcurso de este experimento, indicando la ausencia de acoplamiento entre los plasmones de las partículas formadas.
- 2) La foto-reducción ocurre por irradiación con la luz ultravioleta proveniente de la lámpara de deuterio del espectrofotómetro y no ocurre por irradiación con luz visible según demuestra la [Figura 5-21](#). El efecto de foto-reducción también se comprueba por el hecho de no depender el crecimiento de la banda PSL del intervalo de tiempo entre cada irradiación.
- 3) La FR en presencia de la solución precursora de concentración AgNO<sub>3</sub> 10mM muestra que la posición del máximo de absorbancia en el sistema TF/Py se desplaza inicialmente hacia el azul y posteriormente al rojo ([Figura 5-19](#)). Esto sugiere dos procesos afectando de manera opuesta la condición de resonancia de PSL: por un lado, tanto la transferencia de los electrones fotogenerados desde el TiO<sub>2</sub> hasta las NPM de Ag, aumentando la densidad electrónica de Ag<sup>39</sup>, como la transición *cluster*→nanopartícula<sup>40</sup>, desplazan el plasmón a mayores energías, por otro lado el constante aumento del número de partículas, disminuyendo la distancia media entre las mismas por debajo de cierto valor, produce acoplamiento de los PSL de partículas próximas, resultando en un desplazamiento de la banda de absorción hacia mayores longitudes de onda.
- 4) Las instancias iniciales de foto-reducción muestran una tendencia lineal de la absorbancia máxima con el número de irradiaciones pero que, evaluadas en una escala más amplia de irradiaciones, siguen una ley del tipo  $A_{\max} = kn^{0.5}$ . Un aumento lineal es indicativo de un incremento del número de partículas, sin embargo, el surgimiento de interacciones plasmónicas modifica la tendencia, moderando la tasa de crecimiento, además de producir el desplazamiento batocrómico de la banda PSL.
- 5) Los experimentos de FR efectuados con y sin flujo de N<sub>2</sub> muestran que en el primer caso la banda PSL desarrollada está ubicada a mayores longitudes de onda (~456 nm) que en el último caso (~428 nm) probablemente debido a la presencia de óxidos de plata, no necesariamente estequiométricos, que aumentan el índice de refracción en el entorno de las partículas de Ag. La formación de tales óxidos puede reducirse al desoxigenar la solución mediante el burbujeo de N<sub>2</sub>.

#### **Foto-reducción de iones adsorbidos en presencia de diferentes solventes/reductores**

Como continuación de esta metodología de estudio se propuso analizar los espectros adquiridos durante los experimentos de FR *in-situ* de PDMP del sistema TF/Py impregnados en la solución AgNO<sub>3</sub> 10mM en EtOH:H<sub>2</sub>O 1:1 v:v, enjuagados y colocados en la celda de cuarzo junto con distintos solventes capaces de oxidarse durante el proceso fotocatalítico. Los solventes analizados fueron metanol (MetOH), etanol (EtOH) y etilenglicol (EtGOH). Los espectros desarrollados en cada caso fueron luego analizados mediante las herramientas de modelado presentadas en la [Sección 2.4](#); en particular, el modelo clásico de Mie para partículas esféricas fue aplicado con éxito para calcular a partir de los espectros la evolución de la fracción de llenado y del tamaño de partícula. Para ello, se utilizó en cada caso un valor constante de índice de refracción del medio ( $N_{\text{MetOH}}=1,658$ ,  $N_{\text{EtOH}}=1,67$ ,  $N_{\text{EtGOH}}=1,703$ ) surgido

del cálculo de medio efectivo a través de la formulación de Bruggeman (sección 2.4.3.1) entre el  $\epsilon$  del material mesoporoso a 0% HR y el  $\epsilon$  del alcohol utilizado. Se utilizó un valor  $A=1,5$  para la corrección a la función dieléctrica del metal debido a la interface entre Ag y  $\text{TiO}_2$ , de acuerdo con valores reportados en literatura para este sistema<sup>41</sup> y por analogía con lo determinado experimentalmente para Au/ $\text{TiO}_2$  (Capítulo 4).



**Figura 5-23** Experimentos de FR *in-situ* en el sistema TF/Py  $1 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$  y análisis de los espectros mediante el ajuste del modelo de Mie. Figuras a), b) y c) espectros de absorción desarrollados (en línea de puntos) tras la irradiación de los *films* impregnados en la solución 10 mM  $\text{AgNO}_3$ , enjuagados con etanol e irradiados en el espectrofotómetro en presencia de metanol, etanol y etilenglicol respectivamente. En línea roja: espectros ajustados a partir de modelo de Mie;  $N_{\text{MetOH}}=1,658$ ,  $N_{\text{EtOH}}=1,67$ ,  $N_{\text{EtGOH}}=1,703$ ,  $A=1,5$ .

Los resultados presentados en la Figura 5-23 ponen de manifiesto, en primer lugar, las posibilidades del modelado para la interpretación de los espectros de absorción de los sistemas estudiados en este trabajo, conteniendo NPM en baja concentración y de tamaño menor a 10 nm. La calidad de los ajustes es en todos los casos muy aceptable y aporta resultados valiosos para la comprensión del proceso de infiltración. La Figura 5-23d muestra la evolución del tamaño de partícula en cada uno de los casos estudiados. Se destaca, para el caso de la FR realizada en presencia de metanol, un mayor tamaño final de partícula que el obtenido en presencia de etanol, siendo sin embargo esencialmente igual la fracción de llenado alcanzada (Figura 5-23e), la cual tiende a un valor asintótico luego de haberse consumido completamente el precursor metálico adsorbido. Para el caso de etilenglicol, la FR parece indicar primero un rápido crecimiento del tamaño de partícula pero una posterior disminución del mismo a partir de la irradiación número 20; sin embargo, debido a que el tamaño de partícula y la fracción de llenado tienen una influencia inversa en la absorbancia máxima, la disminución del primer parámetro va acompañada de un aumento del segundo, es decir, la tendencia observada de disminución del radio de partícula resulta en un valor estimado de la fracción de llenado cada vez mayor. Esta observación puede probablemente ser un artificio debido al rango espectral en que se realizó el ajuste o bien a las correcciones hechas a la línea de base de los espectros. Si bien esta incertidumbre representa una

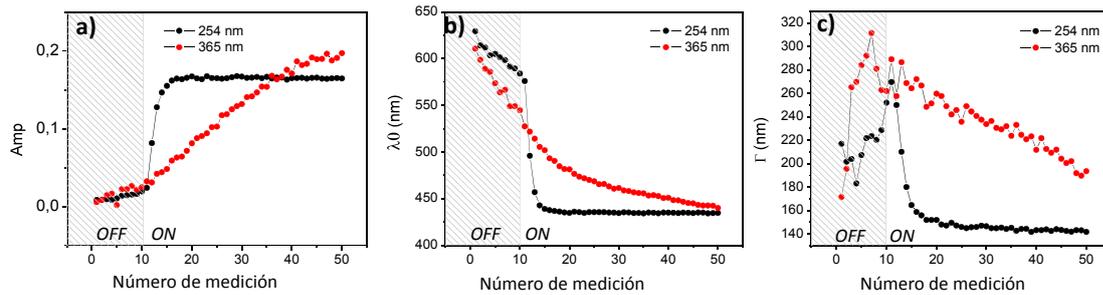
limitación de la herramienta de modelado, las variaciones son acotadas e igualmente permiten extraer conclusiones acerca de la infiltración. Con esta consideración, puede entonces concluirse que el crecimiento del tamaño de partícula y la cinética de infiltración para los distintos solventes siguen el siguiente orden: EtGOH>MetOH>EtOH. La [Figura 5-23f](#) muestra los espectros de absorción alcanzados luego de 90 irradiaciones en cada uno de los casos, confirmando una absorbancia máxima de la banda PSL que sigue la misma tendencia con el solvente orgánico utilizado.

### **Foto-reducción de Ag *in-situ* por elipsometría**

Para completar el estudio sobre la FR de Ag<sup>+</sup> en PDMP de TiO<sub>2</sub> se utilizó una configuración experimental que permitió seguir en tiempo real el proceso de formación de NPM de Ag por elipsometría. Para ello se utilizó la configuración adaptada de elipsometría detallada en la [Sección 2.2.3](#). Cuestiones previas relativas a la condensación del vapor de EtOH en el interior de la mesoporosidad de las PDMP y respecto de la intensidad del haz de medición fueron analizadas para establecer las condiciones apropiadas para el desarrollo de los experimentos. Los resultados de tales estudios pueden consultarse en el [Anexo](#). Una vez establecidas las condiciones apropiadas se realizaron los experimentos de medición y foto-reducción de Ag<sup>+</sup> impregnando muestras del sistema TF/Si en una solución 1M de AgNO<sub>3</sub> y enjuagando posteriormente con etanol para remover el excedente del precursor metálico, reteniendo exclusivamente las especies precursoras adsorbidas. En los experimentos realizados la FR procedió a través de la irradiación con luz UV proveniente de la lámpara acoplada al equipo y no debido al haz de medición, cuya intensidad fue atenuada convenientemente para minimizar su influencia en el proceso reductivo.

La adquisición se realizó programando una secuencia de medición de 2 segundos a intervalos regulares de aproximadamente 5 segundos comenzando con la fuente UV apagada hasta haberse alcanzado el equilibrio de adsorción de EtOH. Luego de finalizada la adquisición de datos, los valores de Tan( $\psi$ ) y Cos( $\Delta$ ), a cada longitud de onda y para cada tiempo, fueron ajustados proponiendo un modelo dieléctrico consistente en una relación de dispersión del tipo Cauchy para la matriz de TiO<sub>2</sub> y un oscilador lorentziano para la descripción del plasmón de Ag ([Sección 2.3.4](#)).

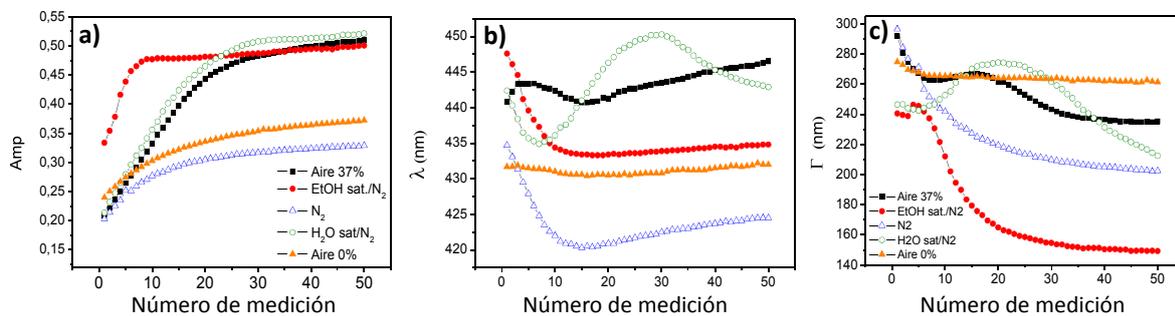
La evolución de los parámetros de ajuste correspondientes a la función del tipo Lorentz utilizada para modelar la banda PSL de Ag se muestra en la [Figura 5-24](#) para experimentos de FR realizados utilizando las dos longitudes de onda provistas por la lámpara UV. Puede verse que para el caso en que se utilizó luz de 254 nm, la amplitud de la componente lorentziana, proporcional a la banda PSL que se observaría en un espectro de absorción, aumenta rápidamente su valor hasta alcanzar un valor máximo en el que se estabiliza. Algo similar ocurre para la posición espectral de la banda y para su ancho característico; ambos valores disminuyen hasta llegar a un valor estable durante el resto del experimento. Este comportamiento se interpreta como el rápido crecimiento de la fracción de llenado con la fase metálica, hasta consumirse completamente el precursor adsorbido. El crecimiento del tamaño de partícula puede inferirse a partir de la disminución del ancho de banda.



**Figura 5-24** Evolución de los parámetros de la banda PSL correspondientes al plasmón de Ag luego del comienzo de la irradiación con luz UV de 254 nm y 365 nm de un *film* TF/Si 1 mm·s<sup>-1</sup>. Tiempo de adquisición: 2s. Atmósfera: N<sub>2</sub> saturado en EtOH.

Según se observa en la [Figura 5-24](#) la FR realizada utilizando luz de 365 nm, de similar intensidad, produce un desarrollo análogo de la infiltración pero con una cinética considerablemente más lenta. Tal resultado es esperable en función del valor de *band-gap* del TiO<sub>2</sub> (3,2 eV – 387 nm) y la mayor energía de los fotones incidentes para luz de 254 nm.

El efecto de la atmósfera dentro de la cámara fue estudiado controlando las características del flujo que ingresa a la cámara de medición. Se analizaron comparativamente los parámetros ajustados de la componente de Lorentz de la función dieléctrica efectiva, asociada a los PSL, luego de realizada la FR en las siguientes condiciones: flujo de N<sub>2</sub> saturado en EtOH, aire a 0% HR, N<sub>2</sub>, aire a HR ambiente (37%) y N<sub>2</sub> saturado en H<sub>2</sub>O. Los resultados se muestran en la [Figura 5-25](#).



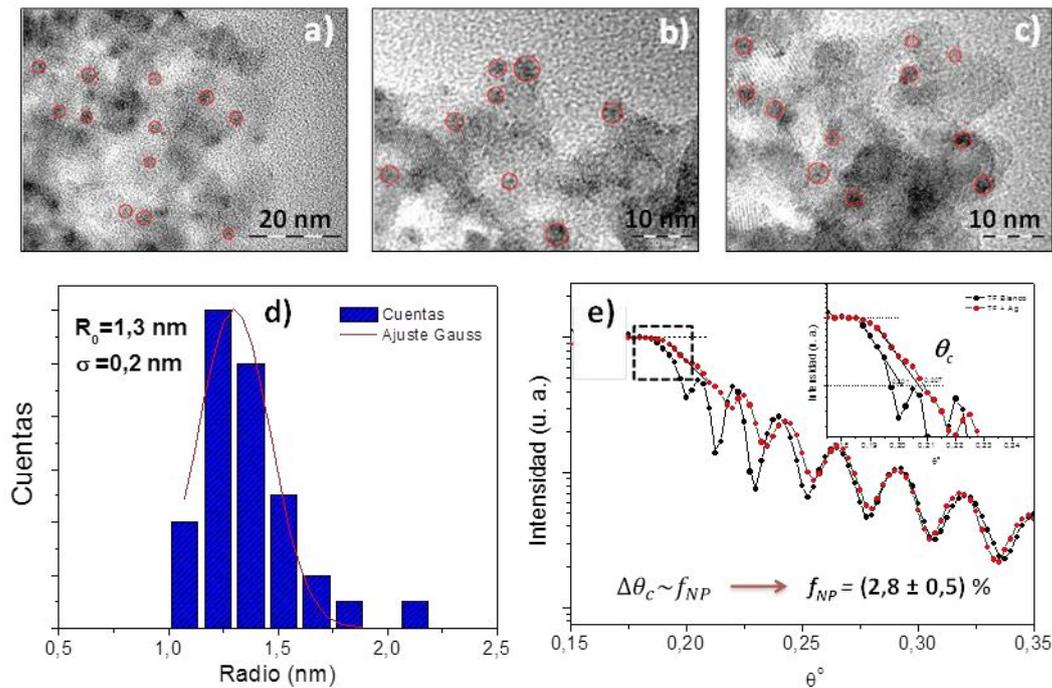
**Figura 5-25** Amplitud (a), posición central (b) y ancho característico (c) de la función lorentziana utilizada para la descripción del plasmón de Ag en experimentos de FR *in-situ*. Irradiación con luz UV de 254 nm, tiempo de adquisición: 2 seg., filtro atenuador #2, sistema TF/Si 1 mm·s<sup>-1</sup> impregnado en AgNO<sub>3</sub> 1M.

Según se observa, la amplitud del plasmón (dada por *Amp*, [Figura 5-25a](#)) aumenta de manera significativamente más rápida en condiciones de ambiente conteniendo vapor de etanol (círculos rojos); sin embargo, también se produce FR en presencia de vapor de agua, así lo demuestran los experimentos realizados bajo un flujo de aire húmedo (37% HR) y con un flujo de N<sub>2</sub> saturado en H<sub>2</sub>O. En los casos en que se utilizó un flujo de aire seco (0% HR) o N<sub>2</sub>, las amplitudes alcanzadas, luego de un tiempo igual de irradiación, son considerablemente menores. En cuanto a la evolución de las posiciones espectrales de la banda PSL, se observa que para el caso de vapor de EtOH la posición espectral disminuye notablemente durante las primeras instancias de la FR, de manera similar a lo observado en los experimentos realizados en el espectrofotómetro, alcanzando un valor final de 433 nm. En presencia de vapor de agua, los plasmones desarrollados presentan fluctuaciones importantes en la posición de la banda PSL, posiblemente debido a la oxidación de las NPM formadas. Para los

casos de aire seco y  $N_2$ , la posición espectral de la banda es prácticamente estable en el primer caso, mientras que en el segundo la tendencia es equivalente a la observada para EtOH, solo que desplazada hacia menores longitudes de onda. Esta diferencia resulta del menor índice de refracción en el entorno de las partículas para el caso de  $N_2$ , mientras que en el otro caso ocurre la condensación capilar de etanol en el interior de los poros. Finalmente, los datos relativos al ancho característico de la banda PSL aportan la información definitiva acerca del crecimiento de tamaño de las NPM, relacionado de manera inversa con el parámetro en cuestión. Se observa que para la FR en presencia de EtOH la banda disminuye considerablemente su ancho característico estabilizándose en un valor final más chico que en cualquiera de los otros casos. Este hecho refuerza la deducción acerca del mayor crecimiento del tamaño de las NPM en estas condiciones. Para los casos en que la FR se realizó en presencia de vapor de agua, los resultados de los ajustes sobre el ancho de la banda PSL son más irregulares, mostrando una tendencia fluctuante, nuevamente adjudicable a la oxidación de las NPM. Con aire seco el ancho de banda no cambia, pero con  $N_2$  los cambios emulan la tendencia observada para etanol aunque de menor valor final, sugiriendo un menor crecimiento de las NPM.

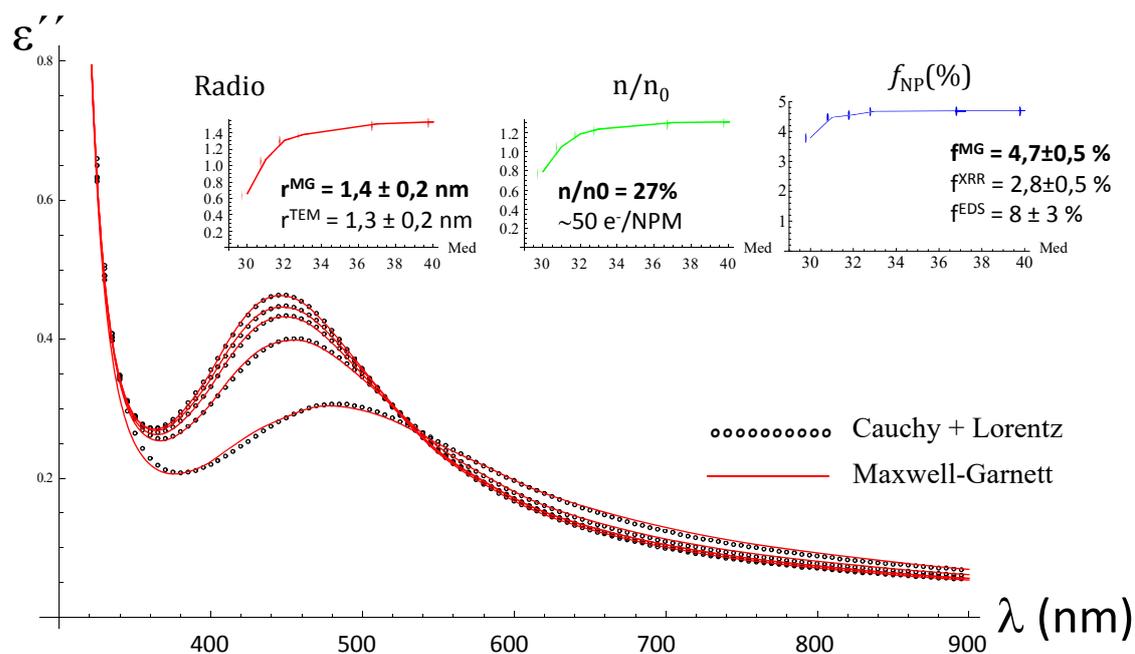
Los experimentos presentados hasta aquí permiten concluir que las condiciones más favorables para la foto-reducción en el elipsómetro, en la configuración experimental utilizada, se obtienen en presencia de vapor de etanol y bajo irradiación con luz UV de 254 nm.

La caracterización del sistema TF/Si impregnado en la solución  $AgNO_3$  y foto-reducido en presencia de etanol fue realizada mediante microscopía MET-AR y XRR (Figura 5-26). Se observan partículas pequeñas de Ag dispersas homogéneamente en la matriz mesoporosa. Un análisis estadístico de las partículas arrojó como resultado una distribución de tamaños con un valor medio de  $(2,6 \pm 0,4)$  nm de diámetro. Debe resaltarse que los sistemas mesoporosos infiltrados con Ag conteniendo partículas tan pequeñas son altamente inestables ya que éstas tienden a coalescer y oxidarse, razón por la cual las muestras analizadas en este caso fueron estabilizadas sumergiéndolas durante dos horas en una solución en etanol de 4-mercaptopiridina  $10^{-5}$  M inmediatamente después de realizarse la FR. Por otro lado, los reflectogramas de rayos X indican un cambio en la densidad electrónica efectiva de las PDMP luego de la foto-reducción de las especies  $Ag(I)$  adsorbidas en presencia de etanol. Mediante la metodología expuesta en la Sección 2.3.3.1 tales cambios pueden ser utilizados para el cálculo de la fracción de la porosidad ocupada por la fase metálica. En este caso, el cálculo indica un valor de  $(2,8 \pm 0,5)$  %. La determinación de la fracción de llenado mediante EDS arrojó resultados dispersos, un valor estimado del llenado de  $(8 \pm 3)\%$  de la porosidad.



**Figura 5-26** Resultados de la caracterización del sistema TF/Si infiltrado por FR *in-situ* en presencia de etanol y estabilizadas con 4-mercaptopiridina. Los paneles a, b y c presentan imágenes de microscopía MET-AR sobre las cuales se realizaron conteos estadísticos para obtener la distribución de tamaños de partícula. En la figura d se presenta el resultado de tal análisis y el ajuste de una distribución gaussiana. La figura e muestra los diagramas de XRR de las muestras mesoporosas antes y después de la infiltración.

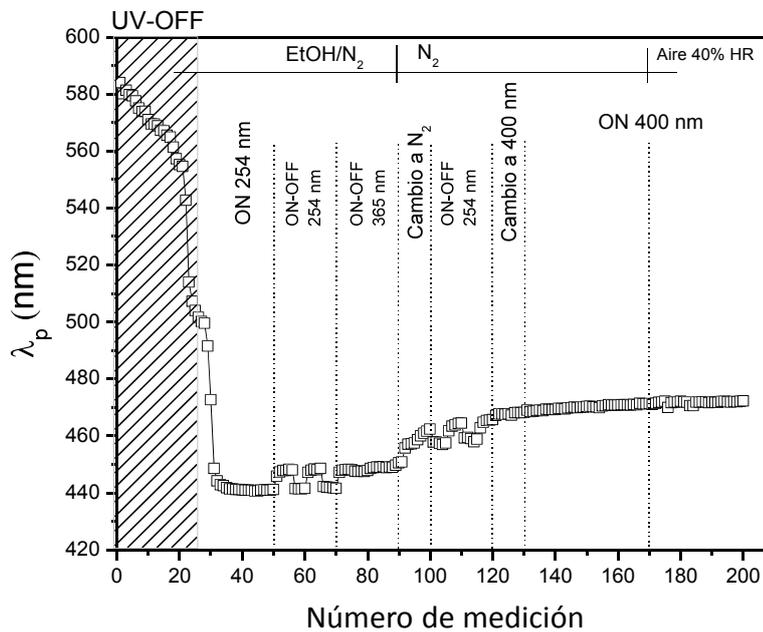
La FR *in-situ* en presencia de vapor de etanol realizada en el elipsómetro constituyó un sistema representativo apto para la evaluación de las herramientas de modelado presentadas en la Sección 2.4. Con esta motivación se realizaron cálculos de la función dieléctrica efectiva mediante la aplicación de la teoría de medio efectivo de Maxwell-Garnett (MG) (Sección 2.4.3.2) parametrizada en términos del radio de partícula ( $r$ ), la fracción de llenado de la porosidad ( $f_{NP}$ ), y la densidad electrónica ( $n$ ). La función efectiva de MG fue ajustada sobre la función dieléctrica del nanocompuesto registrada en las mediciones de elipsometría durante el transcurso de los experimentos. Los ajustes sobre las mediciones en diferentes instancias de la FR permitieron determinar los valores de radio, fracción de llenado y densidad electrónica de las NPM durante el crecimiento de la fase metálica según se muestra en la Figura 5-27. En todos los casos, los ajustes fueron sumamente precisos y convergieron hacia valores coherentes de los parámetros de interés. El tamaño de partícula coincide muy aceptablemente con las observaciones de MET-AR; la fracción de llenado, por otro lado, resulta en un valor final mayor al obtenido por XRR pero del mismo orden de magnitud. La densidad electrónica de las NPM relativa a la de la plata macroscópica converge hacia un valor final de 1,27, indicando una transferencia de carga importante que, dado el tamaño proclamado de partícula, correspondería a una transferencia neta de aproximadamente 50 e- por partícula. Valores similares de transferencia fueron reportados por los grupos de Mulvaney<sup>42</sup> y Kamat<sup>43</sup> independientemente.



**Figura 5-27** Resultados del ajuste de la función dieléctrica efectiva del modelo Maxwell-Garnett sobre la parte imaginaria de la función dieléctrica determinada por elipsometría y parametrizada mediante las expresiones de Cauchy y Lorentz. En el inserto se muestran los valores resultantes de radio, densidad electrónica relativa y fracción de llenado de la porosidad para los ajustes de MG en diferentes instancias de la FR junto con los obtenidos por MET-AR, XRR y EDS.

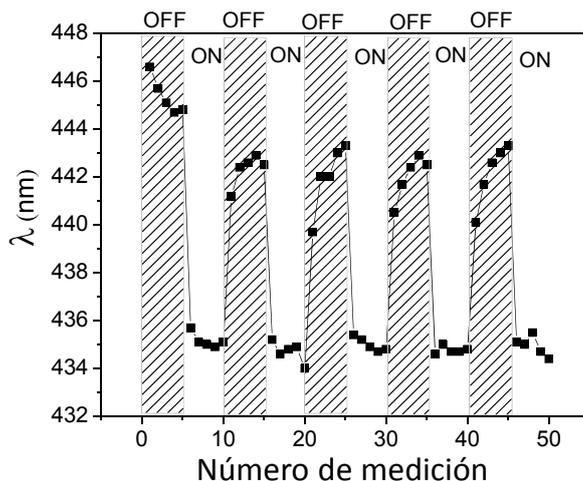
La posibilidad de modificar las condiciones en que se lleva a cabo la FR y estudiar en tiempo real el efecto que éstas tienen en las propiedades ópticas del *film* nanocompuesto, particularmente en la banda PSL, impulsaron la realización de experimentos adicionales en el que tanto la longitud de onda de la luz incidente como las características del ambiente en el interior de la cámara de medición pudieron ser modificadas. La **Figura 5-28** presenta un ejemplo de tales experimentos en el que una serie de cambios fueron efectuados durante una secuencia de medición extendida. Durante las primeras 28 mediciones la lámpara UV se mantuvo apagada y se estableció el flujo de  $N_2$  saturado en vapor de etanol; se observa que aún con el filtro atenuador colocado, las primeras instancias de la FR tienen lugar una vez que ocurre la condensación capilar del EtOH en la porosidad de la muestra. En la medición número 28 la lámpara UV, en modo 254 nm, fue encendida lográndose rápidamente el crecimiento de la fase metálica hasta consumirse la totalidad del precursor adsorbido y estabilizarse la posición espectral de la banda PSL. Entre las mediciones 50 y 65 se realizaron ciclos intermitentes de apagado y encendido de la luz de 254 nm observándose un cambio importante en la posición de la banda PSL, sin embargo, este efecto no tuvo lugar al reproducir el procedimiento en el modo de 365 nm. En la medición número 90 se modificó el flujo dentro de la cámara por uno de  $N_2$  sin etanol. Para hacer esta modificación fue necesario interrumpir el flujo por unos instantes y cambiar las conexiones de las líneas del sistema de burbujeo, durante este tiempo la cámara estuvo momentáneamente expuesta a la atmósfera del laboratorio, por lo cual se cree que los cambios observados en la posición de la banda PSL durante esta manipulación, desplazando al rojo la posición espectral de la misma, pudo deberse a la oxidación de las NPM formadas. Finalmente, luego de la medición 120 se

reemplazó la lámpara UV por un arreglo de LEDs con emisión en 400 nm. No se registraron cambios al encender esta fuente de iluminación.



**Figura 5-28** Experimento de FR *in-situ* efectuado sobre el sistema TF/Si  $1 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$  impregnado en una solución  $\text{AgNO}_3$  1M. Tiempo de adquisición: 2 seg., filtro atenuador #2. Se grafican los cambios en la longitud de onda central de la componente de Lorentz de la función dieléctrica efectiva y su relación con los cambios en las condiciones ambientales dentro de la cámara de medición.

Finalmente, y como corolario al estudio de las propiedades ópticas de los nanocompuestos  $\text{Ag@TiO}_2$ , se presentan en la **Figura 5-29** los cambios observados en los parámetros de la banda PSL cuando la lámpara UV es encendida o apagada. Se observa claramente que la posición espectral de la banda PSL se desplaza hacia menores longitudes de onda cuando la luz UV de 254 nm es encendida. Este fenómeno reversible ha sido reportado recientemente<sup>39,43,44</sup> y responde a la dependencia de la posición espectral del plasmón con la densidad electrónica del metal (**Ecuación 1-5**). Para el sistema particular estudiado aquí,  $\text{TiO}_2$ -Ag, la excitación con luz de energía mayor a 3,2 eV (*band-gap* del  $\text{TiO}_2$ ) produce la creación de pares  $e^-/h^+$ . Debido a las características de la juntura Ag- $\text{TiO}_2$  explicadas en la **Sección 1.4.2**, el equilibrio en los niveles de Fermi se mantiene por medio de la transferencia de los electrones foto-generados hacia las NPM de plata, las cuales son capaces de acumular una cierta cantidad de carga eléctrica aumentando considerablemente el tiempo de vida medio de los huecos, lo cual favorece las capacidades foto-oxidativas del  $\text{TiO}_2$ <sup>44</sup>. Esta transferencia de carga hacia el metal aumenta la densidad electrónica de las NPM y produce el aumento señalado de la energía del plasmón. La reversibilidad de este proceso da cuenta de la descarga de los electrones transferidos al metal, ya sea por su transferencia a aceptores de electrones, como por ejemplo  $\text{O}_2$ , o bien por su reincorporación en el  $\text{TiO}_2$ , siempre que existan en él estados electrónicos aún disponibles.



**Figura 5-29** Respuesta de los parámetros de ajuste de la banda PSL ante ciclos de iluminación de la muestra con luz UV de 254 nm.

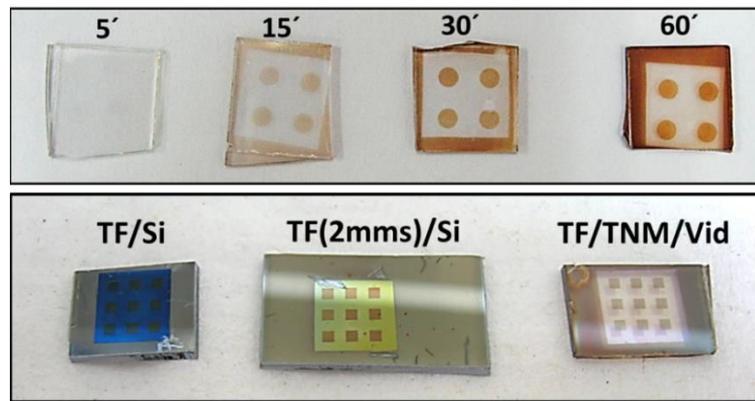
La relevancia de este mecanismo se pone de manifiesto en aplicaciones de fotocatalisis<sup>45,46,47</sup> y en celdas solares sensibilizadas con tintas<sup>48</sup>.

### 5.2.7. Fotolitografía de Ag

La posibilidad de localizar la infiltración con Ag de PDMP de  $\text{TiO}_2$  mediante el uso de técnicas de fotolitografía fue presentada al inicio del [Capítulo 2](#) como una extensión del método de FR en configuración horizontal (configuración 1). En este apartado se describirán las características generales de la fotolitografía, como ser el grado de infiltración, el estado de la superficie y la resolución espacial alcanzable. Finalmente se discutirán las ventajas y posibilidades que resultan de esta técnica.

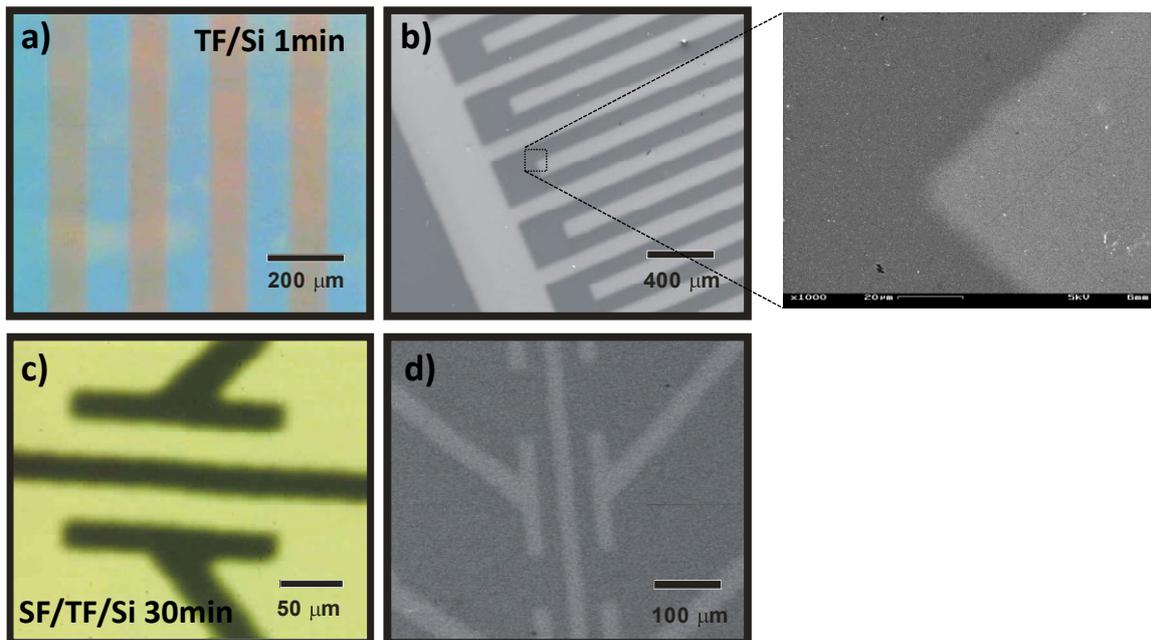
El procedimiento experimental para llevar a cabo la fotolitografía fue descrito al inicio del capítulo; las máscaras, cuyo espectro de absorción se muestra en el [Anexo](#), son transparentes a la luz emitida por la lámpara en las regiones no impresas, mientras que la transmitancia es nula para las regiones impresas. Las máscaras son apoyadas sobre la muestra mesoporosa previamente sumergida en la solución de  $\text{Ag}^+$ , dentro del contenedor plástico, quedando adheridas por fuerzas de capilaridad. Una vez montadas, el conjunto se coloca en la cámara de fotólisis permaneciendo allí por el tiempo deseado.

Los experimentos realizados a partir de soluciones  $\text{AgNO}_3$  1M en EtOH:H<sub>2</sub>O 1:1 v:v mostraron la transferencia de un patrón bien definido luego de 1 minuto de irradiación en sistemas TF/Si y 15 minutos en el sistema TF/Vid.



**Figura 5-30** Imágenes de la fotolitografía de Ag efectuada en el sistema TF/Vid a distintos tiempos de irradiación (arriba), y en los sistemas TF/Si, TF depositado a 2mm/s sobre silicio, y TF/TNM/Si (abajo) luego de 30 minutos de irradiación.

En todos los casos se observa que la zona sin máscara presenta una mayor infiltración, lo cual puede ser el resultado de una mayor accesibilidad de la solución precursora en las zonas no cubiertas por la máscara o bien, deberse a la formación de partículas sobre la superficie del film.

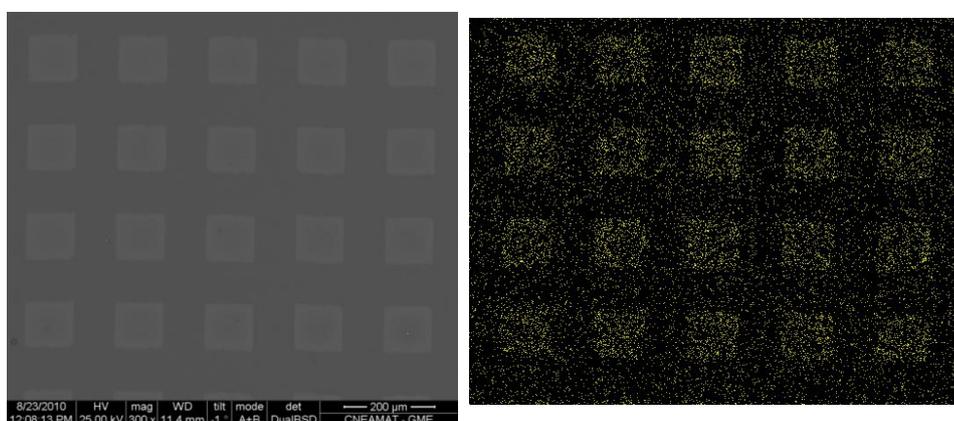


**Figura 5-31** Imágenes de microscopía óptica (a, c) y MEB-EC (b, d) del sistema TF/Si (arriba) y SF/TF/Si (abajo) luego de 1 minuto y 30 minutos de FR respectivamente.

La observación de las muestras por microscopía óptica y microscopía MEB-EC expone la limitación en la resolución de la configuración experimental utilizada mostrando en los bordes de los patrones una zona difusa de aproximadamente  $5 \mu\text{m}$  de ancho. Naturalmente, la configuración utilizada no garantiza una irradiación con un haz colimado ni la propia resolución de la técnica empleada en la impresión de la máscara es capaz de disminuir ese

margen de incerteza; sin embargo, los experimentos muestran con claridad la factibilidad de realizar fotolitografía en PDMP de  $\text{TiO}_2$  localizando la formación de NPM de Ag.

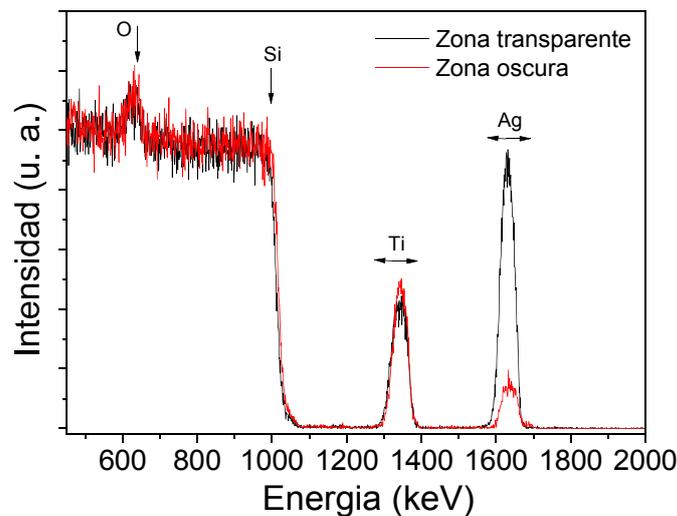
El procedimiento de fotolitografía fue evaluado para la infiltración de los sistemas TB y SF/TF/Si resultando de manera similar a los sistemas TF y reproduciendo el patrón de la máscara con la precisión indicada y en tiempos cortos de exposición. Llamativamente, para los sistemas bicapa SF/TF/Si, la microscopía electrónica de barrido en el modo normal de operación de electrones secundarios no logra resolver con buen contraste las zonas infiltradas y no infiltradas, sin embargo, si se cambia el modo de operación hacia la detección de electrones retrodifundidos, provenientes de zonas de la muestra de mayor profundidad, los patrones transferidos se vuelven mucho más notorios (Figura 5-31d). Esta observación otorga una evidencia adicional acerca de la infiltración selectiva de la capa TF en sistemas mesoporosos bicapa  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ . Similarmente, las imágenes de microscopía óptica en modo de campo claro (*Bright Field*, BF) y en campo oscuro (*Dark Field*, DF) brindan información acerca de la formación de partículas dentro de la mesoporosidad y no en la superficie, por cuanto las imágenes en modo DF resultan de la dispersión de luz producida por las irregularidades de la superficie, mientras que en el modo BF se observa la imagen en reflexión. Observando las muestras en ambos modos se extrae, por ejemplo, que las muestras TF/Si luego de 1 minuto de irradiación presentan un patrón bien definido en BF (Figura 5-31a) mientras que en DF solo se observa una imagen completamente negra. Para tiempos de exposición mayores a 30 minutos, sin embargo, la imagen de DF comienza a mostrar el patrón de litografía indicando la formación de partículas en la superficie. Para los sistemas bicapa, por otro lado, no se observa la formación de la imagen del patrón de litografía en el modo DF, aún luego de tiempos prolongados de irradiación.



**Figura 5-32** Microscopía MEB (izq.) y mapa EDS (der.) para detección de la línea  $L\alpha$  de Ag realizado sobre el sistema TF/Si tras 30 minutos de irradiación.

Como comprobación de la localización de NPM de Ag se realizó un mapa EDS de una muestra TF/Si luego de 30 minutos de FR utilizando una máscara con patrones cuadrados de  $100\ \mu\text{m} \times 100\ \mu\text{m}$ . Se observa en el mapa EDS (Figura 5-32) la localización de Ag en la zona transparente de la máscara aunque puede apreciarse un fondo residual, probablemente debido a la presencia de  $\text{Ag(I)}$  adsorbida en la mesoporosidad del  $\text{TiO}_2$  fuera de la zona irradiada.

La infiltración de Ag en las PDMP TF depositadas sobre silicio fue analizada mediante retrodispersión de iones (RBS) tanto en la zona cuya irradiación fue bloqueada por la parte oscura de la máscara como en la región debajo de la zona transparente de la misma. La muestra fue preparada a partir de una SN 10mM de  $\text{AgNO}_3$  en  $\text{EtOH:H}_2\text{O}$  1:1 v:v y expuesta durante 30 minutos a luz UV. La medición se llevó a cabo en las condiciones expresadas en la Sección 2.3.2.3. Según se muestra en la Figura 5-33, el ancho de los picos correspondientes a Ti y Ag es esencialmente igual indicando la presencia de Ag en todo el espesor del film, mientras que el aspecto simétrico del pico de Ag señala un llenado homogéneo de todo el espesor. La presencia de Ag en la zona no irradiada de la muestra da cuenta de la permanencia de especies  $\text{Ag(I)}$  luego del enjuague, en coincidencia con las observaciones de EDS y de la banda de absorción de luz situada en 300-310 nm.



**Figura 5-33** Espectro RBS del sistema TF/Si sometido al proceso de fotolitografía durante 30 minutos de irradiación a partir de una SN 10 mM de  $\text{AgNO}_3$  en  $\text{EtOH:H}_2\text{O}$  1:1 v:v.

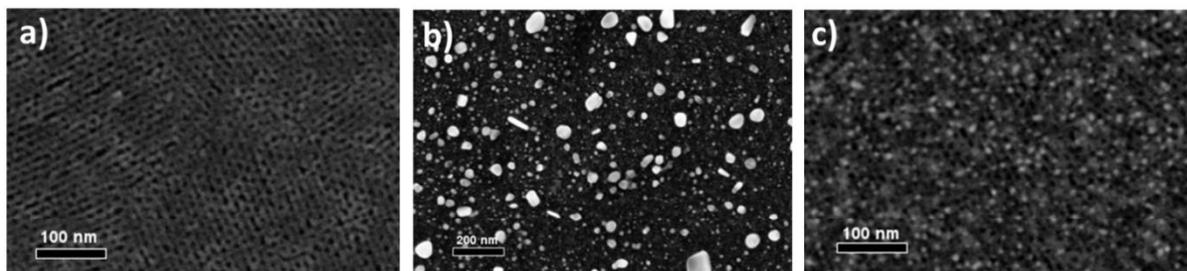
Las fracciones atómicas de los elementos Ti y Ag obtenidos por la técnica PIXE<sup>iv</sup>, complementaria a RBS, indican una relación atómica Ag/Ti de 0,066 para la zona bloqueada por la máscara y de 0,402 para la zona transparente de la máscara. Si se acepta que en la zona irradiada la fracción atómica detectada corresponde principalmente a  $\text{Ag}^0$  proveniente de las NPM y a partir de estos datos se calcula, mediante la metodología descrita en la Sección 2.3.1 la fracción de llenado de la porosidad, se obtiene un valor de  $(20,9 \pm 1,0)\%$ . Este valor está en firme coincidencia con los valores obtenidos por EDS  $(23 \pm 3)\%$ .

### El estado de la superficie

Por último, el estado de la superficie luego de realizada la foto-reducción fue estudiado mediante microscopía MEB-EC mostrando, para la zona cubierta por la parte opaca de la máscara, la porosidad característica de los sistemas TF/Si sin presencia de NPM; la región no cubierta por la máscara, y en exposición directa a la luz UV, presenta un gran número de partículas de forma y tamaño irregular, mientras que en la zona de la muestra cubierta por la

<sup>iv</sup> Particle Induced X-Ray Emission (PIXE)

parte transparente de la máscara se observan NPM de Ag de tamaño comparable al de los poros (Figura 5-34).



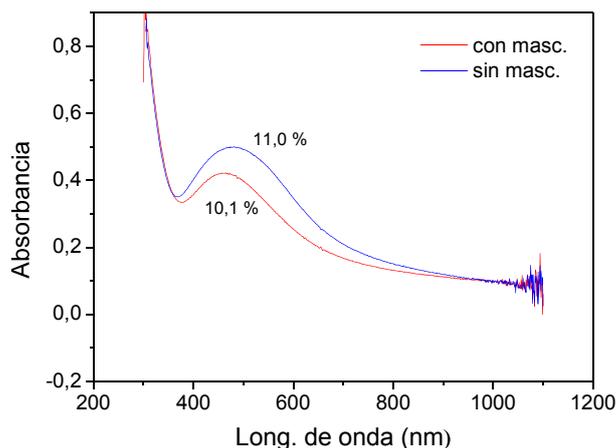
**Figura 5-34** Imágenes MEB-EDS del sistema TF/Si luego de 30 minutos de irradiación con máscara de litografía a partir de una SN  $\text{AgNO}_3$  10mM en  $\text{EtOH:H}_2\text{O}$  1:1 v:v. Se muestra la zona bloqueada por la región oscura de la máscara (a), la zona no cubierta por la máscara (b), y la zona irradiada bajo la región transparente de la máscara (c).

El hecho de colocar una máscara en contacto directo con la PDMP constituye una diferencia fundamental en el proceso de FR estudiado en las secciones anteriores por cuanto que la accesibilidad de la SN precursora al interior del *film* se ve fuertemente restringida.

El efecto de la máscara en el proceso de foto-reducción fue evaluado en el sistema TF/Vid realizando el procedimiento de FR en configuración 1 a partir de una solución  $\text{AgNO}_3$  1M y utilizando una máscara sin zonas impresas para cubrir parcialmente la muestra. Luego de 60 minutos de irradiación, se midieron los espectros de absorción en la zona cubierta, y sin cubrir, por la máscara. Se observa en este experimento que la banda PSL desarrollada en la zona cubierta por la parte transparente de la máscara es ligeramente menor a la obtenida en la zona sin cubrir (Figura 5-35). Aún luego de limpiarse la superficie con papel óptico los espectros presentados muestran una diferencia notoria, la cual pudo ser cuantificada mediante mediciones adicionales de EDS. A partir de los valores obtenidos por esta técnica para la relación atómica Ag/Ti se calcularon las fracciones en volumen de la porosidad infiltrada con NPM. Los valores obtenidos se indican en la Figura 5-35. El experimento permite concluir que si bien la presencia de la máscara reduce el grado de infiltración que se alcanza luego de un dado tiempo de exposición, no constituye un impedimento para la foto-reducción por cuanto los iones  $\text{Ag}^+$  en solución logran acceder al interior de los poros a pesar de la barrera impuesta por la máscara. La difusión lateral probablemente explica este hecho.

Según lo mostrado hasta aquí, el empleo de máscaras de foto-litografía en contacto directo con la muestra mesoporosa, tiene como efectos relevantes una influencia en la forma y distribución de las partículas formadas en la superficie y una limitación, del orden del 10%, en la fracción de llenado alcanzable luego de un determinado tiempo de irradiación.

La resolución espacial de la técnica de impresión utilizada es de aproximadamente  $50 \mu\text{m}$ , muy por encima del límite de difracción, con lo cual la técnica de fotolitografía es susceptible de ser mejorada utilizando máscaras fabricadas por técnicas de mayor resolución. En la actualidad existen técnicas de fabricación de máscaras de litografía con resolución menor a los  $100 \text{ nm}$ .<sup>49,50</sup>



**Figura 5-35** Espectros de absorción del sistema TF/Vid luego de 60 minutos de FR a partir de una solución  $\text{AgNO}_3$  1M con y sin empleo de una máscara de fotolitografía. Se indican los valores de fracción de la porosidad, ocupada por la fase metálica, calculados a partir de datos de EDS.

### 5.2.8. Morfología de la plata foto-reducida

Hasta aquí, la infiltración de los sistemas mesoporosos con Ag fue analizada principalmente en términos de la absorción de luz y las características de la banda PSL. En este apartado se discutirá la manera en que la fase metálica se encuentra dispersa dentro de la porosidad de las PDMP. Debido a lo reducido de las dimensiones características de los compuestos estudiados, la microscopía electrónica de transmisión de alta resolución se presenta como la herramienta de caracterización más conveniente para el estudio morfológico de los nanocompuestos. La técnica es de difícil acceso por cuanto solo existe, a la fecha, un solo equipo de estas características disponible en el país. Por este motivo, el estudio de MET-AR se reservó para los sistemas de mayor interés; estos fueron los sistemas TF/Si infiltrados por fotolitografía y por foto-reducción en celda (configuración 2) debido a las aplicaciones en microelectrónica y SERS que se presentarán en los [Capítulos 6 y 7](#).

El análisis por microscopía MET-AR involucra una etapa de infiltración de las PDMP y el depósito de las muestras (sembrado) sobre grillas de microscopía MET según lo indicado en la [Sección 2.3.1](#). Finalmente las imágenes obtenidas son procesadas mediante el programa ImageJ a fin de mejorar el contraste, aplicar filtros modificando la transformada de Fourier (FFT) de las imágenes, determinar las distancias características y cuantificar la fracción aparente de llenado. A modo de ejemplo, se detalla en el [Anexo 5](#) el tratamiento utilizado para el análisis de una imagen obtenida del sistema TF/Si infiltrado con Ag por FR.

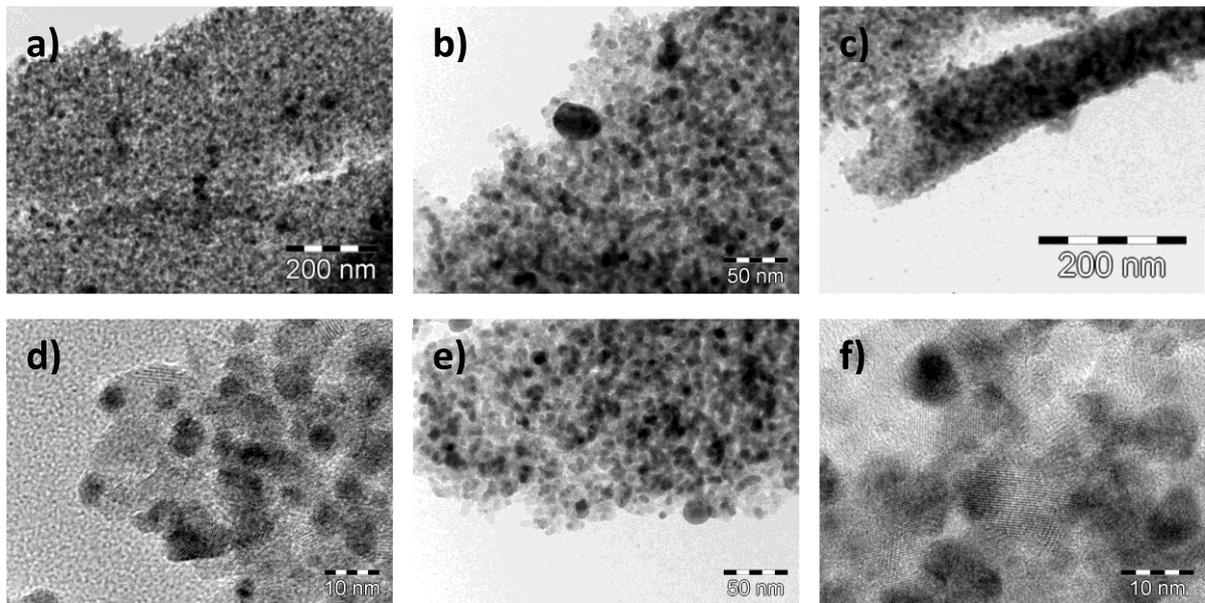
El estudio en detalle de las imágenes de microscopía MET-AR tiene como objetivo el determinar las siguientes cuestiones de interés: 1) la forma y la distribución de tamaños de partícula, 2) la cristalinidad de las fases que componen el nanocompuesto, 3) localización de la fase metálica dentro de la estructura mesoporosa de las PDMP, y 4) la naturaleza de las interfaces entre Ag/ $\text{TiO}_2$ , Ag/ambiente y  $\text{TiO}_2$ /ambiente.

Cada uno de los objetivos planteados presenta dificultades para su concreción puesto que la diferente densidad electrónica entre ambas fases dificulta la focalización simultánea de las mismas, siendo así, los análisis estadísticos son doblemente laboriosos por cuanto no resulta

sencillo encontrar los límites de una y otra fase en imágenes obtenidas a baja magnificación conteniendo un gran número de partículas.

### TF/Si FR 30min

El sistema TF/Si infiltrado por FR con máscara de fotolitografía irradiado durante 30 minutos a partir de una solución  $\text{AgNO}_3$  10mM en  $\text{EtOH:H}_2\text{O}$  1:1 v:v e incubado con el tiol 4-mercaptopiridina (tiopiridina, 4-TP, Merck) constituye el sistema más empleado en los experimentos de SERS que se describirán en el [Capítulo 6](#), por lo cual fue analizado con mayor grado de detalle. En la [Figura 5-36](#) se muestran algunas de las imágenes de MET-AR registradas en este sistema.

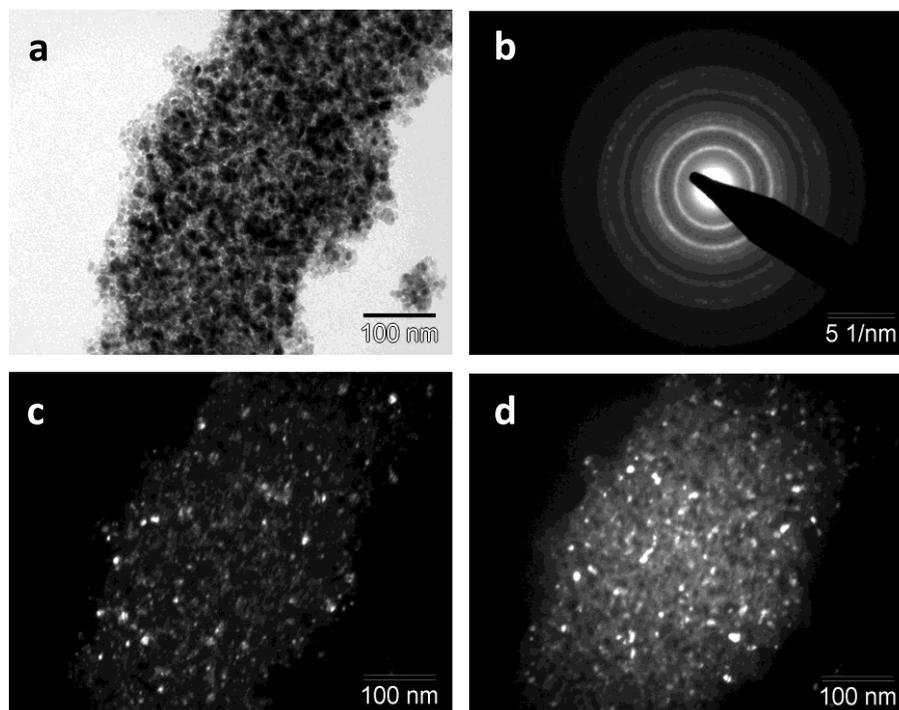


**Figura 5-36** Imágenes MET-AR del sistema TF/Si FR Ag 10 mM  $t_{UV}=30$  min estabilizado con 4-TP.

Lo que se desprende del análisis de un gran número de imágenes son las siguientes conclusiones:

- i. Tanto las nanopartículas de Ag como el  $\text{TiO}_2$  muestran un alto grado de cristalinidad en el sistema depositado sobre silicio.
- ii. Las imágenes de la [Figura 5-36a](#) y [5.36c](#) (en sección lateral) muestran la fase metálica alojada dentro de la porosidad de TF en forma de partículas dispersas homogéneamente y distribuida en todo el espesor del *film*, concordante con lo obtenido por RBS ([Figura 5-33](#)).
- iii. El grado de llenado para estas condiciones de infiltración y para este sistema es bastante elevado, en consonancia con los valores calculados de las mediciones de XRR y EDS ( $f_{NP} = (23 \pm 3)\%$  de la porosidad, [Figura 5-15](#)). Esta observación justificaría la hipótesis de acoplamientos plasmónicos entre las NPM.
- iv. Para el caso estabilizado con 4-TP se observa una distribución de tamaños de partícula, con una población de partículas pequeñas, de tamaño medio aproximado 4 nm ([Figura 5-36d](#)), junto con partículas de tamaño mayor de ca. 7 nm ([Figura 5-36f](#)).
- v. Para el caso no estabilizado el tamaño de partícula varía entre, de forma esferoide, 5 y 10 nm de diámetro ([Anexo](#)).

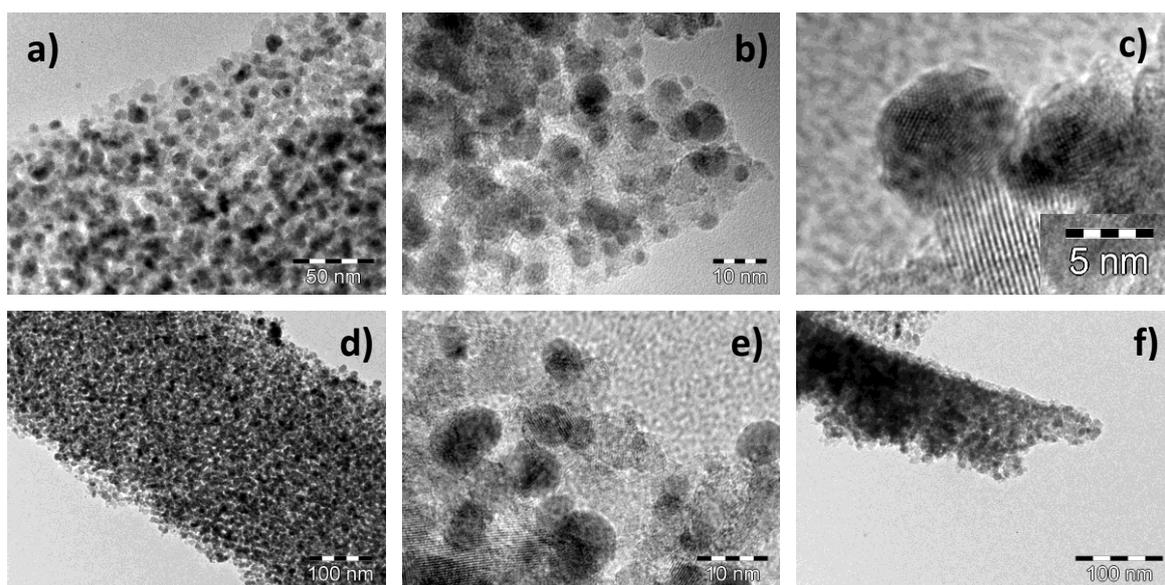
Adicionalmente, la microscopía MET-AR permite trabajar sobre los diagramas de difracción de electrones y operar en modo de campo oscuro a fin de discriminar en la imagen la cristalinidad de cada fase. Un ejemplo de este tratamiento, tomado sobre el mismo sistema, se muestra también en la [Figura 5-37](#). Se muestra la imagen original sobre una zona extensa de la muestra, el diagrama SAED y las imágenes en campo oscuro seleccionando los anillos correspondientes a  $\text{TiO}_2$  y a Ag.



**Figura 5-37** Sistema TF/Si FR 30min a) Imagen MET-AC en campo claro, b) diagrama de difracción de electrones en área selecta, c) imagen de campo oscuro sobre Ag y d) imagen de campo oscuro sobre  $\text{TiO}_2$ .

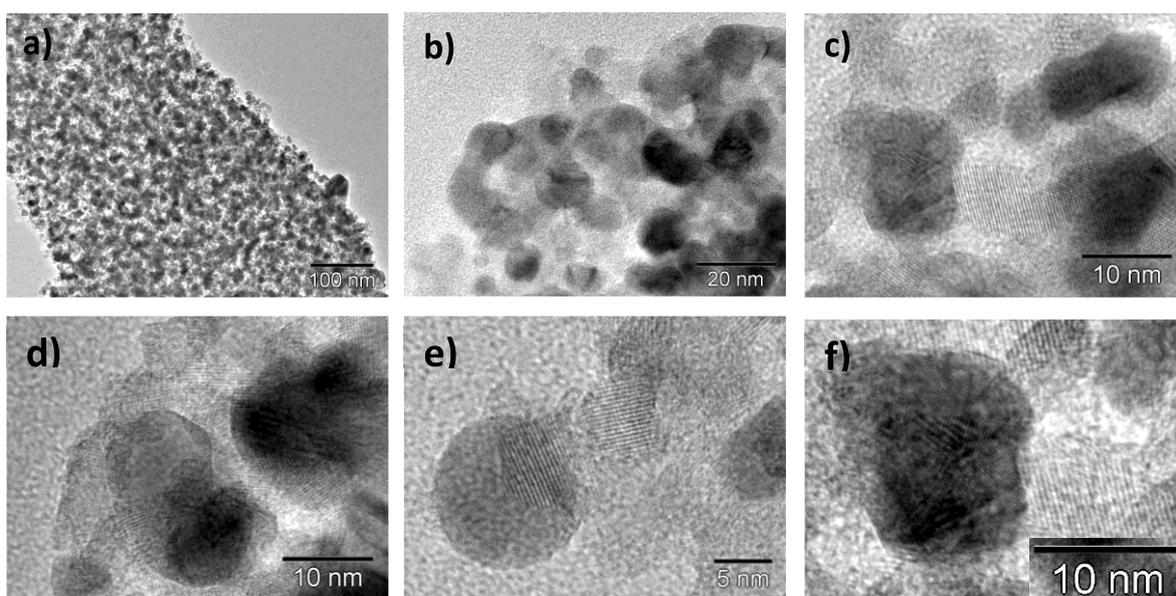
### Crecimiento de NPM de Ag

Una cuestión importante a resolver es si la infiltración en el sistema TF/Si avanza mediante el aumento del número de partículas o del tamaño de las mismas. Para ello, adicionalmente a los resultados mostrados luego de 30 minutos de FR, se analizaron las muestras infiltradas en iguales condiciones durante tiempos de exposición de 5 minutos y 120 minutos. En el primer caso se observan partículas de aproximadamente 6 nm junto con una población de partículas más chicas de ca. 3 nm (fracción de llenado  $f_{\text{NP}}=(5\pm 1)\%$ , XRR, [Figura 5-15](#)). Las mismas se encuentran distribuidas en la mesoporosidad de la PDMP según se aprecia en las imágenes de la [Figura 5-38a y d](#), llenando la totalidad del espesor ([Figura 5-38f](#)). Las partículas están facetadas y en contacto directo con el  $\text{TiO}_2$  altamente cristalino ([Figura 5-38c](#)).



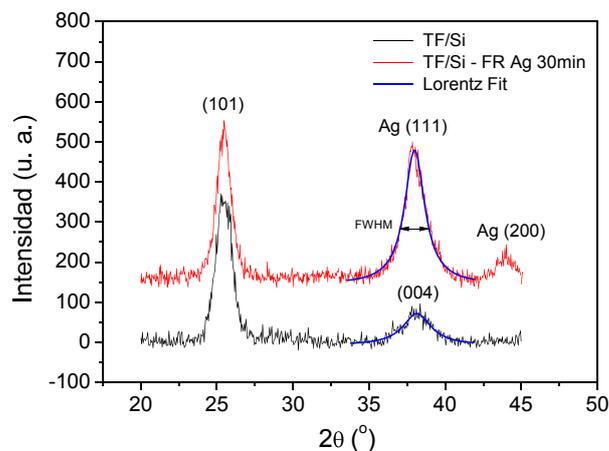
**Figura 5-38** Imágenes MET-AR del sistema TF/Si FR Ag 10mM  $t_{UV}=5\text{min}$  estabilizado con 4-TP.

La muestra TF/Si infiltrada durante 120 minutos ( $f_{NP}=(40\pm 5)\%$ , XRR, Figura 5-15) presenta las mismas características generales que las mostradas hasta aquí. Una distribución pareja en la gran escala formada por una gran densidad de partículas de tamaño menor a 10 nm (Figura 5-39a). Sin embargo, se observan algunas diferencias importantes, como ser la presencia de estructuras extendidas de Ag interconectando poros adyacentes (Figura 5-39b). En otras regiones, (Figura 5-39d) se aprecian partículas de Ag completamente rodeadas por cristales de anatasa, siendo el tamaño de la partícula de Ag llamativamente similar al tamaño de poro del sistema TF. Esto induce fuertemente a considerar que el crecimiento de las partículas efectivamente está restringido por el tamaño de poro y que eventualmente, al avanzar el tiempo de exposición a luz UV durante el proceso de foto-reducción, se producen segmentos continuos de plata conectando poros vecinos.



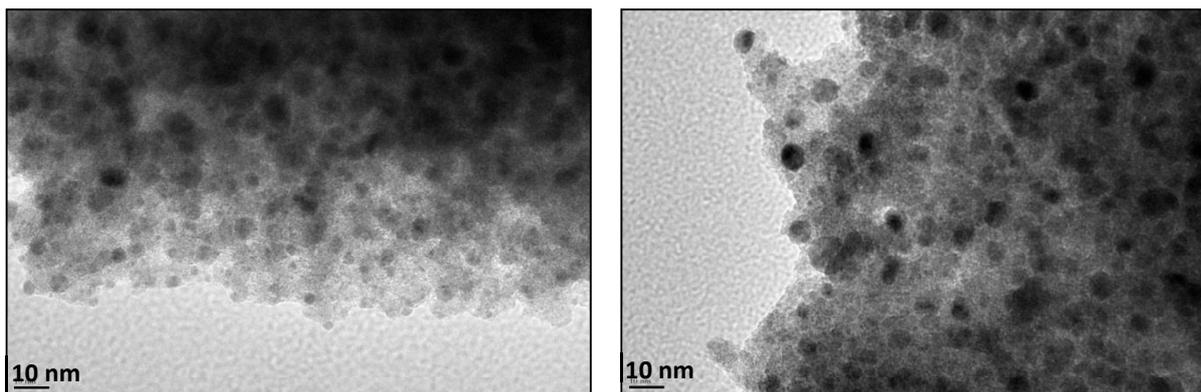
**Figura 5-39** Imágenes MET-AR del sistema TF/Si FR SN Ag<sup>+</sup> 10mM  $t_{UV}=120\text{min}$ . estabilizado con 4-TP.

Como herramienta adicional para la caracterización del tamaño de partícula se realizaron mediciones de difracción de rayos X en el modo WAXS y se analizaron los picos de difracción correspondientes a la familia de planos {111} de Ag. El tamaño medio aproximado de cristalita fue estimado a partir de la ecuación de Debye-Scherrer (Ecuación 2-8). Para efectuar el cálculo se normalizaron los difractogramas a fin de obtener, para el blanco y para el *film* infiltrado, la misma intensidad del pico de anatasa (101). Luego se realizó la resta de los difractogramas a fin de descontar, del pico de Ag (111), la contribución del pico de anatasa (004). Finalmente se ajustó una función lorentziana para determinar el ancho a media altura del pico Ag (111) corregido. El resultado de este análisis arroja un valor de  $6 \pm 2$  nm de tamaño medio de partícula. Si bien el cálculo posee una gran incerteza, el valor obtenido cuadra aceptablemente con el observado por MET-AR.



**Figura 5-40** Difractograma de rayos-X en modo WAXS del sistema TF/Si antes y después de la infiltración (FR Ag 10mM  $t_{UV}$ =120 min) sin estabilización con 4-TP.

Para completar el estudio de caracterización de los nanocompuestos mediante microscopía MET-AR se muestran a continuación las imágenes obtenidas para el sistema TF/Vid infiltrado por FR con máscara de litografía e irradiada durante 30 minutos.

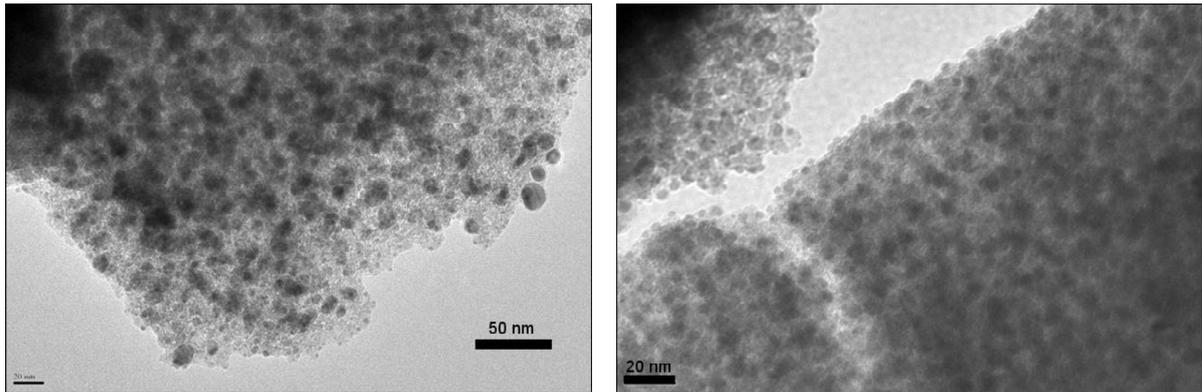


**Figura 5-41** Imágenes MET-AR del sistema TF/Vid FR Ag+ 10mM  $t_{UV}$ =30 min.

Se encuentra también en este caso una población importante de partículas pequeñas de tamaño menor a los 3 nm de diámetro junto con una población de partículas más grandes, de 6 nm aproximadamente. Si se comparan las imágenes del sistema TF/Vid de la Figura 5-41 con las del sistema TF/Si en las mismas condiciones de infiltración (Figura 5-36) se observa que

para el sustrato vidrio la densidad numérica de partículas es considerablemente menor a pesar de ser la distribución de tamaños bastante similar. La menor fracción de llenado para la muestra depositada sobre sustratos de vidrio fue confirmada por XRR y presentada en la Figura 5-16.

Para concluir, la comparación en la infiltración por FR en configuraciones 1 y 2 sobre el mismo sistema TF/Si luego de 30 minutos de irradiación se completa con las imágenes mostradas en la Figura 5-42 sobre una muestra de este sistema infiltrado por FR en celda durante 30 minutos de exposición.



**Figura 5-42** Imágenes MET-AR del sistema TF/Si infiltrado por FR en config. 2 a partir de una solución  $\text{Ag}^+$  10mM,  $t_{UV}$ =30 min.

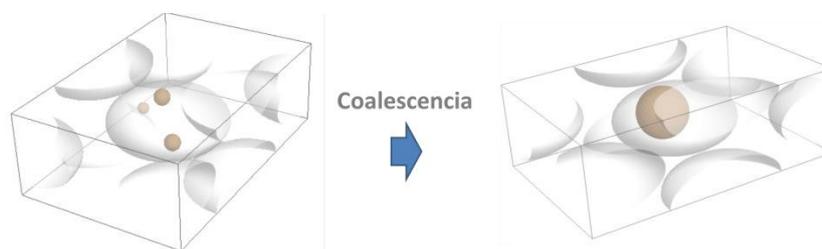
La densidad de partículas en este caso es menor a la observada en la fotolitografía según se desprende del análisis de las imágenes que se presenta en el Anexo. Este hecho puede explicarse por una menor distancia a la lámpara UV, y por lo tanto una mayor intensidad de la irradiación, en la configuración 1. Se repite en este caso también la observación de una distribución de tamaños formada por partículas en el intervalo de 2 nm a 7 nm (Figura 5-42).

Las comparaciones hechas hasta aquí señalan en la dirección de un mecanismo de infiltración en el que el grado de cristalinidad de las PDMP de  $\text{TiO}_2$  determina la densidad numérica de partículas pero no el tamaño de las mismas. Esto surge de observar que las distribuciones de tamaños obtenidas luego de 30 minutos de FR en los sistemas TF/Si y TF/Vid son similares mientras que la densidad de partículas es claramente mayor en el primer sistema. Esta afirmación cobra sentido si se recuerda la mayor fracción cristalina (anatasa) presente en los *films* depositados sobre silicio frente a los depositados sobre vidrio sódico-cálcico y la mayor eficiencia fotocatalítica de la fase anatasa del  $\text{TiO}_2$ .

La información referida a la nanoestructura de los sistemas TF infiltrados, junto con los resultados expuestos en secciones anteriores relativas a la evolución de la banda PSL durante la infiltración, llevan a proponer un mecanismo de nucleación y crecimiento signado por las siguientes etapas:

1. Nucleación de partículas pequeñas  $\text{Ag}_n < 2\text{nm}$  y transferencia de carga inducida por luz UV  $\text{TiO}_2 \rightarrow \text{Ag}_n$ . Desplazamiento de la banda PSL a mayores energías debido al aumento de la densidad de carga en las NPM.

2. Durante la etapa inicial en la que la amplitud de la banda PSL crece linealmente con el número de irradiaciones (Figura 5-19) se produce un aumento del número de partículas por nucleación preferencial sobre las cristalitas de anatasa. El aumento de la intensidad es proporcional a la dosis de irradiación UV (tiempo de irradiación o n° de irradiaciones).
3. Al incrementarse la densidad numérica de partículas, la distancia media entre las mismas disminuye progresivamente hasta que comienzan a manifestarse efectos de acoplamiento de PSL. Esto produce que la banda se desplace al rojo y que el aumento de la intensidad de la banda PSL deje de ser linealmente proporcional a la dosis de irradiación para aproximarse a una dependencia potencial del tipo  $t^{0.5}$ .
4. A tiempos largos de exposición, la fase metálica comienza a llenar completamente el tamaño de poro llegando incluso a interconectarse con el metal de los poros vecinos formando segmentos continuos.
5. A mayor densidad de partículas, mayores son los términos de acoplamiento entre los PSL por lo cual los espectros de absorción reconstruidos a partir de elipsometría en el sistema TF/Si están desplazados a mayores longitudes de onda (617 nm) que los obtenidos para el sistema TF/Vid (451 nm) infiltrado en las mismas condiciones (ver Figura 5-9b y Figura 5-14).
6. Basado en que el sistema no estabilizado con tioles evoluciona aumentando la amplitud de la banda PSL y que las imágenes MET de estos sistemas muestran una distribución más irregular de los tamaños de partícula, debe considerarse la posibilidad de que las partículas de menor tamaño puedan coalescer, dando lugar a partículas de mayor tamaño en un proceso de maduración semejante a la maduración de Ostwald.



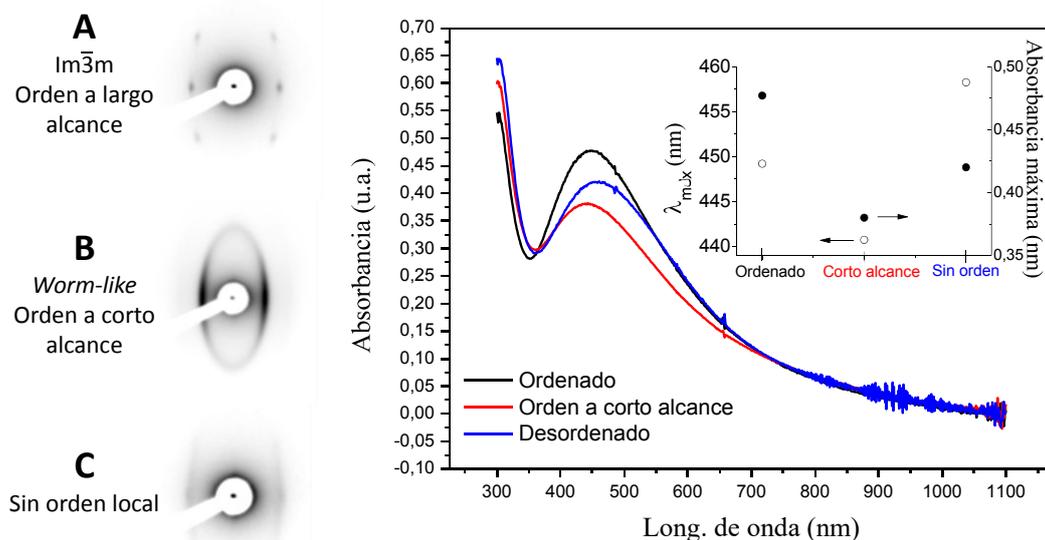
**Figura 5-43** Esquema de transformación de un sistema de partículas pequeñas (varias por poro) a uno de menor número de partículas de mayor tamaño.

Cabe recordar aquí que los experimentos de foto-reducción *in-situ* presentados con anterioridad fueron efectuados en sobre el sistema TF/Py. Debido a que las características cristalinas de este sistema son semejantes a los de TF/Si, al igual que la infiltración por FR (Figura 5-16), resulta posible correlacionar, en cierta medida, los estudios hechos sobre las propiedades ópticas en TF/Py con las observaciones de la nanoestructura en TF/Si presentadas en esta sección.

### 5.2.9. Orden mesoestructural y foto-reducción

Una pregunta importante que surge al considerar la dispersión de la fase metálica en la porosidad de las PDMP es si el grado de ordenamiento de la mesoporosidad guarda alguna relación con la localización de la fase metálica durante el proceso de FR de Ag y si las propiedades ópticas del nanocompuesto dependen, y en tal caso de qué manera, del orden mesoestructural.

Para responder estas preguntas se realizaron dos experimentos, en el primero, muestras del sistema TF/VidF (vidrio delgado) fueron sintetizadas por *dip-coating* en diferentes condiciones para favorecer, o no, la formación de una meso-estructura ordenada. Las muestras fueron caracterizadas por SAXS revelando el grado de ordenamiento de la mesoporosidad. Las muestras fueron luego infiltradas con Ag por FR en configuración 1 y los espectros de absorción fueron medidos por espectrofotometría a fin de comparar las características de la banda PSL desarrollada en cada caso.

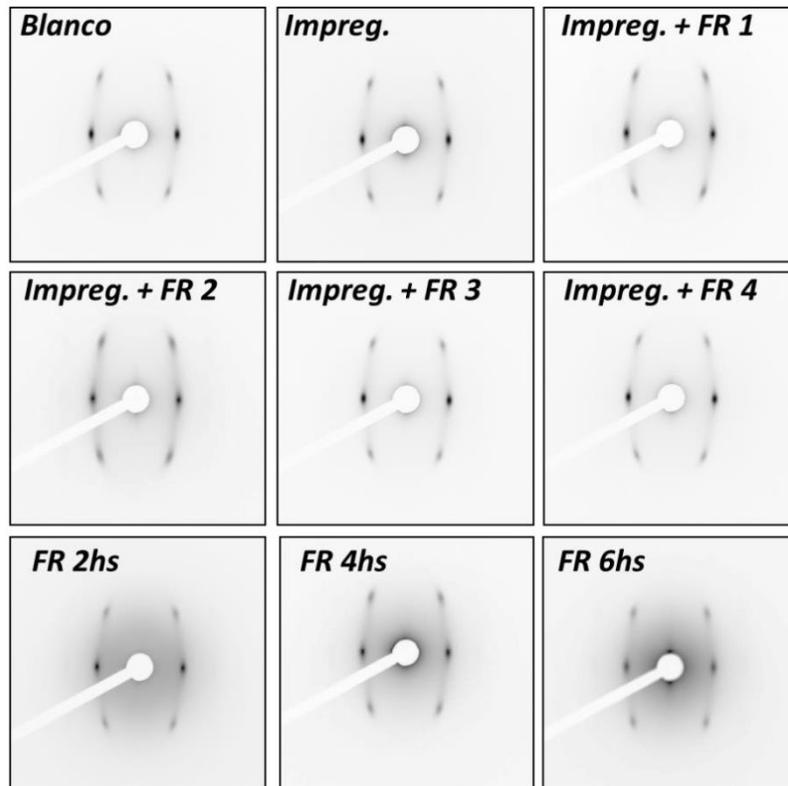


**Figura 5-44** Diagramas SAXS (izq.) de sistemas TF sintetizados en distintas condiciones y espectros de absorción (der.) luego de la infiltración por FR en configuración 1 durante 30 minutos de irradiación.

Según se observa en la [Figura 5-44](#), tanto la posición como la intensidad del plasmón no parecen seguir una tendencia definida con el grado de ordenamiento. Este resultado tiene sentido si se piensa que el tamaño de las NPM es menor al de los poros y que la distribución espacial de las NPM no sigue el ordenamiento de los mismos, es decir, que la distribución de las NPM es independiente del ordenamiento de los poros. Las diferencias observadas en la banda PSL pueden deberse a variaciones en el índice de refracción efectivo y en la distribución de tamaños de partícula.

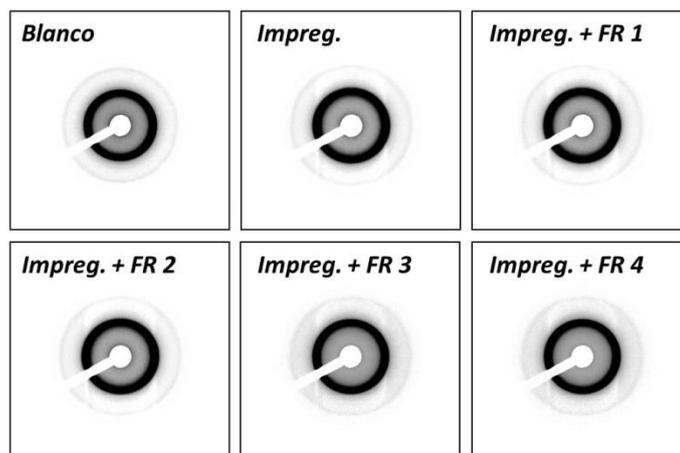
En el segundo experimento, una muestra del sistema TF/VidF con alto grado de ordenamiento fue sometido al proceso de FR impregnando la muestra en la solución  $\text{AgNO}_3$  10 mM en  $\text{EtOH:H}_2\text{O}$  1:1 v:v para luego producir la FR de las especies  $\text{Ag(I)}$  adsorbidas en  $\text{TiO}_2$  sumergiendo la muestra en la mezcla  $\text{EtOH:H}_2\text{O}$  e irradiando en configuración 1 durante 30 minutos. Este proceso fue repetido tres veces adquiriendo luego de cada paso de reducción, las imágenes de dispersión SAXS a bajo ángulo ( $3^\circ$ ) y en incidencia normal ( $90^\circ$ ). El primer tipo de imágenes se muestra en la [Figura 5-45](#) en la que se observa que la progresiva infiltración de la fase metálica no impide obtener los picos de dispersión asociados a la estructura mesoporosa ordenada. Estos resultados señalan que la formación de la plata ocurre parejamente en toda la muestra y que la diferencia entre la densidad electrónica de la matriz y de la región porosa permanece suficientemente alta como para producir los eventos de dispersión del haz incidente en direcciones determinadas por la distribución espacial de

los poros. Aun infiltrando la muestra por tiempos prolongados de irradiación en la SN  $\text{AgNO}_3$  (2, 4 y 6 hs) los diagramas siguen resolviendo con buen contraste la naturaleza ordenada de la mesoestructura. En esas condiciones se observa, sin embargo, un aumento significativo de la dispersión a bajo ángulo, es decir cerca del centro bloqueado por el *beam-stopper*, sugiriendo la presencia de NPM sin correlaciones espaciales de largo alcance, tal como muestran las imágenes de MET-AR para el caso de Ag.



**Figura 5-45** Imágenes SAXS a  $3^\circ$  de incidencia del sistema TF/VidF mostrando los cambios en la dispersión a bajo ángulo y el mantenimiento de la mesoestructura en diferentes instancias de la FR en configuración 1.

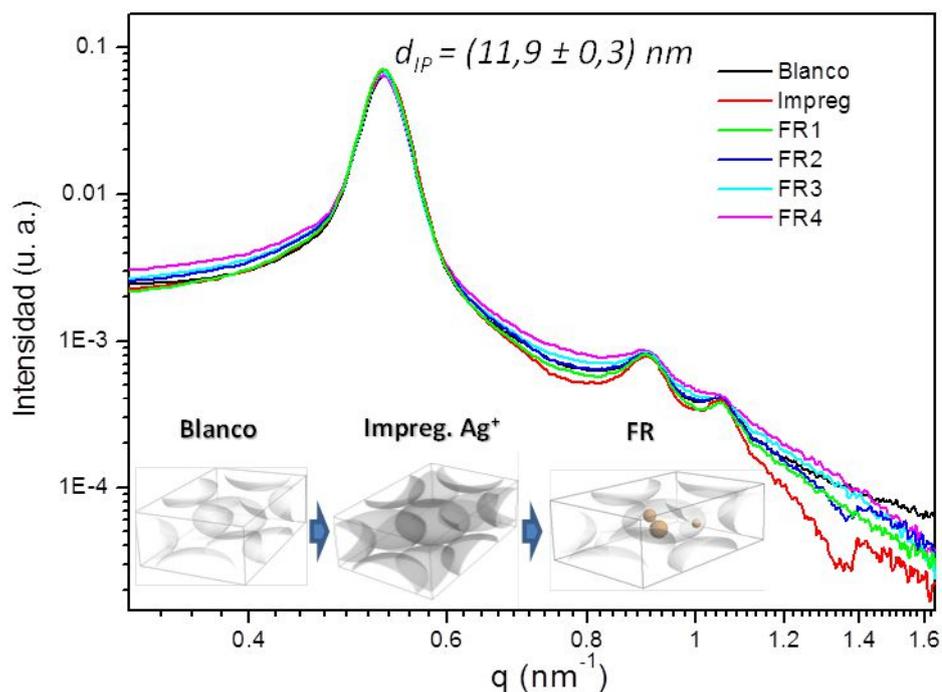
Por otro lado, la medición de los diagramas SAXS en incidencia normal (Figura 5-46), al abarcar el haz de medición un gran número de dominios ordenados en diferentes orientaciones, muestra círculos concéntricos cuyo radio y ancho se relacionan con las distancias características de la porosidad y su dispersión estadística. Así, la muestra mesoporosa medida antes de iniciar la infiltración presenta un anillo muy intenso cuyo radio es indicativo de la distancia media interporo (sección 2.3.3.2).



**Figura 5-46** Imágenes normalizadas de SAXS a 90° de incidencia del sistema TF/VidF mostrando los cambios en la dispersión en diferentes instancias de la FR en configuración 1.

Las imágenes, sin embargo, deben ser procesadas apropiadamente a fin de extraer información detallada sobre los cambios debidos a la infiltración. Para ello se debieron normalizar las intensidades mediante la resta del fondo de detección (*dark-noise*) y mediante la medición independiente del vidrio, que actúa de sustrato, en las mismas condiciones de medición. Las imágenes normalizadas permitieron entonces la comparación de las intensidades y contrastes de intensidades dispersadas luego de cada instancia de FR. Los perfiles radiales mostrando la intensidad dispersada en función del vector de onda  $q$ , dependiente del ángulo de dispersión, se obtienen integrando las imágenes en un arco que excluye la sombra del *beam-stopper*. Finalmente los perfiles así obtenidos se muestran conjuntamente en la [Figura 5-47](#) de la cual se extrae la siguiente información de interés:

- 1- El radio del círculo corresponde a una distancia interporo dada por  $d=2\pi/q = (11,9 \pm 0.3)$  nm, coincidente con lo observado para el sistema TF, que no cambia durante el proceso de infiltración.
- 2- El contraste entre la densidad electrónica de la matriz de  $TiO_2$  y los poros aumenta significativamente luego de la impregnación en la solución  $AgNO_3$  y antes de la FR, esto es indicativo de que la adsorción de las especies  $Ag(I)$  es pareja en la superficie interna de los poros con lo cual el cambio de densidad electrónica entre la matriz y el poro se hace más abrupto (esquema inserto en la [Figura 5-47](#)). Sin embargo, las etapas posteriores de FR de las especies adsorbidas llevan a una paulatina disminución del contraste por la formación de partículas metálicas de Ag dispersas dentro de la porosidad y sin una correlación espacial definida. Luego de dos ciclos de impregnación en  $Ag^+$  e irradiación, el contraste vuelve al valor original del sistema sin Ag, mientras que los ciclos posteriores reducen aún más la diferencia en intensidad entre los picos de dispersión y el fondo de la imagen. En línea con el aumento de la fracción metálica dentro de la porosidad del film, la infiltración reduce gradualmente la correlación espacial de la mesoestructura limitando los eventos de dispersión en direcciones preferenciales dictadas por la estructura ordenada de los poros.



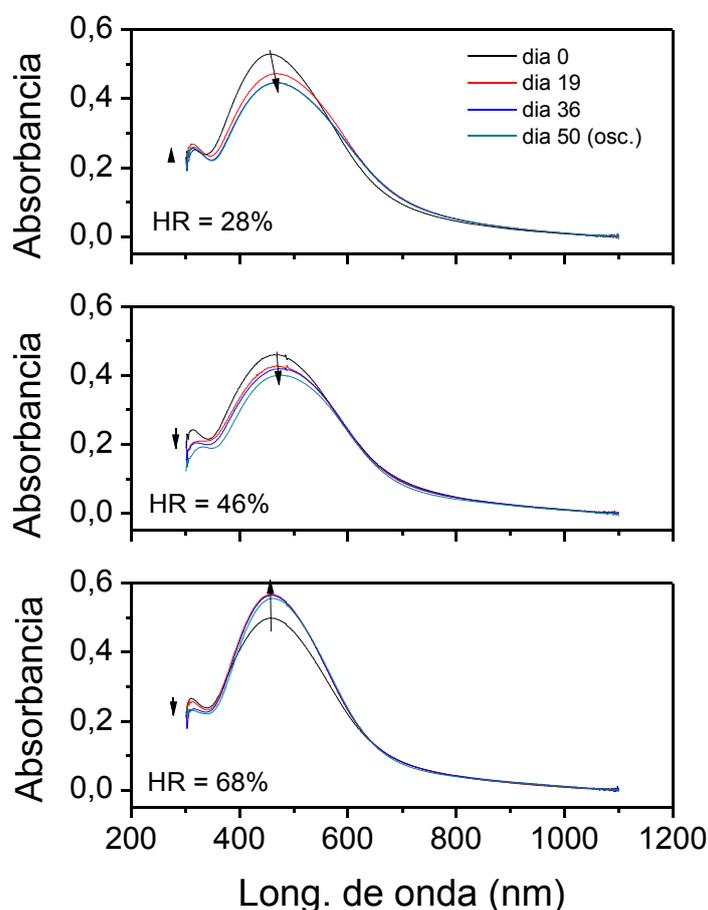
**Figura 5-47** Perfiles de intensidad dispersada en incidencia normal extraídos de integraciones polares de las imágenes normalizadas mostradas en la [Figura 5-46](#). Inserto: esquema propuesto para explicar los cambios en el contraste de densidades electrónicas.

### 5.2.10. Estabilidad de NPM de Ag infiltradas por FR

En esta sección se analizan los cambios que tienen lugar en las muestras infiltradas con Ag por FR mediante el seguimiento de los espectros de absorción a lo largo del tiempo y en función de las condiciones de conservación de las muestras. Como sistema modelo se escogió el formado por PDMP TF por ser los de mayor empleo en los experimentos de SERS y microelectrónica. Es el objetivo de esta sección determinar las condiciones más favorables para la conservación por tiempos prolongados de las propiedades ópticas de los nanocompuestos.

El estudio comienza con la preparación de una muestra del sistema TF/Vid infiltrada por FR en configuración 1 durante 30 minutos. Una vez concluida la infiltración, la muestra es enjuagada con etanol y agua bidestilada y cortada en tres partes de igual tamaño. Los espectros de absorción de cada parte fueron medidos como control y cada una de las piezas fue conservada en cámaras de humedad controlada por soluciones saturadas de sales inorgánicas en condiciones de luz ambiente. Luego de varios días de conservación en esas condiciones, la absorción de las muestras fue nuevamente registrada. Según se presenta en la [Figura 5-48](#) la muestra conservada en la cámara de baja humedad (28%) presenta un paulatino deterioro en la intensidad máxima de la banda PSL mientras que la muestra conservada en alta humedad relativa (68%), por el contrario, presenta un incremento en el máximo de absorbancia. Por otra parte, la muestra conservada en un valor intermedio de

humedad relativa (46%), cercano al valor del ambiente, reduce su amplitud pero en menor medida que en el primer caso.

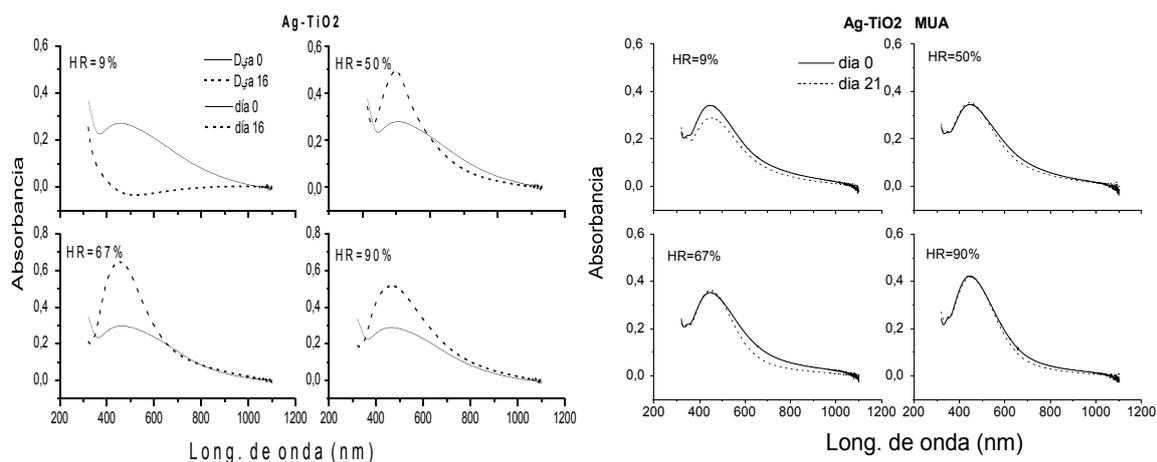


**Figura 5-48** Evolución de los espectros de absorción de PDMP TF/Vid infiltradas con Ag por FR conservadas en cámaras de humedades relativas controladas en diferentes valores.

Los cambios observados dan cuenta de la ocurrencia de fenómenos dependientes de la humedad que resultan en cambios en la fracción, y en la distribución, de la fase metálica.

Como medida preventiva de la degradación de la banda PSL se evaluó la posibilidad de estabilizar los depósitos de  $\text{Ag}^0$  mediante la incorporación de un ligando del grupo tiol, ácido 11-mercaptoundecanoico (MUA), para lo cual se prepararon soluciones 10 mM de MUA en etanol. Para este experimento se realizó el procedimiento de foto-reducción de Ag sobre 8 fragmentos de una muestra del sistema TF/Vid. Tras un tiempo de exposición de 30 minutos en configuración 1 y un enjuague de 24 hs en una mezcla 1:1 EtOH:H<sub>2</sub>O, la mitad de las muestras fueron sumergidas en la solución de MUA durante dos horas y luego enjuagadas con etanol. Para evaluar la influencia de la humedad relativa de conservación se distribuyeron las muestras en cuatro grupos de dos muestras cada una, solo una de las cuales fue tratada con MUA. Luego de medirse los espectros UV-Visibles de todas las muestras, se colocó cada uno de los grupos en cámaras con humedad relativa controlada en 9%, 50%, 67% y 90%. Cada 3

o 4 días se adquirieron nuevamente los espectros de absorción. Se observó que para las muestras no expuestas a MUA, y conservadas a humedades relativas mayores al 50%, la intensidad del plasmón aumentaba progresivamente con el paso del tiempo, en escala de días, mientras que a bajas humedades la banda plasmónica disminuía gradualmente hasta quedar el *film* completamente incoloro. Sin embargo, para las muestras pre-tratadas en la solución de MUA los cambios en la intensidad forma y posición de la banda PSL fueron significativamente menores, confirmando la naturaleza estabilizante del tratamiento con MUA luego de realizada la infiltración. Los estados iniciales y finales de la banda de absorción pueden observarse en la [Figura 5-49](#) como así también el efecto protector de los *films* tratados con ácido mercapto-undecanoico.



**Figura 5-49** Evolución de los espectros de absorción de muestras TF/Vid infiltradas con Ag y conservadas en distintas condiciones de humedad relativa. Izq. Muestras infiltradas sin agregado de tiol. Der. Muestras infiltradas estabilizadas con MUA.

Los comportamientos observados parecen indicar que a bajas humedades se favorece un proceso de degradación de la fase metálica, probablemente por oxidación de Ag, mientras que la presencia de agua, condensada en el interior de los poros para valores de  $HR > 50\%$  (recordar isoterma de adsorción por PEA, [Capítulo 3](#)), asiste el desarrollo de otro mecanismo de consecuencias opuestas. El fenómeno ocurre incluso en las muestras conservadas a oscuras, por lo cual los efectos fotoquímicos, aunque existen, no son la causa principal de los cambios observados. La estabilidad de las NPM y el efecto de la humedad relativa en la oxidación de Ag es un tema de discusión en la literatura<sup>51,52</sup>. Según se sabe, la oxidación de las NPM de Ag en contacto directo con  $O_2$  involucra una etapa de adsorción de  $O_2$  y una transferencia de carga desde el metal a la especie adsorbida<sup>53</sup>, posiblemente favorecida por la excitación de PSL. El proceso oxidativo de las NPM puede progresar de dos maneras diferentes: 1) en la formación de  $Ag_2O$  cubriendo las NPM, o bien 2) en la liberación de iones  $Ag^+$  capaces de migrar a través de la superficie  $TiO_2$ <sup>54</sup>. En el primero de los casos la formación de una capa de óxido de plata aumenta localmente el índice de refracción en el entorno de las partículas, debiendo ser consideradas formalmente como partículas del tipo *núcleo-cáscara*. La ocurrencia de este fenómeno resulta en un cambio significativo de la posición central de la banda PSL hacia mayores longitudes de onda<sup>55</sup>. El segundo mecanismo de oxidación, por el contrario, no modifica la condición de resonancia de Frölich y el único cambio en la banda PSL sería la disminución de su intensidad. Mientras que el deterioro de intensidad del plasmón solamente puede responder a un menor tamaño de partícula, o lo que es equivalente, a una menor cantidad de plata metálica, el aumento de la banda PSL puede

deberse a dos fenómenos diferentes: al incremento de la fracción metálica dentro del film, o bien, a una distribución diferente de los tamaños de partícula. Según se presentó en la [Sección 2.4.2.3](#), bajo la aproximación dipolar y para una misma fracción de llenado de la fase metálica, una distribución de tamaños más angosta y de mayor valor medio resulta en una banda más intensa debido a que la sección eficaz de dispersión de una partícula esferoide es proporcional al volumen de la misma. En otras palabras, una población inicial de partículas pequeñas que se transforma, mediante procesos de maduración, en partículas más grandes, conservando el volumen metálico, conduce a un aumento de la intensidad de la banda de absorción de PSL. Por otro lado, la reducción progresiva de la especie Ag(I) adsorbida remanente luego del enjuague es posible y de hecho fue observada en muchas muestras sometidas al proceso de fotolitografía, en el que las regiones no irradiadas, pero conteniendo iones Ag<sup>+</sup>, desarrollaron gradualmente la coloración marrón característica de las muestras con NPM de Ag. La evolución de los espectros de absorción parece entonces consistir en dos mecanismos independientes: por un lado un aumento en la cantidad total de plata metálica debida a la reducción de iones Ag<sup>+</sup> adsorbidos, cuya concentración depende principalmente del enjuague luego de la infiltración; y en segundo lugar, un mecanismo de redistribución de tamaños de partícula de manera semejante a los procesos de maduración del tipo Ostwald, cuya cinética está controlada por la conductividad eléctrica de la matriz o del sustrato<sup>56</sup>, la difusión iónica en la superficie y por la cantidad de agua adsorbida en el interior de los poros<sup>51</sup>, o bien por la coalescencia de partículas pequeñas como resultado de su migración.

En cuanto al efecto estabilizante del tiol MUA, que además posee un carácter hidrofóbico, la formación de una monocapa del mismo sobre la superficie expuesta de las NPM impediría tanto la adsorción del oxígeno, y por tanto la oxidación del metal, como así también la movilidad de las partículas metálicas y de las especies Ag(I) no reducidas inicialmente.

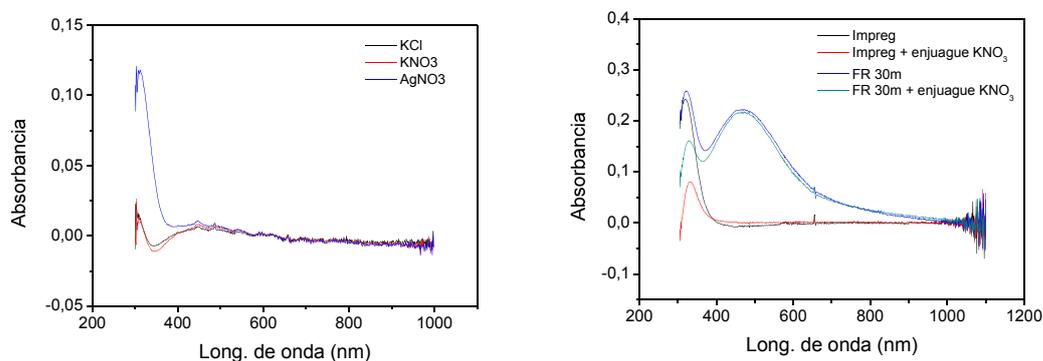
Como se mencionó anteriormente, luego de la etapa de impregnación en la solución AgNO<sub>3</sub> y luego de enjuagar con abundante agua bidestilada y etanol, se observa por UV-Vis la existencia de una banda de absorción centrada en ~310 nm. Para esclarecer el origen de esa absorción se realizó el siguiente experimento a fin de confirmar si la especie adsorbida es Ag<sup>+</sup> o NO<sub>3</sub><sup>-</sup>: se sumergieron tres partes de un film TF en soluciones 1M de KCl, KNO<sub>3</sub> y AgNO<sub>3</sub>. Luego de 10 minutos de impregnación los *films* fueron enjuagados con EtOH y H<sub>2</sub>O, de la manera usual, y se midió el espectro de absorción ([Figura 5-50Izq](#)). Se observó la aparición de la banda a 310 nm únicamente para el caso del film impregnado en la solución de AgNO<sub>3</sub> mientras que para las muestras impregnadas en KNO<sub>3</sub> y KCl el espectro es muy similar y no contiene absorciones importantes. Esta observación indica fuertemente que la especie adsorbida es Ag<sup>+</sup>. La conversión de esta banda de absorción, luego de irradiar la muestra impregnada en presencia de EtOH, en una banda asignada a PSL de NPM de Ag fue presentada en la [Figura 5-21](#) reforzando la hipótesis de adsorción de iones Ag<sup>+</sup> en las muestras de TiO<sub>2</sub>.

En muestras sometidas al proceso de fotolitografía, la existencia de especies Ag(I) adsorbidas en el interior de la estructura mesoporosa resulta inconveniente por cuanto dichas especies pueden reducirse gradualmente formando nuevas partículas y disminuyendo el contraste entre las zonas irradiadas y sin irradiar, además de intervenir en los procesos de maduración y oxidación discutidos anteriormente. Por este motivo se ensayaron diferentes procedimientos de enjuague a fin de remover este excedente del precursor metálico. El proceso de enjuague buscado debería ser capaz de remover las especies adsorbidas sin degradar los depósitos metálicos. Una manera sencilla de evaluar estos aspectos es a través

del seguimiento de las bandas de absorción a 310 nm y de la banda PSL mediante espectroscopía UV-Visible.

Se evaluaron diferentes soluciones de enjuague capaces de formar complejos estables con la especie Ag(I) lo cual podría permitir su remoción de la superficie. Entre ellas: tiosulfato de sodio  $10^{-2}$  M, sulfito de sodio  $10^{-2}$  M y amoníaco 3% v/v. Ninguna de estas soluciones logró cumplir con los objetivos de disminuir la banda de 310 nm sin afectar la banda PSL. Los resultados de estas pruebas se muestran en el Anexo y revelan que la intensidad del plasmón luego del enjuague es diferente según el agente utilizado. La evolución de los espectros con el paso de los días es también dependiente del enjuague realizado. En el caso del agua bidestilada se observa que luego de tres semanas de permanencia a 50% HR, el plasmón crece considerablemente hasta más del doble de su intensidad original (justo después de realizada la infiltración); este resultado sugiere que una importante concentración de iones  $Ag^+$  que no logra ser removida por el  $H_2O$ , y permanece adsorbida dentro de los poros, se reduce progresivamente produciendo un crecimiento del tamaño de partícula, o bien, de la cantidad de las mismas. La reducción de  $Ag^+$  en este caso podría proceder a expensas de la oxidación de moléculas orgánicas volátiles del ambiente del laboratorio que se incorporen como contaminación en las muestras mesoporosas. Los enjuagues con tiosulfato de sodio y  $NH_3$  produjeron una considerable disminución de la banda PSL indicando la disolución parcial de las NPM.

Finalmente, puesto que la elección de sustancias complejantes de Ag resultó contraproducente para la estabilidad de las NPM, se optó por promover la desorción de los iones  $Ag^+$  adsorbidos sobre  $TiO_2$  mediante el aumento de la fuerza iónica de la solución de enjuague. Para ello se preparó una solución acuosa saturada de  $KNO_3$  y se colocaron allí las muestras infiltradas por FR, como así también una muestra del mismo sistema TF/Vid impregnado en la solución  $AgNO_3$ , permaneciendo durante 15 minutos en agitación. Los espectros de absorción fueron registrados antes y después del enjuague. El resultado se muestra en la Figura 5-50 y confirma la eficiencia de este procedimiento para la disminución de la banda 310 sin producir el deterioro en la banda PSL. Si bien es cierto que el tratamiento no es efectivo para remover la totalidad de la plata adsorbida, el procedimiento demostró disminuir la relación atómica Ag:Ti (según datos de EDS) desde un valor de 12%:78 % para la muestra impregnada y sin enjuagar hasta un 5%:95% para la muestra enjuagada.



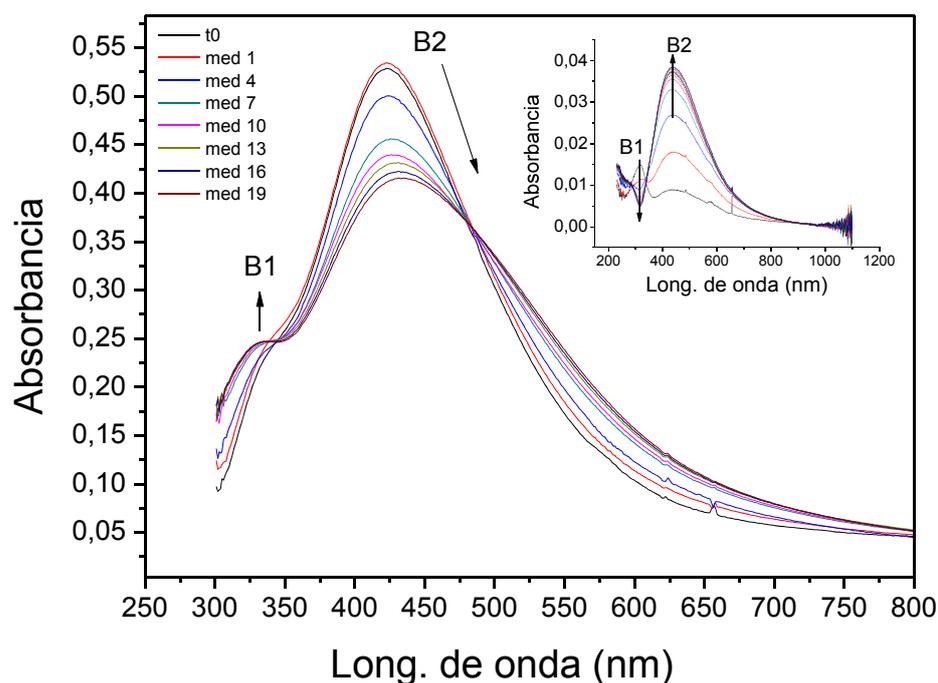
**Figura 5-50** Estudios de adsorción de iones  $Ag^+$  (izq.) y de enjuague con SN sat.  $KNO_3$  para remover las especies  $Ag^+$  adsorbidas sobre  $TiO_2$  (der.).

El procedimiento resulta de especial interés para conservar el contraste en las muestras infiltradas por fotolitografía cuando por algún motivo no se desee incorporar tioles estabilizantes, ya que al remover de la zona no irradiada la especie  $Ag^+$  se impide su posterior reducción y la formación de NPM.

En muestras infiltradas sin el empleo de máscaras de litografía la remoción de iones  $\text{Ag}^+$  remanentes en la porosidad puede realizarse mediante un tratamiento posterior a la irradiación que consiste en sumergir las muestras en una solución de  $\text{NaBH}_4$ ; este agente fuertemente reductor produce la reducción de los iones  $\text{Ag}^+$  observándose un aumento de intensidad de la banda PSL la cual permanece estable para las muestras conservadas a HR ambiente.

Para finalizar cabe aquí señalar el efecto que la luz ambiente puede tener en la evolución de los nanocompuestos  $\text{TiO}_2\text{-Ag}$  debido a la naturaleza fotosensible de estos sistemas. En la [Figura 5-21](#) se mostró como la irradiación con luz UV, en presencia de etanol, puede resultar en la reducción de las especies  $\text{Ag(I)}$  adsorbidas sobre  $\text{TiO}_2$  transformando la banda a 310 nm en la banda asociada a PSL; un experimento adicional realizado sobre el sistema TF/Vid infiltrado con Ag y tratado con  $\text{NaBH}_4$  para reducir la concentración de iones  $\text{Ag}^+$  remanentes muestra que la irradiación de la muestra expuesta al aire con el haz de medición del espectrofotómetro resulta en el efecto contrario: la disminución progresiva de la banda PSL, y llamativamente, el surgimiento de una aparente banda de absorción situada en el rango 300-340 nm. Lo que este experimento indica es que el nanocompuesto formado inicialmente por  $\text{TiO}_2\text{-Ag}^0$  se transforma parcialmente en uno formado por  $\text{TiO}_2\text{-Ag}^0\text{-Ag}_2\text{O}$  debido a la oxidación de las NPM. La formación de un entorno dieléctrico formado por óxido de plata, sería la causa del ensanchamiento del plasmón y de su corrimiento al rojo. La aparición de la banda B1 mostrada en la [Figura 5-51](#) es indicativa de un aumento en la concentración de especies  $\text{Ag(I)}$ .

Este resultado, junto con el mostrado en la [Figura 5-21](#), demuestran que los fenómenos de oxidación y reducción de  $\text{Ag}^0/\text{Ag(I)}$  infiltrados en matrices mesoporosas de  $\text{TiO}_2$  está fuertemente determinado por su exposición a luz en el rango UV-Visible y la presencia de moléculas oxidantes o reductoras. Lo discutido anteriormente indica también que las condiciones ambientales, particularmente la humedad relativa, favorecen procesos dinámicos que alteran la fracción y/o distribución de la fase metálica, ya sea por la oxidación de  $\text{Ag}^0$  a bajas HR, la reducción de  $\text{Ag}^+$ , y/o la maduración de las NPM de Ag. La presencia de especies volátiles orgánicas que puedan actuar como aceptores de  $h^+$  fotogenerados o agentes oxidantes, como  $\text{Cl}_2$  y  $\text{O}_2$ , condiciona también la manera en que el proceso de degradación evoluciona.



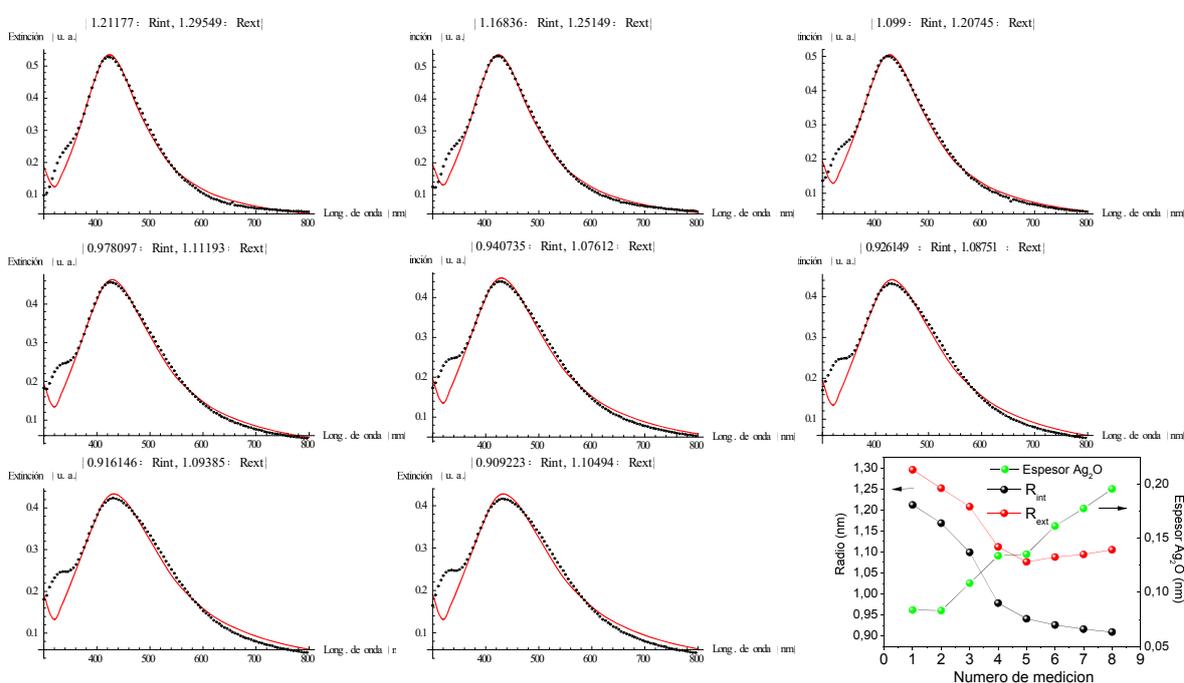
**Figura 5-51** Foto-oxidación de NPM de Ag en el sistema TF/Vid. Inserto: Foto-reducción de  $\text{Ag}^+$  mostrado en la Figura 5-21.

Parece por tanto existir un equilibrio entre las fracciones molares de las especies  $\text{Ag(I)}$  y  $\text{Ag}^0$  que depende del entorno foto-químico en el que el sistema nanocompuesto  $\text{NPM-Ag@TiO}_2$  se encuentra inmerso. Este hecho no es desconocido en la comunidad científica especializada y es referido como *fotocromismo* del sistema  $\text{TiO}_2\text{-Ag}$ <sup>57,58,59,60</sup>. Dispositivos tecnológicos derivados de este fenómeno han sido propuestos recientemente<sup>61,62</sup>. El control fisicoquímico del entorno de los nanocompuestos NPM  $\text{Ag-PDMP TiO}_2$  se proyecta como una posible tecnología emergente y abre las puertas al desarrollo innovativo de nuevos dispositivos como pantallas, vidrios fotocromicos, dispositivos de memoria y codificación. Sistemas formados por PDMP multicapa como los estudiados en este trabajo, en que los sustratos pueden ser vidrios, semiconductores o metales, y la formación localizada de NPM de Ag mediante fotolitografía, habilitan la exploración de una amplia gama de diseños funcionales para su uso en aplicaciones específicas.

La consideración de partículas de forma núcleo-cáscara es de especial interés para los sistemas mesoporosos infiltrados con NPM de Ag debido a la gradual oxidación de las partículas y la formación de  $\text{Ag}_2\text{O}$  en la superficie de las mismas. En particular, la oxidación de las NPM y los cambios en la banda PSL se presentaron de manera explícita en la Figura 5-51 en la que una muestra del sistema TF/Vid fue infiltrada con Ag, tratada con  $\text{NaBH}_4$  y luego expuesta al haz de medición del espectrofotómetro en presencia de  $\text{O}_2$ . Se observó allí que la banda PSL del espectro de absorción registrado luego de cada medición se desplaza hacia mayores longitudes de onda y disminuye su intensidad máxima. La hipótesis de foto-oxidación resulta consistente con los cálculos de simulación de los espectros considerando la formación de óxido de plata sobre las partículas. En la Figura 5-52 se presentan los datos

experimentales de la [Figura 5-51](#) junto con los resultados del ajuste del modelo núcleo-cáscara presentado en la [Sección 2.4.2.4](#). Se observa que los corrimientos de la banda PSL son consistentes con la hipótesis de crecimiento de  $\text{Ag}_2\text{O}$ , cuya constante dieléctrica es de 6,25 ( $N=2,5$ )<sup>55</sup>, formando una capa de espesor creciente de este óxido sobre núcleos metálicos de tamaño cada vez menor. Si bien es cierto que el tamaño total de la partícula (radio externo) disminuye progresivamente, el espesor de la capa de óxido ( $R_{\text{ext}}-R_{\text{int}}$ ) aumenta luego de cada irradiación. La disminución del tamaño total de la partícula podría indicar que, además de la formación de óxido de plata, la partícula se disuelve parcialmente liberando iones  $\text{Ag}^+$  y explicando la aparición y el crecimiento de la banda de 310 nm observada en los espectros experimentales.

Por otro lado, puesto que la tendencia a la oxidación es mayor para partículas más pequeñas<sup>63</sup> el proceso oxidativo alteraría de manera significativa la distribución de partículas, cuestión que no se ha tenido en cuenta en el cálculo de la [Figura 5-52](#).



**Figura 5-52** Modelado de foto-oxidación de Ag en el sistema TF/Vid infiltrado con Ag por reducción suave con  $\text{NaBH}_4$  (experimento mostrado en [Figura 5-51](#)). En línea de círculos, espectros obtenidos luego de cada medición/irradiación en aire. En línea roja, los espectros de absorción ajustados a partir de la sección eficaz de extinción para partículas del tipo núcleo-cáscara. Se consideró la formación de una capa de  $\text{Ag}_2\text{O}$  y los parámetros  $A=1,5$ ,  $\epsilon_{\text{Ag}_2\text{O}}=6,25$  ( $N_{\text{Ag}_2\text{O}}=2,5$ ),  $\epsilon_{\text{meso}}=2,6$  ( $N_{\text{meso}}=1,61$ ).

### 5.2.11. Efecto del HCl

Entre los muchos factores que modifican el espectro de absorción de los sistemas Ag-PDMP  $\text{TiO}_2$  uno de los más interesantes es el caso del HCl. Se ha encontrado que las películas mesoporosas de  $\text{TiO}_2$  infiltradas con Ag modifican significativamente la banda PSL al entrar en contacto con soluciones de HCl. La banda se desplaza hacia menores longitudes de onda aumentando su valor máximo y reduciendo su ancho. El efecto sobre una muestra TF/Vid infiltrada por FR durante 30 minutos de irradiación en configuración 1 se presenta en la

Figura 5-53. Con respecto a la concentración de HCl, los cambios en la posición central y en la absorbancia máxima son mayores cuanto mayor es la concentración de ácido (Figura 5-53der.). Los cambios producidos tras la reacción con una solución de HCl 10 mM fueron registrados en muestras TF/Vid infiltradas por FR a partir de soluciones  $\text{AgNO}_3$  de diferente concentración, en todos los casos se observan efectos similares siendo la posición espectral final de la banda PSL la misma en todos los casos y la intensidad proporcionalmente mayor a la original.

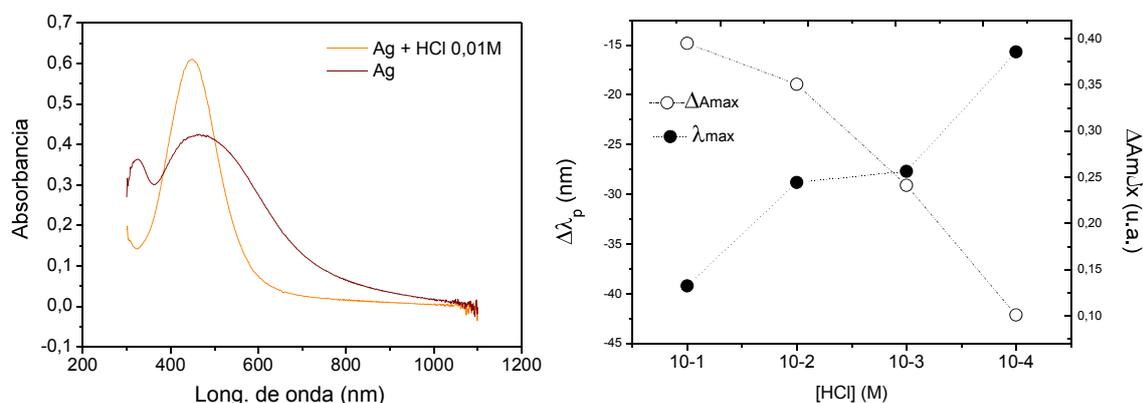
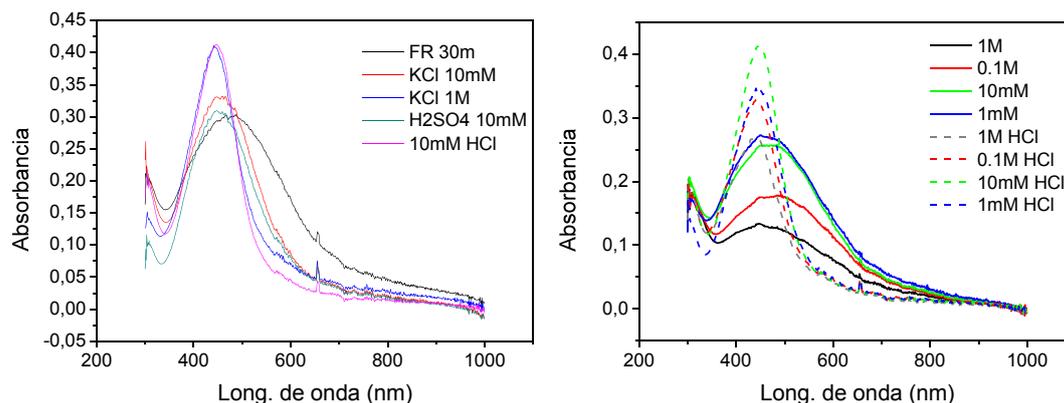


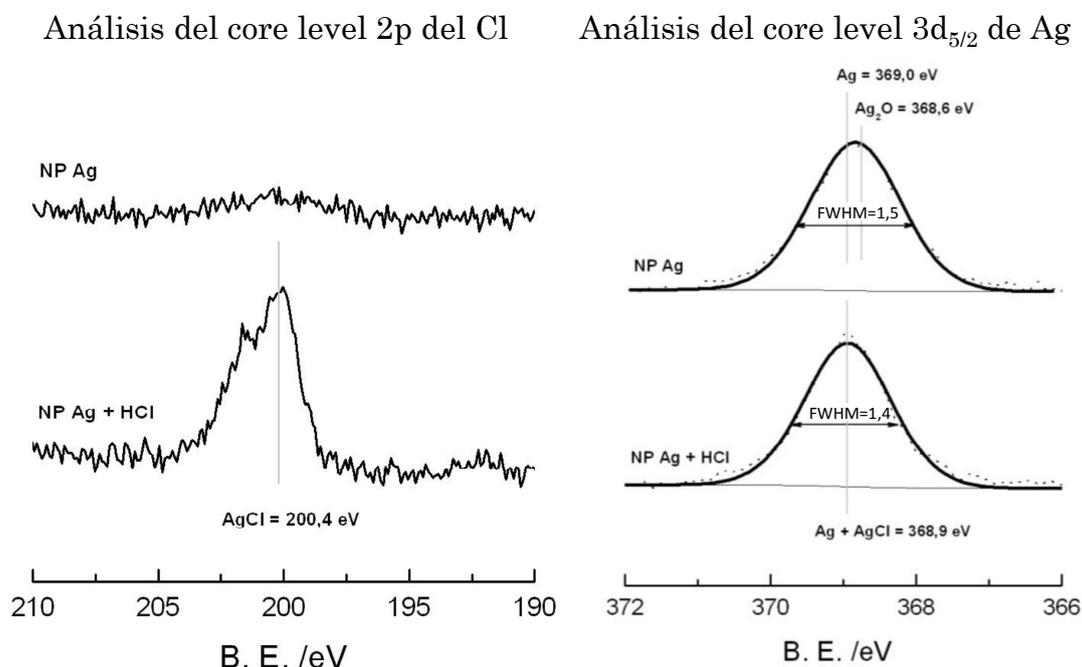
Figura 5-53 Efecto del HCl en muestras del sistema TF/Vid infiltrado con Ag por FR en configuración 1 durante 30 minutos de irradiación. (Izq.) el efecto de una solución HCl 0,01M luego de 1 minuto de reacción, (der.) cambios en los parámetros de la banda PSL producidos por el contacto con soluciones HCl de distinta concentración.

Una cuestión de interés es si los cambios se deben exclusivamente a la acción del ión  $\text{Cl}^-$  o si se deben a la acidez de la solución, para responder este interrogante se colocaron diferentes partes de una muestra TF/Vid infiltrada con Ag por FR en soluciones de KCl de diferente concentración, una solución de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,01M y una solución de HCl 0,01M. En la Figura 5-54 izq. se muestran los cambios producidos en cada uno de los casos, referidos al espectro original de la muestra luego de la infiltración. Se observa que la solución KCl 1M produce esencialmente el mismo cambio en la banda PSL que el producido por la solución HCl 0,01M, mientras que la solución KCl de esa misma concentración produce un cambio en la misma tendencia pero de menor magnitud. La solución de ácido sulfúrico también produce un cambio significativo en el espectro aunque menos marcado que el caso de HCl. Queda por tanto expuesto que la banda PSL se modifica sustancialmente por la acción de iones  $\text{Cl}^-$ . Este tipo de reacciones ha sido reportado en la literatura y es de particular interés en sistemas empleados para espectroscopía SERS en un efecto que se conoce como “activación por halogenuros”, cuestión que se abordará en el Capítulo 7.



**Figura 5-54** Modificación de los espectros de absorción de una muestra del sistema TF/Vid infiltrado con Ag por FR en configuración 1 durante 30 minutos de irradiación. Izq.: el efecto de diferentes soluciones sobre la banda PSL Der.: efecto de una solución de HCl 10mM sobre muestras infiltradas por FR a partir de soluciones de  $\text{AgNO}_3$  de diferente concentración.

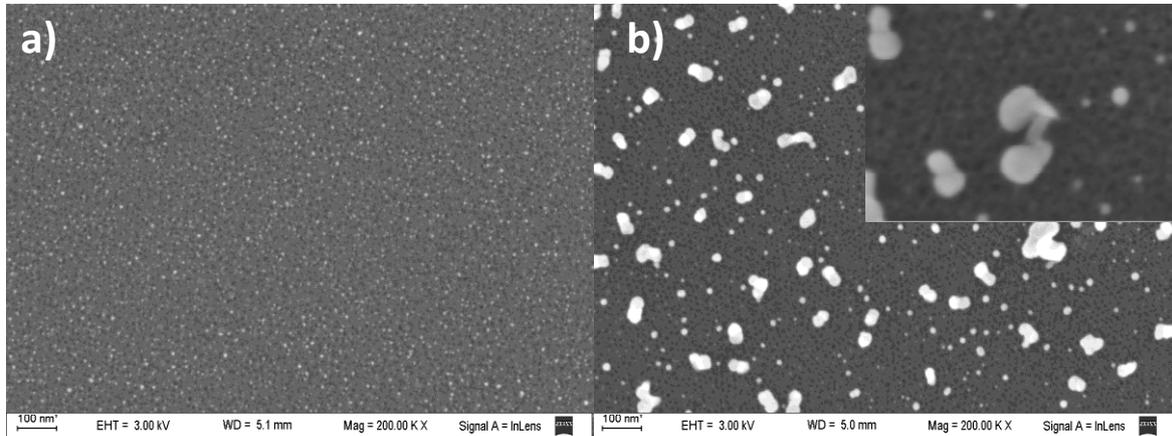
La naturaleza de los cambios producidos en la composición de la plata depositada fue estudiada por espectroscopía XPS demostrando la formación de  $\text{AgCl}$  como resultado de la reacción con HCl 10mM aunque resulta difícil discernir si existe también  $\text{Ag}_2\text{O}$  ya que las señales del nivel  $3d_{5/2}$  de Ag están situadas en energías muy similares (Figura 5-55). La reactividad de NPM de Ag con soluciones de ácido clorhídrico y la formación de  $\text{AgCl}$  ha sido reportada en años recientes<sup>64</sup>.



**Figura 5-55** Resultados de la medición de XPS de muestras TF/Vid infiltrada con Ag por FR antes y después de su reacción con HCl 10mM.

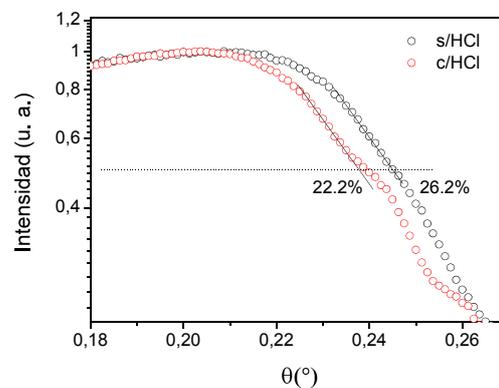
El efecto de HCl fue estudiado mediante microscopía MEB para determinar los cambios en la forma y distribución de las partículas de Ag presentes en la superficie del *film* mesoporoso TF/Si infiltrado con Ag por FR. Las imágenes MEB mostradas en la Figura 5-55 revelan la

presencia, luego de la acción de HCl, de agregados formados por partículas más grandes ( $> 20$  nm) que las originales. A diferencia de lo que ocurre en superficie, en el interior del *film* mesoporoso el crecimiento y la agregación de partículas estaría fuertemente restringido, sin embargo, el crecimiento de partículas y por tanto la disminución en el número de las mismas reduciendo el acoplamiento de plasmones, podrían explicar cualitativamente los cambios observados en los espectros de absorción.



**Figura 5-56** Imágenes MEB-EC de la superficie del sistema TF/Si infiltrados con Ag por FR con máscara tras 30 minutos de irradiación antes (a) y después (b) de su reacción con una solución HCl 0,01M durante 1 minuto.

Para definir si luego de la reacción se produce una disminución o un aumento de la fracción metálica, se realizaron mediciones de reflectometría de rayos X antes y después de la reacción de una muestra TF/Vid infiltrada con Ag por FR con una solución HCl 10mM. Según se muestra en la **Figura 5-57** el ángulo crítico de reflexión total de rayos X disminuye sensiblemente luego de la reacción. Los valores de ángulo crítico permiten calcular la fracción en volumen de llenado de la porosidad, se encontró que la misma disminuye de  $(26,2 \pm 0,8)\%$  a un  $(22,2 \pm 0,7)\%$ . Es de recalcar que si bien la fracción volumétrica metálica disminuye, la absorbancia máxima aumenta su intensidad. También debe tenerse en cuenta que la densidad electrónica obtenida a partir de las curvas de XRR corresponden a la densidad efectiva dentro del *film* mesoporoso infiltrado. Según lo mostrado en las imágenes MEB-EC de la **Figura 5-56** la reacción con HCl produce un aumento significativo de la cantidad y del tamaño de las partículas sobre la superficie del mesoporoso, indicando una posible expulsión de la fase metálica desde el interior de los poros luego de la reacción. La disminución observada de la fracción de llenado sería el resultado de este fenómeno.



**Figura 5-57** Curvas de XRR de muestras TF/Vid infiltradas con Ag por FR adquiridas antes y después de 1 minuto de reacción con HCl 10mM.

Los resultados mostrados hasta aquí respecto del cambio en la posición y la forma del plasmón y del cambio en la densidad electrónica del *film* infiltrado, son consistentes con los siguientes efectos de la reacción con cloruros en solución:

- i. Por un lado, la formación de AgCl o complejos no estequiométricos entre Ag y Cl en la superficie de las nanopartículas (según revelan los espectros XPS), produce un cambio en el entorno dieléctrico de las mismas que deriva en un corrimiento del plasmón. Puesto que la constante dieléctrica de AgCl es menor que la de Ag<sub>2</sub>O<sup>v</sup> el corrimiento esperable es hacia el azul, tal cual lo observado.
- ii. Expulsión de NPM desde el interior de los poros hacia la superficie del *film*, donde rápidamente coalescen, sin la restricción del confinamiento mesoporoso, formando partículas de mayor tamaño.

### 5.2.12. Observaciones adicionales

En experimentos adicionales se analizaron cuestiones relativas a la solución precursora del metal, en particular, la relación de volumen entre EtOH y H<sub>2</sub>O y el reemplazo de EtOH por otro solvente orgánico fueron analizadas en términos de la absorbancia desarrollada luego de un cierto tiempo de irradiación en el proceso de FR en configuración 2. También se estudió el proceso de FR en PDMP de óxidos mixtos TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>.

#### Relación EtOH:H<sub>2</sub>O en la solución precursora

En el primero de los estudios se realizó la FR durante 30 minutos en el sistema TF/Vid usando una concentración de AgNO<sub>3</sub> de 10 mM y variando la relación en volumen EtOH:H<sub>2</sub>O (EA) de la mezcla de solventes (Figura 5-58a). Se observa que la intensidad de la banda PSL aumenta a medida que se incrementa la concentración de etanol en la solución precursora. Esto es comprensible en función del carácter aceptor de *h*<sup>+</sup> fotogenerados por la irradiación del TiO<sub>2</sub> de acuerdo a las reacciones fotoquímicas detalladas en la sección 1.4.4.2. Sin embargo, puesto que la solubilidad del AgNO<sub>3</sub> es marcadamente menor en etanol, el agregado de H<sub>2</sub>O en la solución precursora, al menos en una baja proporción, resulta necesario.

#### Etanol vs. etilenglicol

El reemplazo de EtOH por otro solvente fue evaluada realizando la FR en configuración 2 durante 30 minutos de FR en el sistema TF/Vid. Se utilizaron dos soluciones de AgNO<sub>3</sub> de distinta concentración (1M y 10mM) en una mezcla Etilenglicol (EtGOH):H<sub>2</sub>O 1:1 v/v.

La foto-reducción utilizando etilenglicol en lugar de etanol tiene la ventaja, debido a la menor presión de vapor, de poderse realizar con el *film* impregnado sin necesidad de que la muestra se encuentre sumergida en la solución de Ag<sup>+</sup>. Asimismo, puede observarse en la Figura 5-58b que en este sistema la intensidad de la banda de absorción es significativamente mayor al aumentar la concentración de AgNO<sub>3</sub> desde 10mM a 1M en la solución, contrario a lo que ocurre en el sistema con EtOH como co-solvente (Figura 5-10).

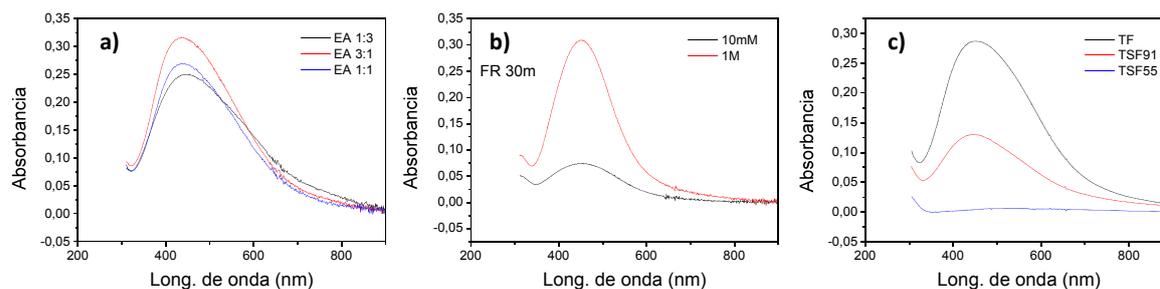
---

<sup>v</sup> AgCl (640nm) → N=2,055 [E. D. Palik, Handbook of Optical Constants of Solids, 1998, Academic Press, Elsevier], Ag<sub>2</sub>O (600-700nm) → N=2,4 [H. Sahma, C. Chartona, R. Thielsch, Thin Solid Films, Vol. 455-456, 2004, pp. 819-823]

Según se discutió en la [Sección 1.4.3](#) de la introducción, en los procesos de nucleación heterogénea el crecimiento puede estar controlado por difusión, en superficie y/o en volumen, o bien estar limitado por la velocidad de las reacciones de reducción-oxidación. Cuando la solución precursora del metal contiene etilenglicol, en lugar de etanol como co-solvente y agente reductor, se observa que la intensidad de la banda PSL es mayor para la solución  $\text{AgNO}_3$  1M que para una concentración 10mM, además, la forma de la banda de absorción es mucho más cercana a la que se observa en coloides de partículas esféricas aisladas. Esto parecería indicar que los regímenes difusivos y reactivos son diferentes en este sistema a lo descrito en el párrafo anterior. En este caso, la mayor viscosidad del EtGOH desplazaría el rango de concentraciones en las cuales el proceso es controlado por difusión a condiciones de mayor concentración, así, mientras que para el sistema con EtOH había una concentración crítica, 10mM, por encima de la cual el proceso estaría controlado por la FR, mientras que para concentraciones menores la limitación sería la difusión de la especie metálica, en un sistema de mayor viscosidad, aún para una concentración 1M, la difusión es lo suficientemente lenta como para limitar el crecimiento. Por supuesto, más información y nuevos experimentos son necesarios para resolver esta cuestión.

#### **En óxidos mixtos $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$**

Las muestras de PDMP de óxidos mixtos  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  sintetizadas conforme a los procedimientos detallados en la [Sección 3.3](#) fueron sometidas al proceso de FR de una solución 10 mM de  $\text{AgNO}_3$  en  $\text{EtOH:H}_2\text{O}$  1:1 v:v en configuración 2 durante un tiempo total de irradiación de 30 minutos. Según se observa en la [Figura 5.58c](#), la absorbancia desarrollada debido a la formación de NPM de Ag es sensiblemente menor para la muestra mesoporosa TSF91, de relación molar Ti:Si 9:1. Para la muestra TSF55, con igual concentración de Ti y Si, la reducción en la eficiencia de foto-reducción es aún mayor, siendo casi indistinguible la banda PSL. Cabe señalar que los espesores de las PDMP son en todos los casos muy similares ( $\text{TF}=(127\pm 4)\text{nm}$ ,  $\text{TSF91}=(108\pm 4)\text{nm}$ ,  $\text{TSF55}=(106\pm 4)\text{nm}$ ), y que las fracciones de volumen accesibles solo son diferentes para el caso TSF55 (31%) frente al 46% de los otros sistemas. Las diferencias entre los parámetros estructurales recién mencionados son insuficientes para explicar las desigualdades observadas en los espectros de absorción, por lo que las diferencias en la intensidad de la banda PSL simplemente son el resultado de la menor formación de NPM. Aunque se carece de información experimental al respecto, resulta lógico especular que el dopado de  $\text{TiO}_2$  con una pequeña cantidad  $\text{SiO}_2$  reduce significativamente la fracción cristalina del  $\text{TiO}_2$  responsable de la foto-reducción de Ag. Resultados similares fueron reportados en la tesis de C. Fuertes utilizando el método de reducción suave de Ag con formaldehído.<sup>1</sup>



**Figura 5-58** a) Efecto de la relación EtOH:H<sub>2</sub>O de la solución AgNO<sub>3</sub> 10mM en la infiltración por FR en configuración 2 del sistema TF/Vid; b) comparación de los procesos de foto-reducción de AgNO<sub>3</sub> de diferentes concentraciones utilizando etilenglicol como solvente. Se indican los valores correspondientes de absorbancia máxima; c) comparación del proceso de FR de Ag efectuado sobre PDMP de óxidos mixtos.

### 5.3. Conclusiones del capítulo

Los resultados presentados en este capítulo demuestran la factibilidad de infiltrar películas delgadas mesoporosas de TiO<sub>2</sub> con nanopartículas metálicas de Ag haciendo crecer las mismas en el interior de la porosidad mediante métodos de reducción suave y foto-reducción. Las principales conclusiones que se extraen de los experimentos presentados en este capítulo son las siguientes:

- ✓ Es posible realizar la infiltración de NPM en PDMP de base TiO<sub>2</sub> mediante reducción suave de soluciones AgNO<sub>3</sub> utilizando formaldehído como agente reductor. La reducción es extremadamente lenta en matrices de SiO<sub>2</sub> debido a la menor adsorción de cationes Ag<sup>+</sup> y al carácter inerte de este óxido.
- ✓ La infiltración de PDMP de base SiO<sub>2</sub> con Ag por RS puede ser notablemente mejorada incorporando NH<sub>3</sub> a la solución de AgNO<sub>3</sub> a fin de complejar el catión Ag<sup>+</sup> y favorecer la adsorción de este complejo en la superficie interna del SiO<sub>2</sub>.
- ✓ Es posible realizar la infiltración de NPM mediante foto-reducción en PDMP de base TiO<sub>2</sub>.
- ✓ No se observa FR en PDMP de SiO<sub>2</sub>.
- ✓ La FR puede realizarse exitosamente también en estructuras bicapas SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>; sin embargo, la menor accesibilidad de las soluciones precursoras del metal en este tipo de estructuras produce un menor grado de infiltración de la fase metálica luego de un determinado tiempo de irradiación UV.
- ✓ En soluciones precursoras conteniendo EtOH como co-solvente hay una concentración óptima de AgNO<sub>3</sub> para la cual la cinética de crecimiento del PSL es mayor.
- ✓ La cinética de crecimiento, en todos los casos estudiados, puede describirse por una ley potencial del tipo  $t^{1/2}$ , donde  $t$  es el tiempo de irradiación con luz UV.
- ✓ En el caso de TF/Vid de distinto espesor la intensidad de la banda PSL, en iguales condiciones de infiltración, muestra una dependencia con el espesor de la película ajustable por una ley exponencial. No ocurre lo mismo para los sistemas (PDMP-TiO<sub>2</sub>)/Py. Las diferencias fueron adjudicadas a la formación de un gradiente en la

cristalinidad de las PDMP TF depositadas sobre vidrio sódico-cálcico debido a la difusión de impurezas provenientes del mismo.

- ✓ Es posible localizar la infiltración con Ag mediante el empleo de máscaras de fotolitografía UV con una resolución que depende de la tecnología utilizada para la fabricación de las máscaras y de la configuración experimental para efectuar la irradiación.
- ✓ La FR puede ser llevada a cabo conjuntamente con la caracterización de las propiedades ópticas, permitiendo realizar experimentos de FR *in-situ* tanto en el espectrofotómetro UV-Visible como en el elipsómetro.
- ✓ Los modelos de Mie y Maxwell-Garnett fueron aplicados con éxito en tales experimentos pudiéndose resolver el tamaño medio de partícula y la fracción de llenado de las PDMP.
- ✓ Se observaron cambios en la posición de la banda PSL al irradiar los nanocompuestos con luz UV sugiriendo una transferencia de carga  $\text{TiO}_2 \rightarrow \text{NPM Ag}$ . Esto fue confirmado por mediciones de elipsometría y resulta de especial interés para aplicaciones de los compuestos en fotocatalisis.
- ✓ La estabilidad química de los nanocompuestos, fundamentalmente de las NPM de Ag, depende de las condiciones de conservación de las muestras, en particular la humedad relativa del ambiente y las condiciones de iluminación.
- ✓ El empleo de tioles, específicamente MUA, para el tratamiento posterior de los nanocompuestos luego de la infiltración con Ag resulta efectivo para la protección de las NPM y la estabilidad química de las muestras.
- ✓ El  $\text{Cl}^-$  y otros halogenuros permiten modificar la forma y posición de la banda plasmónica.

<sup>1</sup> M. C. Fuertes, "Materiales funcionales multiescala basados en películas de óxidos mesoporosos", Tesis de doctorado en ciencia y tecnología, mención materiales, Instituto J. A. Sábató, UNSAM, 2009.

<sup>2</sup> L. Genzel, T. P. Martin, U. Kreibig, "Dielectric function and plasma resonances of small metal particles" *Physik B* vol. 21, 339, 1975. pp. 339-346.

<sup>3</sup> U. Kreibig, M. Vollmer, "Optical Properties of Metal Clusters", Springer, 1995.

<sup>4</sup> B. G. Ershov, E. Janata, A. Henglein, A. Fojtik, "Silver atoms and clusters in aqueous solution: absorption spectra and the particle growth in the absence of stabilizing  $\text{Ag}^+$  ions" *J. Phys. Chem.* vol. 97, no. 18, 1993, pp. 4589-4594.

<sup>5</sup> Y. Plyuto, J. Berquier, C. Jacquiod, C. Ricolleau, "Ag nanoparticles synthesised in template-structured mesoporous silica films on a glass substrate" *Chem. Comm.*, 1999, pp. 1653-1654.

<sup>6</sup> L. Bois, F. Bessueille, F. Chassagneux, Y. Battie, N. Destouches, C. Hubert, A. Boukenter, S. Parola "Silver nanoparticles growth in a mesoporous silica film templated with the F127 triblock copolymer" *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, 325, 2008, pp. 86-92.

<sup>7</sup> A. Henglein, "Physicochemical properties of small metal particles in solution: "microelectrode" reactions, chemisorption, composite metal particles, and the atom-to-metal transition" *J. Phys. Chem.*, 97, 21, 2002.

<sup>8</sup> P. Mulvaney, "Surface Plasmon Spectroscopy of Nanosized Metal Particles" *Langmuir*, 12, 1996, pp. 788-800.

<sup>9</sup> A. Taleb, C. Petit, M.P. Pileni, "Optical Properties of Self-Assembled 2D and 3D Superlattices of Silver Nanoparticles" *J. Phys. Chem. B*, 102, 12, 1998, pp. 2214-2220.

<sup>10</sup> W. Cai, H. Hofmeister, T. Rainer, "Surface effect on the size evolution of surface plasmon resonances of Ag and Au nanoparticles dispersed within mesoporous silica" *Physica E*, 11, 2001, pp. 339-344.

<sup>11</sup> S. Besson, T. Gacoin, C. Ricolleau, J. Boilot, "Silver nanoparticle growth in 3D-hexagonal mesoporous silica films", *Chem. Comm.* 2003, pp. 360-361.

<sup>12</sup> S. K. Mandal, R. K. Roy, A. K. Pal. "Surface plasmon resonance in nanocrystalline silver particles embedded in  $\text{SiO}_2$  matrix", *J. Phys. D: Appl. Phys.* 35, 2002, pp. 2198-2205.

- <sup>13</sup> S. Thomas, S. K. Nair, E. Muhammad Abdul. Jamal, S. H. Al-Harhi, M. R. Varma, M. R. Anantharaman. "Size-dependent surface plasmon resonance in silver silica nanocomposites", *Nanotech*, 19, 2009, pp. 1-7.
- <sup>14</sup> J. Chen, D.F. Ollis, W.I. Rulkens, H. Bruning, "Photocatalyzed oxidation of alcohols and organochlorides in the presence of native tio 2 and metallized tio 2 suspensions. part (i): photocatalytic activity and pH influence" *Wat. Res*, 33, 3, 1999, pp.661-668.
- <sup>15</sup> E. Sthanatos, P. Lianos, P. Falaras, A. Siokou, "Photocatalytically Deposited Silver Nanoparticles in Mesoporous TiO<sub>2</sub> Films". *Langmuir*, 16, 2000, pp. 2398-2400.
- <sup>16</sup> S.C. Chan, M.A. Barteau, "Preparation of Highly Uniform Ag/TiO<sub>2</sub> and Au/TiO<sub>2</sub> Supported Nanoparticle Catalysts by Photodeposition" *Langmuir*, 21, 2005, pp. 5588-5595.
- <sup>17</sup> Q. Fu, T. Wagner, "Interaction of nanostructured metal overlayers with oxide surfaces" *Surf. Sci. Reports*, 62, 2007, pp. 431-498.
- <sup>18</sup> C. T. Campbell, "Ultrathin metal films and particles on oxide surfaces: structural, electronic and chemisorptive properties" *Surf. Sci. Reports*, 27, 1997, pp.1-111.
- <sup>19</sup> C. Noguera, "Physics and Chemistry at Oxide Surfaces" *Cambridge University Press*, 1996.
- <sup>20</sup> A. Gibaud, J. Daillant "X Ray and Neutron Reflectivity: Principle and Applications", Springer, 2010.
- <sup>21</sup> Van der Lee, "Grazing incidence specular reflectivity: theory, experiment, and applications" *Solid State Sciences*, 2, 2, 2000, pp. 257-278.
- <sup>22</sup> M.C. Fuertes, M. Marchena, M.C. Marchi, A. Wolosiuk, G. J. A. A. Soler-Illia, "Controlled Deposition of Silver Nanoparticles in Mesoporous Single- or Multilayer Thin Films: From Tuned Pore Filling to Selective Spatial Location of Nanometric Objects" *Small*, 5, 2, 2009, pp. 272-280.
- <sup>23</sup> P.C. Angelome, L. Andrini, M. E. Calvo, F. G Requejo, S. A. Bilmes, G. J. A. A. Soler-Illia, "Mesoporous Anatase TiO<sub>2</sub> Films: Use of Ti K XANES for the Quantification of the Nanocrystalline Character and Substrate Effects in the Photocatalysis Behavior" *J. Phys. Chem. C.*, 111, 2007, pp. 10886-10893.
- <sup>24</sup> Y. Zhang, J. Li, J. Wang, "Substrate-Assisted Crystallization and Photocatalytic Properties of Mesoporous TiO<sub>2</sub> Thin Films", *Chem. Mater.*, 18, 12, 2006, pp. 2917-2923.
- <sup>25</sup> J. Yu, X. Zhao, "Effect of substrates on the photocatalytic activity of nanometer TiO<sub>2</sub> thin films" *Materials Research Bulletin*, 35, 2000, pp. 1293-1301.
- <sup>26</sup> I. L. Violi, M. D. Pérez, M. C. Fuertes, G. J. A. A. Soler-Illia "Highly ordered, accessible and nanocrystalline mesoporous TiO<sub>2</sub> thin films on transparent conductive substrates" *ACS Appl Mater Interfaces*. 2012, 4, pp. 4320-4330.
- <sup>27</sup> T. W. H. Oates, E. Christalle, "Real-Time Spectroscopic Ellipsometry of Silver Nanoparticle Formation in Poly(Vinyl Alcohol) Thin Films" *J. Phys. Chem.*, 111, 2007, pp. 182-187.
- <sup>28</sup> M. Losurdo et al., "Spectroscopic ellipsometry and polarimetry for materials and systems analysis at the nanometer scale: state-of-the-art, potential, and perspectives" *Journal of Nanoparticle Research*, 11, 2009, pp. 1521-1554.
- <sup>29</sup> N. J. Halas, S. Lal, W. Chang, S. Link, P. Nordlander, "Plasmons in Strongly Coupled Metallic Nanostructures" *Chem. Rev.* 111, 2011. pp. 3913-3961.
- <sup>30</sup> L. Zhao, L. Kelly, G. C. Schatz, "The Extinction Spectra of Silver Nanoparticle Arrays: Influence of Array Structure on Plasmon Resonance Wavelength and Width" *J. Phys. Chem. C.* 107,30, 2003, pp. 7343-7350.
- <sup>31</sup> P. K. Jain, W. Huang, M. A. El-Sayed, "On the Universal Scaling Behavior of the Distance Decay of Plasmon Coupling in Metal Nanoparticle Pairs: A Plasmon Ruler Equation" *NanoLetters*, 7, 7, 2007, pp. 2080-2088.
- <sup>32</sup> L. Gunnarsson, T. Rindzevicius, J. Prikulis, B. Kasemo, M. Klil, S. Zou, G.C. Schatz, "Confined Plasmons in Nanofabricated Single Silver Particle Pairs: Experimental Observations of Strong Interparticle Interactions" *J. Phys. Chem. B.*, 109, 2005, pp. 1079-1087.
- <sup>33</sup> C. R. Brundle, Charles A. Evans, S. Wilson, "Encyclopedia of Materials Characterization: Surfaces, Interfaces, Thin Films" Butterworth-Heinemann, 1992.
- <sup>34</sup> J. Tiggesbaumker, L. Koller, M. Broer, A. Liebsch, "Blue shift of the Mie plasma frequency in Ag clusters and particles" *Phys. Rev. A.* vol. 48, no. 3, 1993, pp. 1749-1752.
- <sup>35</sup> A. Liebsch, "Surface-plasmon dispersion and size dependence of Mie resonance: Silver versus simple metals" *Phys. Rev. B.* 48, 15, 1993, pp. 11317-11328.
- <sup>36</sup> E. Hao G. C. Schatz, "Electromagnetic Fields Around Silver Nanoparticles and Dimers" *J. Chem. Phys.*, 120, 1, 2004, pp. 357-366.
- <sup>37</sup> N. J. Halas, S. Lal, W. Chang, S. Link, P. Nordlander, "Plasmons in Strongly Coupled Metallic Nanostructures," *Chem. Rev.* 111, 2011. pp. 3913-3961.

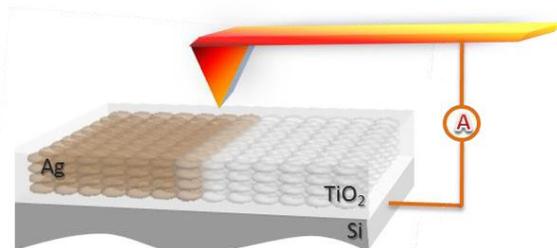
- <sup>38</sup> T. Ung, L. M. Liz-Marzán, P. Mulvaney, "Optical Properties of Thin Films of Au@SiO<sub>2</sub> Particles" *J. Phys. Chem. B*, 105, 2001, pp. 3441–3452.
- <sup>39</sup> A. Takai, P.V. Kamat, "Capture, Store, and Discharge. Shuttling Photogenerated Electrons across TiO<sub>2</sub>-Silver Interface" *ACS Nano*, 5, 9, 2011, pp. 7369-7376.
- <sup>40</sup> U. Kreibig, M. Vollmer, "Optical Properties of Metal Clusters" Springer, 1995.
- <sup>41</sup> A. Hilger, M. Tenfelde, U. Kreibig, "Silver nanoparticles deposited on dielectric surfaces" *Appl. Phys. B*, 73, 2001, pp. 361-372.
- <sup>42</sup> A. Wood, M. Giersig, P. Mulvaney, 'Fermi Level Equilibration in Quantum Dot–Metal Nanojunctions' *J. Phys. Chem. B*, 105, 2001, pp. 8810-8815.
- <sup>43</sup> T. Hirakawa, P. V. Kamat, 'Charge Separation and Catalytic Activity of Ag @ TiO<sub>2</sub> Core-Shell Composite Clusters Under UV-Irradiation', *J. Am. Chem. Soc.* 127, 11, 2005, pp. 3928-3934.
- <sup>44</sup> T. Hirakawa, P. V. Kamat, "Photoinduced Electron Storage and Surface Plasmon Modulation in Ag@TiO<sub>2</sub> Clusters" *Langmuir*, 20, 14, 2004, pp. 5645-5647.
- <sup>45</sup> G. Cortial, M. Siutkowski, F. Goettmann, A. Moores, C. Boissiere, D. Grosso, P. Le Floch, C. Sanchez, "Metallic Nanoparticles Hosted in Mesoporous Oxide Thin Films for Catalytic Applications" *Small*, 2, 8-9, 2006, pp. 1042-1045.
- <sup>46</sup> M. Andersson, H. Birkedal, N. R. Franklin, T. Ostomel, S. Boettcher, E. C. Anders Palmqvist, G. D. Stucky "Ag/AgCl-Loaded Ordered Mesoporous Anatase for Photocatalysis" *Chem. Mater.*, 17 (6), 2005, pp. 1409–1415.
- <sup>47</sup> E. Szabó-Bardós, H. Czili, A. Horváth, "Photocatalytic oxidation of oxalic acid enhanced by silver deposition on a TiO<sub>2</sub> surface" *J. of Photochem. Photobio. A* 154, 2003, pp. 195–201.
- <sup>48</sup> S. D. Standridge, G. C. Schatz, J. T. Hupp, "Toward Plasmonic Solar Cells: Protection of Silver Nanoparticles via Atomic Layer Deposition of TiO<sub>2</sub>", *Langmuir*, 25, 2009, pp. 2596-2600.
- <sup>49</sup> B. D. Gates, Q. Xu, M. Stewart, D. Ryan, C. G. Willson, G. M. Whitesides, "New Approaches to Nanofabrication: Molding, Printing, and Other Techniques" *Science And Technology*, 105, 4, 2005, pp. 1171-1196, 2005.
- <sup>50</sup> F. Cerrina, "X-ray imaging: applications to patterning and lithography" *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 33, 2000, pp. 103-116.
- <sup>51</sup> K. Matsubara, K. L. Kelly, N. Sakaia, T. Tatsuma, "Effects of adsorbed water on plasmon-based dissolution, redeposition and resulting spectral changes of Ag nanoparticles on single-crystalline TiO<sub>2</sub>" *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 10, 2008, pp. 2263–2269.
- <sup>52</sup> O. A. Douglas Gallardo, R. Moiraghi, M. A. Macchione, J. A. Godoy, M. A. Pérez, E. A. Coronado, V. A. Macagno, "Silver oxide particles/silver nanoparticles interconversion: susceptibility of forward/backward reactions to the chemical environment at room temperature" *RSC Advances*, vol. 2, no. 7, 2012, pp. 2923-2929.
- <sup>53</sup> W. Cai, H. Zhong, L. Zhang, I. I. T. Analysis, "Optical measurements of oxidation behavior of silver nanometer particle within pores of silica host" *J. Appl. Phys.* vol. 83, no., 1998, pp. 1705–1710.
- <sup>54</sup> J. A. Jimenez, M. Sendova, T. Hartsfield, M. Sendova-Vassileva, "In situ optical microspectroscopy of the growth and oxidation of silver nanoparticles in silica thin films on soda-lime glass" *Mat. Res. Bull.*, vol. 46, 2011, pp. 158–165.
- <sup>55</sup> D. C. Schinca, L. B. Scaffardi, F.A.Videla, G. A.Torchia, P. Moreno, L. Roso, "Silver – silver oxide core – shell nanoparticles by femtosecond laser ablation : core and shell sizing by extinction spectroscopy" *J. Phys. D: Applied Physics*, vol. 42, 2009, 215102.
- <sup>56</sup> P. L. Redmond, A. J. Hallock, L. E. Brus, "Electrochemical Ostwald Ripening of Colloidal Ag Particles on Conductive Substrates" *NanoLetters*, vol. 5, No 1, 2005, pp.131-135.
- <sup>57</sup> K. Naoi, Y. Ohko, T. Tatsuma, "TiO<sub>2</sub> Films Loaded with Silver Nanoparticles: Control of Multicolor Photochromic Behavior" no. 5, 2004, pp. 6755–6759.
- <sup>58</sup> N. Destouches, N. Toulhoat, N. Moncoffre, "Chemical Growth and Photochromism of Silver Nanoparticles into a Mesoporous Titania Template" *Langmuir*, vol. 20, no. 21, 2010, pp. 1199–1206.
- <sup>59</sup> I. Paramasivam, J. M. Macak, A. Ghicov, P. Schmuki, "Enhanced photochromism of Ag loaded self-organized TiO<sub>2</sub> nanotube layers" *Chemical Physics Letters*, vol. 445, 2007, pp. 233–237.
- <sup>60</sup> T. Jiang, L. Miao, S. Tanemura, M. Tanemura, G. Xu, R. P. Wang, "Superlattices and Microstructures Tunable Ag surface-plasmon-resonance wavelength and its application on the photochromic behavior of TiO<sub>2</sub> – Ag films" *Superlattices and Microstructures*, vol. 46, no. 1–2, 2009, pp. 159–165.
- <sup>61</sup> T. Tatsuma, K. Suzuki, "Photoelectrochromic cell with a Ag–TiO<sub>2</sub> nanocomposite: Concepts of drawing and display modes" *Electrochemistry Communications*, vol. 9, 2007, pp. 574–576.
- <sup>62</sup> K. Naoi, Y. Ohko, T. Tatsuma, "Switchable rewritability of Ag–TiO<sub>2</sub> nanocomposite films with multicolor photochromism," *Chem. Commun.* 2005, pp. 1288–1290.

<sup>63</sup> H. Bi, W. Cai, C. Kan, L. Zhang, "Optical study of redox process of Ag nanoparticles at high temperature" *J. Appl. Phys.*, vol. 92, no. 12, 2002, pp. 7491-7497.

<sup>64</sup> L. Li, Y. Zhu, "High chemical reactivity of silver nanoparticles toward hydrochloric acid" *J. Colloid & Interface Sci.*, vol. 303, 2006, pp. 415-418.



## 6. PROPIEDADES DE TRANSPORTE ELÉCTRICO EN PDMP CON NPM



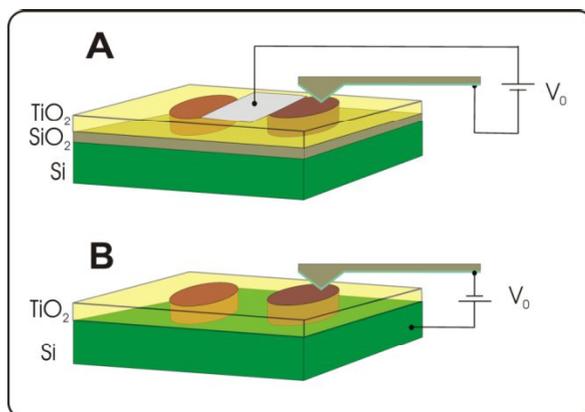
Las propiedades de conducción eléctrica de las PDMP infiltradas con NPM fueron estudiadas mediante microscopía de fuerza atómica con punta conductora y mediciones de impedancia eléctrica. En este capítulo se presentan los resultados de dichas mediciones y se discuten los posibles mecanismos de transporte de carga. Se describen las técnicas empleadas en la fabricación de las muestras mediante fotolitografía y se analiza la aplicabilidad de estos materiales en dispositivos de microelectrónica.

### 6.1. Metodología de estudio

Los resultados presentados en el capítulo 5 señalan como sistema de interés especial el formado por PDMP de  $\text{TiO}_2$  infiltradas con NPM de Ag por foto-reducción. En este sistema, la posibilidad de controlar espacialmente mediante litografía el grado de llenado de una matriz porosa con una fase metálica de alta conductividad eléctrica, conformando cables, circuitos y electrodos, constituye una metodología atractiva con amplias posibilidades de ser adaptada en procesos tecnológicos de fabricación de dispositivos en la escala nano- y micrométrica. Sin embargo, las aplicaciones proyectadas exigen primero la completa caracterización de las propiedades de conducción eléctrica de las zonas conteniendo NPM, y la comprensión de cuáles son los mecanismos de transporte de carga que tienen lugar. Por lo tanto, el primero de los objetivos planteados fue el de obtener una descripción cuantitativa de las diferencias en la conductividad eléctrica entre la zona infiltrada con plata y la zona sin infiltrar. Tal objetivo se cumplimentó mediante el análisis de las diferencias en la conductividad cerca del borde de la región infiltrada por litografía. El estudio de las propiedades de transporte de carga se realizó mediante Microscopía de Fuerza Atómica con Punta Conductora<sup>1,2</sup> (MFA-PC)<sup>i</sup>. Mediante esta técnica fue posible estudiar los contrastes de conductividad entre la zona infiltrada y sin infiltrar de las PDMP barriendo con la punta de medición una región cuadrada de aproximadamente 50  $\mu\text{m}$  de lado en el borde formado luego de la fotolitografía, aplicando una diferencia de tensión constante de  $\pm 10$  V. Las mediciones se realizaron en modo de contacto y fuerza constante, conectando a tierra el sustrato de silicio. Adicionalmente,

<sup>i</sup> En colaboración con la Dra. Leticia Granja y la Lic. Mercedes Linares Moreau del Laboratorio de Propiedades Eléctricas y Magnéticas (LPEyM), Grupo de Materia Condensada, Centro Atómico Constituyentes (CAC-CNEA).

mediante el diseño de las estructuras mesoporosas en relación al sustrato y la presencia o no de capas intermedias eléctricamente aislantes entre el sustrato y la película infiltrada, fue posible resolver la conducción en las tres dimensiones.



**Figura 6-1** Esquema de la caracterización de propiedades de conducción eléctrica de PDMP infiltradas con NPM mediante MFA-PC. Las regiones oscuras indican las zonas con Ag infiltrada. En A, esquema para la medición de la conductividad lateral; en B, medición de conductividad vertical.

En los [capítulos 3 y 5](#) se han presentado respectivamente los detalles de las síntesis de las PDMP y su infiltración por FR de Ag, señalando las formas en que las características del sistema pueden ser modificadas, ya sea mediante el empleo de distintos surfactantes, del control de la velocidad de depósito, y la conformación de estructuras multicapa mediante depósitos sucesivos. La infiltración, por su parte, es dependiente de la concentración de  $\text{Ag}^+$  en la solución precursora, de la intensidad de la lámpara UV, y del tiempo de la irradiación. La localización de la infiltración es factible mediante el diseño de las máscaras de litografía. La relación entre estas variables y las características eléctricas de los sistemas es el objetivo de los estudios realizados en esta sección. Los detalles técnicos de la microscopía MFA-PC se presentaron en la [Sección 2.3.5](#). En todos los casos las muestras fueron medidas a temperatura ambiente y en presencia de un flujo de aire seco o de  $\text{N}_2$  a fin de minimizar la presencia de agua en el sistema. Curvas corriente-tensión (I-V) fueron registradas en diferentes puntos de las muestras.

### 6.1.1. Sistemas estudiados

Los sistemas estudiados por MFA-PC fueron los formados por PDMP TF infiltradas con Ag. Las variables analizadas fueron:

- La concentración de  $\text{Ag}^+$  en la solución precursora del metal.
- El espesor de las PDMP.
- La adición de películas delgadas no mesoporosas (densas) de  $\text{SiO}_2$  entre el sustrato de silicio y la capa TF para la aislación eléctrica de esta última y el estudio de conductividad lateral (en el plano).
- Accesibilidad de la matriz mesoporosa TF mediante el aumento de la concentración del agente surfactante en el *sol* precursor de TF.
- Estabilización de la fase metálica por adición de tioles.

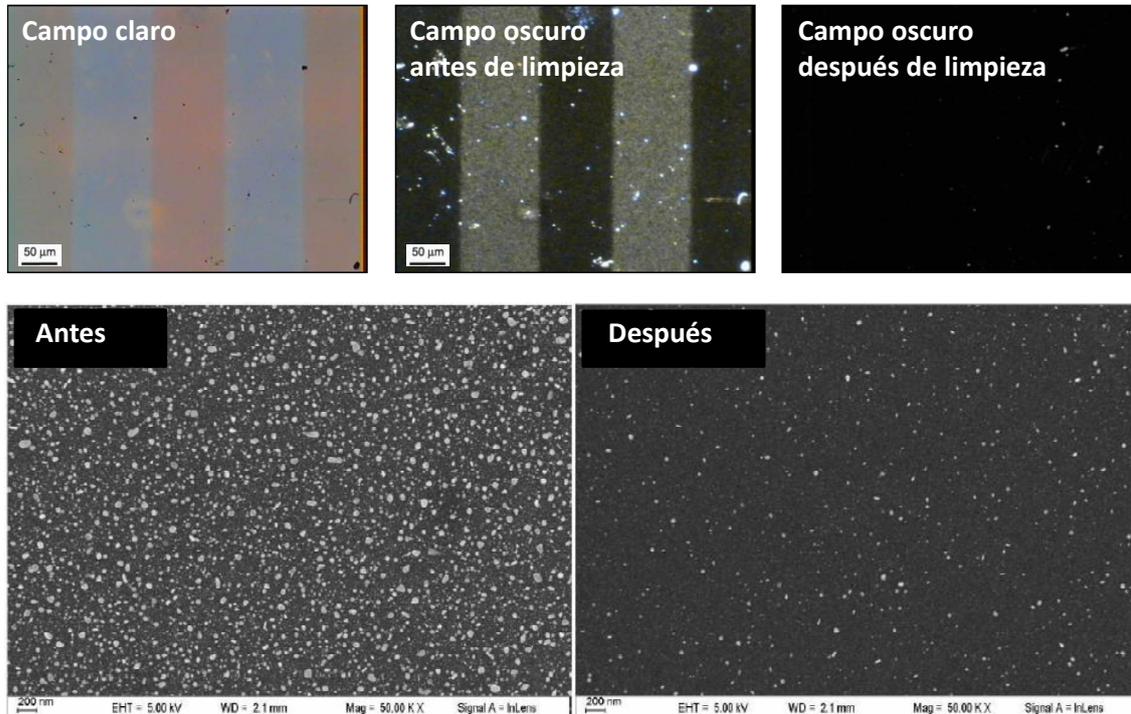
Una vez analizadas estas variables se seleccionó el sistema TF/Si FR Ag 1M depositado sobre silicio monocristalino, de cara expuesta (100) dopado con fósforo (tipo p) de resistividad  $3-7 \Omega \cdot \text{cm}^{\text{ii}}$ , como sistema de referencia (sistema estándar) para estudios adicionales.

## 6.2. Resultados MFA-PC

### 6.2.1. Estructura mesoporosa y aspectos generales

#### 6.2.1.1. El estado de la superficie

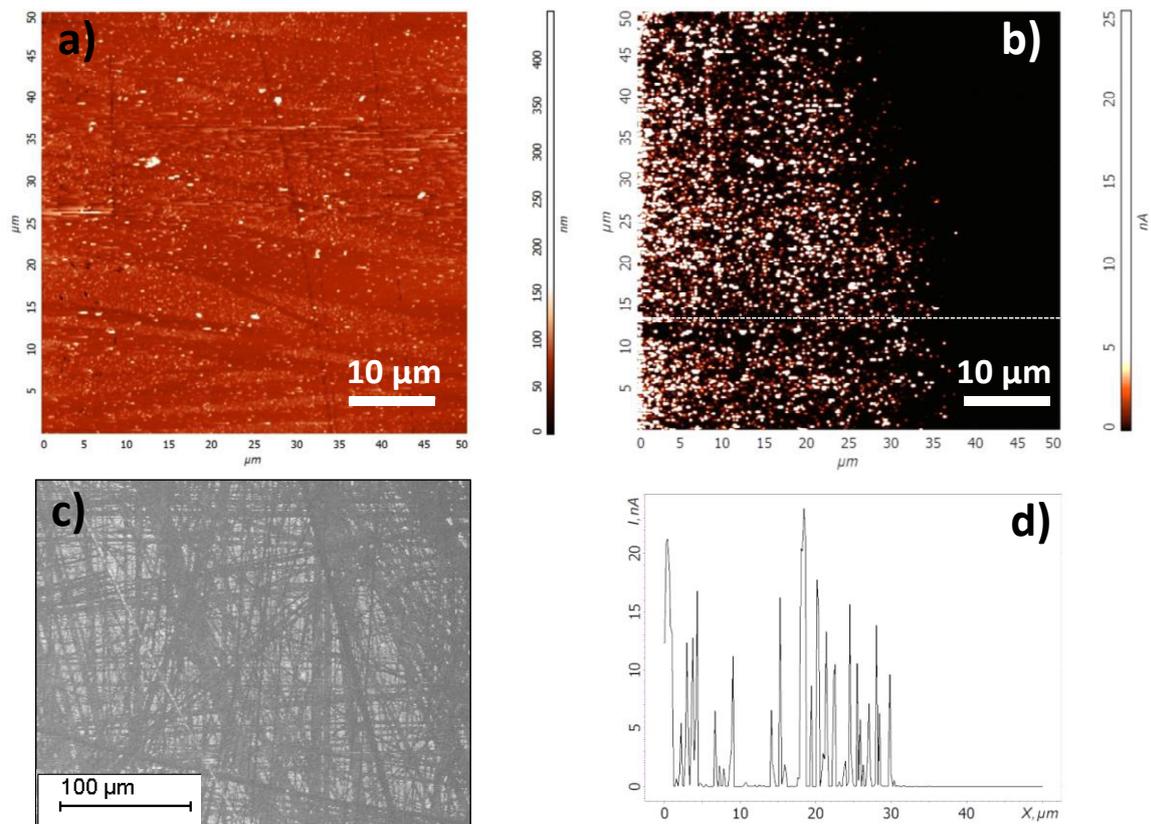
La caracterización del estado de la superficie luego de la infiltración de la fase metálica y su relación con los perfiles de conductividad obtenidos por MFA-PC constituye el primer tema de estudio de esta sección. Según se discutió en el capítulo 5, luego de la foto-reducción quedan en la superficie partículas aisladas de tamaño y forma irregular. La remoción de las mismas puede realizarse limpiando la superficie con papel tissue o papel óptico mojado en etanol aunque el proceso puede resultar en el rayado de la superficie. La efectividad de la limpieza puede ser analizada mediante microscopía óptica de campo oscuro. En este modo de microscopía, la luz incide oblicuamente sobre la muestra y solo la luz dispersada es capturada por la lente objetivo. Este modo de operación permite resolver la presencia de partículas y defectos en la superficie aunque el tamaño de tales objetos se encuentre por debajo del límite de difracción de luz visible. En la [Figura 6-2](#) se muestra el estado de la superficie de un sistema TF/Si infiltrado con Ag a partir de una solución 1M.



**Figura 6-2** Estado de la superficie del sistema TF/Si luego de la infiltración por fotolitografía de Ag a partir de una solución 1M antes y después de la limpieza con papel óptico. Arriba, imágenes de microscopía óptica en campo claro y campo oscuro, abajo, imágenes MEB-EC del mismo sistema.

<sup>ii</sup> University Wafer, South Boston, MA, USA.

El estudio de conductividad realizado en una muestra del sistema TF/Si muestra la relación existente entre el estado de la superficie y los perfiles de conductividad eléctrica. En la [Figura 6-3](#) se presentan los resultados de las mediciones efectuadas sobre un sistema TF/Si depositado a  $2 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$  e infiltrado con Ag por fotolitografía a partir de una solución  $\text{Ag}^+$  1M tras 90 minutos de irradiación. La [Figura 6-3a](#) muestra la topografía registrada en la medición MFA-PC. La imagen muestra una limpieza incompleta de la superficie en la que aparecen regiones en las que aún permanecen partículas sobre la superficie; la imagen de la [Figura 6-3c](#) fue tomada con MEB-EC y revela el mismo tipo de perfil para una muestra limpiada parcialmente; sin embargo, los perfiles de corriente ([Figura 6-3b](#)) registrados sobre la misma área que la imagen de topografía señalan un contraste notorio entre las zonas irradiadas y sin irradiar mientras que no se observan diferencias entre las regiones con y sin partículas en superficie.

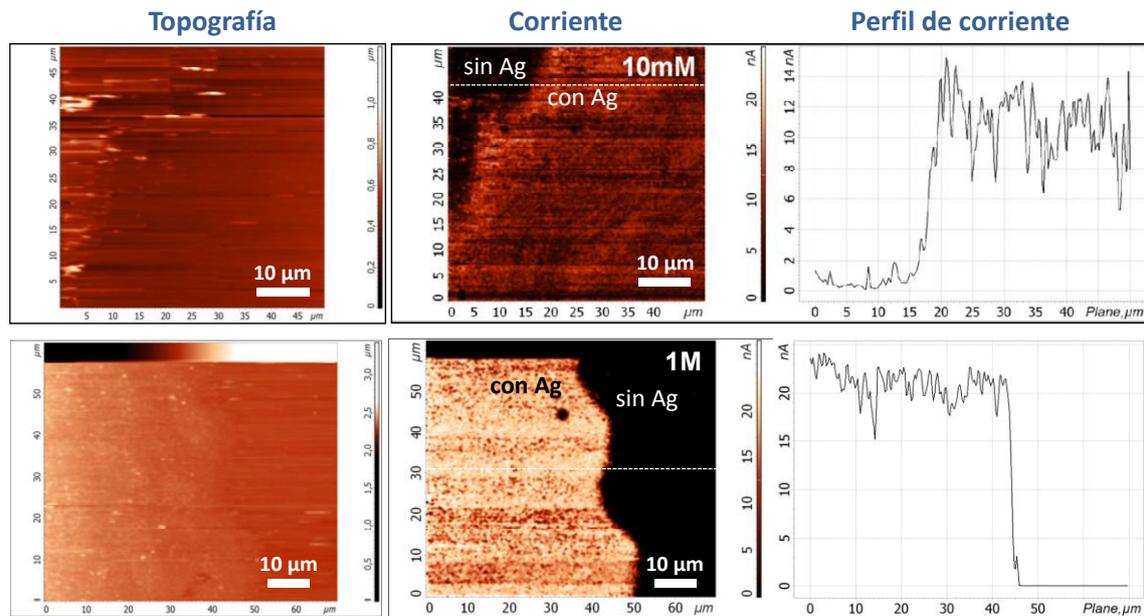


**Figura 6-3** Estudios de conductividad del sistema TF/Si (depositado a  $2 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ ) infiltrado con Ag por FR durante 90 minutos. Imágenes AFM de la caracterización de la topografía (a) y el perfil de corrientes en la superficie (b) y en un barrido lineal (d) sobre la línea punteada indicada en b). La superficie examinada por MEB-EC se muestra en la figura c).

#### 6.2.1.2. Formación de un estado conductor

Los resultados preliminares mostrados en la [Figura 6-3](#) exponen con claridad las diferencias en las características del transporte eléctrico entre la zona infiltrada con Ag y la zona sin infiltrar. Sin embargo, los perfiles de corriente observados en la zona infiltrada presentan una gran irregularidad, observándose puntos localizados en los que la corriente es

significativamente mayor. Con el objetivo de homogeneizar los perfiles de corriente y lograr un estado conductor parejo en toda la zona infiltrada, se analizaron las propiedades de conducción eléctrica de muestras del sistema TF/Si depositado a  $1\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$  (espesor aproximado  $\approx 100\text{ nm}$ ) a partir de soluciones de  $\text{AgNO}_3$  de distinta concentración. En particular se realizó la infiltración con Ag mediante foto-reducción de soluciones de  $\text{AgNO}_3$  de concentraciones 1M y 10mM en EtOH:H<sub>2</sub>O 1:1 v:v durante un tiempo total de irradiación de 90 minutos y el empleo de máscaras de litografía. Resultados adicionales para el caso 1M y distintos tiempos de foto-reducción se muestran en el Anexo. En la Figura 6-4 se presentan las imágenes de la topografía y de la corriente junto con un perfil de los valores de corriente obtenidos por MFA-PC sobre un borde de la región infiltrada.



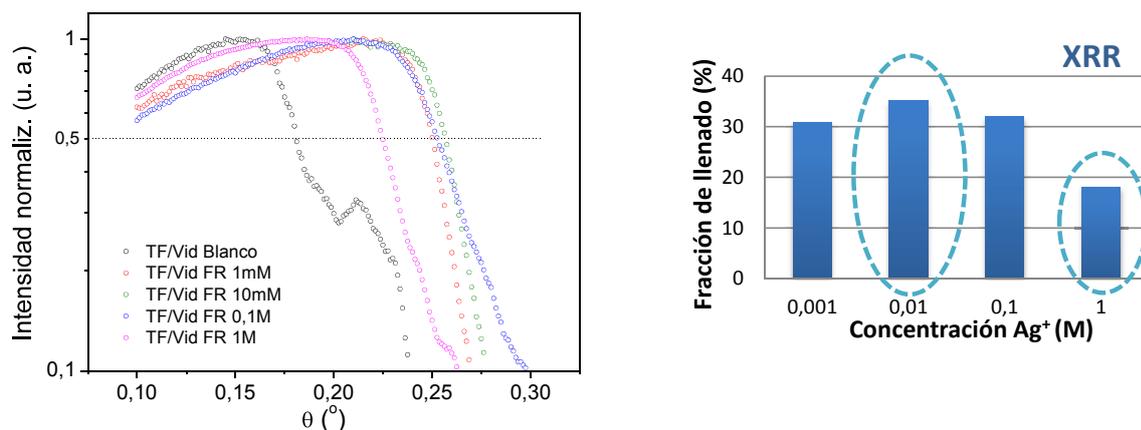
**Figura 6-4** Resultados de microscopía MFA-PC de muestras del sistema TF/Si infiltrado con Ag por fotolitografía a partir de soluciones  $\text{AgNO}_3$  de concentración 10mM (arriba) y 1M (abajo). Se muestran de izquierda a derecha las imágenes de topografía, corriente y los perfiles de corriente medidos en las líneas indicadas.

Según se observa en las imágenes de corriente existe un contraste marcado entre las zonas irradiadas y sin irradiar de la muestra, esto es con y sin NPM de Ag. El contraste es mayor para el caso 1M tanto en cuanto a la magnitud de la corriente registrada (22 nA vs. 11 nA para el caso 10 mM) como a la menor fluctuación de su valor; sin embargo, estas diferencias no se reflejan en la topografía. Una observación adicional respecto de las muestras preparadas a partir de una solución 10 mM es una mayor corriente desarrollada en la zona sin irradiar, es decir, cubierta por la región oscura de la máscara, respecto de la muestra preparada a partir de soluciones 1 M.

En los paneles inferiores de la Figura 6-4, correspondiente a la muestra infiltrada en solución  $\text{AgNO}_3$  1M, se presentan los perfiles obtenidos tras escanear la superficie con una tensión de -10V sobre el borde de la litografía. En esta muestra modelo, las alturas promedio adentro ( $h_{\text{int}}$ ) y afuera del círculo ( $h_{\text{ext}}$ ) son iguales (relación entre alturas  $h_{\text{int}}/h_{\text{ext}} = (1,01 \pm 0,07)$ ). Se observa una leve diferencia en la rugosidad ( $\sigma$ ) de cada zona, con rugosidades RMS adentro de  $\sigma_{\text{int}} = (19 \pm 4)\text{ nm}$  y afuera de  $\sigma_{\text{ext}} = (7 \pm 2)\text{ nm}$ . Los valores de corriente registrados arrojaron valores de corriente promedio de  $I_{\text{int}} = (20 \pm 5)\text{ nA}$  para la región infiltrada (dentro del

círculo) y de  $I_{\text{ext}} = (0,05 \pm 0; 01)$  nA para la región externa al círculo (sin infiltrar). Este último valor es del orden de la corriente de fuga del equipo mientras que el valor medido en la zona infiltrada es cercano al valor de saturación medible por esta técnica. Se desprende por tanto que la corriente en la zona infiltrada con Ag es unas 400 veces mayor que la corriente en la zona sin infiltrar, por lo que esta diferencia es mucho más significativa para las corrientes que para las rugosidades. Adicionalmente se observó que la corriente obtenida era mayor para tensiones negativas que para las positivas, por lo que resulta necesario tener en cuenta la polaridad del voltaje aplicado. Por otra parte se observó que luego de realizar barridos con tensiones altas, la conducción de esas regiones se veía afectada, y que además las curvas I-V no eran reversibles. Ambas cuestiones se abordarán más adelante.

El mejor desempeño de las muestras infiltradas a partir de soluciones 1M de  $\text{Ag}^+$  debe ser analizado en función de la fracción de llenado de las PDMP. Para ello se compararon las fracciones de llenado determinadas por XRR en muestras del sistema TF/Vid infiltrados con Ag a partir de soluciones precursoras de diferente concentración de  $\text{AgNO}_3$ . Se muestra en la [Figura 6-5](#) las curvas de reflectometría de rayos X para la determinación del ángulo crítico de reflexión y el cálculo de la fracción en volumen de la porosidad ocupado por la fase metálica. Se observa que la mayor fracción de llenado, en iguales condiciones de foto-reducción, se obtiene a partir de una solución de  $\text{Ag}^+$  10 mM tal como se mostró oportunamente en el capítulo 5.



**Figura 6-5** Análisis de XRR de la fracción de llenado de la porosidad del sistema TF/Vid luego de la FR de Ag a partir de soluciones de diferente concentración de  $\text{AgNO}_3$  en EtOH:H<sub>2</sub>O 1:1 v:v.

Se destaca el hecho de que la mayor conductividad eléctrica no se obtiene para la muestra de mayor fracción metálica; la explicación de tal observación debe buscarse en la morfología de la fase metálica obtenida en cada caso, producto de los procesos de nucleación y crecimiento, y en los mecanismos de transporte de carga. Ambas cuestiones serán abordadas en secciones posteriores. Cabe señalar las fracciones de llenado mostradas en la [Figura 6-5](#) corresponden al sistema TF/Vid para el cual la FR es menos eficiente que para el sistema TF/Si, por lo que para este último, se espera que las fracciones de llenado sean mayores (ver [Sección 5.2.3](#)).

## 6.2.1.3. Espesor y accesibilidad de PDMP TF

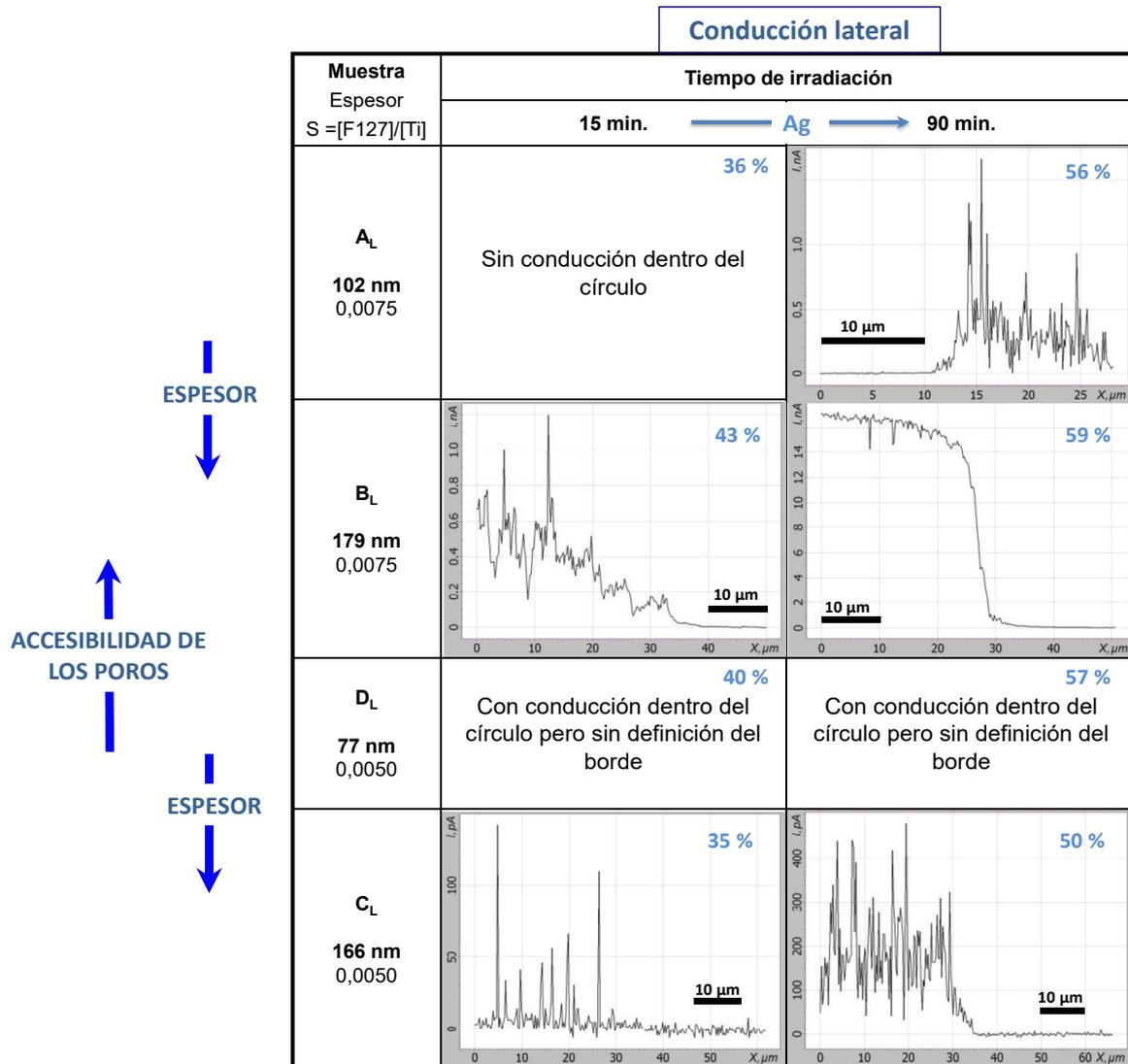
El espesor de las PDMP fue controlado mediante la velocidad de extracción en el proceso de *dip-coating*. Dos concentraciones diferentes del surfactante Pluronic F127, en relación molar con Ti de  $S=[F127]/[Ti]=0,005$  (sistema estándar TF) y de  $S=0,0075$  aseguran dos valores de porosidad accesible distintas (Capítulo 3). Los resultados de la caracterización por elipso-porosimetría de estos sistemas se presentan en la [Tabla 6-1](#).

El estudio de la conductividad en sentido lateral (en el plano) se llevó a cabo incorporando entre el sustrato y la capa TF una capa densa (no mesoporosa) de  $SiO_2$  de espesor ca. 50 nm para aislar eléctricamente la capa infiltrada con el sustrato como se muestra en el esquema de la [Figura 6-1a](#). Para cada muestra, se midieron por MFA-PC los perfiles de topografía y corriente en dos regiones cuadradas de 50 o 60  $\mu m$  de lado en el borde que delimita la zona infiltrada y sin infiltrar luego de la foto-reducción con máscara de litografía. Los tiempos de irradiación durante la foto-reducción de una solución  $AgNO_3$  1M en etanol:agua 1:1 v:v fueron de 15 y 90 minutos. Los contactos eléctricos fueron realizados mediante *sputtering* de plata para el caso de los estudios de conducción lateral y con pintura de plata para las muestras en las que se midió la conductividad vertical.

	$S=[F127]:[Ti]$	Vel dip (mm/s)	Espesor (nm)	Vpor (%)	Dpor (nm)	Dcuello (nm)
<b>AL</b>	0.0075	0.6	102	28	9.2	5.8
<b>BL</b>	0.0075	2	179	35	8.8	6.2
<b>CL</b>	0.005	2	166	18	8.4	5.6
<b>DL</b>	0.005	0.6	77	19	9.8	5.6
<b>EV</b>	0.0075	2	185	32	9.8	5.8

**Tabla 6-1** Parámetros estructurales de las muestras mesoporosas estudiadas. Las muestras con letra L indican la conductividad lateral desarrollada por efecto de la capa aislante  $SiO_2$  de 50 nm de espesor intermedia entre la PDMP y el sustrato. La muestra EV, para el estudio de conductividad vertical, no contiene la película densa de  $SiO_2$  como aislación eléctrica.

Los resultados obtenidos se resumen en la [Figura 6-6](#) para los casos de conductividad lateral y en la [Figura 6-10](#) para el caso de conductividad vertical. Se presentan allí los perfiles de corriente en los casos en los que se observó una diferencia sustancial entre la zona infiltrada y sin infiltrar con Ag. Se indican también los valores de la relación atómica Ag/Ti ( $\times 100$ ) obtenidos por EDS en cada una de las muestras como indicación del grado de llenado de la porosidad con Ag. Se recuerda aquí que la técnica EDS resuelve la composición independientemente del estado de oxidación de los elementos mientras que la fracción de llenado obtenida por XRR solo contempla la densidad electrónica de la plata metálica; según lo discutido en la [Sección 5.2.3](#), la comparación de las fracciones en volumen de llenado metálico calculadas por ambas técnicas resultan en una diferencia adjudicable a la presencia de cationes  $Ag^+$ . Se decidió reportar como valor representativo de la composición de las muestras la fracción atómica Ag/Ti y no la fracción metálica ya que, como se verá, se propondrá que los cationes  $Ag^+$  intervienen activamente en los procesos de transporte de carga.



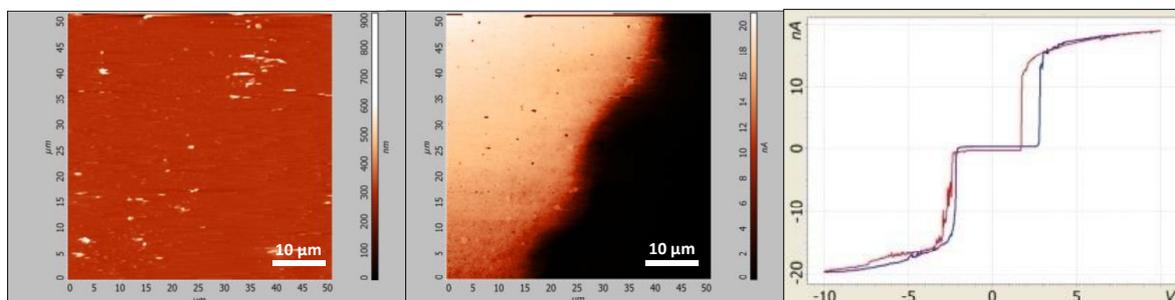
**Figura 6-6** Perfiles de conductividad eléctrica en sentido lateral de los sistemas TF/Si de distintos espesores, accesibilidad y tiempo de infiltración. La relación atómica Ag/Ti ( $\times 100$ ) obtenida por EDS se indica en la esquina superior derecha de cada panel.

### Conductividad lateral

El estudio realizado sobre la conductividad lateral indica que tanto el valor promedio como la homogeneidad de la corriente aumentan con el tiempo de irradiación, con el espesor y con la accesibilidad del sistema poroso (volumen poroso y tamaño de cuellos). Además, la dependencia con el espesor sugiere que el transporte de carga se desarrolla tridimensionalmente a través de la percolación eléctrica de las NPM. Para el caso de los *films* más delgados, no fue posible determinar el borde de la zona litografiada incluso cuando se detectó una alta conductividad en la zona central del círculo infiltrado. Por otro lado, los valores de EDS indicados en la [Figura 6-6](#) muestran que la fracción de Ag aumenta considerablemente con el tiempo de irradiación (15 min. vs. 90 min.) independientemente de los tamaños de poro y cuello. Se desprende, por tanto, que la homogeneidad y el valor absoluto de la corriente registrada durante el escaneo aumenta conjuntamente con el tiempo de irradiación y la accesibilidad de los poros. En particular, para obtener perfiles de

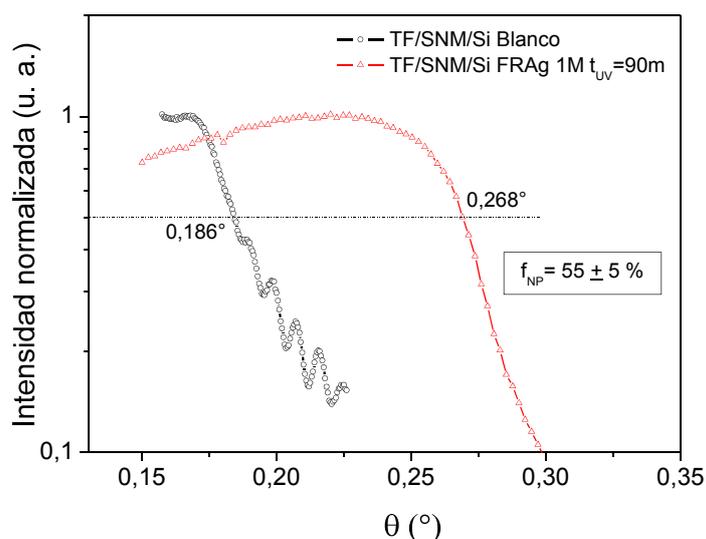
conductividad de alto contraste entre la zona infiltrada y sin infiltrar, la relación atómica Ag:Ti debe ser superior al 50%, siendo en el mejor de los casos observados (muestra B<sub>L</sub>) de 59%.

En la Figura 6-7 se muestran como ejemplo las imágenes de topografía y corriente, junto con una curva I-V para el sistema TF,  $s=0,0075$  depositado a  $2 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$  (179 nm) infiltrado con Ag por FR durante 90 minutos (muestra B<sub>L</sub>).

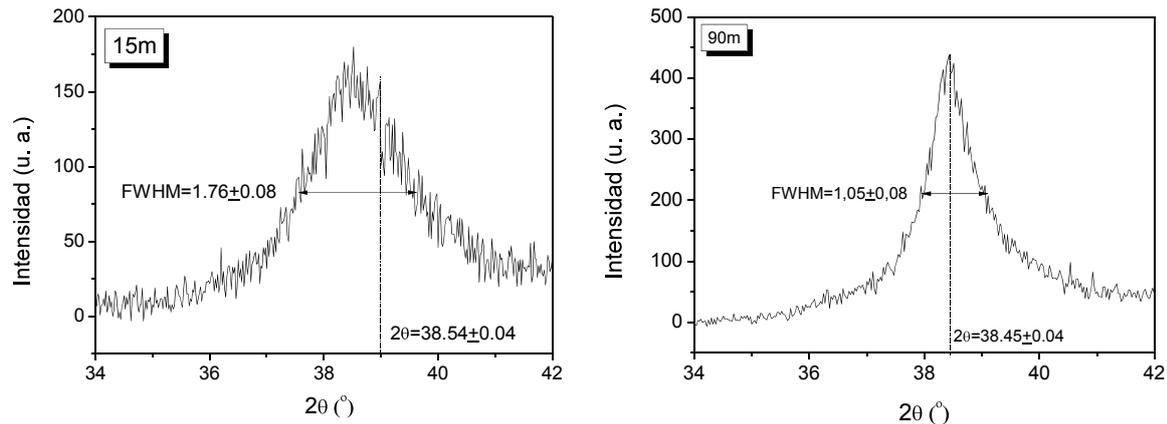


**Figura 6-7** Resultados de la medición por MFA-PC de la muestra B<sub>L</sub> de la Figura 6-6. De izquierda a derecha: perfil de topografía en el borde de la litografía; imagen de la corriente dentro y fuera de la zona con Ag, y curva I-V registrada en el interior de la zona infiltrada.

La fracción de llenado de la porosidad con la fase metálica fue medida en esta muestra por XRR (Figura 6-8), resultando en un valor de  $(55 \pm 5)\%$  considerando que el cambio en el ángulo crítico de reflexión se debe exclusivamente a la presencia de plata metálica e ignorando la existencia de cationes  $\text{Ag}^+$  en el sistema, por lo cual este valor debe ser considerado solamente como una estimación del volumen metálico real. En este caso, a pesar del marcado contraste en los perfiles de conductividad lateral entre las zonas con y sin infiltración de Ag, la topografía no muestra diferencias entre ambas regiones. Las características de la fase infiltrada en esta muestra tras 15 y 90 minutos de irradiación fueron analizadas mediante GI-WAXS (Figura 6-9) mostrando un angostamiento del pico de Ag (111), y demostrando el crecimiento de partícula desde  $(5,0 \pm 0,2) \text{ nm}$  a  $(8,4 \pm 0,6) \text{ nm}$  de acuerdo a la ecuación de Scherrer (Ecuación 2-8).



**Figura 6-8** Curvas de XRR obtenidas para el sistema TF/SNM/Si (Blanco) y la muestra infiltrada tras 90 minutos de irradiación (muestra B<sub>L</sub>). Se indican los valores del ángulo crítico de reflexión y el valor calculado de fracción de llenado de la porosidad.

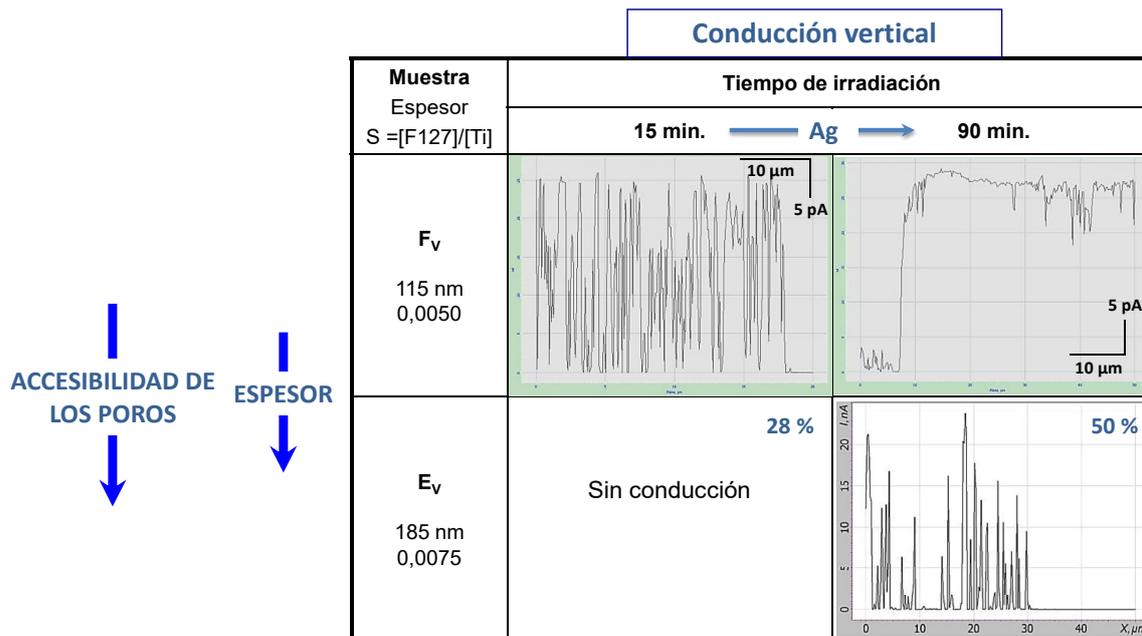


**Figura 6-9** Diagramas de difracción de rayos X en incidencia rasante (GI-WAXS) del pico (111) de Ag tomado sobre las muestras BL infiltradas por FR tras 15 y 90 minutos de irradiación UV. Los tamaños de cristalita calculados mediante la ecuación de Scherrer fueron de  $(5,0 \pm 0,2)$  nm a  $(8,4 \pm 0,6)$  nm respectivamente.

En todos los casos estudiados, las curvas de corriente-tensión fueron registradas dentro y fuera de las zonas infiltradas, siendo nula la corriente detectada en las áreas sin Ag. Dentro del círculo de litografía, las curvas I-V obtenidas son críticamente dependientes del contacto y de la homogeneidad de los perfiles de corriente, por lo tanto, las curvas I-V mejor definidas fueron aquellas correspondientes a la región infiltrada de la muestra BL (Figura 6-7). Puesto que se trata de una medición a dos contactos y que el contacto punta-muestra constituye una juntura altamente resistiva en la que varios materiales diferentes intervienen, la no linealidad, y la asimetría de la curva I-V (mucho más simétrica para los casos de conducción vertical), debe ser adjudicada principalmente a la resistencia del contacto. Debe tenerse en cuenta además que la saturación de la corriente en este equipo es de 20 nA.

### Conductividad vertical

Los estudios de conductividad vertical (a través de la película delgada) se llevaron a cabo en muestras TF depositadas directamente sobre sustratos de silicio dopado tipo p. El valor promedio de corriente en la zona infiltrada de la muestra  $E_V$  es comparable a la misma región de la muestra  $B_L$ , sin embargo, la muestra  $E_V$  no presenta una conductividad homogénea sino que los altos valores de corriente solo se detectan en puntos aislados distribuidos parejamente en la superficie. La comparación entre la zona infiltrada y sin infiltrar (borde de litografía) de la muestra  $E_V$  luego de 90 minutos de irradiación muestran que los puntos de alta conductividad no se corresponden con aglomerados de partículas ni con otras características de la superficie. Un patrón similar se observó para la muestra de conductividad lateral  $C_L$ , la cual contiene una fracción atómica de Ag similar a la muestra  $E_V$ ; este resultado sugiere que en este rango de llenado (Ag:Ti  $\sim 0,50$ ) la percolación eléctrica es posible pero solo algunos caminos de conducción se desarrollan.



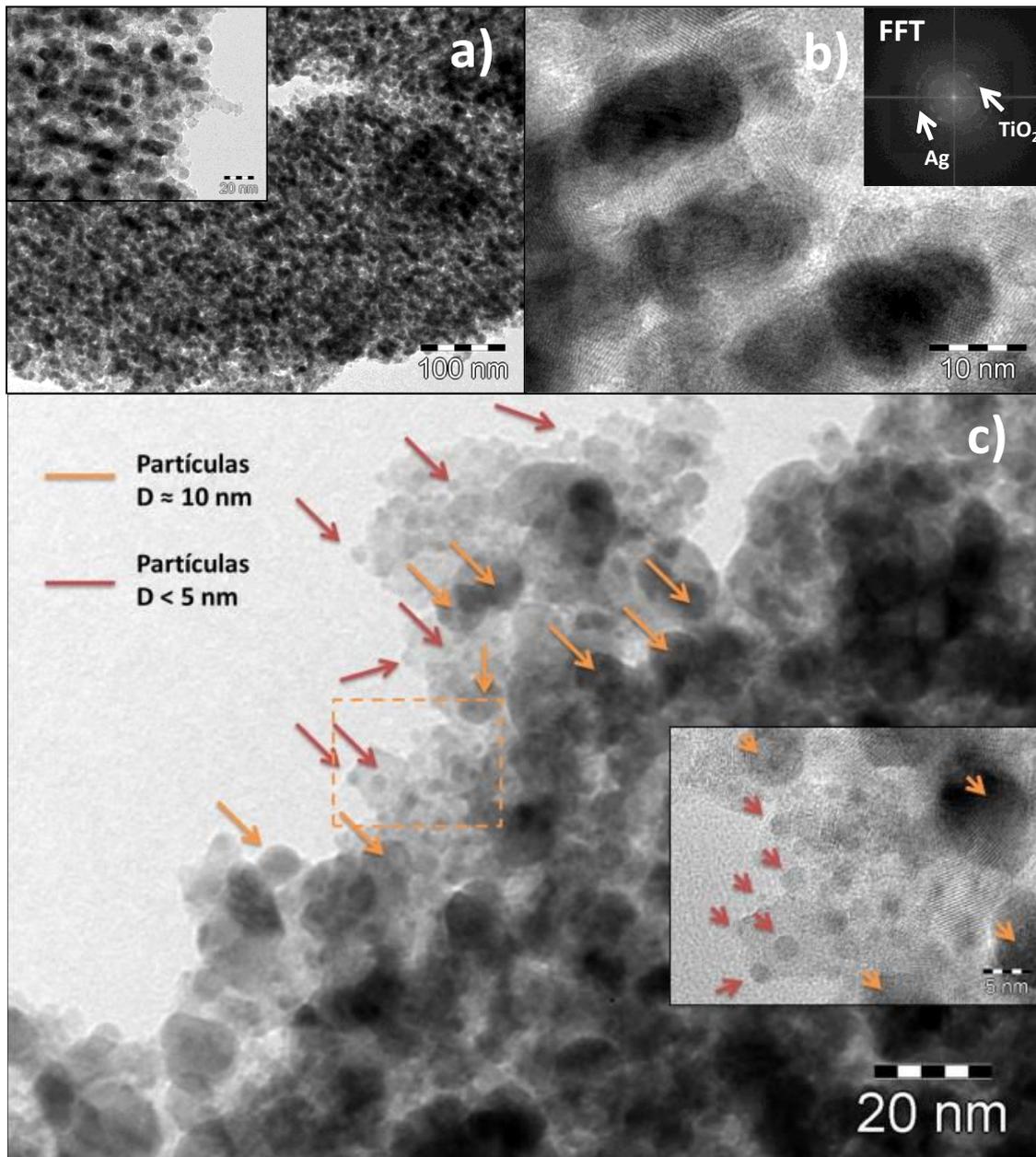
**Figura 6-10** Perfiles de conductividad eléctrica en sentido vertical de los sistemas TF/Si de distintos espesores, accesibilidad y fracción de llenado con Ag. Se indica la fracción de llenado calculada a partir de los valores de fracción atómica Ag/Ti obtenida por EDS.

Las mediciones de conductividad vertical y lateral presentados aquí confirman que la corriente se desarrolla tridimensionalmente a través de los nanocompuestos Ag@TF. Se observa también que los perfiles de corriente son más regulares y de mayor valor medio cuanto mayor es la fracción atómica de plata y la accesibilidad de las PDMP. Los perfiles de corriente muestran la existencia de caminos de conducción definidos probablemente por la distribución interna de las NPM, resaltando el sistema  $B_L$  como el de mejor desempeño dada la homogeneidad de la conductividad. Si bien el método empleado (MFA-PC) no permite realizar mediciones cuantitativas fidedignas debido a la naturaleza del contacto eléctrico punta-muestra, fue posible caracterizar los sistemas mesoporosos de una forma comparativa y discernir la influencia de las diferentes variables estructurales del sistema.

#### 6.2.1.4. El sistema estándar para MFA-PC

En vista de los perfiles de corriente obtenidos para cada uno de los sistemas mesoporosos estudiados resulta conveniente definir un sistema de referencia sobre el cual profundizar los análisis de conductividad abordando distintos aspectos experimentales. El claro contraste entre la zona infiltrada y sin infiltrar registrado en el sistema TF/Si depositado a  $1 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$  por *dip-coating* (espesor  $\sim 100 \text{ nm}$ ) infiltrado con Ag por foto-reducción con máscara de litografía a partir de una solución 1M durante 90 minutos de irradiación fue presentado en la [Figura 6-4](#) y justifican su selección como sistema de referencia estándar. Sobre este compuesto se realizaron la mayoría de los estudios (salvo indicación contraria) que se presentan a continuación. La caracterización completa del sistema mesoporoso sin infiltrar fue realizada en el [capítulo 4](#) en el que se exhibieron los resultados de elipsometría, técnicas de difracción/dispersión de rayos X en incidencia rasante y microscopía electrónica MEB y MET. En la [Figura 6-11](#) se presenta la caracterización por microscopía electrónica de transmisión de alta resolución del sistema infiltrado con Ag en las condiciones mencionadas. Pueden observarse las siguientes características: i- la formación de los depósitos metálicos ocurre en

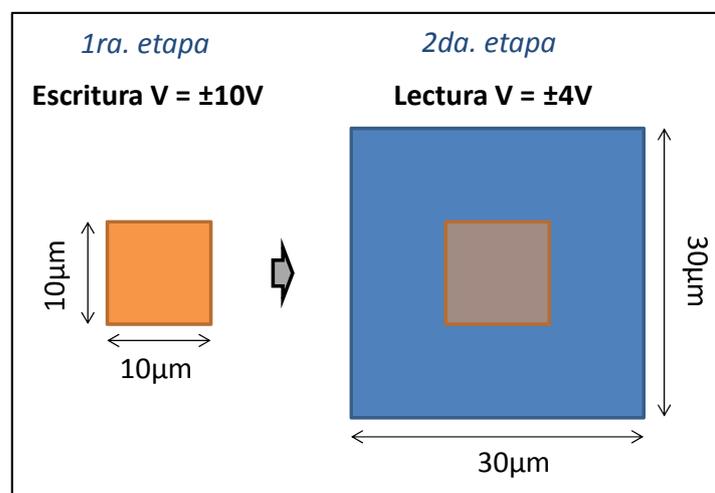
la dirección de alineación de la porosidad del *film*; ii- se observan partículas esferoides de un tamaño aproximado de 10 nm cuyo crecimiento parece estar limitado por el tamaño de los poros de la matriz; iii- las partículas de Ag son cristalinas según se muestra en la transformada de Fourier de la imagen [Figura 6-11b](#). Un análisis en mayor detalle demuestra la existencia de una población de partículas más pequeñas, de tamaño menor a 5 nm, junto con las partículas más grandes señaladas anteriormente [Figura 6-11c](#). La existencia de esta población de partículas pequeñas deberá tenerse presente a la hora de analizar los mecanismos de transporte de carga.



**Figura 6-11** Imágenes HR-TEM del sistema estandar TF/Si FR Ag 1M 90min.

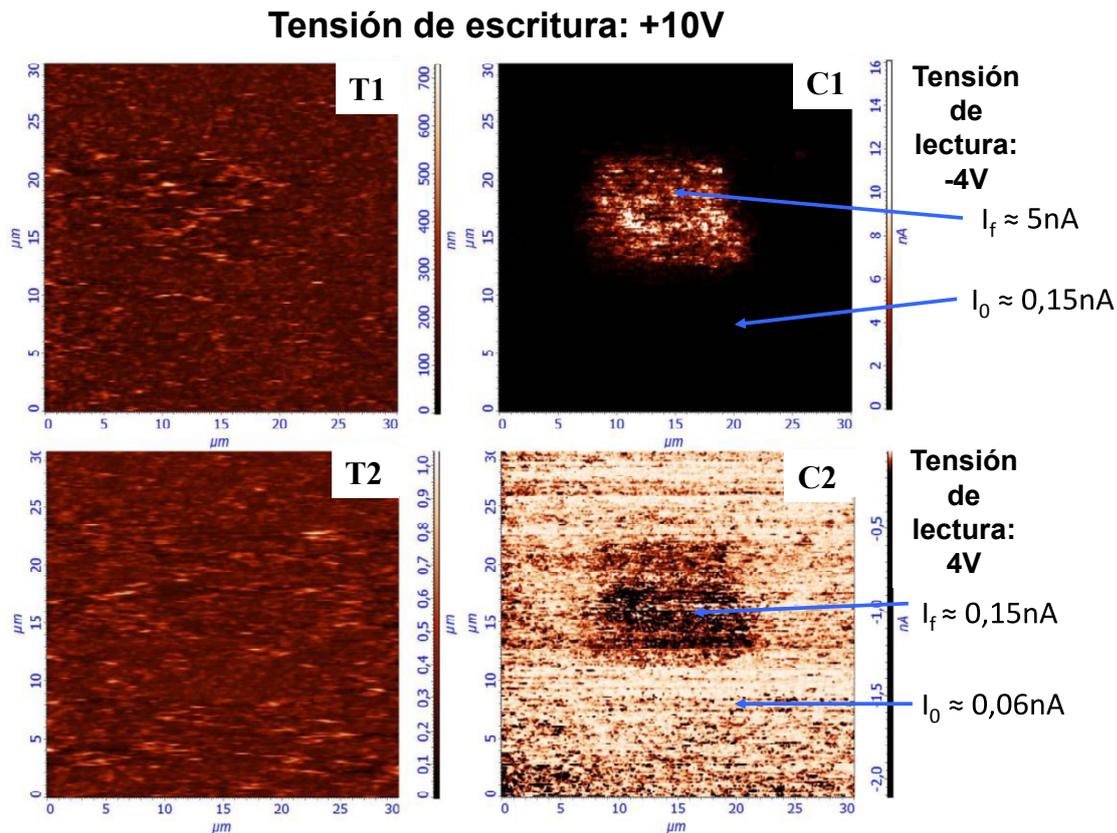
### 6.2.2. Cambios de conductividad de los nanocompuestos por aplicación de tensiones eléctricas

Los resultados mostrados hasta aquí revelan el contraste de conductividades eléctricas entre las zonas infiltradas y sin infiltrar con Ag y representan los estados de la topografía y la corriente desarrollada durante el escaneo con la punta del MFA; sin embargo, se ha observado que luego de las mediciones, la muestra es afectada de forma tal que las propiedades de transporte de carga cambian considerablemente. El estudio de este efecto fue explorado en muestras del sistema estándar barriendo en una primera etapa una región cuadrada de  $10 \times 10 \mu\text{m}$  con una tensión de  $\pm 10\text{V}$ , que llamaremos de *escritura*; luego, en una segunda etapa del procedimiento, y sobre una región más grande ( $30 \times 30 \mu\text{m}$ ) que abarca la región anterior, se realizó un escaneo utilizando una tensión de *lectura* de  $\pm 4\text{V}$  (Figura 6-12).



**Figura 6-12** Esquema del procedimiento utilizado en el estudio de los cambios de conductividad por aplicación de una tensión.

El resultado de estos experimentos muestra con claridad el efecto del barrido de *escritura* en las propiedades de transporte de carga del nanocompuesto. La Figura 6-13 presenta el caso del sistema estándar TF/Si FR Ag 1M FR 90 minutos barrido inicialmente con una tensión de escritura de  $+10\text{V}$  y el posterior escaneo de la región más grande con una tensión de lectura de  $-4\text{V}$  y una segunda medición con una tensión de  $+4\text{V}$ .

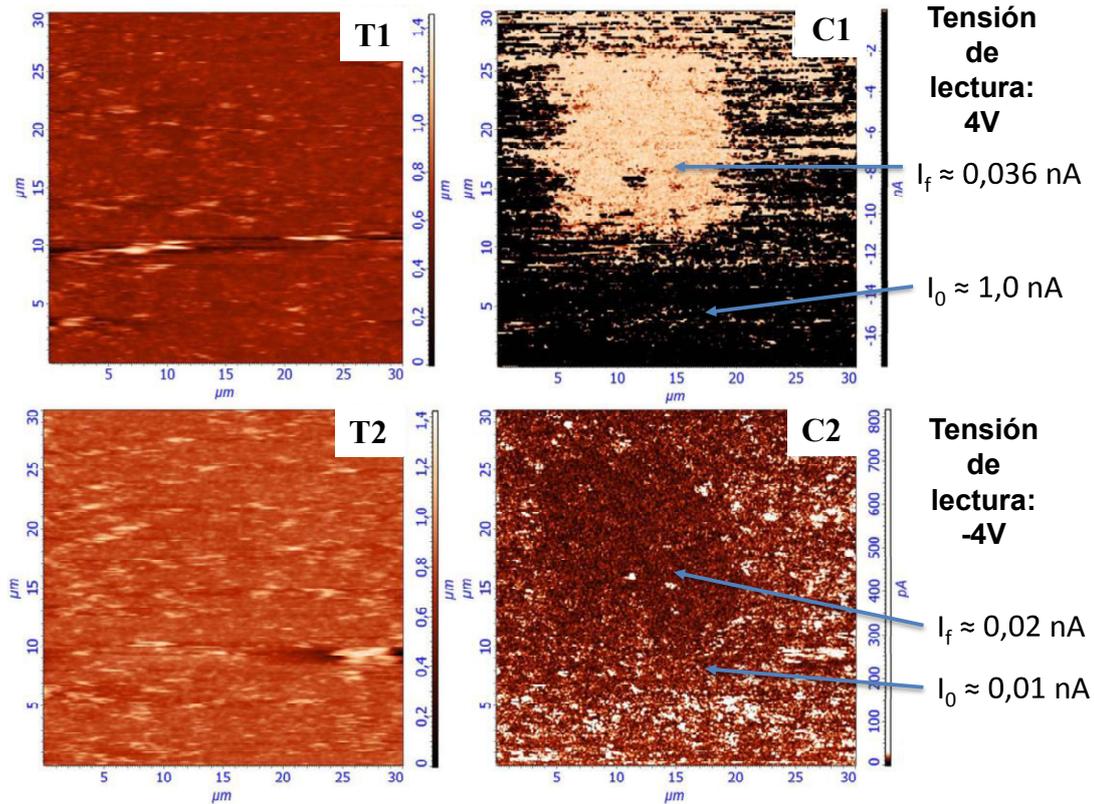


**Figura 6-13** Mediciones de escritura-lectura efectuadas sobre el sistema estándar. A la izquierda (T1, T2) las imágenes de topografía, a la derecha los perfiles de corriente (C1, C2) medidos con tensiones de lectura de -4V y 4V respectivamente.

Lo mostrado en la [Figura 6-13](#) revela el efecto de la escritura con tensión +10V entre la punta del MFA-PC y el contra-electrodo (en este caso el sustrato) en la conductividad eléctrica de la zona escrita. Se observa tanto en la primera lectura con una tensión de -4V, como en la segunda lectura de la misma región, con +4V, un valor de corriente mayor que el observado para el resto de la muestra.

El efecto contrario se observó al aplicar una tensión de escritura de -10V. Aquí el efecto de la escritura sobre la muestra resulta perjudicial para las propiedades de transporte de carga, registrándose una menor corriente en la zona escrita en comparación con la zona no escrita ([Figura 6-14](#)). Aunque la variación es menor que en el caso anterior sigue siendo claramente detectable.

**Tensión de escritura: -10V**



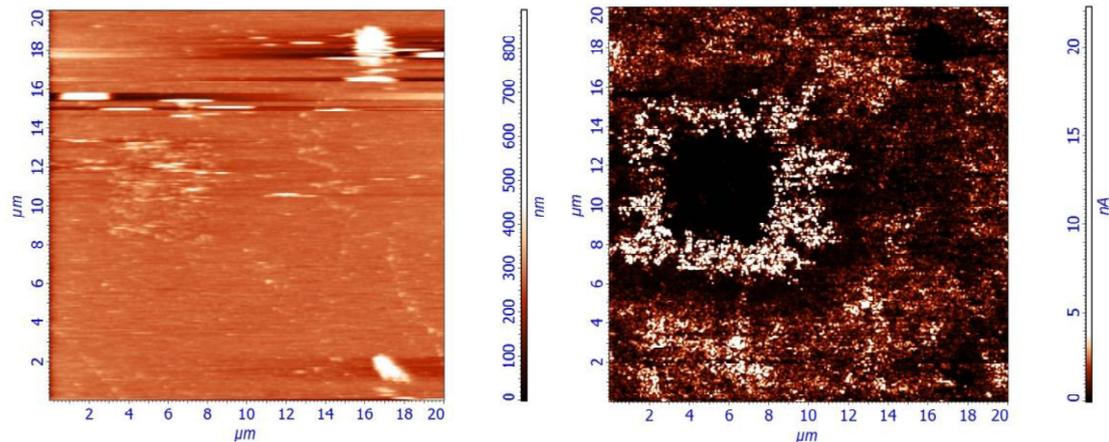
**Figura 6-14** Mediciones de escritura-lectura efectuadas sobre el sistema estándar. A la izquierda (T1, T2) las imágenes de topografía, a la derecha los perfiles de corriente (C1, C2) medidos con tensiones de lectura de -4V y 4V respectivamente.

Un resumen de los experimentos realizados para el estudio de este fenómeno se despliega en la **Tabla 6-2** junto con el cálculo de la variación relativa de la corriente registrada dentro y fuera de la zona de escritura, definida como  $(I_f - I_0)/I_0$  donde  $I_f$  es la corriente detectada en la muestra luego de la escritura e  $I_0$  es la corriente de la zona de referencia sin escribir. Los cambios en la conductividad ( $\sigma$ ), ascendentes en un caso y descendente en otro, se explicitan en la tabla junto con la información referida al orden en que se efectúan las mediciones de lectura. Se destaca también el hecho de que los cambios observados en la conductividad permanecen estables, al menos luego de una hora de producida la escritura.

Tensión de Escritura (V)	Orden de lectura	Tensión de lectura (V)	$I_f$ (nA)	Err $I_f$ (nA)	$I_0$ (nA)	Err $I_0$ (nA)	$(I_f - I_0)/I_0$	
<b>10V</b>	1º	-4	<b>5</b>	2	<b>0,15</b>	0,05	<b>32,3</b>	$\uparrow \sigma$
	2º	4	<b>0,15</b>	0,09	<b>0,06</b>	0,04	<b>1,5</b>	
	1º	4	<b>0,3</b>	0,2	<b>0,09</b>	0,09	<b>2,3</b>	
	2º	-4	<b>4</b>	2	<b>0,01</b>	0,07	<b>399,0</b>	
<b>-10V</b>	1º	-4	<b>0,018</b>	0,005	<b>0,046</b>	0,003	<b>-0,6</b>	$\downarrow \sigma$
	2º	4	<b>0,035</b>	0,003	<b>0,039</b>	0,006	<b>-0,1</b>	
	1º	4	<b>0,036</b>	0,005	<b>1</b>	0,8	<b>-1,0</b>	
	2º	-4	<b>0,02</b>	0,003	<b>0,02</b>	0,01	<b>0,0</b>	

**Tabla 6-2** Resultados de la medición de la corriente registrada dentro ( $I_f$ ) y fuera ( $I_0$ ) de la zona escrita según las tensiones de escritura, lectura y del orden en que se realizaron las mediciones.

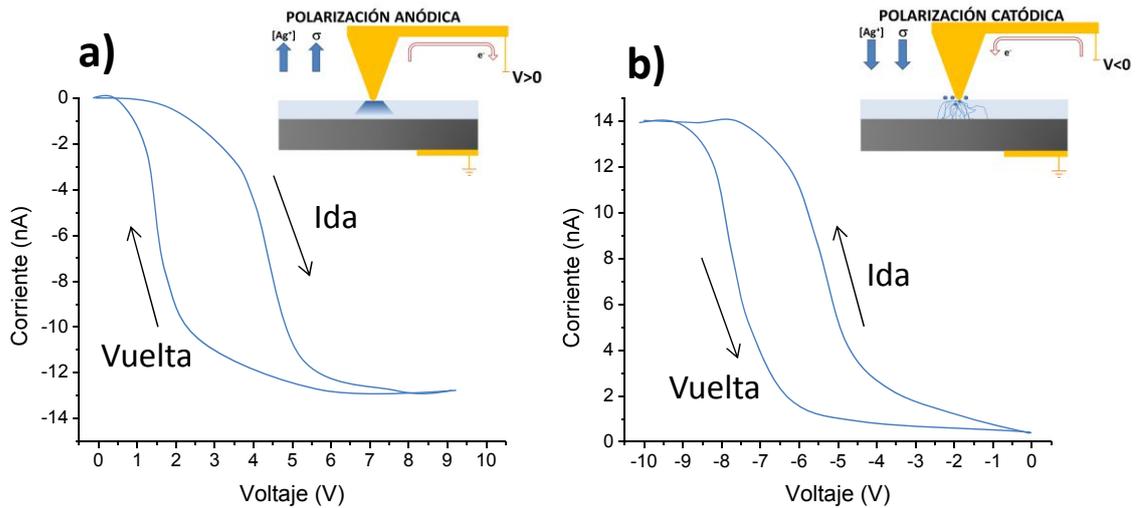
Cabe aquí exponer el resultado obtenido sobre una muestra del sistema estándar en la que se realizó la escritura con tensión  $-10V$  sobre una región más pequeña, de área  $5 \times 5 \mu m$ , para luego realizar la lectura con  $-4V$  en una región más amplia (Figura 6-15). Se observa que en la región escrita la corriente disminuye notablemente, según lo mostrado previamente, mientras que el entorno de la región escrita presenta un perfil de corriente llamativamente mayor en magnitud que la característica de la zona infiltrada sin escribir. También puede observarse en la imagen de topografía, una ligera rugosidad de la superficie escrita, explicable por la ocurrencia de partículas grandes en la superficie mostrada en las imágenes MEB-EC de la figura anterior.



**Figura 6-15** Medición de escritura-lectura efectuada sobre el sistema estándar. Tensión de escritura:  $-10V$ , área  $5 \times 5 \mu m$ , tensión de lectura:  $-4V$ . A la izquierda la topografía, a la derecha los perfiles de corriente.

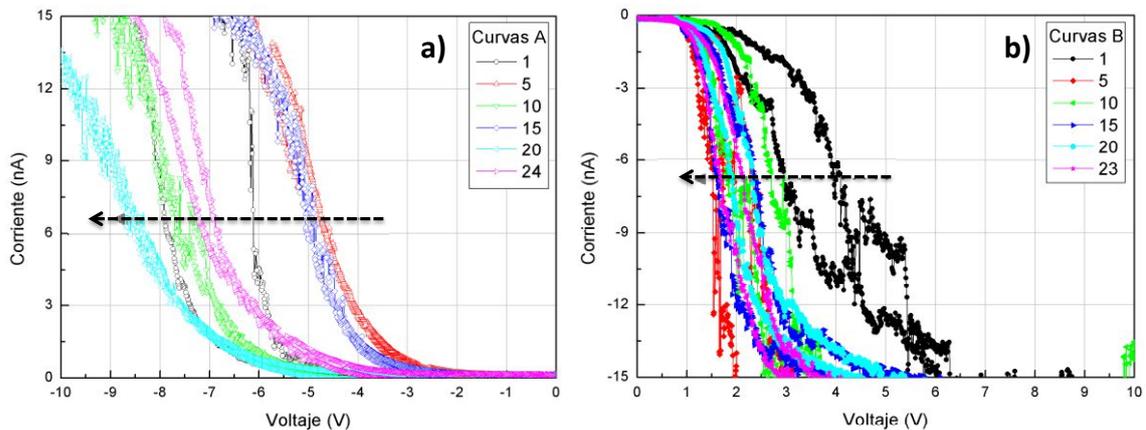
El estudio de las propiedades de transporte, y su modificación como efecto de la aplicación de tensiones de escritura de  $\pm 10V$  prosiguió con la medición de las curvas corriente-tensión (I-V) en la zona infiltrada de la muestra. Las mediciones se efectuaron conectando el sustrato a tierra ( $V=0$ ), colocando la punta del MFA-PC en un punto fijo sobre la muestra, y barriendo el rango de tensiones de  $0$  a  $+10V$  y de  $0$  a  $-10V$ . Un esquema típico de tales curvas se presenta, para cada tipo de polarización, en la Figura 6-16.

Los curvas I-V presentan histéresis y son claras en mostrar que la aplicación de tensiones negativas, en la que la punta actúa como cátodo, esto es, inyectando electrones en el sistema nanocompuesto, produce un descenso progresivo en el valor de tensión umbral a partir del cual aumenta la corriente (Figura 6-16b); por el contrario, la aplicación de tensiones positivas, en la que la punta actúa como ánodo, resulta en una disminución de la tensión umbral, pasando de aproximadamente  $4V$  a menos de  $2V$  (Figura 6-16a). Una forma alternativa de mentar este fenómeno es comparar, por ejemplo, los valores de corriente al aplicar de una tensión de  $4V$ ; en este último caso se observaría que la corriente a  $4V$  aumenta significativamente luego haber realizado un ciclo desde  $0$  hasta  $10V$ , en este sentido, se afirma que la polarización anódica produce un aumento de la conductividad eléctrica. Lo contrario ocurriría con la corriente medida a  $-4V$  luego de aplicar un ciclo desde  $0$  hasta  $-10V$ .



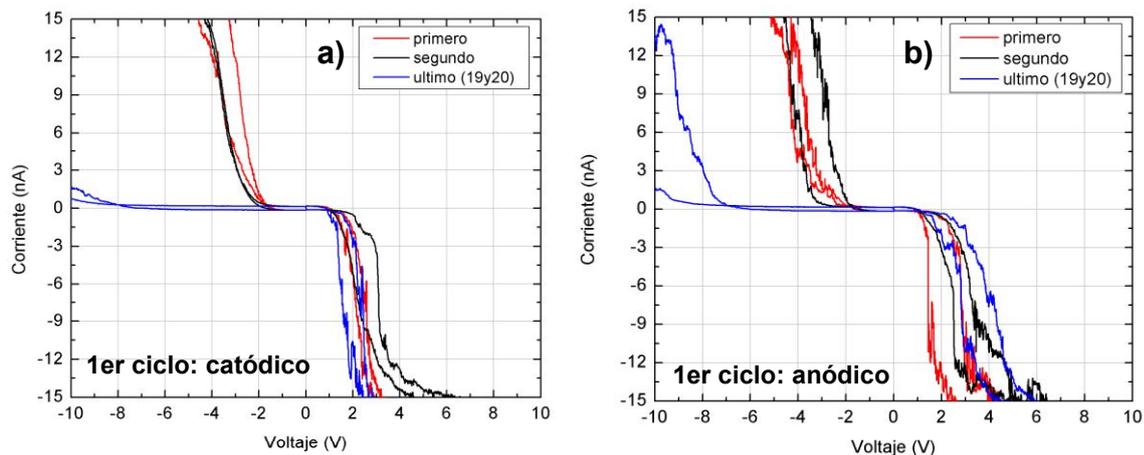
**Figura 6-16** Curvas esquemáticas corriente-tensión en modos de polarización anódica (a) y catódica (b) obtenidas por MFA-PC en un punto fijo ubicado en la región infiltrada con Ag del sistema estándar TF/Si AgNO<sub>3</sub> 1M  $t_{UV}$ =90 min.

La medición reiterada de las curvas I-V en cada ciclo de polarización hasta alcanzar una saturación del sistema se muestra en la [Figura 6-17](#). En la [Figura 6-17b](#) se observa que cada ciclo de tensión desde 0 a +10V desplaza las curvas I-V hacia menores tensiones, es decir, que si inicialmente era necesario aplicar una tensión mayor a 6V para obtener una corriente de -15nA, luego de 20 ciclos la misma corriente se logra aplicando una tensión de 3V. Las curvas I-V de la [Figura 6-17a](#) muestran que la polarización catódica de la muestra (aplicación de tensiones menores a cero) conduce a cambios más erráticos que los observados para el ciclo anódico, es decir, sin un cambio sistemático en la posición de las curvas sucesivas, aunque la tendencia general, luego de varios ciclos, es a disminuir el valor de la conductividad.



**Figura 6-17** Curvas corriente-tensión obtenidas sobre la zona infiltrada del sistema estándar. En la figura a), la muestra es sometida a ciclos de tensión variable en el rango 0 a -10V (polarización catódica), en la figura b), la tensión es ciclada en el rango 0, +10V (polarización anódica).

Si en lugar de ciclos de tensión abarcando únicamente un modo de polarización se efectúan ciclos completos (de -10V a +10V) se obtiene mayor información acerca de la reversibilidad de los cambios producidos. La [Figura 6-18](#) presenta los resultados de este análisis habiendo comenzado los barridos por el ciclo de polarización catódica (de 0 a -10V, [Figura 6-18a](#)) o por la rama anódica (0 a +10V, [Figura 6-18b](#)).

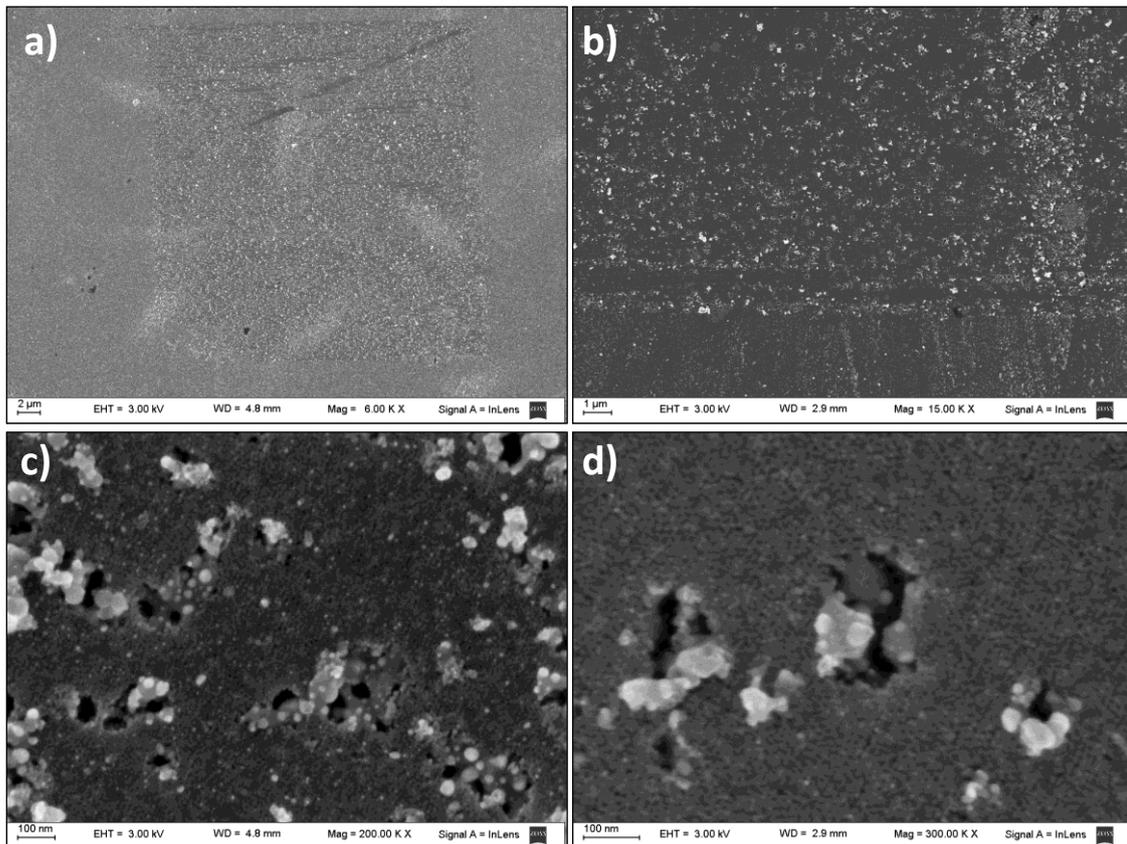


**Figura 6-18** Curvas I-V efectuadas sobre el sistema estándar en ciclos completos desde -10V hasta 10V comenzando por la rama catódica (a) o anódica (b).

Se observa en estos experimentos que durante las ramas catódicas se produce una fuerte caída en la conductividad mientras que durante la rama anódica la tendencia es a incrementar la conductividad. Este comportamiento parece estar mejor definido cuando el primer ciclo comienza por la rama catódica. El efecto neto de este ciclado en todo el rango de tensiones es el de imprimir en el sistema nanocompuesto un estado altamente rectificador, reduciéndose considerablemente la conductividad para tensiones negativas e incrementándose para polarizaciones positivas.

### 6.2.3. Cambios morfológicos de las muestras

Finalmente, los análisis de la superficie efectuados sobre el sistema estándar luego de los procesos de escritura-lectura aportan información adicional respecto de los procesos que tienen lugar. La [Figura 6-19](#) ilustra las observaciones realizadas sobre diversas muestras caracterizadas por MEB-EC revelando el estado de la superficie en la zona escrita con una tensión de -10V. Resulta notorio el cambio que se observa en la superficie entre las regiones escritas y sin escribir de la muestra: las imágenes c) y d) de la [Figura 6-19](#) exponen el daño ocurrido en la superficie luego de la aplicación de la tensión de escritura (-10V). Se observan fisuras y depresiones en la película mesoporosa acompañadas de partículas más grandes que el tamaño de poro, formando estructuras agregadas.



**Figura 6-19** Imágenes MEB-EC de muestras del sistema estándar sometido al proceso de escritura con una tensión -10V. En a) se observa el contraste entre la región cuadrada escrita y el entorno, en b) una vista en mayor magnificación de una esquina de la región escrita; las imágenes c) y d) corresponden a una mayor magnificación de la zona escrita.

Este tipo de daño, observado solamente en el interior de la región escrita, no se observa cuando la tensión de escritura es de carácter anódico, es decir +10V; de hecho, durante la inspección por MEB-EF, no fue posible discernir la región escrita en estas condiciones del entorno, ya que no se observó ningún cambio en el aspecto de la superficie.

#### 6.2.4. Discusión

Lo presentado hasta aquí permite exponer una descripción fenomenológica de los experimentos de transporte de carga realizados por MFA-PC :

- i. La infiltración localizada de NPM por foto-litografía produce un contraste en los perfiles de corriente en el borde de la región infiltrada. Las corrientes observadas tras 90 minutos de FR en el sistema TF  $1 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$  a partir de una solución 1M de  $\text{AgNO}_3$  (sistema estándar) son dos órdenes de magnitud mayores en la zona infiltrada que en la zona sin infiltrar.
- ii. La mayor conductividad se obtiene para muestras infiltradas a partir de soluciones  $\text{AgNO}_3$  de concentración 1 M a pesar de que la fracción metálica en este sistema es menor a la producida a partir de soluciones 10 mM.

- iii. El perfil de la corriente establecida entre la punta y el sustrato, tanto en magnitud como en homogeneidad es mayor cuanto mayor es la fracción atómica Ag:Ti y la accesibilidad de la porosidad del sistema.
- iv. La aplicación de tensiones negativas de escritura produce un descenso de la conductividad mientras que tensiones de escritura positivas producen un aumento de la conductividad.
- v. Los ciclos en que se barre exclusivamente la rama catódica (Figura 6-17a) muestran un comportamiento errático, con tendencia a disminuir la conductividad. Por otro lado, los ciclos en la rama anódica (Figura 6-17b) muestran un incremento sistemático de la conductividad.
- vi. Los ciclos completos desde -10V a 10V afectan mayormente la conductividad en polarización catódica confirmando progresivamente un carácter rectificador al nanocompuesto.

El conjunto de resultados obtenidos durante este estudio y la información expuesta hasta aquí conducen a la formulación de un posible mecanismo de transporte de carga dependiente de la presencia de NPM pero también de los cationes  $\text{Ag}^+$  remanentes luego de la infiltración. El mecanismo propuesto para el transporte de carga en cada modo de polarización y sus fundamentes se describen a continuación:

En la Sección 1.7.1 de la introducción se hizo referencia a los diferentes mecanismos de transporte de carga factibles de ocurrir en sistemas formados por una fase de alta conductividad eléctrica dispersa en un medio material de baja conductividad<sup>3,4,5,6</sup>. Se mencionó que uno de los posibles mecanismos de conducción es a través del transporte de carga iónico, en particular de iones  $\text{Ag}^+$ .<sup>7,8</sup> En los materiales estudiados aquí, la presencia de iones  $\text{Ag}^+$  en las matrices mesoporosas de  $\text{TiO}_2$  luego de la etapa de foto-reducción ha sido demostrada en el capítulo 5 a través de las siguientes evidencias: i) la permanencia de la banda de absorción en 310 nm adjudicada a complejos superficiales  $\text{Ti-Ag}^+(\text{ads})$  que al ser reducidos mediante irradiación UV en presencia de etanol, o por reacción con algún agente reductor como  $\text{NaBH}_4$ , dan lugar a una banda de absorción adjudicable a la banda PSL de NPM de Ag; ii) la diferencia entre los valores de fracción de llenado calculados por XRR y EDS, siendo el valor de EDS mayor en todos los casos debido a que XRR resuelve solo la fracción metálica mientras que EDS detecta la totalidad de la fracción atómica, independientemente del estado de oxidación; iii) la caracterización por XPS del *core level* 3d en el estudio del efecto de HCl. Se recuerdan también los experimentos acerca de la estabilidad química de los nanocompuestos  $\text{Ag@TiO}_2$  en los que procesos oxidativos de las NPM de Ag se observan a través de los cambios en la banda PSL al conservar las muestras en condiciones de baja humedad. Finalmente, la presencia de iones  $\text{Ag}^+$  presentes en los sistemas nanocompuestos  $\text{Ag-TiO}_2$  ha sido reportada en numerosos artículos en los que se analiza la oxidación y disolución de NPM de Ag mediante técnicas de fotoluminiscencia, señalando como mecanismo de degradación de NPM de Ag la liberación de iones  $\text{Ag}^+$  siempre que la matriz que las contiene sea capaz de adsorberlos (sobre una superficie) o absorberlos (dentro de la estructura molecular de la matriz).<sup>9</sup>

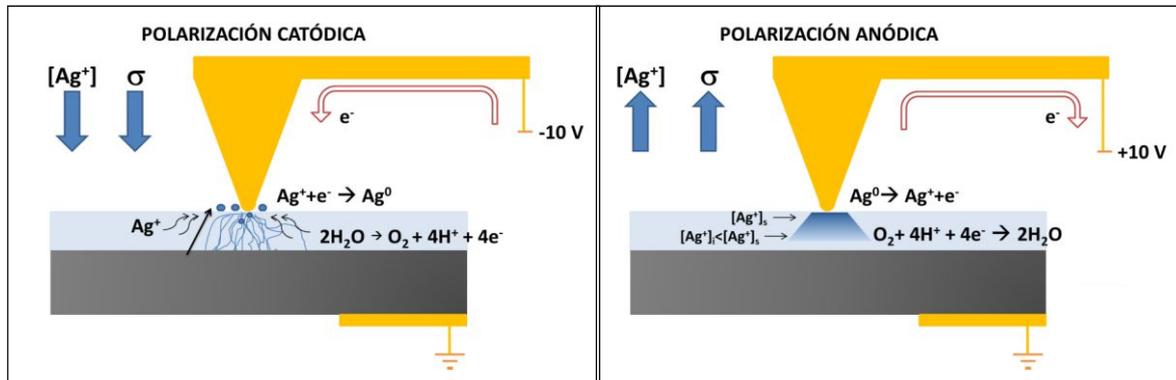
Aceptando la presencia de iones  $\text{Ag}^+$  en los sistemas estudiados, debe considerarse la posibilidad de que los fenómenos observados de transporte de carga se deban parcialmente a la migración de estos iones durante la aplicación de tensiones eléctricas mediante la punta del MFA. En este sentido, el campo eléctrico intenso en el punto de contacto entre la punta y la muestra promovería la migración de los iones dentro de la estructura mesoporosa de los *films*. La movilidad de los mismos a través de la superficie interna podría verse favorecida por la presencia de agua adsorbida en la superficie hidrofílica del  $\text{TiO}_2$ . Además de la migración desde o hacia la punta-electrodo, las reacciones de reducción y oxidación  $\text{Ag}^0 \rightarrow \text{Ag}^+ + e^-$  en las regiones cercanas o en contacto directo con la punta, aumentarían o disminuirían, según el caso, la concentración de los portadores de carga  $\text{Ag}^+$ , resultando por tanto en un aumento o detrimento de la conductividad.

Conforme a este mecanismo propuesto, esquematizado en la [Figura 6-20](#), las observaciones realizadas en cada modo de polarización se comprenden de la siguiente manera:

**Polarización catódica:** en este modo de operación la escritura se efectúa con una tensión de -10V por lo cual la punta del MFA actúa como cátodo inyectando electrones en el sistema. El fuerte campo eléctrico que se desarrolla en el entorno de la punta promueve la migración de los iones  $\text{Ag}^+$ , por interacción electrostática atractiva, desde el interior de la matriz y hacia la punta. La transferencia de electrones entre la punta y la muestra resulta en la reducción de los iones  $\text{Ag}^+$  y en la formación de partículas metálicas ([Figura 6-20a](#)). Este fenómeno no ocurre únicamente en la superficie sino que la nucleación de partículas parecería comenzar, según las imágenes MEB-EC mostradas en la [Figura 6-19](#), en las regiones más cercanas a la punta pero en el interior de la PDMP. La fuerte interacción entre la punta y la muestra, o bien el rápido crecimiento de la fase metálica, produciría la expulsión de las partículas causando la rotura de la matriz mesoporosa ([Figura 6-19c-d](#)). La nucleación de NPM de Ag reduce la concentración de la especie  $\text{Ag}^+$  presente en el sistema y por lo tanto, dado que se trata del portador de carga mayoritario, la conductividad del material disminuye. Debido a que la punta atrae electrostáticamente los iones  $\text{Ag}^+$  y que la atracción se extiende más allá de la zona de contacto punta-muestra, la periferia de la región escrita queda enriquecida con iones  $\text{Ag}^+$  provenientes de zonas más alejadas. Durante la etapa de lectura, efectuada en una región más grande, la conductividad de la periferia de la zona escrita presenta una mayor conductividad que el resto de la muestra ya que la concentración efectiva de portadores de carga se ha incrementado en esa zona; ese enriquecimiento ocurre a expensas del vaciamiento de las regiones más externas aún, debido a que contienen una menor concentración de  $\text{Ag}^+$  que el resto de la muestra y por tanto presentan una menor conductividad durante la lectura. Este perfil de conductividad es el que se observa en la [Figura 6-15](#).

**Polarización anódica:** la aplicación de tensiones de escritura de +10V hace de la punta del MFA un ánodo sobre el cual ocurrirían las reacciones de oxidación. La especie oxidada en este caso sería  $\text{Ag}^0$  de las NPM. En la interface matriz-sustrato, la inyección de electrones ocurre deslocalizadamente a través de toda la interface, por lo cual el campo eléctrico efectivo en la cercanía de cada electrodo (uno puntual y el otro plano) es muy diferente. Dado que la punta se desplaza a través de la superficie en la región delimitada de escritura, la oxidación de las NPM de Ag más cercanas a la superficie aumenta localmente la concentración de iones  $\text{Ag}^+$  produciendo un gradiente de concentración a través del espesor ([Figura 6-20b](#)). El aumento de la concentración de  $\text{Ag}^+$  explica el aumento de conductividad, especialmente cuando la lectura

se realiza con una polarización catódica ( $V = -4V$ ) ya que de ese modo se produce la reducción de los iones  $Ag^+$  cercanos a la superficie mediante una efectiva transferencia de electrones desde la punta. Conviene notar aquí los cambios relativos de la corriente registrada presentados en la [Tabla 6-2](#) luego de la escritura en polarización anódica y de la primera y segunda lectura con tensiones de signo contrario. Este mecanismo propuesto también explicaría la no observación de cambios significativos en la superficie para este modo de polarización.



**Figura 6-20** Mecanismo propuesto de conducción eléctrica por transporte de iones  $Ag^+$  y reacciones de oxidación-reducción.

Tres cuestiones arriban a la discusión de este mecanismo: i) cuál es el mecanismo difusivo de los iones  $Ag^+$ ; ii) cuáles son las reacciones de reducción/oxidación que tienen lugar en la interface PDMP/sustrato, y iii) cuál es el rol de las NPM y su organización espacial.

Con respecto a la primera de las cuestiones, la migración de iones  $Ag^+$  puede ocurrir a través de procesos de difusión superficial forzada favorecidos por la presencia de  $H_2O$  adsorbida en la superficie del  $TiO_2$ <sup>10</sup>, que aún en condiciones de baja humedad ambiente permanece adsorbida en la superficie del  $TiO_2$ <sup>11</sup>. La segunda cuestión referida a la naturaleza de las reacciones redox que cierran el circuito eléctrico podrían involucrar, en principio, todas las especies químicas presentes en el sistema, estas son:  $H_2O$ ,  $O_2$ ,  $O_2^-$ ,  $OH^-$ ,  $Ag$ ,  $TiO_2$ , posiblemente residuos carbonaceos de la combustión del surfactante y compuestos orgánicos volátiles presentes en el ambiente. De todas estas especies solo algunas son factibles de ocurrir termodinámicamente en las condiciones experimentales utilizadas. De todas ellas, las reacciones de oxidación y reducción de  $H_2O$  son las que más atinadamente podrían explicar las observaciones realizadas. Los contaminantes orgánicos, aunque podrían oxidarse, difícilmente puedan ser reducidos en polarización catódica. La oxidación  $Ti(III) \rightarrow Ti(IV) + e^-$  por la cual se liberaría un electrón, también es incapaz de explicar el cierre del circuito ya que, en presencia de  $O_2$ , la concentración de  $Ti(III)$  es extremadamente baja y no sería suficiente para explicar las corrientes observadas ni la persistencia durante horas de los cambios en la conductividad. Se propone por tanto como reacción más probable aquella de oxidación y reducción de  $H_2O$ .

Los resultados presentados en la [Sección 6.2.1](#) sugieren que los mecanismos de transporte de carga dependen de la fracción de llenado con  $Ag$ , existiendo una fracción de percolación eléctrica. Los perfiles de corriente en las muestras infiltradas luego de 15 minutos de foto-reducción frente a las observaciones realizadas luego de 90 minutos de foto-reducción indican que la fase metálica interviene activamente en los fenómenos de transporte de carga.

Asimismo, a pesar del modelo propuesto de difusión y reducción/oxidación de  $\text{Ag}^+$ , las zonas sin plata metálica (zonas no expuestas a la luz UV durante la foto-litografía) contienen también la especie  $\text{Ag}^+$  adsorbida pero sin embargo la corriente desarrollada es significativamente menor. Estas observaciones llevan a pensar que las nanopartículas metálicas intervienen en la conductividad eléctrica, ya sea mediante la percolación eléctrica de las mismas o a través de la intensificación local del campo eléctrico generado por la punta del MFA. En este último caso, las NPM podrían actuar como nano-antenas extendiendo la zona de influencia de la punta hacia el interior de la muestra mesoporosa. Así, el campo eléctrico efectivo dentro del nanocompuesto es lo suficientemente intenso como para favorecer la difusión forzada de  $\text{Ag}^+$  en todo el espesor de la película mesoporosa.

### 6.3. Conclusiones y perspectivas

Los resultados y discusiones presentados hasta aquí constituyen un punto de partida para el estudio del transporte de carga en PDMP infiltradas con NPM. El caso del sistema estándar TF/Si infiltrado con NPM de Ag expone la complejidad de los fenómenos que intervienen en el transporte: campos eléctricos localizados, reacciones electroquímicas de oxidación/reducción de NPM, transporte difusivo de iones y NPM actuando como antenas. Un estudio detallado de estos mecanismos constituiría por sí mismo un trabajo de investigación independiente; sin embargo, las observaciones realizadas permitieron formular un mecanismo de conducción, basado principalmente en la difusión de iones  $\text{Ag}^+$ , a partir del cual es posible elaborar diferentes estrategias tendientes a controlar la estabilidad de los sistemas y las características del transporte. Entre las perspectivas para la continuación de esta investigación se exponen a continuación los principales experimentos y estudios propuestos:

- i- Si efectivamente el mecanismo principal de transporte es del tipo iónico, debido a la migración electroforética de iones  $\text{Ag}^+$ , la presencia de luz UV y etanol (o cualquier reductor débil), favoreciendo la foto-reducción de  $\text{Ag}^+$ , resultaría en un detrimento de la conductividad. Por el contrario, una atmósfera oxidante y con excitación del PSL mediante luz visible resultaría en la oxidación de las NPM de Ag y la liberación de iones  $\text{Ag}^+$ , aumentando la conducción eléctrica. En función de esto, se propone estudiar las propiedades de conducción en un ambiente controlado con estas seis variables: iluminación con luz UV, con luz visible, vapor de etanol, vapor de  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{N}_2$  y  $\text{O}_2$ .
- ii- La influencia de la fase metálica en cuanto a la forma y distribución de las NPM infiltradas permanece inconclusa. La continuación de este punto de la investigación podría efectuarse cambiando las características de la matriz mesoporosa modificando la fase de la mesoestructura y los tamaños de poro/cuello.
- iii- Estudiar el transporte de carga en muestras mesoporosas infiltradas con NPM de Au. En este caso, la mayor estabilidad química del oro haría inviable el mecanismo de transporte iónico, sin embargo, la disolución de NPM en presencia de agentes complejantes de cationes  $\text{Au}^{3+}$ , como ser  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{S}^-$  y surfactantes iónicos (*e.g.* CTAB) podrían conferir a este sistema características de conductividad similares y más estables.

- iv- La caracterización del transporte de carga eléctrica debería continuarse mediante técnicas de medición volumétrica como por ejemplo espectroscopía de impedancia. Para ello, se diseñaron y comenzaron a fabricar muestras mesoporosas infiltradas con Ag sobre las que se realizaron contactos eléctricos macroscópicos mediante *sputtering* de Ag aplicando técnicas de litografía en sala limpia<sup>iii</sup>. Las mediciones de impedancia en distintas condiciones de ambiente y temperatura aportarían datos relevantes para la comprensión de los distintos mecanismos de conducción de los sistemas nanocompuestos.

---

<sup>1</sup> V. L. Mironov, *Fundamentals of Scanning Probe Microscopy*, The Russian Academy of Sciences, Institute of Physics of Nanostructures, Rusia, Nizhniy Novgorod, 2004.

<sup>2</sup> P. West, *Introduction to Atomic Force Microscopy: Theory, Practice and Applications* <http://www.paulwestphd.com/book.html>, 2006.

<sup>3</sup> A. Zabet-khosousi, A. Dhirani, "Charge Transport in Nanoparticle Assemblies" *Chem. Rev.*, 108, 2008, pp. 4072-4124.

<sup>4</sup> H. Wei, H. Eilers, "From silver nanoparticles to thin films: Evolution of microstructure and electrical conduction on glass substrates" *J. Phys. Chem. Sol.*, 70, 2009, pp. 459-465.

<sup>5</sup> D.S. McLachlan, M. Blazkiewicz, R.E. Newnham, "Electrical Resistivity of Composites" *J. Am. Ceram. Soc.*, 73, 8, 1990, pp. 2187-2203.

<sup>6</sup> A. N. Shipway, E. Katz, I. Willner, "Nanoparticle Arrays on Surfaces for Electronic, Optical, and Sensor Applications" *Chem. Phys. Chem.* 1, 2000, pp. 18-52.

<sup>7</sup> A. R. West, "Solid State Chemistry and its Applications" Wiley, 1987.

<sup>8</sup> J. Kruempelmann, M. Balabajew, M. Gellert, B. Roling, "Quantitative nanoscopic impedance measurements on silver-ion conducting glasses using atomic force microscopy combined with impedance spectroscopy" *Solid State Ionics*, 198, 2011, pp. 16-21.

<sup>9</sup> J. A. Jimenez, M. Sendova, T. Hartsfield, M. Sendova-Vassileva, "In situ optical microspectroscopy of the growth and oxidation of silver nanoparticles in silica thin films on soda-lime glass" *Mat. Res. Bull.*, vol. 46, 2011, pp. 158-165.

<sup>10</sup> K. Matsubara, L. Kelly, N. Sakai, T. Tatsuma, "Effects of adsorbed water on plasmon-based dissolution, redeposition and resulting spectral changes of Ag nanoparticles on single-crystalline TiO<sub>2</sub>" *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 10, 2008, pp. 2263-2269.

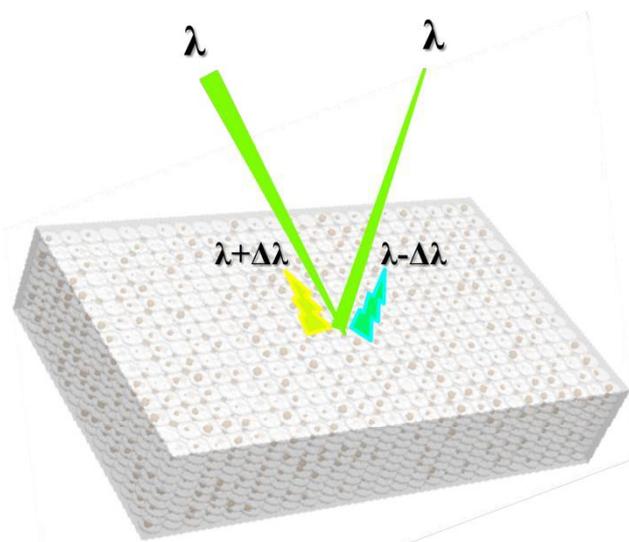
<sup>11</sup> U. Diebold, "The surface science of titanium dioxide" *Surface Science Reports*, vol. 48, 2003, pp. 53-229.

---

<sup>iii</sup> Con la asistencia de Laura Malatto, del grupo de Microtecnologías y Microsistemas del Departamento de Electrónica e Informática del Instituto Nacional de Tecnología Industrial (INTI).

## 7. SERS

---



La intensificación del campo eléctrico local producida por la excitación plasmónica de las NPM produce un aumento significativo de la señal de espectroscopía Raman proveniente de moléculas sonda alojadas en la proximidad de las mismas. En este capítulo se describirán los experimentos realizados a fin de evaluar el desempeño de las PDMP infiltradas con NPM como plataformas con actividad SERS y los intentos por maximizar la intensificación de la señal Raman mediante el diseño de la morfología y la composición de las películas delgadas nanocompuestas. Se discutirán los resultados obtenidos en función de las propiedades ópticas y de la información estructural de las muestras, así como la utilidad de la espectroscopía Raman para la caracterización de los sistemas mesoporosos.

---

Las estructuras de oro y plata de escala nanométrica producen una intensificación considerable del campo eléctrico local debido a la excitación de plasmones superficiales localizados (PSL) y propagantes (PSP) que conducen a un incremento sustancial de la señal de espectroscopía Raman en un efecto conocido como SERS (del inglés *Surface-Enhanced Raman Spectroscopy*). En la Sección 1.6 de la introducción se describieron los fundamentos físico-químicos de tal intensificación y la relevancia tecnológica que comprende el desarrollo de plataformas de actividad SERS como así también las posibilidades analíticas que ofrece la técnica de espectroscopía Raman para el estudio de nanoestructuras de Ag y/o Au. En este capítulo se describirán los estudios realizados sobre los sistemas mesoporosos infiltrados con NPM de Au y Ag.

### 7.1. Metodología de estudio de sistemas mesoporosos infiltrados

La correcta evaluación del efecto SERS requiere de la aplicación de un protocolo para la preparación de las muestras a estudiar y para establecer las condiciones experimentales en

que habrán de llevarse a cabo las mediciones. La formulación de dichos protocolos tiene por objetivo proveer un método sistemático que garantice la reproducibilidad de las mediciones y la comparación de los distintos sistemas.

Para la comparación del desempeño de los nanocompuestos NPM-PDMP con los diversos sistemas reportados con actividad SERS se prestó especial atención a los lineamientos generales sugeridos en los trabajos recientes de Natan<sup>1</sup> y de Brown y Milton<sup>2</sup> los cuales proponen la evaluación de los siguientes parámetros de interés:

1-La homogeneidad de la señal punto a punto midiendo la respuesta Raman de una molécula sonda sobre distintos puntos de la muestra separados por distancias de milímetros.

2-Reproducibilidad de las plataformas mediante la comparación de los mismos sistemas fabricados en distintas ocasiones.

3-Medición de al menos tres analitos no resonantes.

4-Estabilidad de la intensificación a través de la repetición de las mediciones semanalmente durante un período de al menos un mes.

En los primeros tres aspectos, una variabilidad de las señales detectadas menor al 20% es recomendable junto con un tiempo de estabilidad de al menos 8 meses a partir de la fabricación de las muestras. En cuanto a la cuantificación de la intensificación obtenida, los diferentes reportes sobre sistemas nano-estructurados para SERS suelen referir una magnitud característica llamada *Factor de intensificación*<sup>3,4</sup>. A pesar de la relevancia de este parámetro, el uso del mismo para la comparación de diferentes sistemas no resulta trivial debido a que existen distintas definiciones del mismo y al hecho de que la intensificación de la señal Raman depende, entre otras cuestiones, de la molécula analizada (analito), de la orientación y forma en que se produce la adsorción de la misma, de la orientación relativa entre la molécula y el vector de polarización de la luz incidente, del ángulo de incidencia, y de otras cuestiones de la configuración experimental utilizada. La definición más simple y más comúnmente reportada es la referida como *factor de intensificación promedio* (FIP) y se calcula como el cociente entre las intensidades Raman de un mismo analito registradas en condiciones de intensificación ( $I_{\text{SERS}}$ ) y en condiciones de no intensificación ( $I_{\text{Raman}}$ ), ponderado en cada caso por la concentración de analitos presentes en el área de medición. En sistemas coloidales formados por partículas esféricas sin interacción plasmónica, los FIP reportados están entre  $10^4$  y  $10^6$ . El FIP puede aumentar hasta dos órdenes de magnitud si las partículas se agregan formando zonas de alta intensificación en las regiones de mayor proximidad entre las NPM<sup>4</sup>. Para plataformas de Ag rugosadas<sup>5</sup> se reportan factores de intensificación de  $10^3$ - $10^6$ . En particular, existen precedentes de estudios SERS, recopilados por Norrod, *et. al.*<sup>6</sup>, de sistemas formados por NPM depositadas por foto-reducción sobre películas de  $\text{TiO}_2$  no mesoporosas<sup>7</sup> y su comparación con plataformas de Ag rugosada.

En este trabajo se realizará una comparación cualitativa de las señales Raman obtenidas a partir de los sistemas mesoporosos infiltrados con NPM tomando uno de los sistemas (*sistema estándar*) como referencia para la evaluación de las diferentes estrategias de modificación de la composición, estructura e infiltración. La comparación con diferentes plataformas propuestas en la literatura, en especial los sustratos de plata rugosados, se hará de manera cualitativa teniendo en cuenta no solo la intensidad de la señal Raman sino también las características de homogeneidad, facilidad de fabricación, reproducibilidad,

estabilidad y costo, siguiendo los lineamientos de comparación sugeridos por Brown y Milton.<sup>2</sup>

A continuación se detallarán los procedimientos empleados en la preparación de las muestras, las condiciones y la configuración experimental para la medición, y el análisis posterior de los datos obtenidos, considerando las fuentes de error instrumental y de error estadístico de las mediciones hasta la presentación de los resultados definitivos.

### 7.1.1. Preparación de muestras

La preparación de las muestras para la medición del efecto SERS conlleva tres etapas sucesivas: primero, la formación de las PDMP, luego, la infiltración de las mismas con NPM y finalmente, la incorporación o *incubación* del analito de interés.

Dada la estabilidad química y mecánica de las PDMP una vez calcinadas, las mismas fueron sintetizadas con varios meses de anticipación constituyendo una reserva sobre la cual se realizaron caracterizaciones estructurales por elipso-porosimetría, microscopía electrónica y, en algunos casos, difracción/dispersión de rayos X.

Teniendo en cuenta los aspectos detallados en secciones anteriores concernientes a la estabilidad química de las PDMP infiltradas con NPM, en particular, la inestabilidad química de las muestras infiltradas con Ag, la preparación de las muestras con este metal para la medición del efecto SERS se llevó a cabo en el momento previo a su medición realizando la foto-reducción en la configuración horizontal, con o sin máscara de litografía. Antes de la incubación se realizó la limpieza de la superficie con papel óptico mojado en EtOH a fin de remover las partículas formadas en superficie. La operación se realiza cuidadosamente sin realizar presión ya que las películas, especialmente aquellas depositados sobre silicio, son muy susceptibles al rayado. Antes de la infiltración, las PDMP fueron enjuagadas con acetona, etanol y agua desionizada, y luego secadas en estufa a 130 °C. En los casos de PDMP infiltradas con Ag por foto-reducción en celda de cuarzo (configuración 2), las muestras fueron preparadas con algunas semanas de anticipación antes de la medición. Si bien este período intermedio no es lo más conveniente dados los procesos de reducción y oxidación de Ag que transcurren en ese lapso, las muestras fueron conservadas en oscuridad y humedad ambiente, normalmente mayor al 40%, en cuyas condiciones los cambios esperables se minimizan (Sección 5.2.10). Para las PDMP infiltradas con Au la estabilidad química es mucho mayor por lo cual este tipo de muestras pudieron ser preparadas con bastante anticipación, aunque en ningún caso se superó en un mes el período entre la preparación y la medición de las muestras.

La etapa final de incubación con el analito de interés se realizó momentos antes a la medición de espectroscopía Raman colocando las muestras mesoporosas en una solución del analito a estudiar para favorecer la fisisorción o la quimisorción del mismo. Las concentraciones empleadas de cada caso estuvieron siempre en el orden 10  $\mu\text{M}$  (salvo los casos indicados). Junto a las muestras infiltradas se colocó una porción del mismo *film* mesoporoso sin infiltrar para su uso como blanco o referencia. Antes de realizar la incubación, las muestras fueron enjuagadas con acetona, alcohol y agua, a fin de remover posibles contaminantes adsorbidos y los productos solubles de la foto-reducción. Una vez transcurrido el tiempo establecido de incubación, las muestras fueron retiradas de la solución de interés dejándolas secar al aire.

En el caso de la incubación con tioles, se efectuó un enjuague con etanol luego de la incubación para eliminar el exceso de moléculas no adsorbidas. Si bien se estudiaron moléculas de diversa especie para la evaluación de la intensificación Raman, la comparación entre diferentes sistemas mesoporosos, y los reportados por otros grupos, se realizó principalmente mediante el empleo de 4-Mercaptopiridina (o Tio-piridina, 4-TP) como molécula sonda por ser muy utilizada como tal en diversos trabajos reportados en la literatura<sup>8,9,10,11,12</sup>.

En algunos casos particulares, ciertos tratamientos intermedios entre las etapas de infiltración e incubación, como por ejemplo reacciones con HCl o tratamientos térmicos, se realizaron a fin de modificar la morfología de los depósitos metálicos. También, en los casos en que los analitos a estudiar fuesen tioles, fue posible incubar las muestras luego de la foto-reducción de Ag, y, como se demostrará más adelante, conservarlas durante meses hasta el momento de la medición sin perjudicar significativamente las características de las señales obtenidas.

### 7.1.2. Protocolos de medición

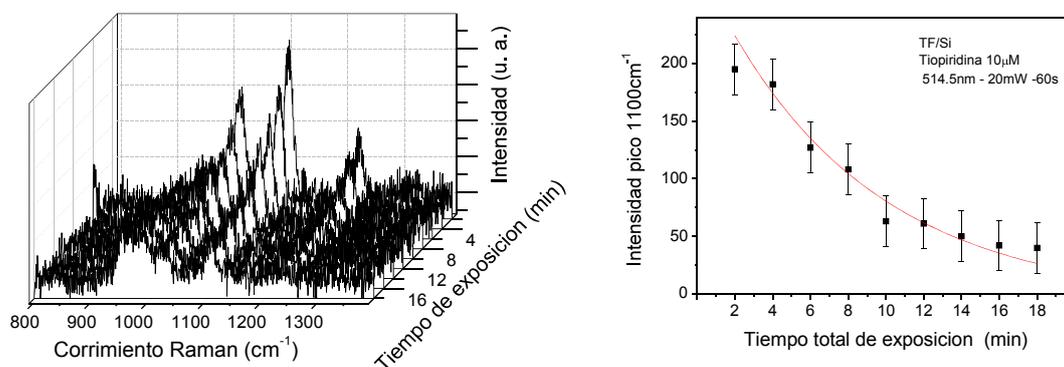
Una vez preparadas las muestras y montadas en la plataforma del equipo, las condiciones de medición que resultó necesario determinar fueron:

- La potencia nominal de la radiación incidente.
- La longitud de onda.
- La ventana espectral de adquisición.
- El tiempo de adquisición.

El ángulo y la polarización de la luz incidente, salvo en los casos señalados, se mantuvieron fijos en un valor de  $17^\circ$  con respecto a la normal y en modo TE (polarización *s*, campo eléctrico paralelo al sustrato) respectivamente. En cada caso las mediciones se realizaron tomando de manera automática, mediante el software de adquisición, dos mediciones con el mismo tiempo de adquisición que luego son promediadas a fin de eliminar los picos ficticios, llamados comúnmente *spikes*, que aparecen como resultado de emisiones espurias del ambiente o rayos cósmicos. Las mediciones de espectroscopía Raman fueron realizadas principalmente en el laboratorio de propiedades ópticas del Centro Atómico Bariloche con la asistencia del Dr. Nicolás G. Tognalli.

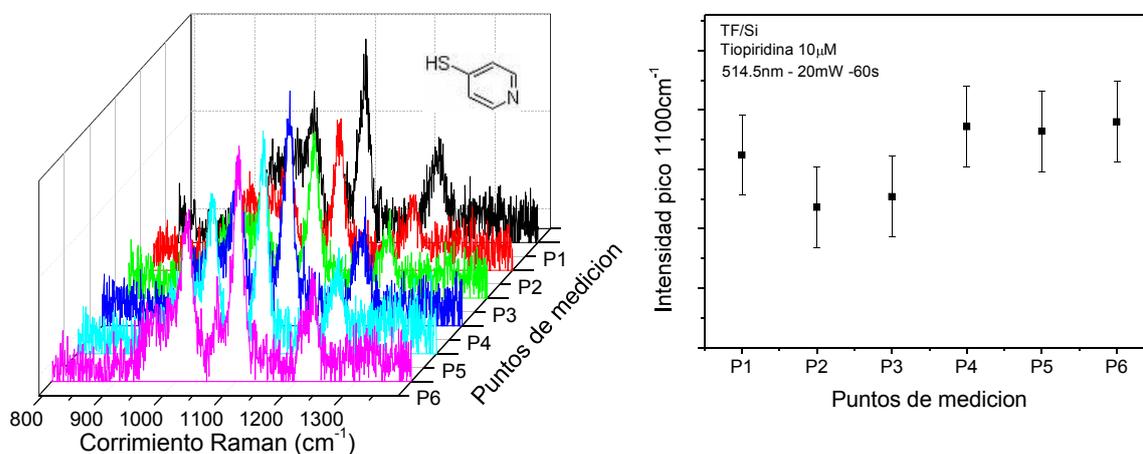
Debido a las características del  $\text{TiO}_2$ , el cual es un fotocatalizador activo capaz de degradar moléculas orgánicas, se determinaron las condiciones de medición apropiadas para este sistema a partir del estudio de la degradación del analito en función del tiempo de adquisición. Para ello, se repitieron mediciones de 60 segundos (x2) a 20 mW de potencia en el mismo punto de medición sobre una muestra de TF depositada sobre silicio, infiltrada con Ag por FR durante 30 minutos (sistema estándar), e incubada en la solución 4-TP. El análisis del decaimiento de la señal Raman correspondiente a este analito es importante por cuanto permite establecer las condiciones óptimas de potencia y tiempo de medición para este sistema. Para evaluar el decaimiento de la intensidad de la señal se extrajeron los valores de la altura del pico de 4-TP situado en  $1100\text{ cm}^{-1}$  para cada medición (Figura 7-1). En función de los resultados obtenidos se seleccionaron como condiciones estándar de medición una

potencia de 20 mW y un tiempo de adquisición de 60 segundos (x2). Si se mantuviera la potencia al mismo nivel pero se realizaran mediciones más extensas no se observaría un incremento significativo de la señal porque el analito se ha degradado parcialmente, si por el contrario se mantiene el mismo tiempo de medición pero a una potencia menor, se puede evitar o reducir la degradación pero la intensidad disminuirá proporcionalmente con la potencia.



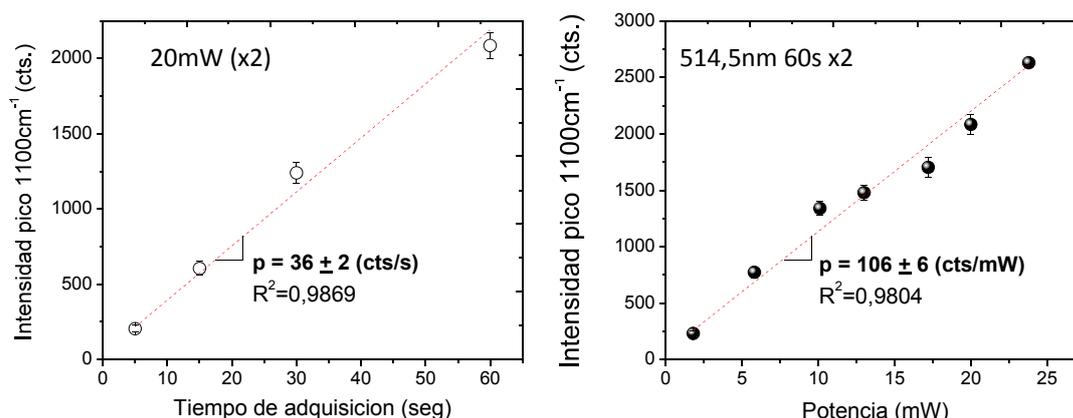
**Figura 7-1** Estudios de decaimiento de la señal Raman en el sistema TF/Si FR Ag 30min incubado con 4-TP  $10\mu\text{M}$ .

La homogeneidad espacial de las señales obtenidas se evaluó midiendo en las mismas condiciones sobre al menos tres posiciones diferentes de las muestras separadas entre sí por distancias de milímetros (Figura 7-2).



**Figura 7-2** Estudios de homogeneidad de la señal Raman en el sistema TF/Si FR Ag 30min incubado con 4-TP  $10\mu\text{M}$ .

La influencia del tiempo de adquisición y de la potencia de la luz incidente en la intensidad de la señal Raman se muestra en la Figura 7-3, la cual debe tenerse en cuenta para la comparación de las señales detectadas en diferentes experimentos, para los cuales se emplearon condiciones particulares de adquisición y potencia diferentes según la conveniencia de cada caso.



**Figura 7-3** Estudios preliminares para la determinación de las condiciones de medición y evaluación de las muestras. Estudios realizados en el sistema TF/Si FR Ag 120 min incubado con 4-TP 10 $\mu$ M.

El tiempo de incubación por inmersión de la muestra en la solución 10  $\mu$ M de 4-TP (10  $\mu$ M 4-TP = 1,11 ppm) fue analizado comparando las señales Raman resultantes luego de la incubación durante distintos tiempos. La comparación a partir de la intensidad del pico 1100  $\text{cm}^{-1}$  se muestra en el Anexo 7. Según se extrae, la amplitud de la señal parece saturar luego de los 30 minutos de incubación, de todas formas, y para garantizar la adsorción completa de 4-TP se utilizó, para los experimentos subsiguientes, un tiempo de incubación de 60 minutos.

### 7.1.3. Análisis de datos

Para la correcta comparación de las señales espectrales obtenidas sobre diferentes sistemas se adoptó como metodología el análisis del pico principal de la señal de 4-mercaptopiridina, también llamada 4-tiopiridina (4-TP), situada en 1100  $\text{cm}^{-1}$ . El valor definitivo de referencia para el sistema en estudio surge como resultado del promedio de todas las mediciones efectuadas sobre ese sistema en las mismas condiciones, siendo al menos tres los puntos evaluados independientemente. Como las señales de cada una de las mediciones contienen una componente aleatoria, o *ruido*, el valor de intensidad máxima en cada medición presenta un error asociado a tal efecto. El error total asociado al sistema en cuestión fue el que resultase mayor entre el error debido al ruido de la señal y el error debido a la dispersión de las tres, o más, mediciones efectuadas sobre distintos puntos del mismo sistema. El valor de intensidad máxima del pico a 1100  $\text{cm}^{-1}$ , con su error asociado, constituyen la forma en que sistemáticamente hubieron de compararse los sistemas. Un detalle de esta metodología se adjunta en el Anexo 7.

## 7.2. Aspectos evaluados de los sistemas nanocompuestos

El diseño de nanoestructuras con actividad SERS demanda el conocimiento de cuáles de las diversas variables que caracterizan el sistema, y de qué manera, afectan la intensificación de la señal Raman. Los sistemas formados por PDMP infiltradas con NPM se definen tanto por su composición química como por su estructura mesoporosa y por la distribución de la fase metálica. Entre otras, estas cuestiones fueron evaluadas mediante el control de las etapas de

síntesis de las PDMP y de la posterior infiltración con NPM, según lo presentado en los capítulos 4 y 5. En ciertos casos, y con el objetivo de alterar la distribución o composición de los depósitos metálicos, se realizaron tratamientos posteriores a la infiltración de las muestras.

El objetivo de los estudios de intensificación de la señal Raman por efecto SERS no radica solamente en el análisis de las condiciones de síntesis que resulten en la mayor intensificación sino también en la utilización de la espectroscopía Raman como una herramienta de caracterización de los sistemas nanocompuestos por medio de la cual es posible extraer información relacionada con la distribución de la fase metálica y la accesibilidad de la porosidad.

### 7.2.1. Efecto de la composición del nanocompuesto

#### 7.2.1.1. El sistema estándar: TF/Si FR Ag 30min

La variedad de sistemas estudiados en este trabajo hace necesaria una convención para la comparación de los sistemas y la evaluación de las intensificaciones obtenidas en cada caso. Para ello, y ante la nula señal de los sistemas mesoporosos sin infiltrar con NPM, se consideró necesario tomar un sistema nanocompuesto como referencia para la comparación del desempeño de los sistemas con variaciones de composición, estructura o morfología. El sistema escogido para tal función fue el sistema **TF/Si infiltrado con Ag por FR durante 30 minutos de exposición en configuración 1 con máscara de litografía a partir de una solución  $\text{AgNO}_3$  10mM en EtOH:H<sub>2</sub>O 1:1 v:v**. En este sistema, la señal obtenida resultó ser estable, homogénea, reproducible y con una de las señales más intensas que se obtuvieron. Los detalles estructurales de este sistema (espesor, porosidad, cristalinidad, y morfología de los depósitos) fueron descriptos en los [Capítulos 3 y 5](#). Imágenes MET del sistema sin infiltrar se presentaron en la [Figura 3-11](#) mientras que en la [Figura 5-37](#) del [Capítulo 5](#) se visualiza la morfología de la plata infiltrada formando partículas esféricas de 4-7 nm de diámetro.

Las mediciones de EDS efectuadas en distintas ocasiones sobre este sistema, en conjunción con las mediciones de la porosidad accesible por PEA ( $f_{por}(\%) \approx 45\%$ ), permitieron calcular una fracción de llenado con la fase metálica,  $f_{NP}$ , de  $(23 \pm 3)\%$  de la porosidad (ver [Figura 5-15](#)). Se recuerda aquí que para la infiltración con Ag por FR en configuración 1, el volumen de solución que cubre la muestra a infiltrar introduce una variabilidad que explica la dispersión indicada en el valor de la infiltración. Esta variación resulta asimismo en una variación del mismo orden en la amplitud de la señal Raman obtenida en las mismas condiciones de medición ya que, como se verá, la intensidad de la señal es proporcional a la fracción de llenado con la fase metálica.

Debido a su relevancia para el resto del trabajo, el sistema estándar fue el más estudiado y constituye la referencia para el resto de los sistemas. Las cuestiones analizadas para este sistema fueron:

- Las condiciones de incubación con el analito de interés.
- El estado de la superficie (con o sin máscara, con o sin limpieza de la superficie).
- Homogeneidad.
- Relación morfología-síntesis.
- La longitud de onda incidente.
- Estabilidad de la señal luego de incubación.

Con respecto a la primera cuestión se exploraron las condiciones de incubación en 4-TP tanto en cuanto a la metodología utilizada para incorporar el analito como el tiempo de incubación. En un primer experimento (Figura 7-4) una muestra del sistema estándar preparado con uso de una máscara de litografía con un dibujo formado por 3 círculos de 5 mm de diámetro separados entre sí por esa misma distancia, fue cortada en tres partes iguales, cada una conteniendo un círculo infiltrado con Ag, más una porción adicional del sistema TF/Si sin infiltrar con Ag, fueron incubadas con 4-TP de la siguiente manera: en uno de los círculos se depositó una gota de 10 $\mu$ L de una solución 10  $\mu$ M de 4-TP en etanol; en otro de los círculos se depositó un volumen igual de 4-TP pero en concentración 10 mM, el último de los círculos con Ag fue incubado sumergiéndolo en la solución alcohólica 4-TP 10 $\mu$ M durante 60 minutos, lo cual se realizó también para la muestra TF/Si sin Ag.

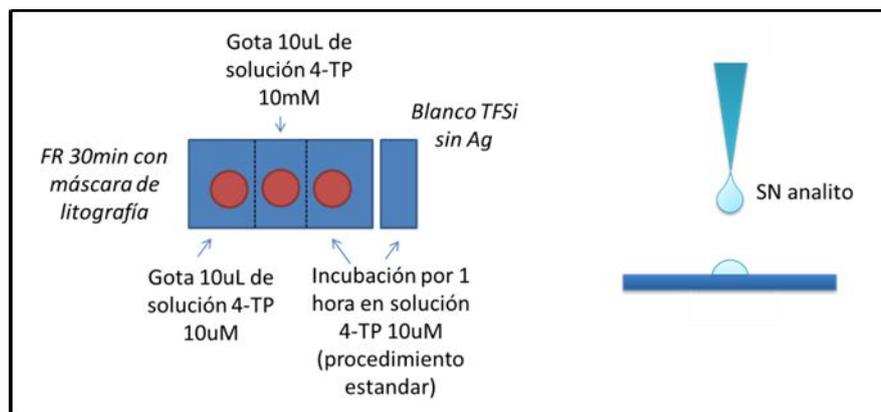
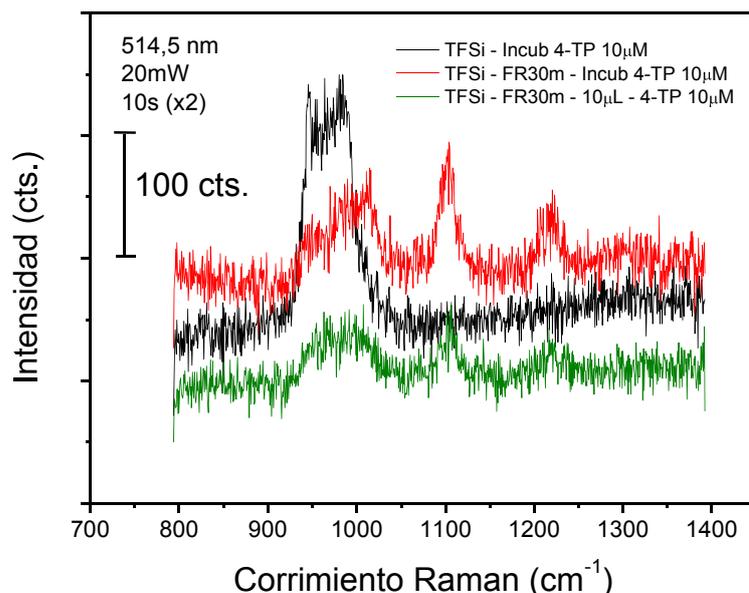


Figura 7-4 Evaluación de las condiciones de incubación del sistema estándar.

Según se desprende de los resultados mostrados en la Figura 7-5, de la señal Raman obtenida sobre cada una de las muestras incubadas, aquella en contacto con la solución 10  $\mu$ M durante una hora presenta la mayor señal indicando una mayor cantidad de 4-TP adsorbida sobre la plata. Los resultados obtenidos luego de la incubación en estas condiciones y tras la medición Raman de 4-TP en cada caso dan cuenta de la necesidad de favorecer la adsorción de 4-TP mediante la incubación por tiempos prolongados en la SN de baja concentración.



**Figura 7-5** Mediciones de espectroscopía Raman para la evaluación de las condiciones de incubación con 4-TP del sistema estándar.

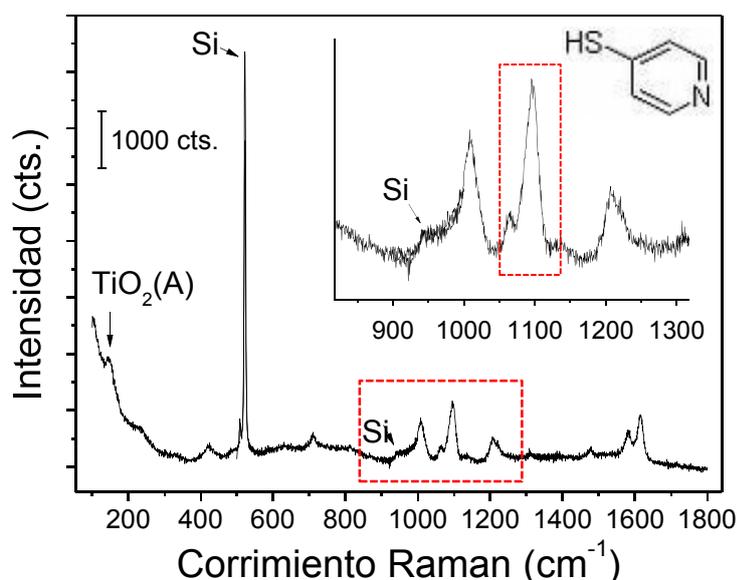
La señal de la muestra en la que se depositó una gota de 10 $\mu$ L de la SN 10  $\mu$ M de 4-TP corresponde, a una cantidad aproximada de  $1,2 \times 10^{12}$  moléculas de 4-TP en la región con Ag, teniendo en cuenta una fracción de llenado para este sistema de aprox. 25%, y un tamaño de partícula de **7nm**, esto correspondería a un valor aproximado de **23** moléculas de 4-TP por partícula de Ag.

La muestra preparada por depósito de una gota de 4-TP 10mM resultó en una cobertura irregular de la superficie en la que se observan precipitados, probablemente del propio analito luego de la evaporación del solvente. Las señales en este sistema resultaron muy irregulares y con mucho ruido, no pudiéndose identificar la señal característica de 4-TP. Es probable que el residuo formado en superficie bloquee parcialmente la luz de incidencia y la señal de dispersión proveniente del interior del sistema mesoporoso.

Otra observación de interés es la ausencia de señal en la muestra sin Ag infiltrada. Dado que el analito contiene un grupo tiol, la falta de señal puede deberse a no haber intensificación por excitación de plasmones o bien porque no hay adsorción específica del analito en el sistema TiO<sub>2</sub> sin Ag. Sin embargo, en una prueba adicional se colocó una gota de la solución 4-TP 10mM (mayor concentración) directamente sobre el film TF/Si sin infiltrar; luego de la evaporación del solvente y sin efectuar ningún tipo de enjuague, tampoco se detectó la señal correspondiente en iguales condiciones de medición. Este experimento indica que aún con una cantidad mayor del analito presente en el sistema mesoporoso, en ausencia de Ag no se detecta señal, lo cual verifica que a través de la presencia de NPM de Ag en el sistema se logra incrementar la señal de dispersión Raman de 4-TP al punto de poder ser identificada. La falta de señal en ausencia de Ag dificulta la determinación del factor de intensificación.

Siendo los espectros Raman mostrados en la [Figura 7-5](#) los primeros en presentarse en este trabajo conviene aquí señalar algunas características de los mismos que habrán de repetirse en muchos de los espectros presentados en lo que sigue. Para ello, se presenta en la [Figura 7-6](#) un espectro de 4-TP registrado en el sistema estándar (tratado con HCl, [Sección 7.2.6](#)) sobre una ventana espectral de medición extendida. En primer lugar, se observa en

aproximadamente  $146\text{ cm}^{-1}$  un primer pico, ancho, asignable a la fase anatasa del  $\text{TiO}_2$ .<sup>13</sup> La frecuencia fundamental de un modo vibracional (fonón) del silicio que constituye el sustrato está ubicada en  $522\text{ cm}^{-1}$  y se presenta como un pico muy intenso y definido; en el rango  $950\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$  una banda ancha en forma de meseta corresponde a un sobretono de este modo de vibración del silicio<sup>13</sup>. La intensidad de esa banda detectada en cada experimento es por supuesto dependiente de la intensidad de la luz incidente pero también está fuertemente modulada por la presencia de NPM de Ag en la PDMP depositada sobre el silicio, ya que ésta bloquea parcialmente la luz incidente disminuyendo la intensidad efectiva que llega al sustrato. De este modo, la intensidad de esta banda es indicativa de la cantidad de metal presente en la capa mesoporosa depositada. El resto de las bandas observadas en los espectros de 4-TP están asignadas a diferentes modos vibracionales de los enlaces atómicos dentro de la molécula, un detalle de los mismo puede encontrarse en las referencias citadas<sup>8,9,10,11,12,13</sup>. En los experimentos que siguen, la señal de 4-TP fue relevada en cada medición exclusivamente en el intervalo  $800\text{--}1400\text{ cm}^{-1}$  dentro del cual aparecen tres de los picos más intensos de este analito. Estos son:  $1010\text{ cm}^{-1}$ ,  $1a_1$  modo de respiración (*breathing*) del anillo;  $1100\text{ cm}^{-1}$ ,  $12a_1$  modo de respiración C-S;  $1220\text{ cm}^{-1}$ ,  $\beta(\text{CH})/\delta(\text{NH})$ . También puede distinguirse en  $1061\text{ cm}^{-1}$  el modo  $18b_2$ ,  $\beta(\text{CH})$ .<sup>10</sup>

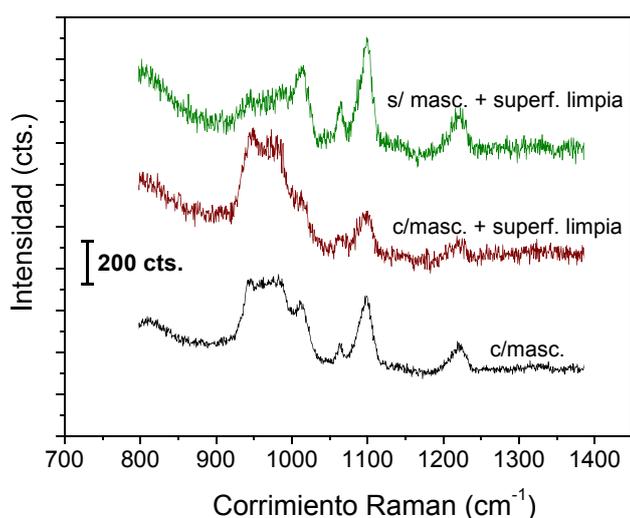


**Figura 7-6** Espectro de dispersión Raman de 4-TP en el sistema TF/Si FR Ag 30 minutos (tratado con HCl) medido con incidencia a  $514,5\text{ nm}$ ,  $20\text{ mW}$  y  $60$  segundos de adquisición. La zona del espectro recuadrada (ampliada en el inserto) es la región espectral analizada en el resto del trabajo; la intensidad del pico principal recuadrado en el inserto será utilizada para la comparación de los distintos sistemas.

### El efecto de la máscara de fotolitografía

Debido a las oportunidades de control espacial de la intensificación, en todos los experimentos presentados en este capítulo, la infiltración se realizó por FR con máscara de litografía. El efecto de la misma sobre el proceso de FR, analizado en la [Sección 5.2.7](#), era el de reducir la formación de partículas sobre la superficie de la muestra mesoporosa y disminuir ligeramente la fracción de llenado de la porosidad obtenida. La influencia de la máscara de litografía en la intensificación de la señal Raman fue estudiada comparando las señales obtenidas en las zonas cubiertas y sin cubrir por la máscara, es decir utilizando o no la

película de acetato para localizar la FR. Para destacar la influencia de la superficie se utilizó una muestra del sistema TF/Si de menor espesor (depositado a 0,5 mm/s) que el sistema estándar (1,0 mm/s), por lo cual la banda asignada al segundo modo del silicio ( $950\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ ) es más intensa. Se observó que la señal obtenida en las regiones de la muestra sin cubrir, es decir directamente expuestas a la solución de  $\text{AgNO}_3$  durante el proceso de FR, y sin aplicar ninguna limpieza posterior de la superficie, era extremadamente sensible al punto de medición. Esta irregularidad en la intensidad de la señal, la cual en algunos puntos era varios órdenes de magnitud mayor a la obtenida en la zona cubierta, respondía a la irregularidad de formas, tamaños y distribución de las partículas formadas sobre la superficie (ver [Figura 5-35](#)). La remoción de las partículas en superficie mediante la limpieza con papel óptico mojado en alcohol disminuye notablemente estas irregularidades. El resultado ([Figura 7-7](#)) es una señal más intensa que la registrada sobre la región cubierta por la máscara. Sin embargo, los espectros son más ruidosos y también más inhomogéneos respecto de los diferentes puntos de medición. Estas características pueden probablemente deberse a la limpieza incompleta del *film* y al rayado involuntario de la superficie. En todos los casos estudiados, salvo indicación contraria, las muestras fueron limpiadas con papel óptico antes de realizarse las mediciones, con cuidado de no dañar las mismas, a fin de minimizar el efecto de las partículas en superficie. Según se discutirá en una sección posterior de este capítulo, tratamientos con HCl otorgan a las partículas en superficie una relevancia considerable.

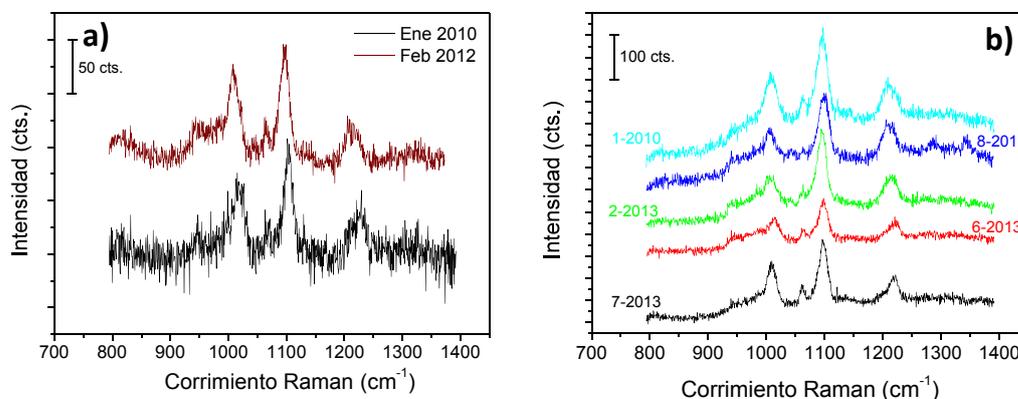


**Figura 7-7** Efecto de la máscara de fotolitografía en la señal Raman de 4-TP obtenida en el sistema TFSi (0,5mm/s), FR 30m. Medición a 514,5 nm, 20mW, 60s.

### Reproducibilidad y estabilidad de las muestras incubadas

La última consideración referida a las características de los sistemas mesoporosos TF-Ag es la concerniente a la reproducibilidad y la estabilidad de los sistemas mesoporosos infiltrados luego de la incubación. La evaluación en este sentido se realizó repitiendo las mediciones efectuadas en el sistema estándar incubado en la SN 4-TP  $10\mu\text{M}$  luego de diferentes tiempos transcurridos entre la preparación de las muestras y el momento de la medición. Las muestras fueron conservadas en condiciones de humedad ambiente y en oscuridad. La [Figura 7-8](#) presenta los estudios de estabilidad de dos maneras diferentes: en la [Figura 7-8a](#), se muestran los espectros obtenidos sobre una misma muestra obtenidos inmediatamente después de su preparación y luego de dos años de conservación. La [Figura 7-8b](#), presenta los

espectros obtenidos en julio de 2013 sobre muestras del sistema estándar preparadas en distintos momentos del desarrollo de esta tesis. Las intensidades obtenidas para el pico principal de 4-TP en  $1100\text{ cm}^{-1}$  en condiciones de medición de  $20\text{ mW}$  y  $60\text{ segundos}$  de integración son de  $250 \pm 100\text{ cts.}$



**Figura 7-8** Espectros Raman de 4-TP obtenidos sobre muestras del sistema TF/Si infiltrado por FR con 30 minutos de irradiación; a) luego de la incubación y tras dos años de conservación ( $514,5\text{ nm}$ ,  $20\text{ mW}$ ,  $10\text{ s}$ ), b) en muestras preparadas en diferentes ocasiones y medidas el mismo día (jul-2013,  $514,5\text{ nm}$ ,  $20\text{ mW}$ ,  $60\text{ s}$ ).

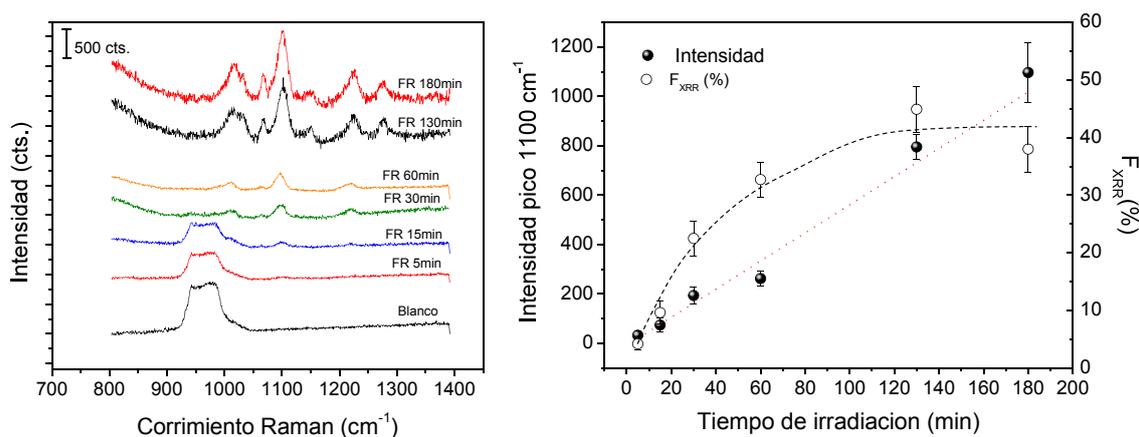
La persistencia de la señal luego de dos años de conservación es sorprendente por cuanto revela la estabilidad de la fase metálica en ese lapso de tiempo, probablemente debido a la acción protectora de la adsorción de 4-TP en la superficie de las NPM de Ag. Este hecho señala una característica destacable de los sistemas nanocompuestos estudiados en este trabajo por cuanto superan en gran medida la estabilidad de las plataformas propuestas para SERS basadas en superficies metálicas rugosas. Este tipo de estructuras sufren procesos de maduración a temperatura ambiente que tienden a disminuir la rugosidad para minimizar la energía superficial. Estos procesos conducen a un rápido deterioro en la intensificación obtenida en escala de días.<sup>14</sup> Por otro lado, el panel b) de la [Figura 7-8](#) muestra la gran reproducibilidad del proceso de síntesis de los sistemas mesoporosos infiltrados, siendo equivalentes las señales obtenidas sobre muestras preparadas en distintas ocasiones. Como se verá más adelante, la posibilidad de estabilizar con tioles la nanoestructura antes de su uso en SERS otorga una importante ventaja de los sistemas mesoporosos infiltrados con NPM de Ag frente a otras plataformas diseñadas para su aplicación en esta área, satisfaciendo sobradamente las exigencias planteadas por Natan<sup>1</sup> y Brown<sup>2</sup> mencionadas al comienzo de este capítulo.

### 7.2.1.2. Fracción de llenado

La dependencia de la señales obtenidas en función del grado de infiltración con la fase metálica fue estudiada realizando sobre el sistema TF/Si la foto-reducción de Ag durante distintos tiempos de irradiación en configuración 2, es decir en celda de cuarzo, para garantizar el mismo volumen de solución  $\text{AgNO}_3\ 10\text{ mM}$   $\text{EtOH:H}_2\text{O}$  1:1 v:v intermedio entre la muestra y la lámpara UV. Estas mismas muestras fueron medidas por XRR para determinar la fracción de llenado de la porosidad. La correlación con la intensificación de la señal Raman fue evaluada realizando la incubación de las muestras con 4-TP  $10\ \mu\text{M}$  durante 60 minutos de incubación. Los tiempos de irradiación analizados de esta manera fueron de 5, 15, 30, 60, 130

y 180 minutos. Los espectros Raman de 4-TP se muestran en el panel izquierdo de la [Figura 7-9](#), los espectros correspondientes a 130 y 180 minutos de reducción, además de más intensos, presentan un mayor ruido probablemente debido a la limpieza de la superficie, ya que tras tiempos largos de FR, un depósito uniforme se formaba sobre las muestras, el cual fue removido con papel óptico embebido en alcohol. El efecto de este procedimiento se mostró en la [Figura 7-7](#).

La relación entre el tiempo de irradiación, la fracción de llenado de la porosidad y la intensidad de la señal Raman registrada en las mismas condiciones de incubación y medición se presenta en el panel derecho de la [Figura 7-9](#). Se observa una relación lineal claramente definida entre el tiempo de irradiación en el proceso de FR y la intensidad de la señal Raman; sin embargo, la fracción de llenado de la porosidad parece haber alcanzado una saturación, de aproximadamente el 40% de la porosidad, luego de los 130 minutos de FR en las condiciones mencionadas. La mayor intensidad de la señal Raman, observada luego de haberse alcanzado la saturación de la fase metálica, es llamativa. Las conclusiones del [Capítulo 5](#), referidas al tiempo de irradiación durante la FR de Ag, muestran que los tamaños de partícula entre 5, 30 y 120 minutos de irradiación no son significativamente diferentes; sin embargo, sí lo es el número de partículas, el cual aumenta considerablemente a mayores tiempos de FR. Con esto en cuenta, el aumento de la señal Raman podría estar vinculado al número de partículas Ag sobre las cuales se adsorbe el analito, y en particular, a la formación de nuevas partículas de tamaño pequeño (c. a. 2 nm) observadas en las imágenes MET de la [Sección 5.2.8](#). Estas partículas que se forman en los pocos sitios de nucleación aún disponibles, solo representan un ligero aumento de la fracción de llenado, sin embargo pueden aumentar las interacciones plasmónicas del sistema por disminuir la distancia media entre las NPM o por estar alojadas cerca de partículas formadas previamente. El carácter fuertemente interactuante de las NPM para tiempos largos de FR fue discutido en la [Sección 5.2.3](#) como así también la formación de zonas de alta intensificación del campo eléctrico local en los espacios formados entre partículas próximas ([Sección 1.3.2.4](#)). La naturaleza interactuante de los sistemas infiltrados se pondrá de manifiesto en una sección posterior a estudiar la relación entre la longitud de onda de incidencia y las propiedades ópticas del sistema estándar.



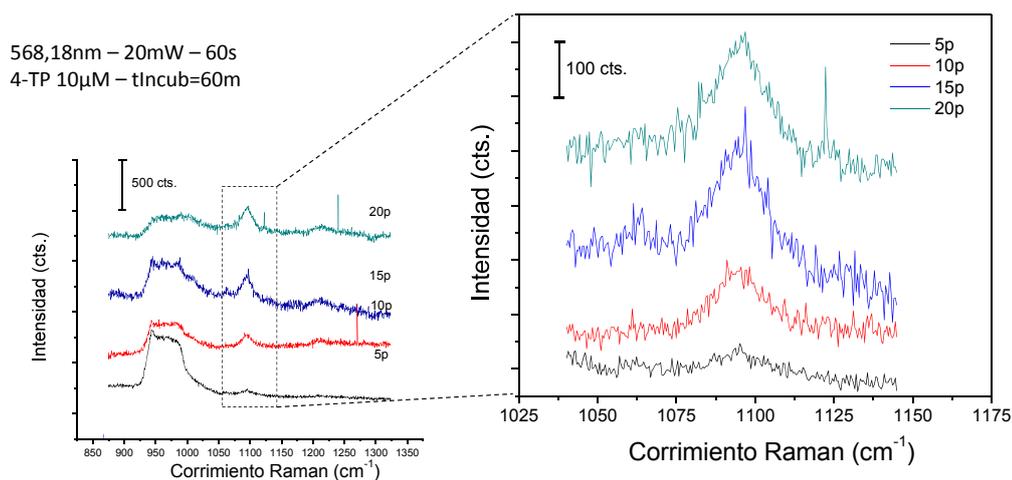
**Figura 7-9** Izq.: Espectros de dispersión Raman de los sistemas TF/Si infiltradas por FR en configuración 2. Der.: Correlación entre el tiempo de irradiación y la intensidad del pico 1100cm<sup>-1</sup> de 4-TP medido a 514,5 nm, 20mW y 60s y la fracción de llenado de la porosidad determinada a partir de mediciones de XRR.

### 7.2.1.3. Ag vs. Au

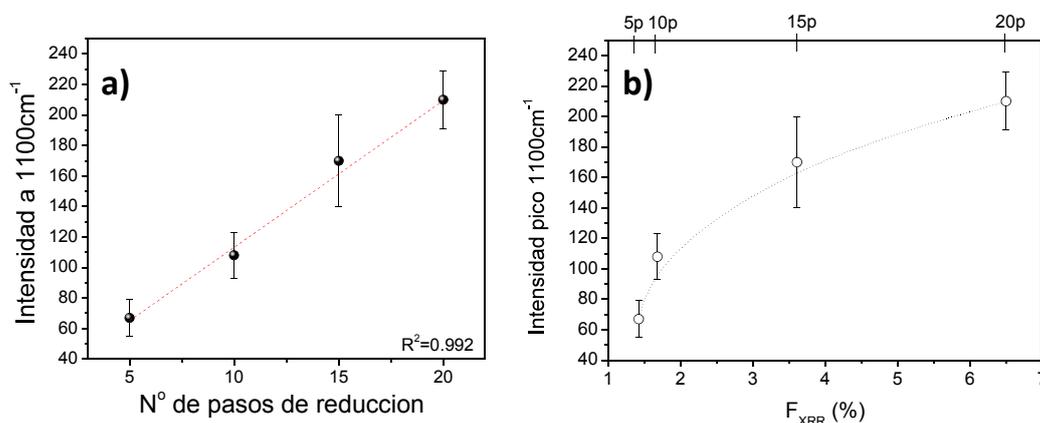
La siguiente cuestión en el análisis de la composición de los nanocompuestos es la composición química de las NPM. De los muchos materiales metálicos que podrían intentar infiltrarse, aquellos que presentan las propiedades más atractivas en función de sus características plasmónicas son los metales nobles Ag y Au. En esta sección se compararán las señales obtenidas para los sistemas infiltrados con uno y otro metal y la combinación de ambos en estructuras bimetalicas.

La infiltración con NPM de Au se realizó sobre el sistema estándar TF/Si de acuerdo a los protocolos de síntesis por reducción suave detallados en el [Capítulo 4](#). Una vez infiltrados, los sistemas fueron incubados con el analito modelo 4-TP en las condiciones estandarizadas que se mencionaron al comienzo de este capítulo.

Las mediciones de la señal de espectroscopía Raman de 4-TP obtenidas sobre sistemas TF/Si infiltrados con distinto número de pasos de reducción (fracción de llenado) de Au se presentan en la [Figura 7-10](#) utilizando luz láser de 568 nm de longitud de onda. Se observa una señal ruidosa en la que solo puede identificarse el pico principal en  $1100\text{ cm}^{-1}$ . La intensidad de la señal, la cual aumenta con el número de pasos de reducción de Au, alcanza un valor máximo comparable a la obtenida en el sistema infiltrado con Ag por FR en celda de cuarzo tras 30 minutos de irradiación utilizando 514,5 nm de longitud de onda de la luz incidente. La señal es comparable ([Figura 7-9](#)) a pesar de ser la fracción de llenado de Au (6,5 %) cerca de tres veces menor a la de Ag (22,5 %). Esta diferencia puede ser el resultado de una menor adsorción del analito en el caso de Ag debido a la presencia de óxido de plata cubriendo parcialmente las partículas. Si bien la fracción de llenado no fue medida en estas muestras, la información referida a la fracción de llenado en función del número de pasos de reducción fue estudiada para el sistema equivalente TF depositado sobre vidrio. Puesto que en este método de infiltración por reducción suave no se espera una dependencia especial con el grado de cristalinidad del  $\text{TiO}_2$ , pueden tomarse los valores de infiltración medidos para el sistema TF/Vid como una aproximación a las fracciones obtenibles, tras el mismo número de pasos de reducción, en el sistema TF/Si. Con esto en cuenta, la relación entre las variables mencionadas y la intensidad del pico principal de 4-TP se muestra en la [Figura 7-11](#).



**Figura 7-10** Espectros Raman de 4-TP obtenidos sobre el sistema TF/Si infiltrado con NPM de Au luego de distinto número de pasos de reducción. Mediciones efectuadas en 568,18nm, 20mW, 60s (x2).



**Figura 7-11** Relación entre la intensidad del pico principal de 4-TP y la fracción de llenado de la porosidad medida por XRR. Mediciones efectuadas con 568,18 nm, 20mW, 60s (x2).

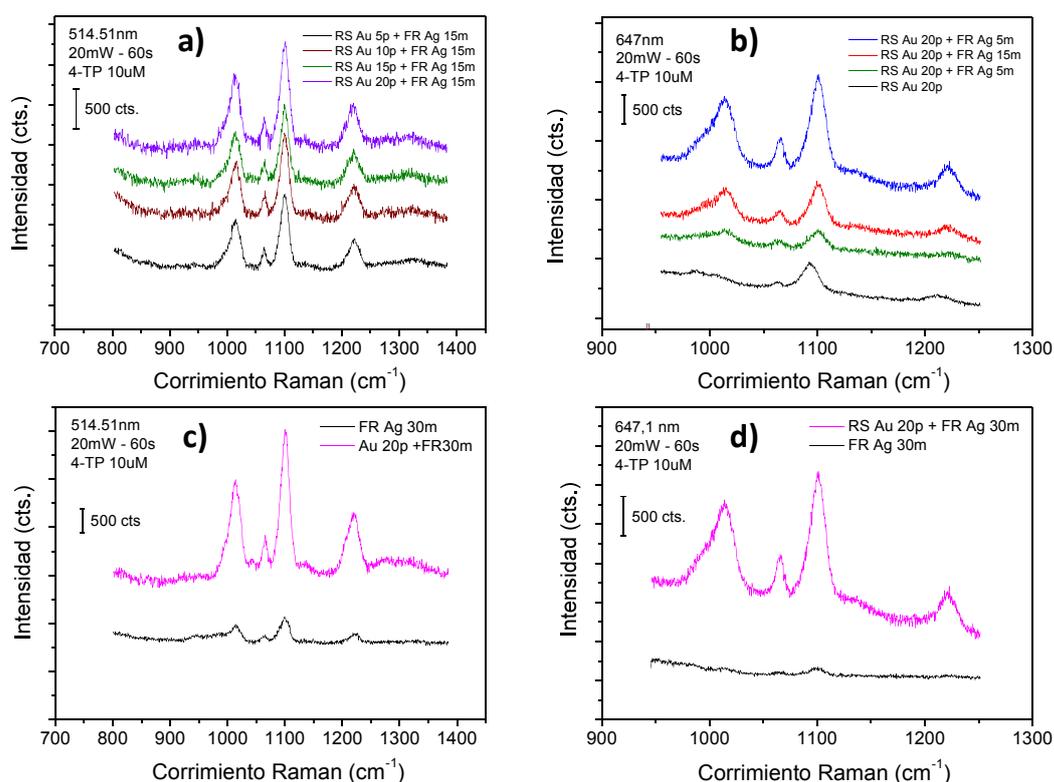
### Composición bimetalica Au-Ag

La combinación de las técnicas de infiltración con Ag y Au permite extender la composición de los nanocompuestos hacia formulaciones conteniendo ambos metales de interés. El empleo de composiciones bimetalicas en el diseño de sustratos SERS ha sido explorado en la literatura tanto a partir de la formulación en la síntesis de coloides<sup>15,16,17,18</sup> como en el tratamiento de depósitos metálicos, por ejemplo, mediante reacciones de desplazamiento galvánico  $3\text{Ag}(s) + \text{AuCl}_4^-(ac) \rightarrow \text{Au}(s) + 3\text{Ag}^+ + 4\text{Cl}^-(ac)$ .<sup>19,20,21</sup> Las motivaciones de tales estudios son diversas, por un lado, aunque las mayores amplificaciones se obtienen típicamente para nanoestructuras de Ag, la incorporación de Au en la composición resulta en un aumento de la estabilidad química<sup>18</sup>; por otro lado, los tratamientos de desplazamiento galvánico producen modificaciones importantes en la nanoestructura, como por ejemplo la formación de *pinholes* o huecos, en los que se produce una alta intensificación<sup>22</sup>.

En este trabajo, se prepararon muestras del sistema TF/Si infiltrados con Au por reducción suave con diferentes números de pasos de reducción; luego de la infiltración con Au se realizó

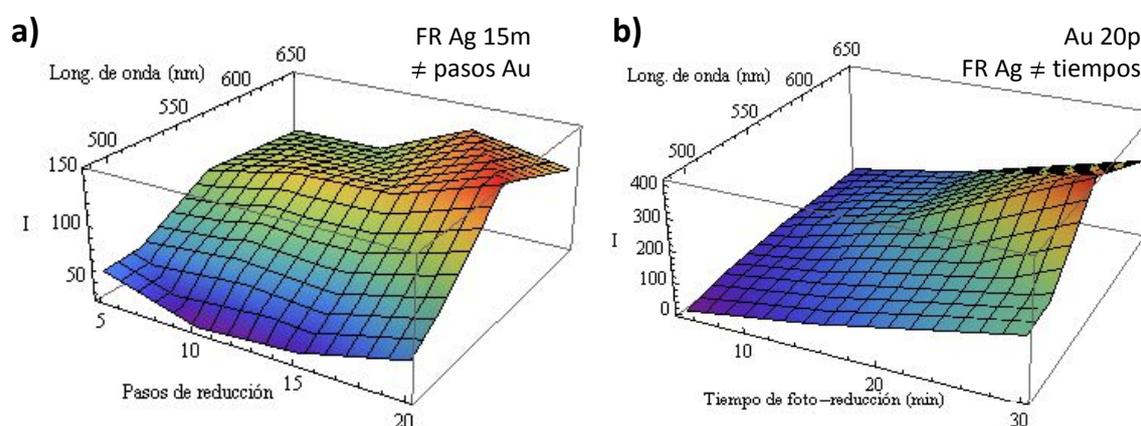
el procedimiento de foto-reducción con Ag durante 5, 15 y 30 minutos de irradiación. Si bien las técnicas de caracterización utilizadas (MET, EDS) no logran resolver la composición individual de las NPM, los sistemas bimetalicos desarrollados aquí parecerían estar compuestos por poblaciones independientes de partículas de Au y Ag, es decir, produciéndose la nucleación de NPM de Ag, durante el proceso de FR, directamente sobre  $\text{TiO}_2$  y no sobre NPM de Au previamente formadas.

La evaluación de la señal Raman, utilizando 4-TP como analito, muestra la dependencia de la intensidad de la señal con la composición, revelando un incremento de la intensificación con el grado de infiltración con Au y con el tiempo de FR de Ag. Una conclusión importante se desprende de las señales mostradas en la [Figura 7-12c](#) y [12d](#) y constituye la principal ventaja de estos sistemas: la intensificación obtenida para las muestras bimetalicas es mayor, en comparación con el sistema estándar (TF/Si FR Ag 30 minutos), para la medición con luz incidente de 514,5 nm, pero además, es significativamente mayor para luz incidente de 647,1 nm de longitud de onda. Este hecho responde a la dependencia existente entre la intensificación de la señal Raman y la posición espectral del plasmón de Ag y de Au lo cual se discutirá en mayor detalle en la [Sección 7.2.7](#). En el sistema TF/Si conteniendo ambos tipos de partículas, la excitación de los plasmones correspondientes a cada metal permite extender el rango espectral de la intensificación a la ventana 514-647 nm, lo cual representa una ventaja frente a las posibles resonancias que pudiera tener un analito de interés en ese rango, pudiendo seleccionar la longitud de onda de la luz incidente según sea conveniente.



**Figura 7-12** Evaluación de las señales Raman de 4-TP obtenidas para el sistema TF/Si infiltrado con Au y Ag en diferentes grados. En a) distinto llenado con Au y mismo tiempo de FR de Ag, en b) mismo llenado con Au y distinto tiempo de FR de Ag; c) comparación del sistema bimetalico con el sistema estándar medido a 514,5 nm y d) comparación de los sistemas medidos a 647,1 nm.

La Figura 7-13 presenta la intensidad del pico principal de 4-TP en  $1100\text{ cm}^{-1}$  obtenida sobre los sistemas infiltrados con Ag y Au utilizando distintas longitudes de onda del láser incidente a igual potencia (488, 514, 568 y  $647\text{ nm}$ ,  $20\text{ mW}$ ,  $60\text{ s}$  x2). Los valores de intensidad fueron corregidos teniendo en cuenta la dependencia con la frecuencia de la luz incidente en la intensidad (Ecuación 1-24). En la Figura 7-13a se muestra el caso del sistema TF/Si infiltrado con Au mediante diferente número de pasos de infiltración (5, 10, 15 y 20) y luego sometidos al proceso de FR de Ag durante 15 minutos de irradiación UV. En la Figura 7-13b se presenta el caso del sistema TF/Si con 20 pasos de infiltración con Au y luego expuesto al proceso de FR de Ag durante distintos tiempos de irradiación UV (5, 15 y 30 minutos). En ambos gráficos se observa una señal más intensa cuanto mayor es el grado de infiltración de los *films*, ya sea por un mayor número de pasos de infiltración con Au como por un mayor tiempo de FR de Ag. En ambos casos las señales obtenidas son más intensas si se utilizan longitudes de onda de la luz incidente más largas, lo cual puede relacionarse tanto con las características del plasmón de oro, situado a mayores longitudes de onda respecto del de plata, como así también con el acoplamiento plasmónico de las NPM presentes en el sistema, desplazando la condición de resonancia de PSL hacia el rojo.

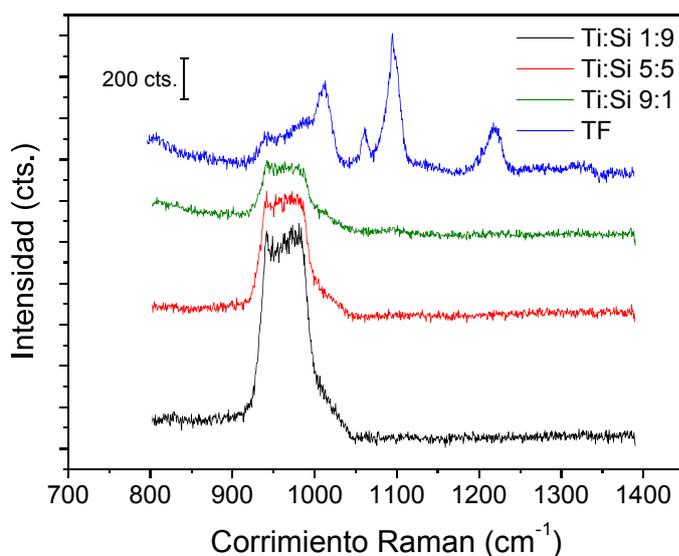


**Figura 7-13** Intensidades del pico  $1100\text{ cm}^{-1}$  de 4-TP obtenidas sobre muestras del sistema TF/Si infiltradas con Au y Ag utilizando distintas longitudes de onda de la luz incidente ( $20\text{ mW}$ ,  $60\text{ s}$  x2). En a) sistema con distinto número de pasos de reducción de Au y luego infiltradas con Ag tras 15 minutos de FR. En b) sistemas infiltrados con 20 pasos de reducción de Au y luego infiltrados con Ag por FR durante distintos tiempos. Los valores de intensidad del pico principal ( $1100\text{ cm}^{-1}$ ) fueron corregidos dividiendo por  $\omega^4$  (frecuencia) de la luz incidente (Ecuación 1-24).

#### 7.2.1.4. Óxidos mixtos $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$

La composición química de las PDMP determina el grado en el que cada proceso de infiltración estudiado es efectivo en producir la formación de NPM. Según lo discutido en el Capítulo 4 y en el Capítulo 5, tanto la infiltración con Au por reducción suave como la infiltración con Ag están fuertemente determinados por la fracción de  $\text{TiO}_2$  presente en el sistema, por lo tanto, y de acuerdo con la relación observada entre la intensidad de la señal Raman detectada y la fracción metálica presente en los nanocompuestos, es de esperar una menor intensificación para las muestras mesoporosas de composición  $\text{Si}_x\text{Ti}_y\text{O}_{2(x+y)}$ , infiltradas en las mismas condiciones, con cualquiera de los metales estudiados, cuanto menor sea la

fracción molar de Ti en las PDMP. Efectivamente, los experimentos en este sentido, realizados sobre muestras de los sistemas TSF19, TSF55, TSF91 (composición Ti:Si = 1:9, 5:5 y 9:1 respectivamente), infiltradas con Ag por FR durante 30 minutos de irradiación, e incubadas con 4-TP, sostienen la tendencia prevista siendo la señal considerablemente menor para los sistemas mesoporosos de menor fracción de Ti (Figura 7-14). La menor fracción de llenado de la fase metálica también se pone en evidencia mediante la intensidad de la señal Raman correspondiente al silicio del sustrato, siendo mayor cuanto menor es la absorción del sistema debido a la presencia de las NPs.

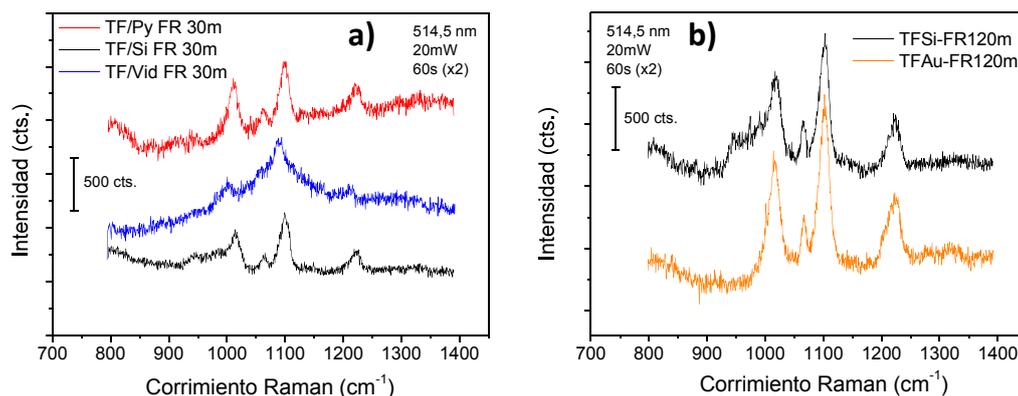


**Figura 7-14** Espectros Raman de 4-TP obtenidos sobre sistemas mesoporosos de composición mixta  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  infiltrados con Ag por FR.

### 7.2.2. Sustrato: Silicio-Vidrio-Pyrex-Au

Las características funcionales de las PDMP no solo se definen en base a su estructura y su composición sino que dependen fuertemente del sustrato sobre el cual están depositadas. Esta circunstancia hace del sustrato una parte esencial del sistema integrado junto a las películas mesoporosas y las partículas metálicas.

Conforme a lo mostrado en secciones precedentes, las características de la superficie del sustrato determinan, entre otras cosas, la mojabilidad del *sol* precursor de la PDMP como así también su estructura cristalina e incluso, según se ha reportado, la fase de orden estructural de la mesoporosidad<sup>23</sup>. En particular, la influencia del sustrato en la aplicabilidad de las películas nanocompuestas en tecnología SERS radica no solamente en la mencionada influencia sobre la cristalinidad del  $\text{TiO}_2$  depositado, sino también en las constantes ópticas del material, determinando a su vez la reflectividad de la luz incidente en las mediciones de espectroscopía y las condiciones de contorno que habrá de satisfacer el campo eléctrico en la interface con la película mesoporosa<sup>24</sup>.



**Figura 7-15** Espectros Raman de 4-TP para la comparación de los sistemas TF depositados a 1mm/s sobre distintos sustratos e infiltrados con Ag por FR. Izq. Sistemas TF depositados sobre vidrio sódico-cálcico, vidrio borosilicato y silicio, infiltrados con Ag por FR durante 30 minutos de irradiación. Der. Comparación de los sistemas TF/Si y TF/Au infiltrados con Ag por 120 minutos de FR.

La **Figura 7-15a** muestra la conveniencia de los sustratos Pyrex y Silicio frente al sustrato de vidrio sódico-cálcico, nuevamente aquí puede relacionarse esta diferencia con la fracción de llenado con Ag lograda en cada caso tras 30 minutos de foto-reducción, resultando menor para el caso TF/Vid debido a la menor fracción de anatasa presente en el sistema. Por otro lado, si bien los espectros obtenidos para el sistema TF depositado sobre vidrio borosilicato (Pyrex) y silicio son similares en la intensidad máxima del pico principal de 4-TP, debe mencionarse que los espectros sobre el primero de los sustratos, medidos en varias ocasiones, resultaron menos reproducibles, siendo fuertemente dependientes de las condiciones de enfoque del haz de incidencia durante la medición. El ruido característico de la señal es también ligeramente mayor para el sustrato de vidrio Pyrex. Como ventaja para este sustrato deben destacarse la ausencia de la banda 950-1000  $\text{cm}^{-1}$  debida al silicio y la posibilidad de correlacionar los espectros de absorbancia directamente con las propiedades de intensificación de la señal Raman a cada longitud de onda.

En experimentos independientes se realizó la comparación de las señales Raman de 4-TP obtenidas sobre los sistemas TF depositados sobre silicio y sobre sustratos comerciales consistentes en un cubreobjetos de vidrio con una capa muy delgada de Au depositado por *sputtering*<sup>i</sup>. Se encontró que la señal en este caso es levemente mayor a la lograda en el sistema TF/Si luego del mismo tiempo de FR y en iguales condiciones de incubación con el analito (**Figura 7-15b**). Es posible que la mayor intensidad observada para el sistema mesoporoso depositado sobre Au sea el resultado de una adsorción parcial del analito sobre el Au del sustrato, o bien que la mayor intensificación aparente provenga de interacciones electromagnéticas entre el metal infiltrado y la capa metálica de Au, como por ejemplo la formación de cargas imagen.

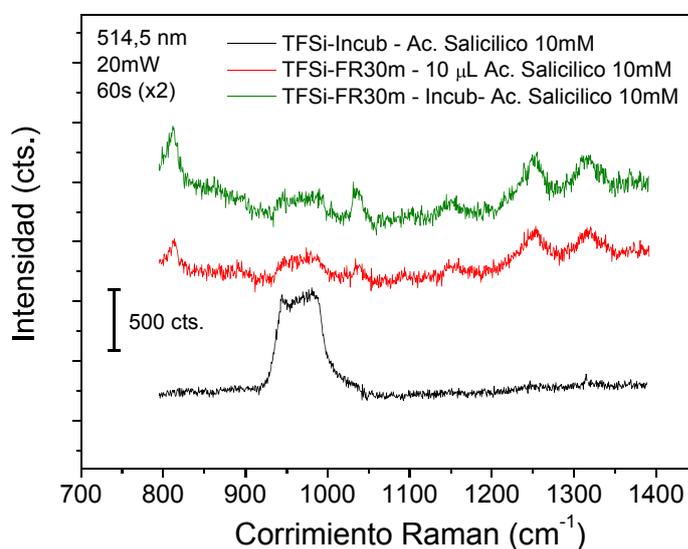
<sup>i</sup> Platypus™ vidrio aluminosilicato cubierto con 1000 Å Au, 1" x 3" x 0.7 mm, 1000 Å Au sobre 50 Å Ti como capa de adhesión. (<http://www.platypustech.com/goldsubstrates.html>).

### 7.2.3. Analitos: Tiopiridina, R6G, Tiobenceno, Ác. Salicílico

La evaluación de la respuesta SERS fue realizada principalmente a través del empleo 4-TP como molécula sonda por ser comúnmente estudiada en la literatura específica de la comunidad SERS debido a su alta sección eficaz, su adsorción covalente a la superficie metálica mediante el grupo tiol y por no presentar una resonancia electrónica particular en la región visible del espectro que pudiera resultar en intensificaciones adicionales. El empleo de esta molécula permitió comparar entre sí el desempeño de los diversos sistemas estudiados, como también con otros sistemas reportados en la literatura. Sin embargo, la adsorción específica en la fase metálica de 4-TP no permite explorar en todo detalle las particularidades de los sistemas mesoporosos, para ello fue necesario recurrir a moléculas sonda con grupos químicos diferentes del tiol, como por ejemplo ácidos carboxílicos y colorantes orgánicos, todos ellos también de estudio habitual en la comunidad SERS.

#### Ácido Salicílico

Como primera evaluación de la capacidad de intensificación de la señal Raman de los sistemas nanocompuestos se analizó la respuesta obtenida de un analito sin adsorción específica sobre el metal pero sí sobre el  $\text{TiO}_2$ , tal es el caso de los ácidos carboxílicos, cuya adsorción sobre el óxido ha sido ampliamente estudiada<sup>25,26</sup>. Como analito modelo conteniendo este grupo orgánico se seleccionó ácido salicílico, el cual contiene además un grupo aromático, de alta sección eficaz para la dispersión Raman. En este sentido, la incubación del sistema estándar con este analito fue estudiada repitiendo el procedimiento realizado para 4-TP mostrado en la [Figura 7-4](#)



**Figura 7-16** Mediciones de espectroscopía Raman para la evaluación de las condiciones de incubación con 4-TP del sistema estándar.

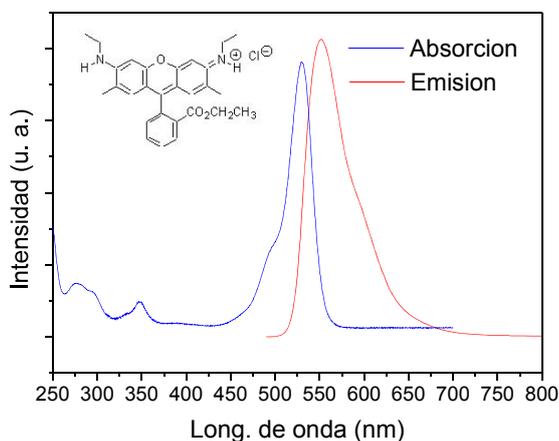
Nuevamente se observa aquí ([Figura 7-16](#)) que la incubación del sistema mesoporoso sin Ag no resulta en una señal identificable con la del ácido salicílico, mientras que sí se observa en la muestra mesoporosa infiltrada con Ag. Dado que la adsorción de ácido salicílico no depende de la presencia de NPM de Ag, y que por tanto existiría una similar concentración del analito en las muestras con y sin Ag, se pone de manifiesto la intensificación de la señal

Raman producida por las NPM de Ag, exponiendo el efecto SERS y su capacidad de revelar la señal característica de un analito que de otra forma no sería detectable.

### Rhodamina 6G

El siguiente analito de interés corresponde al grupo de colorantes orgánicos. Se trata de Rodamina 6G (R6G). Esta molécula presenta una banda de absorción en el rango visible con un máximo en 529 nm. La elección de esta molécula como analito surge de la gran sección eficaz para la dispersión Raman ( $10^{-24}$  cm<sup>2</sup>/sr, a 532 nm)<sup>27</sup> y del amplio número de trabajos presentes en la literatura que utilizan esta molécula como sonda para la caracterización de los diversos sistemas SERS propuestos<sup>28,29,30</sup>. El primer estudio completo de SERS de R6G en coloides de NPM de Ag es del año 1984 y se debe a Hildebrandt y Stockburger<sup>31</sup> quienes asignaron la mayoría de las bandas características de dispersión Raman de R6G.

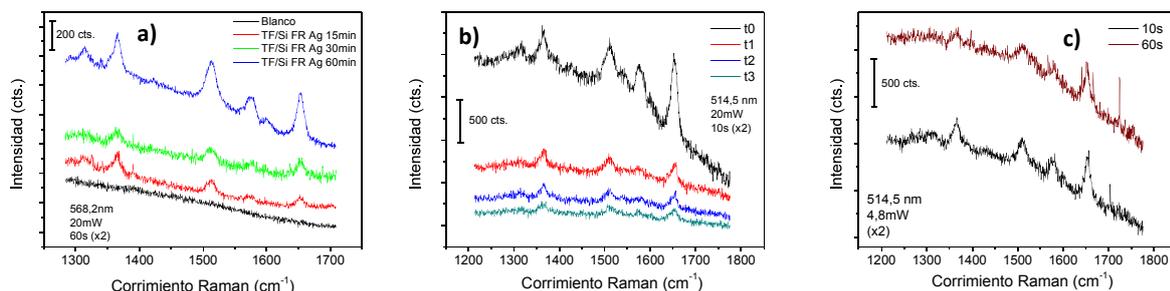
En la [Figura 7-17](#) presenta el espectro de absorción medido para una solución de R6G en etanol absoluto a partir del cual, usando el valor reportado de absorptividad molar ( $\epsilon(530\text{nm})=105000$  L mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>) se determinó una concentración de 7,55  $\mu\text{M}$  (3,6 ppm). R6G posee una emisión de fluorescencia en 556 nm.



**Figura 7-17** Espectro de absorción (en azul) y de emisión (en rojo) de R6G en etanol.

La incubación de los sistemas nanocompuestos con este analito se realizó sumergiendo las muestras mesoporosas en la solución R6G durante 60 minutos y retirando las muestras sin posteriores enjuagues. Una vez que el solvente (etanol) se evaporó completamente, las muestras fueron colocadas en la plataforma de medición donde las condiciones de medición apropiadas fueron evaluadas teniendo en cuenta la degradación del analito por efecto de la luz incidente. En la [Figura 7-18a](#) se presentan los espectros Raman obtenidos sobre muestras del sistema TF/Si infiltradas con Ag mediante distintos tiempos de FR. A fin de evitar la absorción de R6G de la luz incidente y mantener la intensificación del campo eléctrico mediante la excitación del plasmón de plata en este sistema, se seleccionó para la incidencia la línea láser de 568 nm. El efecto de la incidencia con luz de 514nm se muestra en la [Figura 7-18b](#), dónde se muestra la disminución de la señal al repetir la medición de 10 segundos sobre el mismo punto de la muestra, con una potencia de la luz incidente de 20 mW; el descenso observado responde a la descomposición del analito por efecto de la luz incidente y del entorno (condiciones ambientales) que producen la oxidación de R6G. Las señales obtenidas tras 10 segundos de adquisición son muy similares a las obtenidas tras 60 segundos de medición debido a la degradación del analito durante ese tiempo de adquisición

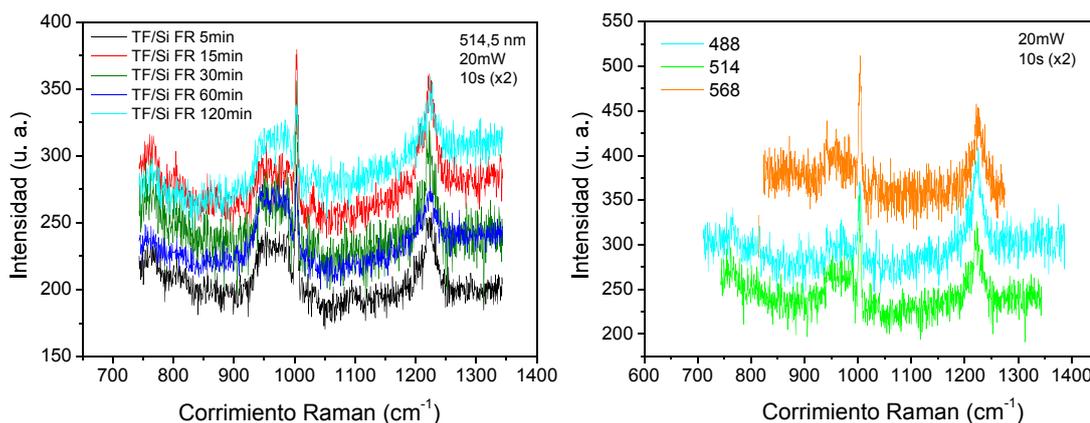
(Figura 7-18c). Los picos observados pueden ser asignados a modos de *stretching* de C-C de los anillos aromáticos de R6G según la ref. 31.



**Figura 7-18** Espectros de dispersión Raman obtenidos sobre los sistemas TF/Si infiltrados con Ag por FR e incubados en solución R6G 7,55  $\mu$ M en EtOH. En a) dependencia con el tiempo de irradiación durante la FR de Ag (0, 15, 30 y 60 minutos); en b) degradación del analito efectuada por mediciones repetidas de 10 segundos (x2) sobre el mismo punto de la muestra; c) comparación de las señales obtenidas tras la medición con tiempos de adquisición de 10 y 60 segundos (x2).

### Bencenotiol

El cuarto analito estudiado fue mercaptobenceno también llamado benceno-tiol (BT), perteneciente al grupo de los tioles con una fuerte adsorción covalente al metal. También para este analito, con las muestras incubadas en las mismas condiciones que para el caso 4-TP, a partir de una solución 10  $\mu$ M en etanol, se logró obtener una señal clara en el sistema TF/Si infiltrado con Ag luego de 10 segundos de adquisición. En la Figura 7-19 se muestran los espectros de dispersión obtenidos tras la incubación de los sistemas TF/Si infiltrados con Ag por FR en configuración 1 por diferentes tiempos (5, 15, 30, 60 y 120 minutos). Llamativamente, las señales en todos los casos son muy similares, contrario a lo observado para 4-TP en que la intensidad de la señal era proporcional al grado de infiltración. Aunque se desconoce la razón de esta observación, también se observó señal en la zona no irradiada de la muestra, por lo cual es posible que la adsorción de este analito no solo se produzca sobre las partículas de Ag sino sobre las especies Ag(I) remanentes en el film mesoporoso luego de la infiltración, habiendo por tanto una cantidad de analito que no es proporcional a la fracción metálica sino a la concentración de Ag en todos los estados en que puede estar presente en el sistema. En tal caso, las señales observadas reflejan una cantidad de analito semejante. La segunda cuestión interesante para este analito es la aparente independencia de la intensidad de la señal detectada con la longitud de onda del láser incidente, obteniéndose en las tres longitudes de onda evaluadas una señal similar en intensidad, aunque una inspección más detallada revela una relación señal/ruido mayor para la incidencia con luz de 514,5 nm frente a las otras longitudes de onda evaluadas.



**Figura 7-19** Espectros de dispersión Raman de BT en sistemas TF/Si infiltrados con Ag por FR durante diferentes tiempos de irradiación (izq.) y medidas con diferentes longitudes de onda de la luz incidente (der.).

Con el estudio de los cuatro analitos diferentes queda establecida la capacidad del sistema nanocompuesto  $\text{TiO}_2\text{-Ag}$  de actuar como plataforma de intensificación de la señal Raman tanto para moléculas con una adsorción específica sobre el metal, como ser el caso de 4-TP y BT, como para especies sin adsorción específica como ácido salicílico y R6G. En todos los casos las películas mesoporosas sin infiltración de la fase metálica pero conteniendo el analito fallaron en producir una señal de dispersión Raman capaz de identificar las moléculas alojadas en la porosidad, mientras que los mismos sistemas mesoporosos conteniendo partículas de Ag y/o Au sí resultaron en señales identificables. La intensidad de la señal resultó dependiente de las condiciones de medición (intensidad y tiempo de medición) restringidas por la foto-degradación del analito. Se destaca en todos los casos la homogeneidad de la amplificación siendo las señales obtenidas sobre distintos puntos de la muestra, separados entre sí por milímetros de distancia, similares en forma e intensidad. En todos los casos, salvo para BT, se observa una relación proporcional entre la intensidad de la señal Raman y fracción de llenado de la fase metálica. La relación entre las propiedades ópticas de los nanocompuestos y la intensidad de las señales detectadas se analizará en una sección posterior de este capítulo.

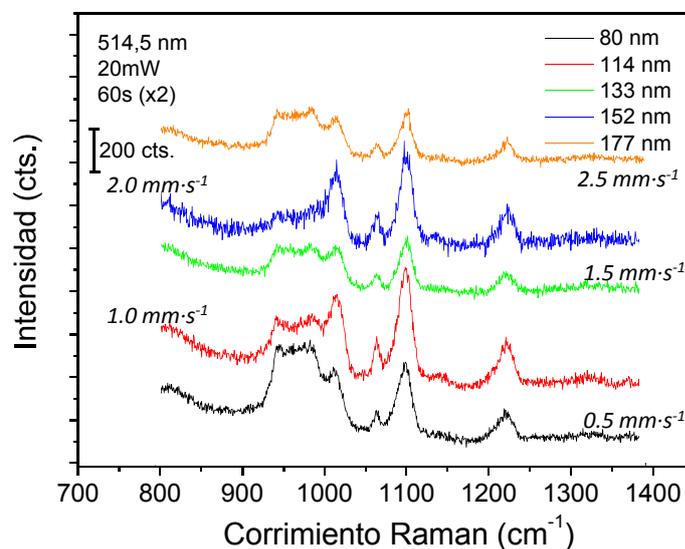
Hasta aquí, solo se han presentado los experimentos referidos al sistema TF sobre distintos sustratos infiltrados con Au y Ag e incubados con distintos analitos; en lo que sigue se presentarán las modificaciones de la estructura mesoporosa tanto en espesor, porosidad y agregado de películas delgadas adicionales.

#### 7.2.4. Estructura mesoporosa

Por estructura mesoporosa se comprende: el tipo de porosidad en tamaño, fracción y distribución; el espesor, y la arquitectura de un sistema multicapa. Estas cuestiones fueron evaluadas modificando los procedimientos de síntesis ya sea mediante la composición de los *soles*, la velocidad de extracción durante el depósito de los films por *dip-coating*, o por el depósito sucesivo de películas delgadas de distinta naturaleza.

## 7.2.4.1. El espesor de las PDMP

Conforme a lo expuesto en el Capítulo 3, el espesor de las PDMP puede ser regulado dentro de cierto rango mediante el control de la velocidad de extracción (en procesos de *dip-coating*) o mediante la velocidad angular del cabezal (en procesos *spin-coating*) obteniéndose, luego del tratamiento térmico de calcinación, valores de espesor que siguen con la velocidad una ley potencial del tipo  $h=vt^n$ . Siguiendo esta estrategia se sintetizaron PDMP del sistema TF/Si de distintos espesores. Los sistemas mesoporosos así obtenidos fueron infiltrados con Ag por FR en configuración 1 (en el mismo contenedor con la SN  $\text{AgNO}_3$  EtOH:H<sub>2</sub>O 1:1 v:v) horas antes de ser incubados con 4-TP y ser sometidos a las mediciones de espectroscopía Raman. Los espectros de dispersión Raman obtenidos se muestran en la Figura 7-20. La Tabla 7-1 despliega los valores de espesor obtenidos por elipsometría, las fracciones de llenado de la porosidad calculadas a partir de las mediciones por EDS de la relación molar Ag/Ti, junto con las intensidades máximas del pico principal de 4-TP.



**Figura 7-20** Espectros de dispersión Raman de 4-TP obtenidas sobre muestras TF/Si de diferentes espesores infiltrados con Ag por FR durante 30 minutos.

Según se aprecia, la relación entre la intensidad de las señales obtenidas no parece seguir una relación definida con el espesor de las PDMP, encontrándose la mayor señal para la muestra depositada a  $1 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$  (sistema estándar). La intensidad de la señal, por tanto, parece estar vinculada principalmente a la fracción metálica de llenado de la porosidad y no al número de partículas presentes en el sistema, el cual resultaría ser mayor en un sistema con igual fracción de llenado pero de mayor espesor. Por otra parte, la intensidad de la luz es atenuada en el interior del *film* debido a la propia absorción de las NPM, con lo cual, solo las regiones expuestas de la muestra podrían ser relevantes para la intensificación Raman. En este interrogante, una cuestión adicional ha de tenerse en cuenta y es la distribución del campo eléctrico en el interior de las películas delgadas: en la interface entre el sustrato (silicio,  $N=4,25$ ) y la PDMP TF infiltrada con Ag ( $N_{630}=1,9-2,1$ ) las condiciones de contorno que el campo eléctrico debe satisfacer conducen a la formación de nodos y antinodos del campo eléctrico dependiendo de la relación existente entre los índices de refracción de cada material<sup>24</sup>. Para el caso en estudio TF/Si, la región cercana a la interface corresponde a un

antinodo, donde el campo eléctrico es mucho más débil que el campo incidente, y por lo tanto la intensidad  $|E|^2$  es mínima en la interface; hay entonces un perfil en la intensidad del campo eléctrico dentro del *film* mesoporoso siendo por tanto la región efectiva en la que se produce la intensificación de la señal Raman solo una porción del espesor del *film*.

Velocidad de extracción (mm/s)	Espesor (nm)	Err espesor (nm)	Vol. Acce. Elipso (%)	F <sub>EDS</sub> (%)	Err F <sub>EDS</sub> (%)	Intensidad Raman Pico 1100cm <sup>-1</sup> (cts.)	Err I <sub>1100</sub> cm <sup>-1</sup> (cts.)
0,5	80	3	50,7	20	3	293	29
1	115	5	46,0	27	4	460	51
1,5	133	5	41,5	19	3	223	45
2	152	6	38,5	20	3	382	95
2,5	177	7	43,6	16	2	205	32

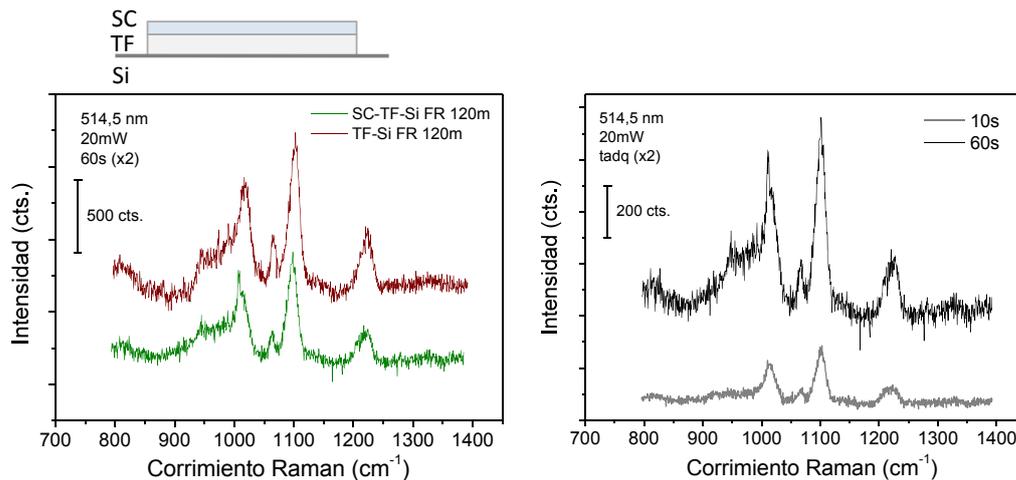
**Tabla 7-1** Resultados del estudio de la influencia del espesor de las PDMP TF en la intensidad de la señal de espectroscopía Raman.

#### 7.2.4.2. Estructuras multicapa

La siguiente consideración acerca de las posibilidades que admiten los sistemas de películas delgadas mesoporosas es la combinación de diferentes materiales conformando estructuras multicapa, cada una de las cuales se caracteriza por una porosidad accesible, tamaño de poro y espesor independiente. En este tipo de sistemas, mediante el control de las reacciones que producen la fase metálica, es posible localizar la formación de la misma específicamente en una de las capas de interés. En este sentido, el sistema bicapa formado por PDMP de SiO<sub>2</sub> depositadas sobre PDMP de TiO<sub>2</sub> es el de mayor interés ya que, conforme a lo mostrado en el [Capítulo 5](#), las reacciones de foto-reducción de Ag ocurren selectivamente en la capa TiO<sub>2</sub>, actuando la capa superior como una barrera que aísla parcialmente del entorno la plata infiltrada en la capa inferior.

#### Sistemas SiO<sub>2</sub>(mesoporoso)/TNM/Si

La [Figura 7-21](#) muestra la capacidad del sistema bicapa SC/TF/Si infiltrado con Ag por FR en celda (configuración 2) de producir una intensificación similar a la obtenida en el sistema monocapa TF/Si. Los espesores de cada capa, medidos por elipsometría, son de (103 ± 4) nm para la capa SC y (110 ± 5) nm para la capa TF.



**Figura 7-21** Espectros Raman de 4-TP obtenidos sobre el sistema bicapa SC/TF/Si infiltrado con Ag por FR tras 120 minutos de irradiación. Izq.: comparación con el sistema estándar TF/Si infiltrado por FR durante el mismo tiempo. Der.: espectros obtenidos en el sistema bicapa con dos tiempos diferentes de adquisición.

En todos los casos las señales resultaron ser extremadamente homogéneas (ver Anexo 7), no depender del empleo o no de máscaras de litografía y no cambiar luego de la limpieza de la superficie. Resultados muy similares se obtuvieron sobre muestras del sistema SF/TF/Si.

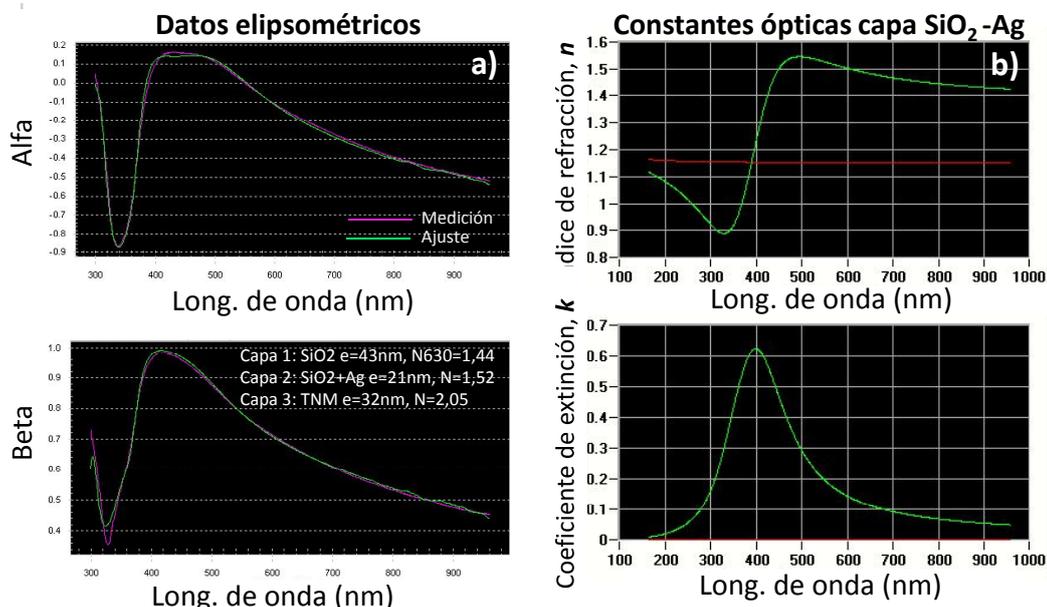
Debe mencionarse que intentos anteriores realizados sobre sistemas de este tipo mostraron comportamientos erráticos en los que a veces se obtenía una buena señal y otras veces no. Las condiciones de preparación y conservación de las muestras que diferenciaron cada uno de esos intentos llevan a pensar que esos resultados se deben a la obstrucción de la porosidad por contaminación ambiental, siendo necesario realizar, antes de la infiltración con Ag, un lavado intensivo con acetona, etanol y agua y secar las muestras en estufa a  $\sim 130^{\circ}\text{C}$  antes de realizar la foto-reducción. La incubación en el analito debe realizarse inmediatamente después de la infiltración con Ag.

### Sistemas $\text{SiO}_2$ /TNM/Si

La siguiente estructura de interés es la formada por una capa no mesoporosa de  $\text{TiO}_2$  (TNM) recubierta por una capa mesoporosa de  $\text{SiO}_2$ . En este caso, el procedimiento de foto-reducción de Ag produce la infiltración con la fase metálica explicable por la nucleación de partículas de Ag sobre la capa TNM, es decir, en la interface entre ambas capas; el crecimiento posterior de la fase metálica se produce ya sea aumentando el número de partículas de Ag en la interface o bien por el crecimiento de las mismas extendiéndose en el interior de la porosidad de la capa  $\text{SiO}_2$ .

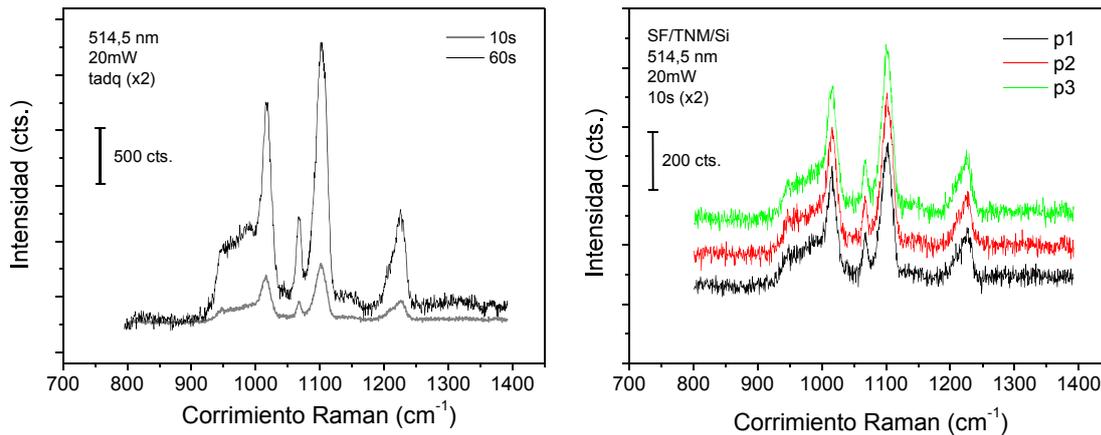
El resultado de las mediciones de elipsometría efectuadas sobre el sistema SF/TNM/Si arroja un valor de  $(49 \pm 2)$  nm de espesor para la capa TNM y de  $(61 \pm 3)$  nm de espesor para la capa SF. Luego de la infiltración con Ag por FR en celda tras 120 minutos de irradiación, el ajuste de los datos elipsométricos resulta acertado ( $R^2=0,994$ ) proponiendo un modelo de tres capas, la capa TNM, una capa compuesta  $\text{SiO}_2$ -Ag parametrizando la función dieléctrica con una banda de absorción lorentziana y una tercer capa  $\text{SiO}_2$  sin Ag. El resultado de tal ajuste expone la banda PSL centrada en 409 nm y con un espesor de la capa de 21 nm (Figura 7-22). Tales valores, resultan razonables para las características del plasmón de Ag en matrices de  $\text{SiO}_2$  descritas en el Capítulo 5. También resulta consistente con la estructura

ramificada formada por el crecimiento dirigido desde la capa TNM dónde se produce la nucleación.



**Figura 7-22** Resultado de los ajustes de elipsometría realizados en el sistema SF/TNM/Si infiltrado con Ag tras 120 minutos de FR. Modelo: SiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>+Ag/TNM/Si. En a) comparación de los datos elipsométricos (Alfa y Beta) medidos (línea rosa) y ajustados (verde). En b) relación de dispersión  $N(\lambda)=n(\lambda)+ik(\lambda)$  obtenida para la capa intermedia SiO<sub>2</sub>+Ag.

Los espectros de 4-TP obtenidos sobre este sistema infiltrado se muestran en la [Figura 7-23](#) luego de dos tiempos de adquisición diferentes. La intensidad de la señal es particularmente buena comparada con aquella del sistema estándar. Ciertamente, es necesaria una mayor información acerca de la morfología de la fase metálica en este sistema. Según el modo de nucleación, es de esperarse una estructura ramificada de Ag con zonas de alta intensificación del campo eléctrico local. Se remarca la presencia de la banda correspondiente al sobretono de silicio, indicando que la fracción de llenado no es muy alta en comparación con los otros sistemas estudiados en los que la presencia de Ag en alta concentración oculta la banda de silicio. En este caso, en cambio, a pesar de la aparente menor concentración de Ag que se deduce no solo de la banda de silicio sino de los resultados del ajuste de elipsometría, la señal de 4-TP es más clara e intensa que en el resto de los sistemas, con lo cual la intensificación del campo eléctrico local, es decir el efecto SERS, es más eficiente en este sistema.



**Figura 7-23** Espectros Raman de 4-TP obtenidos en el sistema SF/TNM/Si infiltrado con Ag por FR tras 120 minutos de irradiación. Izq.: mediciones Raman efectuadas con tiempos de adquisición de 10 y 60 segundos. Der.: mediciones efectuadas en tres puntos diferentes de la muestra como prueba de homogeneidad de la intensificación.

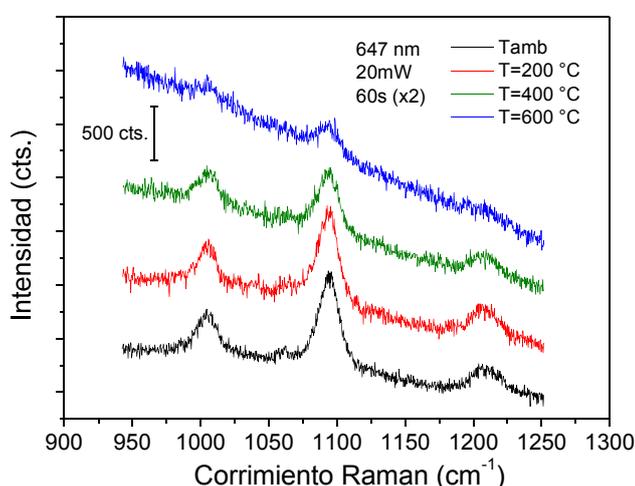
La primera ventaja que ofrecen los sistemas bicapa es el de impedir la formación de partículas de Ag en la superficie, ya que no existe nucleación de Ag sobre el SiO<sub>2</sub>, limitando las perturbaciones a la homogeneidad de la intensificación que resultan de la presencia de partículas superficiales, especialmente en estado de agregación; esto hace innecesaria la limpieza de la superficie con papel óptico, que en muchos casos daña la superficie de la muestra incrementando el ruido de la señal. La siguiente cuestión interesante es la posibilidad de funcionalizar la capa mesoporosa SiO<sub>2</sub> mediante la incorporación de grupos específicos como amino-silanos<sup>32</sup>, mercapto-silanos<sup>33</sup>, cepillos poliméricos<sup>34,35</sup>, etc., que admitan la selectividad en el transporte de moléculas a través de esa capa y hacia la capa TiO<sub>2</sub> conteniendo las NPM.

### Pruebas adicionales

Entre las pruebas complementarias que se realizaron para el estudio de la estructura mesoporosa y su relación con el efecto SERS luego de la infiltración con Ag se analizaron el tamaño de poro y la influencia de películas delgadas intermedias entre el sustrato y la capa TF. En el primero de los estudios, el tamaño de poro de PDMP de TiO<sub>2</sub> fue modificada respecto del sistema TF mediante el empleo de Brij58 como agente surfactante conformando el sistema TB (Capítulo 3), de similar porosidad accesible y menor tamaño de poro. Por otro lado, tamaños mayores del poro se obtuvieron incorporando al *sol* TF óxido de polipropileno (PPO) el cual produce un ensanchamiento de las micelas dando lugar a la formación de un sistema bimodal de tamaños de poro: una porosidad similar al del sistema TF junto con poros de aproximadamente 80 nm<sup>36</sup>. En cualquiera de los dos casos, las señales obtenidas de 4-TP son similares en intensidad siendo ligeramente mayores para el sistema TF+PPO. No se encontraron en estos sistemas cuestiones de particular interés respecto del sistema estándar. Los resultados de tales experimentos se muestran en el Anexo. En cuanto a la incorporación de películas delgadas no mesoporosas intermedias entre el sustrato y la capa TF, tampoco se encontraron diferencias significativas con el sistema estándar ya sea para capas de SiO<sub>2</sub> como de TiO<sub>2</sub> de diferentes espesores (Anexo).

## 7.2.4.3. Tratamientos térmicos en sistemas con NPM

Los experimentos presentados en la Sección 4.4 respecto de la termo-elipsometría de los sistemas TF/Si infiltrados con NPM de Au mostraban un cambio sustancial en la morfología de los depósitos metálicos, pasando de una dispersión relativamente homogénea de partículas esféricas, a una distribución de partículas anisotrópicas, de forma elipsoidal, hasta conformar fragmentos de hilos metálicos y finalmente la expulsión de la fase metálica hacia la superficie del nanocompuesto. Todos estos cambios ocurrían luego de un tratamiento por dos horas a 200, 400 y 600 °C respectivamente. Puesto que la intensificación del campo eléctrico local depende fuertemente de la forma de las partículas, cabe preguntarse aquí de qué modo los cambios observados en la morfología de los depósitos metálicos afectan el desempeño de las PDMP como plataformas activas en SERS. Para ello, muestras del sistema TF/Si infiltrado con Au por reducción suave tras 20 pasos de reducción fueron sometidas a los mismos tratamientos térmicos estudiados en la Sección 4.4 y luego incubados de la manera usual en 4-TP. Las mediciones de espectroscopía Raman sobre cada una de las muestras se presentan en la Figura 7-24.

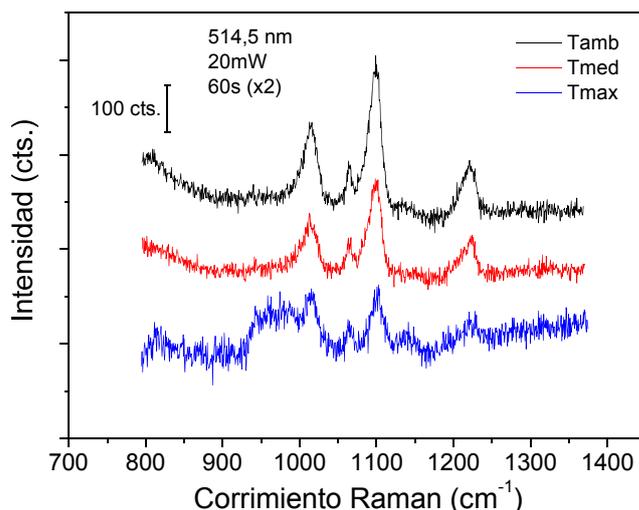


**Figura 7-24** Efecto del tratamiento térmico en sistemas TF/Si Au20p sobre la señal Raman de 4-TP.

En este caso, el efecto del TT resulta desfavorable para la capacidad de intensificación reduciéndose la señal de 4-TP. Si como se discutió en los estudios de termoelipsometría, el calentamiento produce la coalescencia de partículas disminuyendo el número total de las mismas presentes en el nanocompuesto, es posible considerar que el deterioro de la señal responde a una menor superficie metálica total producto de la coalescencia de las NPM originales, siendo que por XRR se observó que la fracción metálica total permanece invariante. Si bien es cierto que la anisotropía de las partículas podría ser favorable para la intensificación del campo eléctrico, la accesibilidad de las mismas, que ahora cubren la totalidad del poro, sería notoriamente menor, resultando en una señal más débil.

Para el caso del sistema estándar, infiltrado con Ag, un tratamiento térmico menos extremo fue realizado cortando una muestra de este sistema en tres partes iguales y colocando dos de ellas sobre una plataforma calentadora a una temperatura aproximada de 150 °C en un caso y 250 °C en el otro durante una hora al aire. Luego de este tratamiento las muestras fueron

incubadas en la solución 4-TP  $10\mu\text{M}$  de la manera usual. El efecto de este tratamiento térmico resultó también desfavorable para la intensidad de la señal Raman detectada, notándose un gradual deterioro de la señal para la muestra tratada a mayor temperatura (Figura 7-25). La explicación inmediata en este caso es la oxidación de las partículas de Ag. Las partículas de menor tamaño, debido a la disminución de su potencial redox, son especialmente susceptibles a la oxidación; de hecho, es posible que una fracción importante de las partículas se oxide completamente por efecto de la temperatura por lo cual la meseta correspondiente al silicio se hace observable en las mismas condiciones de medición.

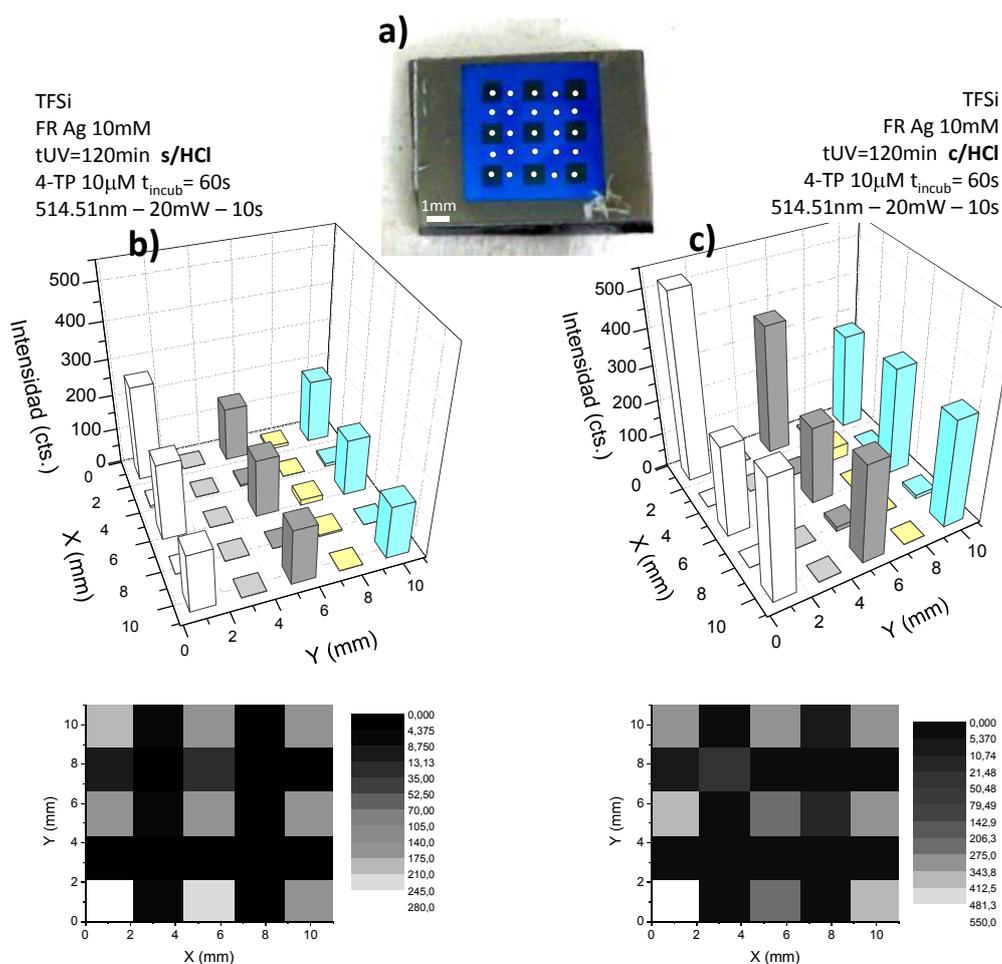


**Figura 7-25** Efecto del tratamiento térmico a  $T_{med}\approx 150\text{ }^{\circ}\text{C}$  y  $T_{max}=250\text{ }^{\circ}\text{C}$  en el sistema estándar sobre la señal Raman de 4-TP.

### 7.2.5. Localización del efecto SERS mediante fotolitografía

Lo mencionado en capítulos anteriores respecto de la posibilidad de localizar la formación de NPM de Ag en matrices de  $\text{TiO}_2$  mediante el empleo de máscaras de litografía en el proceso de foto-reducción, fue puesta en práctica con la finalidad de localizar en las PDMP las regiones de intensificación de la señal Raman. Para ello, muestras del sistema TF/Si fueron sometidas al proceso de fotolitografía durante 120 minutos e incubadas de la forma usual en la solución 4-TP.

Las mediciones de espectroscopía Raman se efectuaron sobre distintos puntos de la muestra indicados en la Figura 7-26 con puntos blancos. Según se observa, las señales de Raman de 4-TP son marcadamente más intensas en la zona conteniendo Ag confirmando el efecto de localización. El experimento confirma la posibilidad de los sistemas nanocompuestos  $\text{TiO}_2$ -Ag de ser utilizados como plataformas SERS con la capacidad de diseñar las áreas de intensificación. Por supuesto, una extensión de este procedimiento puede realizarse también en sistemas bicapas y los patrones de las máscaras de fotolitografía, con diseños a medida, también permitirían transferir a la PDMP regiones de mayor y menor fracción de llenado exponiendo cada región a luz UV durante tiempos diferentes.



**Figura 7-26** Localización del efecto SERS mediante fotolitografía de Ag en el sistema TF/Si. La imagen óptica de la muestra (a) presenta en cuadrados grises las zonas infiltradas con Ag y esquemáticamente en puntos blancos los puntos donde se efectuaron las mediciones. En b) y c) se muestran respectivamente los perfiles de intensidad del pico 1100  $\text{cm}^{-1}$  de 4-TP obtenidos en el sistema sin tratar y tratados con HCl 0,01M.

En un experimento adicional, un tratamiento con HCl 0,01 fue realizado antes de la incubación y en todos los casos se limpió la superficie de las muestras antes de su medición. La muestra tratada con HCl presenta una intensidad mayor (aproximadamente el doble) en las mismas condiciones de medición, sin embargo, los perfiles resultan menos homogéneos (Tabla 7-2) tal vez debido a la presencia de partículas en superficie remanentes luego de su limpieza. El efecto de HCl en la intensificación de la señal Raman será discutida a continuación.

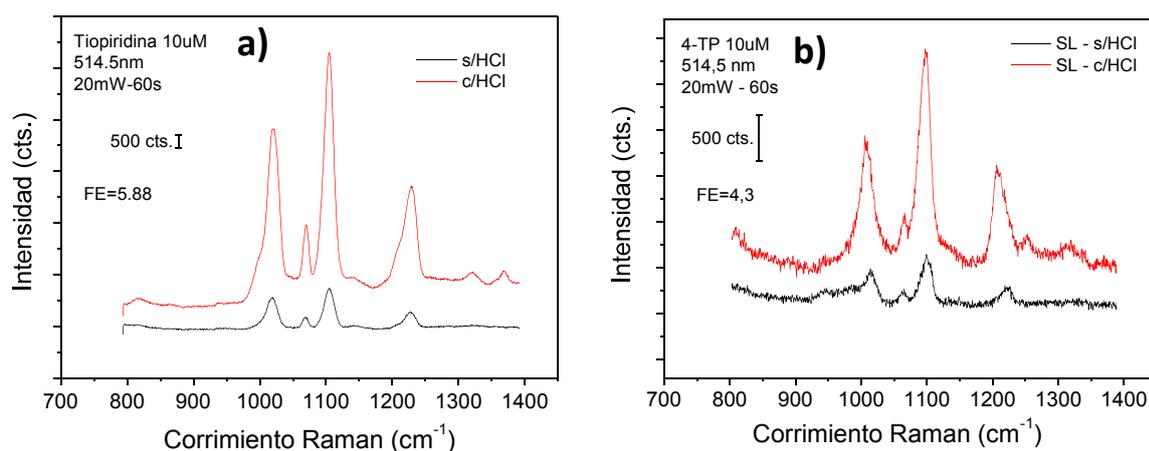
	$\langle I \rangle$ (cts.)	$\sigma$ (cts.)	$\Delta\%$
<b>s/HCl</b>	178	39	21%
<b>c/HCl</b>	323	88	27%

**Tabla 7-2** Valores de intensidad media ( $\langle I \rangle$ ), dispersión ( $\sigma$ ) y variación porcentual ( $\Delta\%$ ) de las señales correspondientes al pico 1100  $\text{cm}^{-1}$  de 4-TP obtenidas en los puntos de la muestra infiltrada con Ag mostrados en la Figura 7-26.

### 7.2.6. El efecto de HCl en sistemas mesoporosos infiltrados con Ag

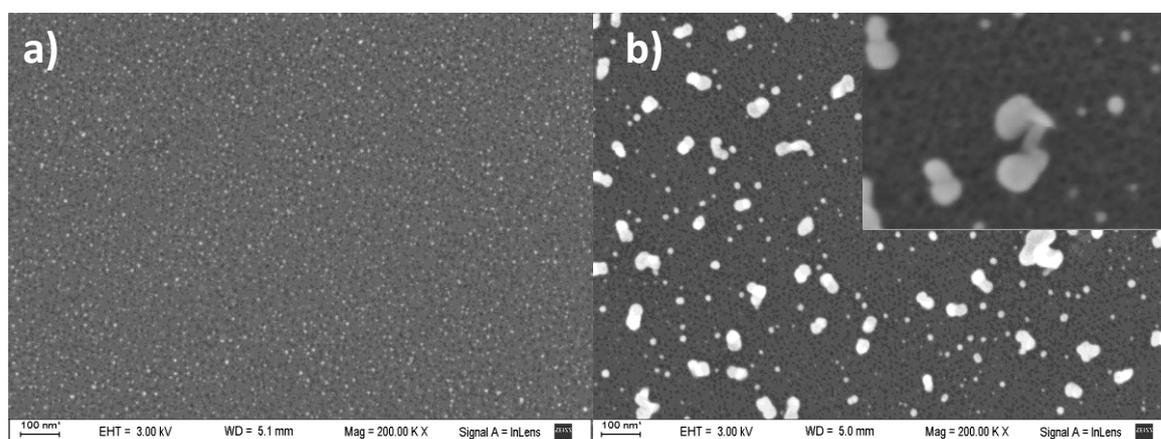
Hacia el final del [Capítulo 5](#) se hizo referencia al efecto de los iones  $\text{Cl}^-$  en las propiedades ópticas de los nanocompuestos con Ag. Se describieron allí los cambios en los espectros de absorbancia que se caracterizan por un desplazamiento de la banda PSL hacia menores longitudes de onda, un aumento de su intensidad y una mayor simetría. En esta sección se presentan los efectos de este tratamiento en las señales de espectroscopía Raman obtenidas tras la incubación de los sistemas TF/Si infiltrados con Ag y expuestos a soluciones de HCl. Según se conoce desde hace tiempo, la adición de halogenuros en los sistemas utilizados para SERS basados en nanoestructuras de Ag produce una intensificación adicional<sup>12,37,38,39</sup> aunque se desconoce el mecanismo exacto que la origina. Probablemente, existan varios mecanismos actuando conjuntamente. En sistemas coloidales se ha reconocido que la adición de halogenuros, especialmente  $\text{Cl}^-$  produce la agregación de las partículas creando zonas de alta intensificación en los puntos de contacto y mayor proximidad de las partículas; en otro tipo de nanoestructuras, sin embargo, los iones  $\text{Cl}^-$  intervendrían en la adsorción del analito sobre la superficie del metal. Este fenómeno ha sido estudiado especialmente para el caso de R6G.<sup>37</sup> Un tercer mecanismo sospechado de contribuir a la intensificación operaría mediante la componente química del efecto SERS, en el que  $\text{Cl}^-$  intervendría en el proceso de transferencia de carga desde la molécula al metal<sup>40</sup>.

En la [Figura 7-27](#) se muestran los espectros Raman de 4-TP incubados en muestras del sistema estándar tratados y sin tratar con HCl 0,01M. El aumento de la intensidad para el sistema expuesto a HCl ( $I_{\text{HCl}}$ ) es de casi 6 veces respecto del sistema sin tratar ( $FE=I_{\text{HCl}}/I_0$ ). Un análisis más detallado indica que el efecto de intensificación es críticamente dependiente del estado de la superficie antes de la realización del tratamiento con HCl y antes de la medición de los espectros. En la [Figura 7-27a](#) la superficie de la muestra no fue limpiada antes del contacto con la solución HCl mientras que en la [Figura 7-27b](#) la muestra sí fue limpiada luego de este tratamiento. Aunque en ambos casos se observa una intensificación de la señal, el efecto es menor para la muestra con superficie limpia.



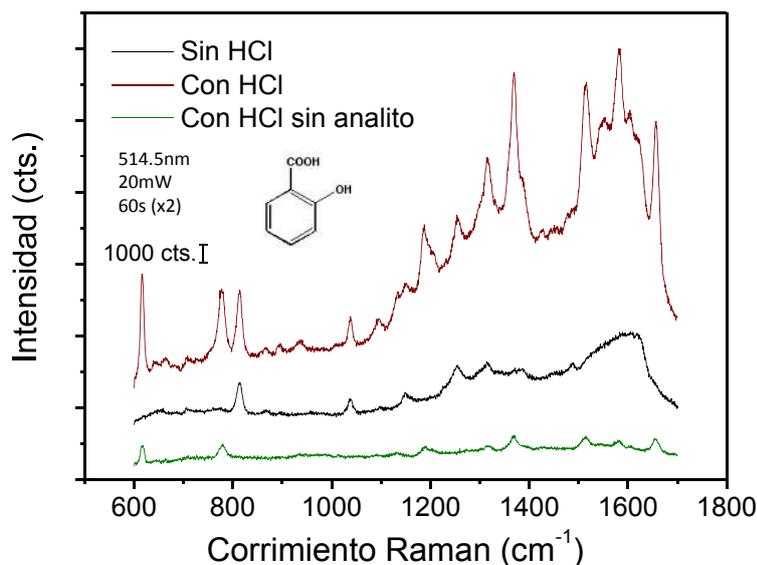
**Figura 7-27** Espectros Raman de 4-TP obtenidos en muestras del sistema estándar antes y después del tratamiento con HCl 0,01M y sometidas (der.), o no (izq.), al procedimiento de limpieza de la superficie (SL).

En la [Figura 7-28](#) se presentan las imágenes MEB-EC de la superficie de las muestras del sistema estándar tratado y sin tratar con HCl (reproducidas de la [Figura 5-56](#) del [Capítulo 5](#)). Allí se observa la formación de agregados de partículas de forma irregular y de mayor tamaño al de las presentes originalmente. Según se sabe, en este tipo de morfologías se producen intensificaciones muy altas del campo eléctrico local en las regiones de contacto entre las partículas (*hot-spots*); las intensidades registradas de las señales Raman son comparables a las observadas en estructuras formadas por agregados de partículas de Ag sobre sustratos planos<sup>38</sup>. Este efecto, junto con la observación de una menor intensificación en el sistema estándar cuya superficie fue limpiada con papel óptico luego de la reacción con HCl, llevan a concluir que la mayor contribución a la señal se produce por efecto de los agregados en superficie. Sin embargo, es posible que la agregación de partículas en el interior de la porosidad contribuya parcialmente al aumento total de la señal, a pesar de la disminución en la fracción metálica de llenado de la porosidad observada por XRR ([Figura 5-57](#), [cap. 5](#)). Se concluye por tanto que los incrementos observados en las intensidades de la señal Raman son el resultado conjunto de los cambios morfológicos de las NPM presentes tanto en el interior de la estructura mesoporosa como en la superficie de las mismas.



**Figura 7-28** Imágenes MEB-EC del sistema estándar antes (a) y después (b) de su tratamiento con HCl 10 mM (escala 100 nm).

La intensificación observada para 4-TP también se hace evidente en la espectroscopía de ácido salicílico ([Figura 7-29](#)). Sin embargo, se observan picos adicionales en el sistema tratado con HCl y que también aparecen en el sistema sin incubar en la solución del analito, probablemente correspondientes a la excitación de modos vibracionales propios de los compuestos AgCl formados durante la reacción con el ácido.

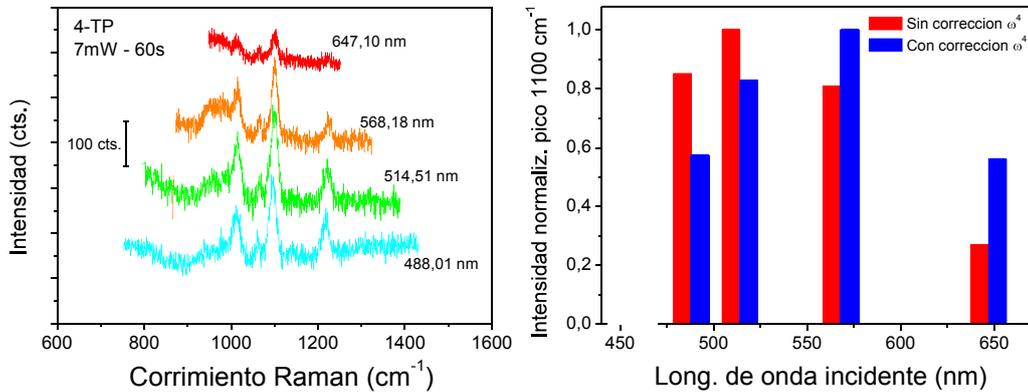


**Figura 7-29** Espectros Raman del sistema estándar tratado y sin tratar con HCl 0,01M incubados y sin incubar en ácido salicílico 10mM.

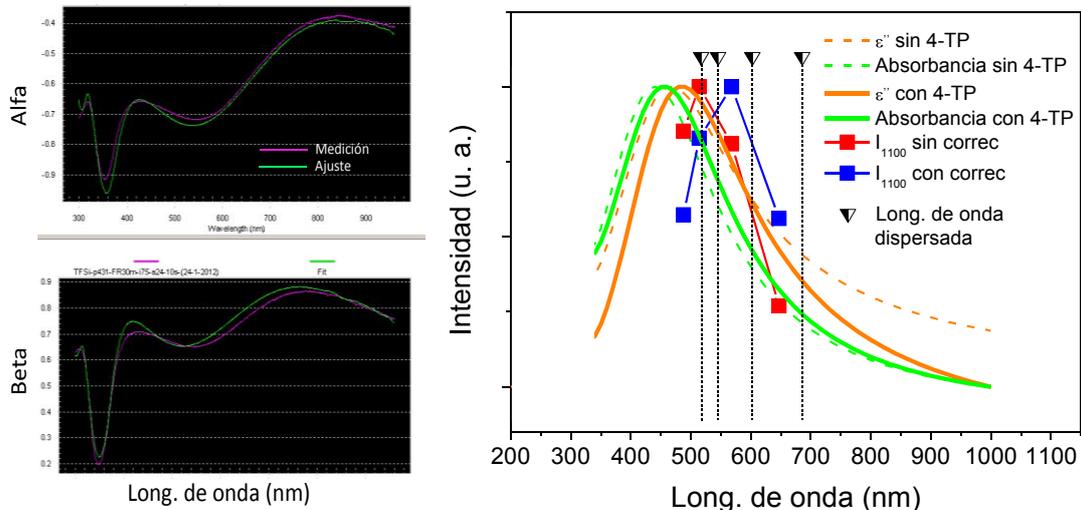
### 7.2.7. Propiedades ópticas y efecto SERS

La componente electromagnética del efecto SERS es el resultado del aumento del campo eléctrico local debido a la excitación de plasmones superficiales localizados. La resonancia de PSL se produce en el rango visible para nanoestructuras basadas en Ag y Au, por lo cual existe una íntima relación entre las propiedades ópticas de tales sistemas y su eficiencia como sustratos con actividad SERS. En los materiales estudiados en este trabajo, la relación entre las propiedades ópticas de los sistemas nanocompuestos y la intensificación de la señal Raman fue analizada comparando las mediciones de elipsometría con los resultados de las señales Raman de 4-TP obtenidas utilizando diferentes longitudes de onda de la luz incidente. El procedimiento general para este estudio consistió en la medición por elipsometría de las muestras mesoporosas infiltradas con la fase metálica y el posterior ajuste de los datos elipsométricos mediante la aplicación de un sistema compuesto por un sustrato (medido independientemente) y una capa delgada con el espesor aproximado de las PDMP en cuestión. La función dieléctrica de la película delgada fue parametrizada mediante una relación de dispersión del tipo Cauchy, un oscilador del tipo Lorentz para las absorciones del  $\text{TiO}_2$  en la región UV del espectro, y una o varias funciones del mismo tipo para las absorciones debidas a los PSL de las NPM. Los parámetros de ajuste del procedimiento fueron: el espesor, las constantes  $A$  y  $B$  de la expresión de Cauchy (Ecuación 2-12), y los parámetros  $Amp$ ,  $\lambda_0$  y  $\Gamma$  de cada oscilador lorentziano representando respectivamente la amplitud, posición y ancho espectral (Ecuación 2-13). Una vez realizado con éxito el ajuste, los parámetros mencionados permitieron reconstruir la función dieléctrica efectiva, tanto en su parte real como imaginaria. Con esta función, y mediante la metodología detallada en la Sección 2.4.1, fue posible reconstruir el espectro de absorción. Un estudio de sustratos medidos por elipsometría y su correlación con el efecto SERS fue reportado recientemente por Oates *et.al.*<sup>41</sup> siguiendo el mismo procedimiento. Finalmente, la comparación con los

datos extraídos de las mediciones de espectroscopía Raman, utilizando 4-TP como analito modelo, se realizó comparando los valores de la intensidad del pico principal de 4-TP situado en  $1100\text{ cm}^{-1}$ . Dado que la dispersión Raman guarda una relación proporcional a la cuarta potencia de la frecuencia  $\omega_{\text{inc}} = \hbar c / \lambda_{\text{inc}}$  de la luz incidente, los valores de intensidad Raman máxima fueron corregidos dividiendo por  $\omega_{\text{inc}}^4$ . En la **Figura 7-30** se presentan los resultados de tal análisis para el sistema estándar TF/Si infiltrado por Ag tras 30 minutos de FR.



**Figura 7-30** Izq.: Espectros Raman de 4-TP obtenidos en el sistema estándar por incidencia de luz láser de diferentes longitudes de onda, 7 mW de potencia y 60 segundos de tiempo de adquisición. Der.: Valores normalizados de la intensidad del pico  $1100\text{ cm}^{-1}$  corregidos y sin corregir por  $\omega^4$ .



**Figura 7-31** Izq.: Resultados del ajuste de los datos elipsométricos antes de la incubación con 4-TP; Der.: Comparación de las intensidades del pico principal de 4-TP a  $1100\text{ cm}^{-1}$ , con y sin corrección por  $\omega^4$ , con la componente imaginaria de la función dieléctrica y los espectros de absorción reconstruidos antes y después de la incubación con 4-TP. La longitud de onda de la luz dispersada se indica en la parte superior con triángulos invertidos.

La correlación con los datos de elipsometría se muestra en la **Figura 7-31** de la que se extraen varias conclusiones. Por un lado, se observa un ligero desplazamiento al rojo de la posición de la banda PSL luego de la incorporación de 4-TP debido a la modificación del entorno dieléctrico de las NPM de Ag luego de la adsorción del analito. Si bien es claro en este caso, en la mayoría de los sistemas analizados el cambio es apenas perceptible como también lo es en los sistemas TF/Vid en los que los espectros de absorbanca son medidos directamente por

espectrofotometría UV-Vis. En segundo lugar se destaca el perfil de intensidades del pico principal de 4-TP en función de la longitud de onda incidente. Se observa que la posición espectral del máximo de intensidad dispersada Raman está desplazada hacia mayores longitudes de onda respecto del máximo de absorción de la muestra. En particular, la energía de la luz dispersada ( $E_s$ ) está desplazada respecto de la energía de los fotones incidentes ( $E_0$ ) por un término proporcional a la posición espectral del pico de dispersión

$$E_s = E_0 - \Delta E,$$

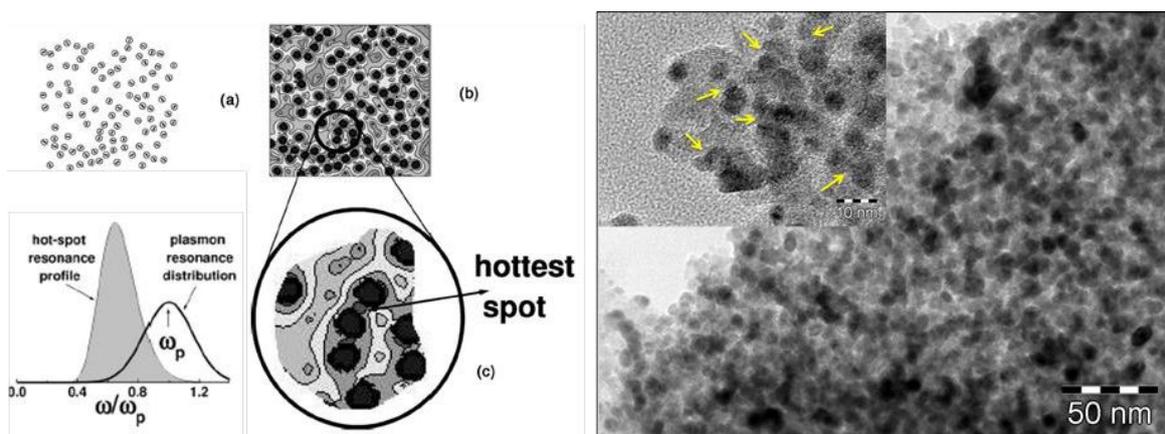
siendo la variación de energía  $\Delta E = (0,124 \text{ eV}/1000 \text{ cm}^{-1}) \cdot P$ , donde  $P$  es la posición espectral del pico dispersado ( $1100 \text{ cm}^{-1}$  en el caso 4-TP). En la [Figura 7-31der.](#), se indican con triángulos invertidos la longitud de onda de la luz dispersada (517,1; 545,2; 602,4; y 685,7 nm) correspondientes al pico  $1100 \text{ cm}^{-1}$  de 4-TP tras la excitación con luz de longitud de onda incidente (488, 514,5, 568,2 y 647,1 nm) respectivamente. Según se observa, para las muestras del sistema estándar, el máximo de intensificación luego de la corrección por  $\omega^4$  se produce para una longitud de onda desplazada al rojo respecto del máximo de absorbancia.

Este hecho difiere del resultado clásico obtenido por Van Duyne *et. al.*<sup>42,43,44</sup> en cuyos trabajos la máxima intensificación, producida en sistemas compuestos por nano-objetos metálicos sobre sustratos planos, ocurre para longitudes de onda de la luz incidente tal que el máximo de la banda PSL ( $\lambda_{\text{plasmon}}$ ) se encuentra ubicado entre la longitud de onda de incidencia ( $\lambda_0$ ) y la longitud de onda de la luz dispersada ( $\lambda_s$ ) ( $E_0 > E_{\text{plasmon}} > E_s$ ,  $\lambda_0 > \lambda_{\text{plasmon}} > \lambda_s$ ). En esta condición, tanto el campo eléctrico de la luz incidente como el de la luz dispersada son aumentados por la excitación plasmónica de la nanoestructura.

Esta diferencia importante entre los resultados obtenidos y las condiciones de máxima intensificación Raman planteadas en la literatura pueden deberse, en principio, a dos cuestiones distintivas de los sistemas mesoporosos infiltrados respecto de las nanoestructuras analizadas en la literatura mencionada. Ellas son:

- i- La naturaleza fuertemente interactuante de las partículas que componen el sistema estudiado. Se ha observado que en nanoestructuras en las que existe una interacción plasmónica entre las partículas u objetos que la conforman, la correlación entre el máximo de absorbancia y la luz incidente se pierde debido a la fuerte intensificación del campo eléctrico local en las regiones inter-partículas (*gaps*) y la condición de máxima intensificación Raman resulta difícil de predecir<sup>45,46</sup>. En particular, un análisis hecho por Etchegoin *et al.*<sup>47</sup> a través de cálculos de DDA (*Discrete Dipole Aproximation*) muestra que en sistemas formados por partículas metálicas en estructuras desordenadas, las interacciones dipolares entre las mismas producen regiones de alta intensificación del campo eléctrico, llamados comúnmente *hot-spots*. El efecto se localiza en las regiones inter-partícula. Se desprende del cálculo que las interacciones dipolares de este tipo producen un desplazamiento al rojo de la banda PSL y simultáneamente la condición de máxima intensificación deja de ser aquella propuesta por Van Duyne, obteniéndose en su lugar la mayor intensificación para excitaciones desplazadas al rojo respecto del máximo de la banda PSL. Este fenómeno ha sido observado en numerosas ocasiones y en los primeros estudios sobre SERS, particularmente en sistemas coloidales de NPM de Ag, en las que mayor intensificación Raman se obtenía excitando las muestras con longitudes de onda desplazadas al rojo respecto del máximo de extinción.<sup>48,49</sup> Acertadamente, la explicación propuesta por Kerker y colaboradores<sup>49</sup>, y verificada posteriormente por Fornasiero y Grieser<sup>50</sup>, aludía a la presencia de agregados de partículas presentes en los coloides estudiados. Aunque en baja fracción, la intensificación producida en esas especies, cuya resonancia está desplazada al rojo respecto del de NPM aisladas, era suficiente para producir la mayor señal Raman; sin embargo, la presencia de

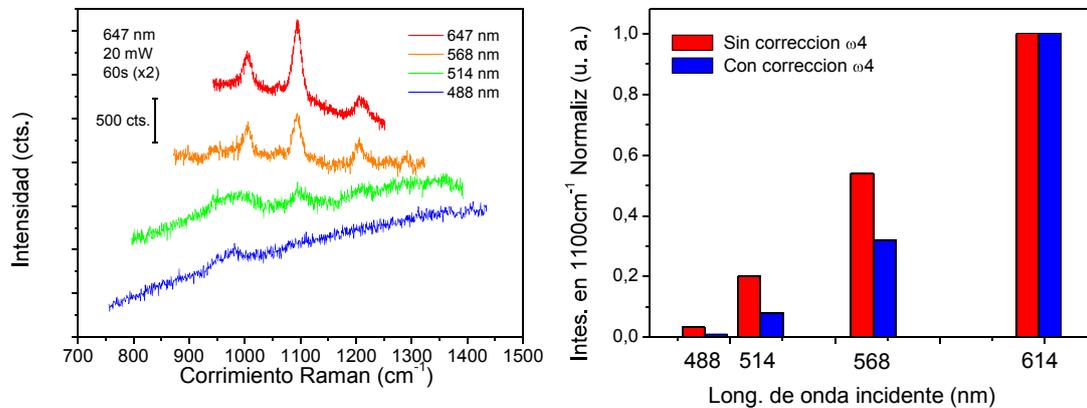
tales agregados no resultaba evidente a partir de los espectros de absorción, en los que solo se observaba la banda PSL asociada a las NPM aisladas y a lo sumo podía apreciarse un hombro o una cola de absorción a mayores longitudes de onda.<sup>48</sup> Las analogías entre el sistema analizado por Etchegoin *et al.*<sup>47</sup> y el sistema estudiado aquí son notables y se muestran explícitamente en la Figura 7-32. Debe remarcarse que la hipótesis de un sistema particulado con interacción plasmónica entre las partículas fue propuesta desde el inicio de esta tesis, en particular en el Capítulo 5, como descripción de los sistemas NPM@PDMP. Se recuerda aquí que las observaciones planteadas acerca del desplazamiento de la banda PSL hacia el rojo, tanto para el caso de la infiltración con Ag como con Au, fueron adjudicadas a la interacción de plasmones de las partículas. La correlación entre la señal SERS, los resultados de elipsometría y los cálculos efectuados por Etchegoin *et al.* refuerzan la hipótesis de interacción validando la descripción de los sistemas.



**Figura 7-32** Comparación entre los sistemas coloidales fuertemente interactuantes estudiados por Etchegoin *et al.*<sup>47</sup> para el cálculo de los perfiles de intensificación del campo eléctrico, y el sistema estándar TF/Si Ag estudiado en esta tesis. A la izquierda se exponen los resultados tomados de la referencia 47 representando las regiones de máxima intensificación (*hot-spots*) y la condición de máxima excitación desplazada al rojo (menor frecuencia) respecto de la banda PSL. A la derecha se muestra una imagen MET del sistema estándar. Se señala en el inserto de mayor magnificación las posibles regiones entre partículas próximas en las que podría desarrollarse la mayor intensificación.

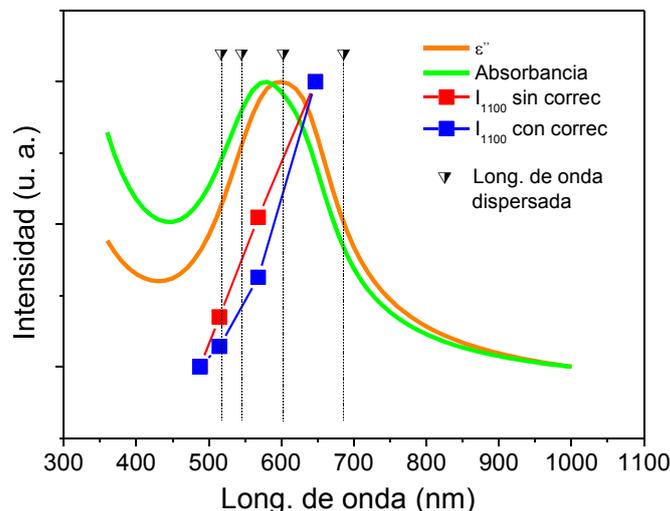
- ii- A diferencia de las plataformas planas (2D) nanoestructuradas para SERS estudiadas por Van Duyne y otros,<sup>42,43,44</sup> las PDMP infiltradas representan un sistema tridimensional (3D), con un espesor característico dentro del cual la luz es fuertemente absorbida. La mayor absorción ocurre justamente en aquella longitud de onda que corresponde a la excitación de PSL. Siendo así, dos efectos compiten en la intensidad de la señal Raman obtenida en estos sistemas: por un lado la condición de máxima intensificación de campo eléctrico al excitar los PSL en el máximo de absorción (sin considerar agregados o zonas de alto acoplamiento plasmónico); por otro lado, la atenuación de la luz incidente es máxima para esta misma longitud de onda, con lo cual la señal del analito analizado provendría principalmente de la región más externa al sustrato. En este análisis, la longitud de onda de la luz incidente que produce la mayor señal Raman estaría desplazada al rojo respecto de la banda PSL ya que, a pesar de ser menor la intensificación del campo eléctrico, es menor también la auto-absorción del sistema. Esta explicación podría también justificar parcialmente las observaciones realizadas acerca de la falta de correlación entre la intensidad de la señal Raman de 4-TP y el espesor de las PDMP.

El mismo tipo de análisis se realizó en el sistema TF/Si infiltrado con Au tras 20 pasos de reducción (Figura 7-33). En este caso, el perfil de intensidades en función de la longitud de onda de la luz incidente se desplaza hacia el rojo en comparación con el sistema infiltrado con Ag de acuerdo con la posición natural del máximo de la banda PSL para partículas de Au ( $\sim 520$  nm (Au) vs.  $\sim 430$  nm (Ag)).



**Figura 7-33** Izq.: Espectros Raman de 4-TP obtenidos en el sistema TF/Si Au20p por incidencia de luz láser de diferentes longitudes de onda, 20 mW de potencia y 60 segundos de tiempo de adquisición. Der.: Valores normalizados de la intensidad del pico  $1100\text{ cm}^{-1}$  corregidos y sin corregir por  $\omega^4$ .

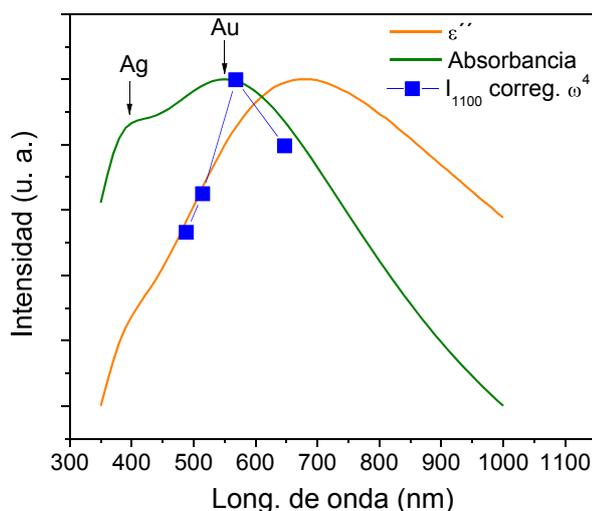
La relación con los resultados del ajuste de elipsometría se muestra en la Figura 7-34. Nuevamente se observa aquí que el máximo de intensificación se produce para una longitud de onda incidente mayor a la del máximo de absorción. La interacción plasmónica de las NPM de Au en este sistema, conforme a lo propuesto en el Capítulo 4, explicaría estas observaciones de acuerdo a lo discutido en el párrafo anterior.



**Figura 7-34** Comparación de las intensidades del pico  $1100\text{ cm}^{-1}$  con y sin corrección por  $\omega^4$  comparadas con la componente imaginaria de la función dieléctrica y los espectros de absorbancia reconstruidos para el sistema TF Au20p.

Aplicando la misma metodología, los sistemas bimetalicos despliegan características similares mostrando la mayor intensificación Raman para una excitación con luz de longitud

de onda desplazada al rojo respecto al máximo de absorción (Figura 7-35). El espectro de absorción permite visualizar la componente debida a las NPM de Ag y Au.



**Figura 7-35** Comparación de las intensidades del pico  $1100 \text{ cm}^{-1}$  con y sin corrección por  $\omega^4$  comparadas con la componente imaginaria de la función dieléctrica y los espectros de absorción reconstruidos para el sistema bimetalico TF Au20p+FRAg 15min.

Estos experimentos resaltan la importante relación que existe entre las características plasmónicas de la nanoestructura y las condiciones de excitación en que habrán de realizarse las mediciones de espectroscopía Raman necesarias a fin de maximizar la intensificación de la señal. La relación observada también pone de manifiesto la existencia del efecto SERS producto de la excitación de PSL.

### 7.3. Conclusiones del capítulo

El conjunto de la información experimental expuesto en las secciones anteriores permite extraer conclusiones acerca de la relación existente entre la síntesis de los nanocompuestos, tanto en su composición, espesor y estructura, y la amplitud de la señal de espectroscopía Raman. Para la evaluación de cada sistema estudiado se empleó como referencia el sistema estándar TF/Si infiltrado con Ag por FR a partir de una solución 10mM en etanol:agua 1:1 v:v con máscara de litografía durante 30 minutos de irradiación con luz UV.

Se destacan las siguientes observaciones:

- ✓ Los experimentos de la [sección 7.2.1.1](#) muestran que la mayor señal Raman es el resultado de la presencia de NPM y no de la cantidad de moléculas de analito en el spot de medición, poniendo de manifiesto la ocurrencia del efecto SERS.
- ✓ Los experimentos realizados con ácido salicílico y R6G muestran que la intensificación debida a NPM no está restringida a moléculas que formen enlaces covalente con el metal, como el caso de 4-TP.
- ✓ La foto-degradación de cada analito limita la potencia utilizable para la incidencia y por tanto extiende los tiempos de adquisición necesarios. R6G es particularmente sensible a las condiciones de incidencia.
- ✓ La intensidad es mayor cuanto mayor es la reflectividad del sustrato Au>Si>Vid.

- ✓ Las PDMP de óxidos mixtos  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  infiltradas con Ag son significativamente menores cuanto mayor es la fracción molar de Si en las PDMP debido a la menor eficiencia del proceso de foto-reducción de Ag.
- ✓ Las muestras incubadas con tiol permanecen estables en la escala de años siendo las señales Raman obtenidas prácticamente las mismas a lo largo de ese tiempo. Se satisfacen las exigencias planteadas por Natan<sup>1</sup> y Brown<sup>2</sup> para la consideración de plataformas tecnológicamente viables.
- ✓ Las partículas formadas en la superficie de la PDMP producen zonas localizadas de mayor intensificación resultando en señales más intensas pero menos homogéneas. Las partículas superficiales pueden ser removidas por una limpieza de la superficie con papel óptico mojado en etanol aunque el sistema es sensible al rayado. Una vez removidas las partículas superficiales las señales Raman no disminuyen significativamente pero sí aumenta el ruido.
- ✓ En el caso de la infiltración con Ag, se observó que la saturación del sistema mesoporoso hasta alcanzarse una fracción de llenado de la porosidad de aproximadamente 45%, luego de 130 minutos de FR en configuración 2, no restringe el aumento de la intensificación para tiempos mayores de FR probablemente debido a la formación de *hot-spots* tras la nucleación de nuevas partículas. Con esto en cuenta, el desempeño de los sistemas infiltrados podría ser mejorado extendiendo los tiempos de FR de Ag, o en el caso de Au, aumentando el número de pasos de reducción más allá de los 20 pasos evaluados en este trabajo.
- ✓ No se encontró una tendencia definida entre el espesor de la muestra mesoporosa y la intensidad de la señal obtenida en iguales condiciones. Esto puede deberse a que la región efectiva de intensificación es solamente un fracción del espesor del *film* mesoporoso, ya sea por la distribución del campo eléctrico, por la atenuación de la luz incidente, o la menor accesibilidad del analito en películas de mayor espesor.
- ✓ No se encontró una influencia significativa de películas delgadas intermedias entre el sustrato y la capa  $\text{TiO}_2\text{-Ag}$ .
- ✓ Es posible utilizar sistemas multicapa  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ , si se atiende el cuidado necesario en la preparación de las muestras, a fin de otorgar una estructura intermedia entre el ambiente y la PDMP conteniendo las NPM. Este resultado abre la posibilidad de incorporar funcionalidades particulares a los sistemas propuestos como ser la selectividad al pasaje de analitos hasta la región de intensificación.
- ✓ La utilización de técnicas de fotolitografía para la infiltración por FR de Ag otorga la posibilidad de localizar bidimensionalmente las zonas de intensificación.
- ✓ Las PDMP pueden ser infiltradas con NPM de Ag y Au obteniéndose en cada caso intensificaciones similares pero utilizando para la excitación longitudes de onda en el verde, para el caso de Ag, y en el rojo para el caso de Au.
- ✓ Los experimentos de la [Sección 7.2.4.3](#) indican que tanto para NPM de Au como de Ag el calentamiento de las muestras luego de la infiltración, y antes de la incubación, resulta en un deterioro de las propiedades de intensificación. Posiblemente esto se deba a la disminución de la superficie metálica accesible para la adsorción del analito, en el caso de Au, y a la oxidación de las NPM de Ag.
- ✓ El efecto de HCl sobre las partículas en superficie produce la coalescencia de las mismas y la generación de puntos de alta intensificación (*hot-spots*) comúnmente hallados en agregados de partículas como los observados por MEB-EC en estos sistemas. Si se limpia la superficie de las muestras removiendo las partículas

superficiales las señales disminuyen notablemente pero siguen siendo mayores a las del sistema sin tratar con HCl. Es posible que los procesos de coalescencia observados en la superficie también ocurran limitadamente en el interior de la estructura mesoporosa.

- ✓ La relación entre las propiedades ópticas del compuesto y la dependencia de la intensidad Raman con la longitud de onda incidente se apartan de la tendencia conocida para partículas aisladas en las que la mayor intensificación se produce para excitaciones con longitud de onda ubicadas entre el máximo de la banda PSL y la longitud de onda de la luz dispersada. Lo que se observa en este caso es que la máxima señal se obtiene al incidir con luz cuya longitud de onda está desplazada al rojo respecto del máximo de la banda PSL. Esta observación refuerza la hipótesis de interacciones electromagnéticas entre las NPM por acoplamiento de plasmones de acuerdo con lo observado en el [Capítulo 5](#) acerca del desplazamiento al rojo de la banda PSL al progresar el tiempo de irradiación en muestras infiltradas con Ag por foto-reducción, y con Au por reducción suave ([Capítulo 4](#)), ya que en nanoestructuras fuertemente acopladas se pierde la correlación entre la banda PSL y la condición de máxima intensificación<sup>45</sup>.
- ✓ La intensificación de la señal Raman producida por partículas de Au ocurre a mayores longitudes de onda de la luz incidente que en el caso de partículas de Ag, consistente con las características de los PSL en cada caso y cumpliendo nuevamente para este metal que la longitud de onda de la luz incidente que produce la mayor intensificación también está desplazada al rojo respecto del máximo de la banda PSL. El sistema TF/Si infiltrado con Au por reducción suave fue analizado en el [Capítulo 4](#) mostrando también un desplazamiento gradual de la banda PSL hacia el rojo, consistente con lo esperable para sistemas con acoplamientos dipolares de los plasmones de las NPM.
- ✓ En sistemas bimetálicos, conteniendo partículas de Ag y de Au, la intensificación Raman puede extenderse a un rango más amplio de longitudes de onda de la luz incidente dependiendo del grado de llenado con cada metal.

Para finalizar, se destaca que la homogeneidad de la intensificación de los nanocompuestos estudiados junto con la capacidad de fabricación en áreas extendidas y con control espacial de la intensificación mediante la foto-litografía Ag representan las principales virtudes de los sistemas nanocompuestos estudiados en este trabajo frente a la posibilidad de aplicación de los mismos en tecnología SERS. Sin embargo, las características de la intensificación son similares en magnitud que las observadas en sustratos de plata rugosada, y muy por debajo de otras nanoestructuras reportadas, aunque de fabricación mucho más costosa y sofisticada. Los límites de detección tampoco son muy bajos. Para el caso de 4-TP no se observó señal en muestras incubadas durante toda una noche en una solución  $10^{-9}$  M. La estabilidad de los sistemas nanocompuestos NPM-Ag@PDMP-TF marca una diferencia importante en favor de estos con respecto a los sustratos rugosados. Siguiendo los lineamientos sugeridos por Brown y Milton en cuanto a la consideración de los mencionados aspectos generales del desempeño de las plataformas SERS fue posible contrastar cualitativamente la performance de los sistemas mesoporosos infiltrados con las principales plataformas de intensificación estudiadas por la comunidad ([Figura 7-36](#)).

	Método	CARACTERÍSTICAS DE DESEMPEÑO							
		Facilidad de preparación	Costo de preparación	Facilidad de uso	Áreas extendidas	Reproducibilidad punto a punto	Reproducibilidad lote a lote	Intensificación	Estabilidad
NPM ESTRUCTURADAS	NPM libres	✓✓	✓✓	✓✓	xx	xx	✓/x	✓✓	✓/x
	Coloides agregados	✓	✓✓	✓✓	✓	xx	✓/x	✓	✓/x
	Partículas estructuradas	✓	✓✓	✓	✓	x	✓	✓	✓/x
	Arreglos estructurados de NPM	✓/x	✓	✓/x	✓✓	✓/x	✓	✓	✓
	Multicapas de NPM	✓/x	✓	✓/x	✓	✓	✓	✓	✓
SUPERFICIES ESTRUCTURADAS	Superficies metálicas no estructuradas	✓✓	✓✓	✓✓	✓✓	xx	xx	x	✓✓
	Superficies metálicas rugosadas químicamente	✓✓	✓✓	✓✓	✓✓	✓/x	✓/x	✓/x	✓
	Superficies metálicas rugosadas electroquím.	✓	✓✓	✓✓	✓✓	✓/x	✓	✓	✓/x
	Superficies litografiadas	x	x	✓	✓/x	✓✓	✓✓	✓✓	✓✓
	Superficies metálicas estructuradas en 3D	x	✓/x	✓/x	✓	✓	✓✓	✓✓	✓
<b>NPM@PDMP</b>		✓	✓✓	✓	✓✓	✓✓	✓	✓/x	✓

**Figura 7-36** Comparación cualitativa entre los sistemas mesoporosos infiltrados con partículas metálicas (NPM@PDMP) y otras plataformas propuestas en la literatura como plataformas de actividad SERS. Cuadro comparativo tomado de Brown y Milton.<sup>2</sup>

En cuanto a la información sobre los sistemas mesoporosos que se puede extraer de los estudios de espectroscopía Raman, se subraya la posibilidad de hacer estudios cuantitativos acerca de la fracción metálica infiltrada en las matrices porosas depositadas sobre silicio a través de la medición del pico de dispersión Raman ubicado a  $522\text{ cm}^{-1}$  asignado al fonón TO del silicio cristalino, ya que como se ha señalado, la intensidad de dicho pico está modulada por la absorción parcial de la luz incidente debida a la presencia de NPM. Por otro lado, la accesibilidad de los analitos en las estructuras mesoporosas también es factible de desarrollarse brindando información útil y difícil de obtener por otras técnicas, en especial, este tipo de estudios otorga una poderosa herramienta para la caracterización de la accesibilidad de sistemas mesoporosos multicapa. La foto-degradación de los analitos también es viable de estudiarse en estos sistemas nanocompuestos de conocida capacidad fotocatalítica. Por último, se recalca el empleo de la espectroscopía Raman como una herramienta de caracterización de los nanocompuestos NPM-PDMP que se complementa con la técnica de elipsometría utilizada para la determinación de las propiedades ópticas. La información a nivel molecular, en estrecha relación con la nanoestructura plasmónica de los sistemas analizados, se vislumbra como un atractivo campo de estudio al alcance de los conocimientos y del equipamiento existente.

<sup>1</sup> M.J. Natan, "Concluding Remarks" *Faraday Discussions*, 132, 2006, pp. 321-328.

<sup>2</sup> R.J. Brown M.J. Milton, "Nanostructures and nanostructured substrates for surface-enhanced Raman scattering (SERS)" *Journal of Raman Spectroscopy*, Vol. 39, 2008, pp. 1313-1326.

<sup>3</sup> E. Le Ru, E. Blackie, M. Meyer, P. G. Etchegoin, "Surface Enhanced Raman Scattering Enhancement Factors: A Comprehensive Study" *Journal of Physical Chemistry*, Vol. 111, 2007, pp. 13794-13803.

<sup>4</sup> E. Le Ru P. G. Etchegoin, "Principles of Surface Enhanced Raman Spectroscopy and related plasmonic effects", Elsevier, 2009.

<sup>5</sup> a) A. G. Brolo, D. E. Irish, B. D. Smith, "Applications of surface enhanced Raman scattering to the study of metal-adsorbate interactions," *J. Mol. Struct. Mol. Struct.*, vol. 405, 1997, pp. 29-44; b) M. Fan, G. F. S. Andrade, A. G. Brolo, "A review on the fabrication of substrates for surface enhanced Raman spectroscopy and their applications in analytical chemistry," *Anal. Chim. Acta*, vol. 693, no. 1-2, 2011, pp. 7-25.

- <sup>6</sup> K. L. Norrod, L. M. Sudnik, D. Roussel, K. L. Rowlen, "Quantitative Comparison of five SERS Substrates: Sensitivity and Limit of Detection", *Appl. Spec.*, vol. 51, 7, 1997, pp. 994-1001.
- <sup>7</sup> L. M. Sudnik, K. L. Norrod, K. L. Rowlen, "SERS-Active Ag films from Photoreduction of Ag<sup>+</sup> on TiO<sub>2</sub>", *Appl. Spec.*, vol. 50, 3, 1996, pp. 422-424.
- <sup>8</sup> J. Baldwin, N. Schu, I.S. Butler, M.P. Andrews, "Integrated Optics Evanescent Wave Surface Enhanced Raman Scattering (IO-EWSERS) of Mercaptopyrindines on a Planar Optical Chemical Bench: Binding of Hydrogen and Copper Ion" *Society*, vol. 7463, 1996, pp. 6389-6398.
- <sup>9</sup> J.A. Baldwin, B. Vlac, M.P. Andrews, I.S. Butler, "Surface-Enhanced Raman Scattering of Mercaptopyrindines and Pyrazinamide Incorporated in Silver Colloid-Adsorbate Films" vol. 7463, 1997, pp. 3744-3751.
- <sup>10</sup> J. Hu, B. Zhao, W. Xu, B. Li, Y. Fan, "Surface-enhanced Raman spectroscopy study on the structure changes of 4-mercaptopyridine adsorbed on silver substrates and silver colloids" *Spectrochimica Acta Part A*, vol. 58, 2002, pp. 2827-2834.
- <sup>11</sup> W. Song, Y. Wang, B. Zhao, "Surface-Enhanced Raman Scattering of 4-Mercaptopyrindine on the Surface of TiO<sub>2</sub> Nanofibers Coated with Ag Nanoparticles" *J. Phys. Chem. C*, vol. 111, 2007, pp. 12786-12791.
- <sup>12</sup> H.S. Jung, K. Kim, M.S. Kim, "Raman spectroscopic investigation of the adsorption of 4-mercaptopyridine on a silver-sol surface" *Journal of Molecular Structure*, vol. 407, 1997, pp. 139-147.
- <sup>13</sup> G. Socrates, "Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies: Tables and Charts", 2004, 3ra. Ed. Wiley.
- <sup>14</sup> K.-H. Yang, Y.-C. Liu, C.-C. Yu, "Enhancements in intensity and stability of surface-enhanced Raman scattering on optimally electrochemically roughened silver substrates" *Journal of Materials Chemistry*, vol. 18, no. 40, 2008, p. 4849.
- <sup>15</sup> R. G. Freeman, M. B. Hommer, K. C. Grabar, M. A. Jackson, M. J. Natan, "Ag-Clad Au Nanoparticles: Novel Aggregation, Optical, and Surface-Enhanced Raman Scattering Properties," *J. Phys. Chem.*, vol. 100, no. 2, 1996, pp. 718-724.
- <sup>16</sup> L. Rivas, S. Sanchez, J.V. Garc, G. Morcillo, "Mixed Silver/Gold Colloids: A Study of Their Formation, Morphology, and Surface-Enhanced Raman Activity" *Langmuir*, 16, 25, 2000, pp. 9722-9728.
- <sup>17</sup> I. Srnová-Sloufová, B. Vlcková, Z. Bastl, T. L. Hasslett, "Bimetallic (Ag)Au nanoparticles prepared by the seed growth method: two-dimensional assembling, characterization by energy dispersive X-ray analysis, X-ray photoelectron spectroscopy, and surface enhanced raman spectroscopy, and proposed mechanism of growth," *Langmuir*, vol. 20, no. 8, 2004, pp. 3407-3415.
- <sup>18</sup> Y. Cui, B. Ren, J. Yao, R. Gu, Z. Tian, "Synthesis of AgcoreAushell bimetallic nanoparticles for immunoassay based on surface-enhanced Raman spectroscopy." *J. Phys. Chem. B*, vol. 110, no. 9, 2006, pp. 4002-4006.
- <sup>19</sup> Y. Liu, S. Yang, "Improved surface-enhanced Raman scattering based on Ag-Au bimetal prepared by galvanic replacement reactions" *Electrochimica Acta*, vol. 52, 2007, pp. 1925-1931.
- <sup>20</sup> R. A. Alvarez-Puebla, J. P. Bravo-Vasquez, P. Cheben, D.-X. Xu, P. Waldron, H. Fenniri, "SERS-active Ag/Au bimetallic nanoalloys on Si/SiO(x)," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 333, no. 1, 2009, pp. 237-241.
- <sup>21</sup> C. Wang, J. Fang, Y. Jin, M. Cheng, "Fabrication and surface-enhanced Raman scattering (SERS) of Ag/Au bimetallic films on Si substrates," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 258, no. 3, 2011, pp. 1144-1148.
- <sup>22</sup> G. V. P. Kumar, S. Shruthi, B. Vibha, B. A. A. Reddy, T. K. Kundu, C. Narayana, "Hot Spots in Ag Core-Au Shell Nanoparticles Potent for Surface-Enhanced Raman Scattering Studies of Biomolecules," *J. Phys. Chem. C*, vol. 111, no. 11, 2007, pp. 4388-4392.
- <sup>23</sup> A. Chougnat, C. Heitz, P. Albouy, M. Klotz, "The influence of the nature of the substrate on the ordering of mesoporous thin films" *Thin Solid Films*, vol. 495, 2006, pp. 40 - 44.
- <sup>24</sup> A. Baptiste, A. Bulou, F. Bardeau, J. Nouet, A. Gibaud, K. Wen, S. Hoeppeener, R. Maoz, J. Sagiv, "Substrate-Induced Modulation of the Raman Scattering Signals from Self-Assembled Organic Nanometric Films," *Langmuir*, vol. 20, 2004, pp. 6232-6237.
- <sup>25</sup> U. Diebold, "The surface science of titanium dioxide" *Surface Science Reports*, vol. 48, 2003, pp. 53-229.
- <sup>26</sup> F. Roncaroli, E. D. Martínez, G. J. A. A. Soler-illia, M. A. Blesa, "Mesoporous Thin Films of TiO<sub>2</sub> on Attenuated Total Reflection Crystals. An In Situ Fourier-Transform Infrared Study of the Kinetics and Equilibrium of Adsorption and Photocatalysis of Carboxylic Acids," *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 117, pp. 15026-15034, 2013.
- <sup>27</sup> S. A. Meyer, E. C. Le Ru, P. G. Etchegoin, "Quantifying resonant Raman cross sections with SERS" *J. Phys. Chem. A*, vol. 114, no. 17, 2010, pp. 5515-5519.

- <sup>28</sup> E.C. Le Ru, P.G. Etchegoin, J. Grand, N. Félidj, J. Aubard, G. Lévi, A. Hohenau, J.R. Krenn "Surface enhanced Raman spectroscopy on nanolithography-prepared substrates" *Current Applied Physics*, vol. 8, 2008 pp. 467–470.
- <sup>29</sup> Yu-Chuan Liu, Chung-Chin Yu, Sen-Fu Sheu. "Low concentration rhodamine 6G observed by surface-enhanced Raman scattering on optimally electrochemically roughened silver substrates" *J. Mater. Chem.*, vol. 16, 2006, pp. 3546–3551.
- <sup>30</sup> J. Zhao, L. Jensen, J. Sung, S. Zou, G.C. Schatz, R.P. Duyne, "Interaction of Plasmon and Molecular Resonances for Rhodamine 6G Adsorbed on Silver Nanoparticles" *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 129, 2007, pp. 7647-7656.
- <sup>31</sup> P. Hildebrandt and M. Stockburger, "Surface-Enhanced Resonance Raman Spectroscopy of Rhodamine 6G Adsorbed on Colloidal Silver" 1984, pp. 5935-5944.
- <sup>32</sup> A. Calvo, M. Joselevich, G. J. A. A. Soler-Illia, F. J. Williams, "Chemical reactivity of amino-functionalized mesoporous silica thin films obtained by co-condensation and post-grafting routes" *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 121, no. 1–3, 2009, pp. 67–72.
- <sup>33</sup> J. Park, H. Kim, J. Park, "Characteristics of Thiol-Functionalized Mesoporous Silica and Its Application to Silver and Cadmium Ion Removal" *International Journal of Environmental Science and Development*, vol. 3, no. 2, 2012, pp. 81-85.
- <sup>34</sup> A. Calvo, B. Yameen, F. J. Williams, O. Azzaroni, G. J. A. A. Soler-illia, "Facile molecular design of hybrid functional assemblies with controllable transport properties: mesoporous lms meet polyelectrolyte brushes" *Chem. Comm.*, 2009, pp. 2553–2555.
- <sup>35</sup> A. Calvo, B. Yameen, F. J. Williams, G. J. A. A. Soler-illia, "Mesoporous Films and Polymer Brushes Helping Each Other To Modulate Ionic Transport in Nanocon ned Environments. An Interesting Example of Synergism in Functional Hybrid Assemblies" *J. Am. Chem. Soc.* Vol. 131, 2009, pp. 108626–10868.
- <sup>36</sup> L. Malfatti, M. G. Bellino, P. Innocenzi, G. J. A. A. Soler-Illia, "One-Pot Route to Produce Hierarchically Porous Titania Thin Films By Controlled Self-Assembly, Swelling and Phase Separation", *Chem. Mater.* 21, 2009, pp. 2763-2769.
- <sup>37</sup> M. Futamata, "LSP spectral changes correlating with SERS activation and quenching for R6G on immobilized Ag nanoparticles" *App. Phy. B*, vol.93, 2008, pp. 117-130.
- <sup>38</sup> J. Hu, B. Zhao, W. Xu, Y. Fan, and B. Li, "Simple Method for Preparing Controllably Aggregated Silver Particle Films Used as Surface-Enhanced Raman Scattering Active Substrates" *Langmuir*, 18, 2002, pp. 6839-6844.
- <sup>39</sup> M. Futamata, M. Ishikawa, "Microscopic morphology and SERS activity of Ag colloidal particles" *Vibrational Spectroscopy*, vol. 30, 2002, pp. 17-23.
- <sup>40</sup> A. Otto, A. Bruckbauer, Y.X. Chen, "On the chloride activation in SERS and single molecule SERS" *Journal of Molecular Structure*, vol. 662, 2003, pp. 501-514.
- <sup>41</sup> T.W. Oates, H. Sugime, S. Noda, "Combinatorial Surface-Enhanced Raman Spectroscopy and Spectroscopic Ellipsometry of Silver Island Films" *J. Phys. Chem. C*, 113, 12, 2009, pp. 4820-4828.
- <sup>42</sup> C. L. Haynes, R. P. Van Duyne, "Plasmon-Sampled Surface-Enhanced Raman Excitation Spectroscopy" *J. Phys. Chem. B*, vol. 107, no. 30, 2003, pp. 7426–7433.
- <sup>43</sup> A. McFarland, M. A. Young, J. A. Dieringer, R. P. Van Duyne, *J. Phys. Chem B*, 109, 2005, pp. 11279-11285.
- <sup>44</sup> X. Zhang, C. R. Yonzon, M. A. Young, D. A. Stuart, R. P. Van Duyne, "Surface-enhanced Raman spectroscopy biosensors: excitation spectroscopy for optimisation of substrates fabricated by nanosphere lithography,," *IEE Proc. Nanobiotechnol.*, vol. 152, no. 6, 2005, pp. 195–206.
- <sup>45</sup> D. A. Weitz, S. Garoff, T. J. Gramila, "Excitation spectra of surface-enhanced Raman scattering on silver-island films,," *Opt. Lett.*, vol. 7, no. 4, 1982, pp. 168–70.
- <sup>46</sup> J. M. McMahon, S. Li, L. K. Ausman, G. C. Schatz, "Modeling the effect of small gaps in Surface-Enhanced Raman Spectroscopy", *J. Phys. Chem. C*, 116, 2012, pp. 1627-1637.
- <sup>47</sup> P. Etchegoin, L. F. Cohen, "Electromagnetic contribution to surface enhanced Raman scattering revisited", *J. Chem. Phys.*, 119, 10, 2003, pp. 5281-5289.
- <sup>48</sup> O. Siiman, L. A. Bumm, R. Callaghan, C. Blatchford, M. Kerker, "Surface-Enhanced Raman Scattering by Citrate on Colloidal Silver," vol. 61, no. 32, 1983, pp. 1014–1023.
- <sup>49</sup> M. Kerker, D. Wang, "Effect of Aggregates on Extinction and Surface-Enhanced Raman Scattering Spectra of Colloidal Silver," vol. 1014, no. 1 1, 1984, pp. 3168–3170.
- <sup>50</sup> D. Fornasiero, F. Grieser, "Analysis of the visible absorption and SERS excitation spectra of silver sols," *J. Chem. Phys.*, vol. 87, no. 5, 1987, p. 3213-3217.

## 8. CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS

El conjunto de experimentos presentados en este trabajo pretendieron cubrir los puntos esenciales de las diferentes etapas de la síntesis de las películas delgadas nanocompuestas NPM@PDMP. Partiendo de la síntesis de las PDMP de distinta composición ( $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ ) y con el empleo de diferentes agentes surfactantes se analizaron las condiciones operacionales para lograr el depósito homogéneo de películas delgadas con espesor controlable en el intervalo 50-300 nm por *dip-coating* y por *spin-coating*. La primera de tales técnicas resultó más conveniente debido a la mayor homogeneidad de los espesores, especialmente para PDMP de  $\text{SiO}_2$ . En cuanto al material de la matriz, la estabilidad química, junto con las propiedades fotocatalíticas de la fase anatasa del  $\text{TiO}_2$ , definieron este óxido como el más apropiado para el desarrollo de los nanocompuestos buscados.

En el caso de PDMP de  $\text{TiO}_2$ , los depósitos fueron realizados con el sol a una temperatura de 32 °C y a una humedad relativa de 35%. Se adoptó exitosamente un tratamiento inmediatamente posterior a la realización del depósito, consistente en exponer el *film* a vapor de agua, antes de colocarlo en la cámara de estabilización a 50% de HR, a fin de garantizar la formación de una mesoestructura ordenada. Se encontró que existe una influencia del sustrato en la contracción de las películas de  $\text{TiO}_2$  depositadas durante el tratamiento térmico relacionado con el grado de cristalización de la fase anatasa. El análisis de elipsometría efectuado sobre PDMP de  $\text{TiO}_2$  de espesor >200 nm depositado sobre vidrio sódico-cálcico muestra la existencia de un gradiente en el índice de refracción que podría estar relacionado con una mayor cristalización del  $\text{TiO}_2$  en las capas más alejadas del sustrato y por tanto, con una menor concentración de impurezas. Se sintetizaron exitosamente estructuras bicapa  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  interponiendo entre cada depósito un tratamiento de estabilización a 200 °C. La accesibilidad de la capa inferior de los sistemas bicapa es menor a la del mismo sistema mesoporoso de una sola capa.

Los experimentos presentados en el Capítulo 4 demuestran la factibilidad de infiltrar las PDMP con NPM de Au y de comprender las propiedades ópticas derivadas en términos de teorías de medio efectivo y dispersión de luz visible. La estabilidad y los fenómenos de maduración de las NPM en función de las NPM también aportaron información relativa a la físico-química de los sistemas mesoporosos infiltrados. Como principales conclusiones de esta parte del trabajo se destacan la obtención de un método reproducible de infiltración de PDMP de  $\text{TiO}_2$  con NPM de Au mediante métodos de reducción suave a temperatura ambiente utilizando  $\text{HAuCl}_4\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  a pH 4 como precursor metálico y  $\text{NaBH}_4$  como agente reductor. Por este método, la fracción de llenado puede regularse mediante la aplicación reiterada del procedimiento de infiltración-reducción llegándose hasta una infiltración de *c.a.* 8% del volumen poroso accesible según datos de XRR. Se obtienen NPM de forma esférica con tamaños de partícula en el intervalo 3-9 nm. La infiltración es homogénea tanto en el área de las muestras como en espesor del *film*. Las propiedades ópticas de los sistemas nanocompuestos  $\text{Au@TiO}_2$  pudieron ser modeladas satisfactoriamente aplicando la teoría de medio efectivo de Maxwell-Garnett y de dispersión de luz de Mie en la aproximación dipolar y para bajas fracciones de llenado en las que no existe interacción plasmónica entre las NPM. En tales condiciones, es posible extraer un valor estimado de tamaño de partícula y fracción

de llenado a partir de los espectros de absorción, representando una técnica alternativa a la microscopía electrónica de transmisión de mucho más fácil acceso. Los cambios morfológicos de las películas nanocompuestas sometidas a diferentes temperaturas fueron correlacionadas con los cambios en las propiedades ópticas hallando un cambio en la morfología de las NPM pasando de una forma esférica a elipsoidal y finalmente a fragmentos interconectados moldeados por la estructura mesoporosa del *film*. Se concluyó que fenómenos de coalescencia de NPM tienen lugar a temperaturas menores a 250 °C.

Los resultados presentados en el Capítulo 5 demuestran la factibilidad de infiltrar películas delgadas mesoporosas de TiO<sub>2</sub> con nanopartículas metálicas de Ag haciendo crecer las mismas en el interior de la porosidad mediante métodos de reducción suave y foto-reducción. Adicionalmente se demostró que la infiltración de PDMP de base SiO<sub>2</sub> con Ag por RS puede ser notablemente mejorada incorporando NH<sub>3</sub> a la solución de AgNO<sub>3</sub> a fin de complejar el catión Ag<sup>+</sup> y favorecer la adsorción de este complejo en la superficie interna del SiO<sub>2</sub>. Es posible realizar la infiltración de NPM mediante foto-reducción en PDMP de base TiO<sub>2</sub>. No se observa FR en PDMP de SiO<sub>2</sub>. La FR puede realizarse exitosamente también en estructuras bicapas SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>; sin embargo, la menor accesibilidad de las soluciones precursoras del metal en este tipo de estructuras produce un menor grado de infiltración de la fase metálica luego de un mismo tiempo de irradiación UV. Es posible localizar la infiltración con Ag mediante el empleo de máscaras de fotolitografía UV con una resolución que depende de la tecnología utilizada para la fabricación de las máscaras y de la configuración experimental para efectuar la irradiación. La FR puede ser llevada a cabo conjuntamente con la caracterización de las propiedades ópticas, permitiendo realizar experimentos de FR *in-situ* tanto en el espectrofotómetro UV-Visible como en el elipsómetro. Los modelos de Mie y Maxwell-Garnett fueron aplicados con éxito en tales experimentos pudiéndose resolver la evolución del tamaño medio de partícula y de la fracción de llenado de las PDMP. La estabilidad química de los nanocompuestos, conteniendo NPM de Ag, depende de las condiciones de conservación de las muestras, en particular la humedad relativa del ambiente y las condiciones de iluminación. El empleo de tioles, específicamente MUA y 4-TP, para el tratamiento posterior de los nanocompuestos luego de la infiltración con Ag resulta efectivo para la protección de las NPM y la estabilidad química de las muestras. El Cl<sup>-</sup> y otros halogenuros permiten modificar la forma y posición de la banda plasmónica.

Los resultados y discusiones presentados en el Capítulo 6 muestran que el caso del sistema estándar TF/Si infiltrado con NPM de Ag los fenómenos que intervienen en el transporte son: campos eléctricos localizados, reacciones electroquímicas de oxidación/reducción de NPM, transporte difusivo de iones y NPM actuando como antenas. Se identificó un mecanismo principal, el de difusión de iones Ag<sup>+</sup>, capaz de explicar las observaciones realizadas. La caracterización del transporte de carga eléctrica debería continuarse mediante técnicas de medición volumétrica como por ejemplo espectroscopía de impedancia.

Con respecto al efecto SERS, los experimentos del Capítulo 7 muestran que la presencia de NPM produce un incremento de la señal Raman. Los experimentos realizados con ácido salicílico y R6G muestran que la intensificación debida a NPM no está restringida a moléculas que formen enlaces covalentes con el metal como el caso de 4-TP. Existe una influencia del sustrato siendo la intensificación de la señal Raman mayor cuanto mayor es la reflectividad del sustrato Au>Si>Vid. Se observó que las muestras incubadas con tiol permanecen estables en la escala de años siendo las señales Raman obtenidas prácticamente las mismas a lo largo

de ese tiempo. Se satisfacen las exigencias planteadas por diversos miembros de la comunidad para la consideración de plataformas SERS tecnológicamente viables. Las partículas formadas en la superficie de la PDMP producen zonas localizadas de mayor intensificación resultando en señales más intensas pero menos homogéneas. Las partículas superficiales pueden ser removidas por una limpieza de la superficie con papel óptico mojado en etanol aunque el sistema es sensible al rayado. Una vez removidas las partículas superficiales las señales Raman no disminuyen significativamente pero sí aumenta el ruido. Existe una relación lineal entre el tiempo de FR de Ag y la intensidad de la señal Raman. Esto puede deberse a un mayor número de partículas o a una mayor cantidad del analito que se adsorbe por enlaces covalentes sobre la fase metálica. Las imágenes MET de muestras infiltradas durante distintos tiempos de FR parecen indicar que es el número de partículas, y no el tamaño de las mismas, lo que constituye la diferencia principal entre las muestras irradiadas por más tiempo. En este sentido, la mayor densidad de partículas supone una mayor interacción dipolar de los plasmones de las NPM. Estructuras fuertemente acopladas, como las que habrían de ocurrir para NPM en contacto o corta distancia constituyen zonas de mayor intensificación (*hot-spots*). Es posible utilizar sistemas multicapa SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>, si se atiende el cuidado necesario en la preparación de las muestras, a fin de otorgar una estructura intermedia entre el ambiente y la PDMP conteniendo las NPM. Este resultado abre la posibilidad de incorporar funcionalidades particulares a los sistemas propuestos como ser la selectividad al pasaje de analitos hasta la región de intensificación y la preconcentración de los mismos. La utilización de técnicas de fotolitografía para la infiltración por FR de Ag otorga la posibilidad de localizar bidimensionalmente las zonas de intensificación. La relación entre las propiedades ópticas del compuesto y la dependencia de la intensidad Raman con la longitud de onda incidente se apartan de la tendencia conocida para partículas aisladas en que la mayor intensificación se produce para excitaciones con longitud de onda ubicadas entre el máximo de la banda PSL y la longitud de onda de la luz dispersada. Lo que se observa en este caso es que la máxima señal se obtiene al incidir con luz cuya longitud de onda está desplazada al rojo respecto del máximo de la banda PSL. Esta observación refuerza la hipótesis de interacciones electromagnéticas entre las NPM por acoplamiento de plasmones, ya que en nanoestructuras fuertemente acopladas se pierde la correlación entre la banda PSL y la condición de máxima intensificación. La intensificación de la señal Raman producida por partículas de Au ocurre a mayores longitudes de onda de la luz incidente que en el caso de partículas de Ag, consistente con las características de los PSL en cada caso y cumpliendo nuevamente para este metal que la longitud de onda de la luz incidente que produce la mayor intensificación también está desplazada al rojo respecto del máximo de la banda PSL. Para finalizar, se destaca que la homogeneidad de la intensificación de los nanocompuestos estudiados junto con la capacidad de fabricación en áreas extendidas y el control espacial de la intensificación mediante la foto-litografía Ag, representan las principales virtudes de los sistemas nanocompuestos estudiados en este trabajo. Estas cualidades admiten la posibilidad de aplicación de los nanocompuestos desarrollados en tecnología SERS. Sin embargo, las características de la intensificación son similares en magnitud que las observadas en sustratos de plata rugosada, y muy por debajo de otras nanoestructuras reportadas, aunque de fabricación mucho más costosa y sofisticada. Los límites de detección tampoco son muy bajos llegando a valores de 0,1 ppm. La estabilidad de los sistemas nanocompuestos NPM-Ag@PDMP-TF marca una diferencia importante en favor de estos con respecto a los sustratos rugosados.

A partir de los resultados y conclusiones obtenidos se vislumbran numerosas perspectivas para la continuación de esta investigación, tanto en el desarrollo de los nanocompuestos como en la aplicación de los mismos. En cuanto a la primera de las cuestiones, la síntesis de las PDMP puede extenderse hacia otras composiciones del óxido mesoporoso como ser  $ZrO_2$ ,  $CeO_2$  y  $HfO_2$ , entre otros. Las arquitecturas de los mismos pueden modificarse, dentro de ciertos límites, tanto en los espesores, las características de la porosidad, la conformación de estructuras multicapa y la utilización de otros sustratos. Con respecto a la primera cuestión, el espesor de las PDMP puede controlarse, ya sea para aumentar el espesor hasta el orden del micrón, a fin de incrementar el número de partículas por unidad de área, o bien disminuyendo el espesor hasta valores ultra-delgados, conformando una única capa de poros. Los tamaños característicos de poro pueden ser expandidos hasta valores tales que admitan la incorporación de macromoléculas como proteínas, y otras bio-moléculas, integrándolas en plataformas de sensado Raman. Las estructuras multicapa, como se mencionó anteriormente, posibilitan el filtrado molecular en las plataformas SERS desarrolladas. La integración de funciones orgánicas en las estructuras mesoporosas bicapa, para el desarrollo de sustratos SERS, se presenta como una perspectiva factible y atractiva para conferir selectividad a los sistemas y permitir la preconcentración de las moléculas específicas que se deseen detectar. En cuanto a la infiltración, los métodos desarrollados pueden ser extendidos hacia otros metales de interés, como ser platino, paladio, níquel, cobre etc. de interés en catálisis. Los sistemas infiltrados con plata presentan propiedades fotocromáticas sumamente atractivas. La continuidad en la investigación de este fenómeno promete interesantes descubrimientos. Por otra parte, las NPM de oro presentan, bajo ciertas condiciones, comportamientos magnéticos. Las matrices mesoporosas representan una matriz ideal para el estudio de este fenómeno. Finalmente, la continuidad del estudio de transporte eléctrico en las PDMP infiltradas será necesaria para la resolución de los mecanismos involucrados en el proceso de transporte. A partir de este conocimiento se podrá avanzar en el diseño de dispositivos y su desarrollo incorporando técnicas de microfabricación. En particular, se vislumbran dispositivos capacitivos cuyo diseño, fabricación y caracterización ya se ha comenzado.

Los resultados expuestos en este trabajo ponen de manifiesto las potencialidades de los sistemas mesoporosos infiltrados con NPM y exponen las cualidades, dificultades y consideraciones que han de tenerse en cuenta para el desarrollo de los nanocompuestos y su eventual proyección en el diseño de dispositivos. Las características físico-químicas de las NPM y de los óxidos involucrados, junto con las propiedades ópticas resultantes, abren nuevas perspectivas e interrogantes en el campo de los nanomateriales. Estos interrogantes hacen necesario utilizar una gran cantidad de técnicas cruzadas para poder realmente caracterizar y comprender los procesos que tienen lugar en las superficies, y que determinan la reactividad y funcionalidad de estos sistemas nanoestructurados de alta porosidad.

Para finalizar, se recalca que el conocimiento y la comprensión de las relaciones existentes entre la arquitectura del material mesoporoso, la morfología y composición de las NPM alojadas en él, y los fenómenos que tienen lugar durante su procesado y utilización, se realimentan con la capacidad de modelar sus propiedades ópticas y con el diseño estructural y funcional de los materiales. Este diseño implica el uso de una importante variedad de herramientas de la química y la física, y permite ampliar la gama de posibles matrices mesoporosas nanocompuestas de uso en campos tan diversos como plasmónica, catálisis y nano-electrónica.

ANEXO Capítulo 3

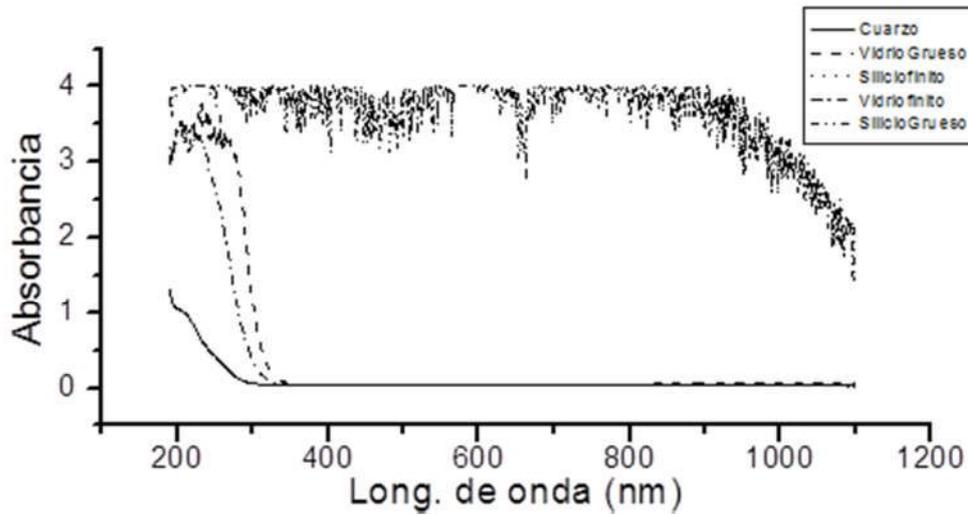
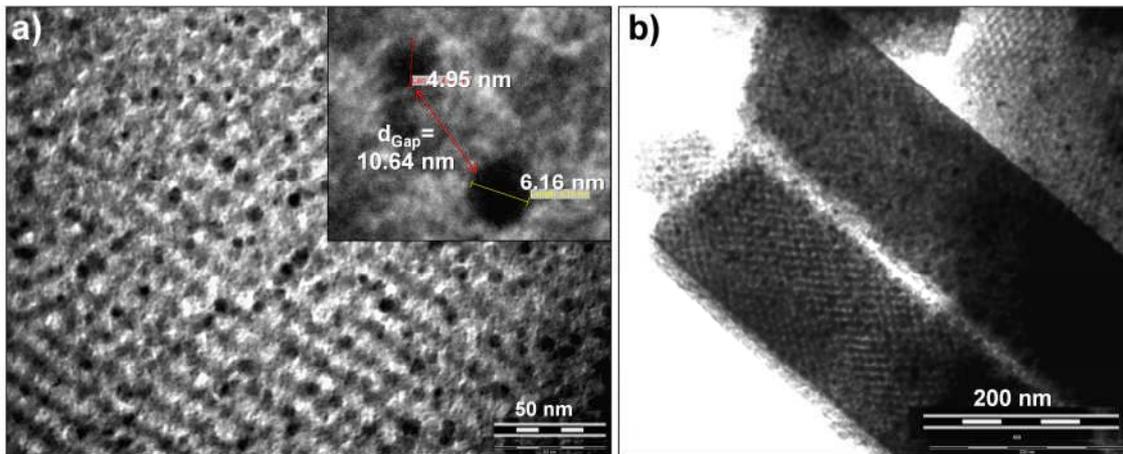


Figura A3-1 Espectro de absorción de los sustratos utilizados.

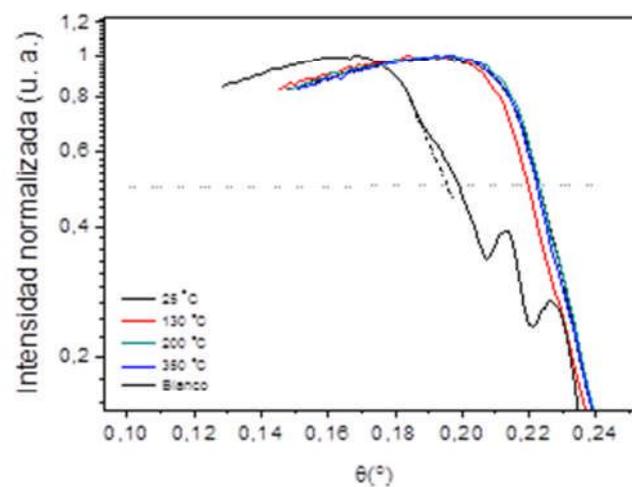
(110)			(400)		
<b>Model</b>	<b>Lorentz</b>		<b>Model</b>	<b>Lorentz</b>	
Equation	$y = y_0 + \frac{2 \cdot A \cdot \pi}{w} \cdot \frac{w}{(4 \cdot (x - xc)^2 + w^2)}$		Equation	$y = y_0 + \frac{2 \cdot A \cdot \pi}{w} \cdot \frac{w}{(4 \cdot (x - xc)^2 + w^2)}$	
Reduced Chi-Sqr	364,70898		Reduced Chi-Sqr	5,68809	
Adj. R-Square	0,95727		Adj. R-Square	0,98899	
	<b>Columna1</b>	<b>Value</b>	<b>Standard Error</b>	<b>Columna1</b>	<b>Value</b>
	y0	-5,74017	1,66868	y0	-6,2275
	xc	25,46602	0,00929	xc	38,13805
	w	1,1186	0,03074	w	2,2654
	A	681,83112	15,36236	A	273,91697
	H	388,04386		H	76,97595
<b>Model</b>	<b>Gauss</b>		<b>Model</b>	<b>Gauss</b>	
Equation	$y = y_0 + \frac{A}{w \cdot \sqrt{\pi/2}} \cdot \exp[-2 \cdot ((x - xc)/w)^2]$		Equation	$y = y_0 + \frac{A}{w \cdot \sqrt{\pi/2}} \cdot \exp[-2 \cdot ((x - xc)/w)^2]$	
Reduced Chi-Sqr	223,70941		Reduced Chi-Sqr	97,17355	
Adj. R-Square	0,97387		Adj. R-Square	0,84089	
	<b>Columna1</b>	<b>Value</b>	<b>Standard Error</b>	<b>Columna1</b>	<b>Value</b>
	y0	7,79984	1,10819	y0	1,6154
	xc	25,46377	0,00746	xc	38,13684
	w	1,08772	0,0157	w	1,92583
	A	478,51045	6,52825	A	159,58661
	sigma	0,54386		sigma	0,96292
	FWHM	1,2807		FWHM	2,26749
	Height	351,00453		Height	66,11775

Tabla A3-1 Comparación de funciones Lorentz y Gauss para el ajuste de los picos de DRX del sistema TF/Si.

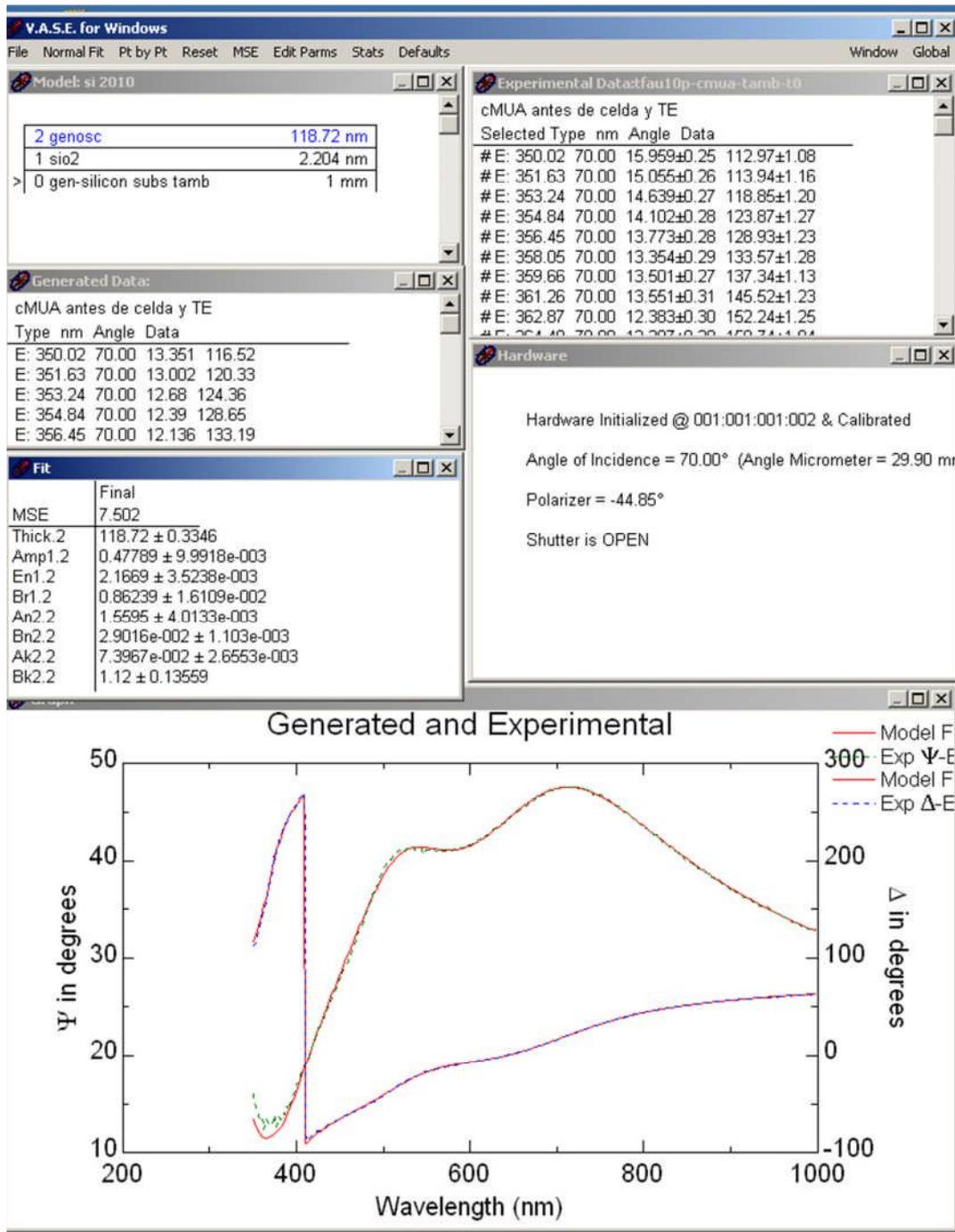
## ANEXO Capítulo 4



**Figura A4-1** Imágenes TEM de la muestra TF/vid Au 6p luego de la limpieza de la superficie. En el panel a) se muestra la dispersión de NPM dentro de la mesoporosidad ordenada de  $\text{TiO}_2$ ; en b) una imagen en sección lateral (*cross-section*).



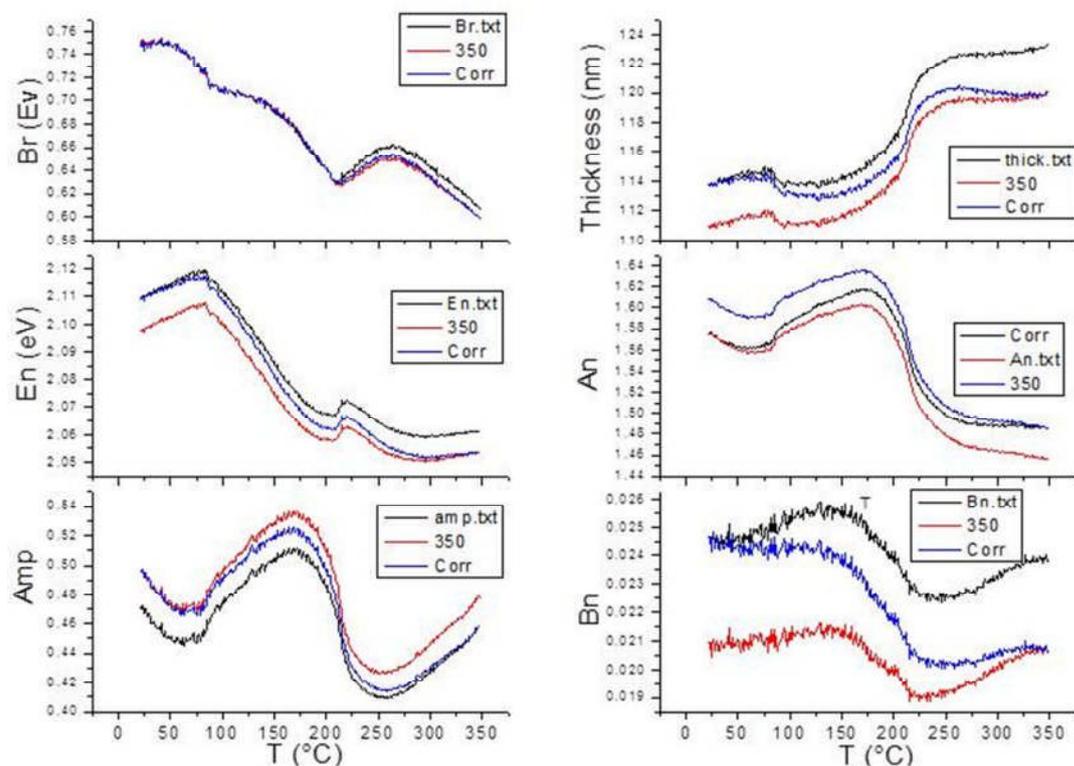
**Figura A4-2** Reflectometría de rayos X (XRR) de las muestras del sistema TF/Vid Au10p luego de dos horas de calentamiento a las temperaturas indicadas. Se observa que el tratamiento térmico aplicado no modifica el valor del ángulo crítico de reflexión ni por tanto la fracción de llenado de las muestras.



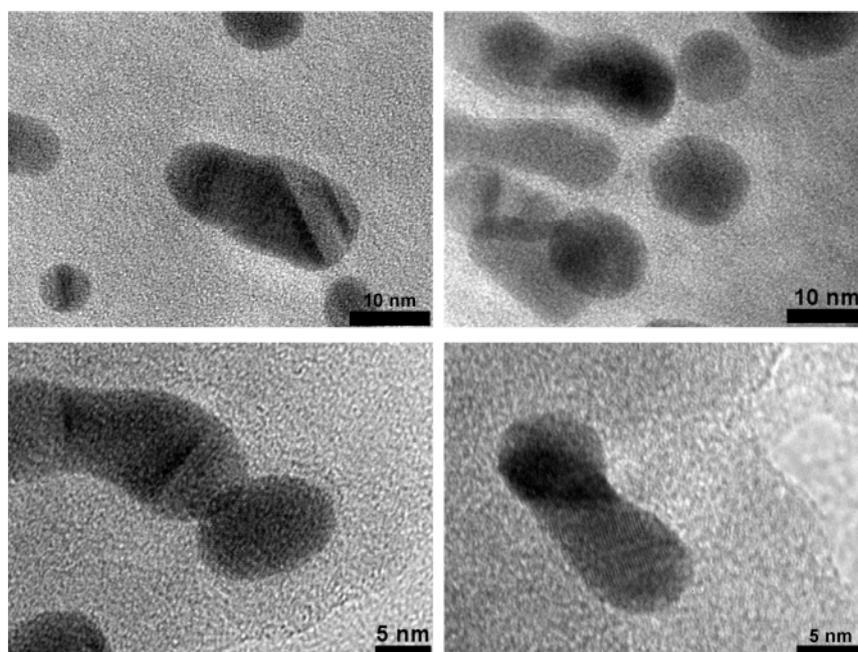
**Figura A4-3** Ejemplo de la precisión del ajuste del modelo propuesto para el sistema TF/Si Au10p antes del tratamiento térmico. El programa VASE despliega en múltiples ventanas el modelo de estructura, los parámetros resultantes del ajuste incluyendo el Error Cuadrático Medio (ECM) y la comparación entre los valores medidos y ajustados de  $\Psi$  y  $\Delta$ .

Para compensar los efectos de la temperatura sobre el sustrato, los datos de los experimentos de termo-elsometría se ajustaron dos veces, una vez con los valores correspondientes al sustrato a temperatura ambiente y otra vez más con los valores del sustrato a la temperatura final de los tratamientos. Finalmente, los valores definitivos de cada parámetro de ajuste se

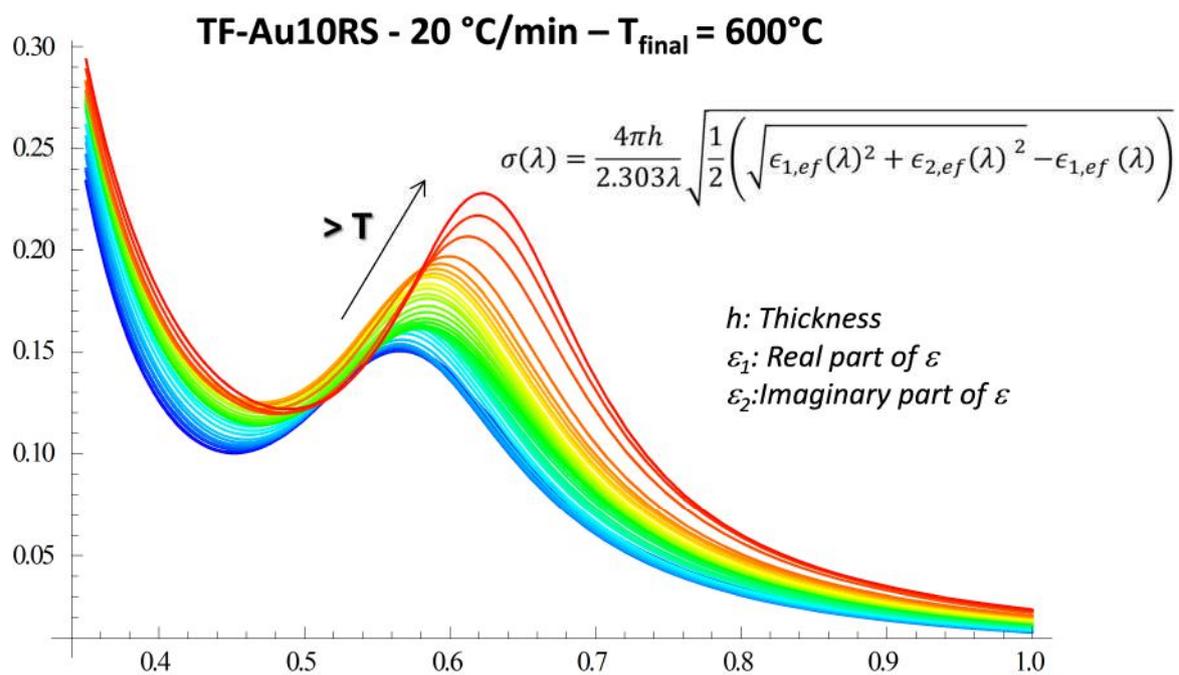
calcularon tomando los promedios ponderados por la temperatura entre los resultados del ajuste a cada temperatura del sustrato.



**Figura A4-4** Correcciones por temperatura de los parámetros de ajuste de elipsometría.

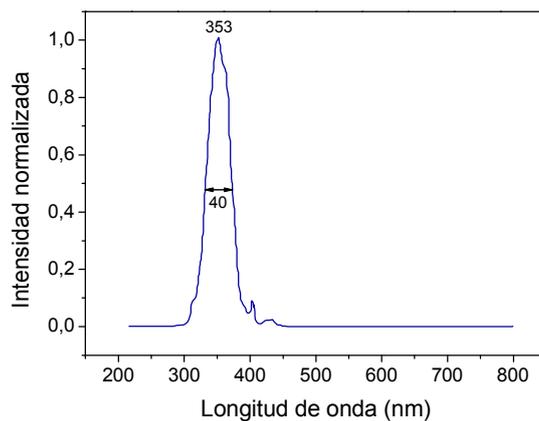


**Figure A4-5** Imágenes MET adicionales del sistema TF/Vid Au10p luego de dos horas de calentamiento a 350 °C. Defectos planos (fallas de apilamiento y maclas) se observan junto con estructuras policristalinas en partículas alargadas sugiriendo la coalescencia de múltiples partículas.

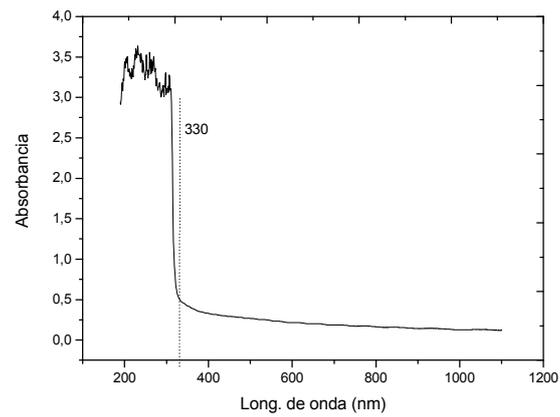


**Figure A4-6** Espectros de absorción reconstruidos a partir de los parámetros ajustados para la función dieléctrica efectiva de la muestra TF-Au10p sometida a una rampa de calentamiento de 20 °C/min hasta una temperatura final de 600 °C.

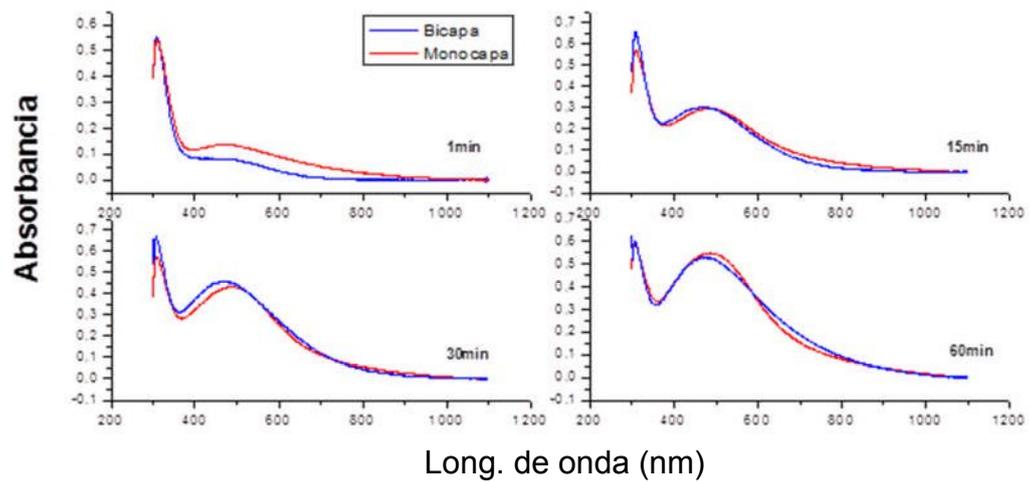
## ANEXO Capítulo 5



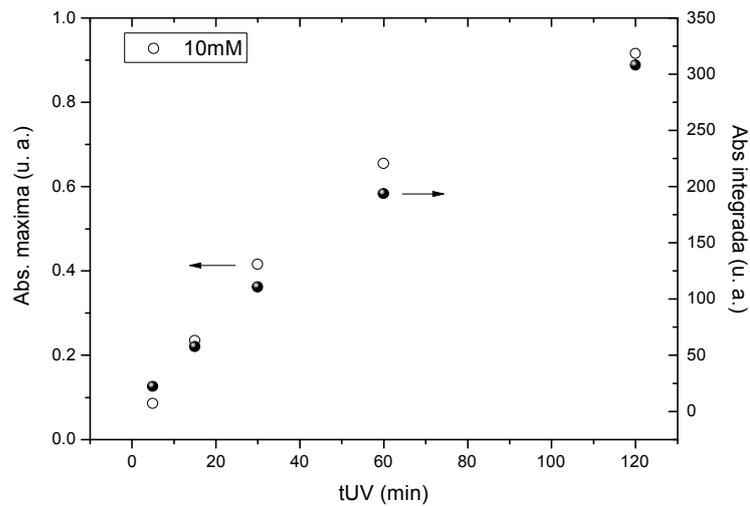
**Figura A5-1** Espectro de emisión del tubo UV Phillips de 15W de potencia utilizado para los experimentos de foto-reducción.



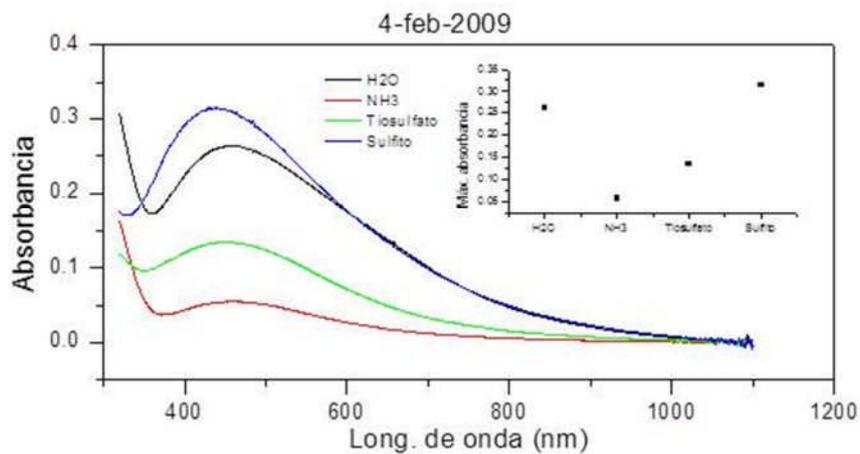
**Figura A5-2** Espectro de absorción de la zona transparente de la máscara de litografía.



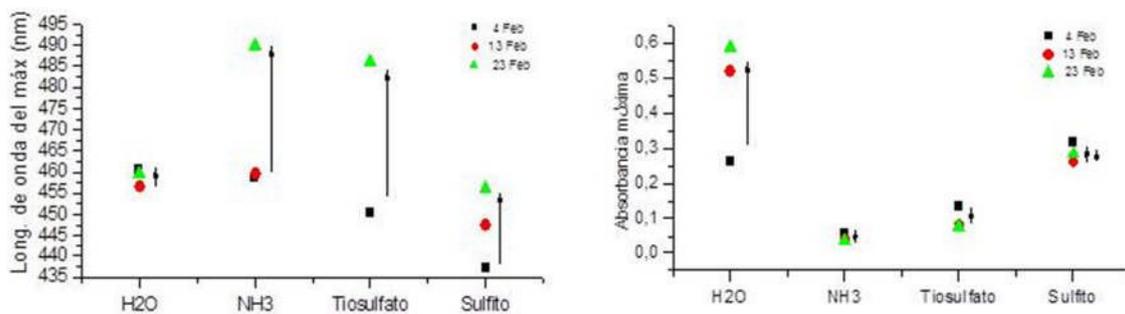
**Figura A5-3** FR  $\text{Ag}^+$  1M en sistemas TF/Vid y SF/TF/Vid a distintos tiempos de irradiación.



**Figura A5-4** Comparación de los máximos de absorbancia y los valores de los espectros integrados para el estudio de cinética de FR en TF/Vid con [Ag+]=10 mM.



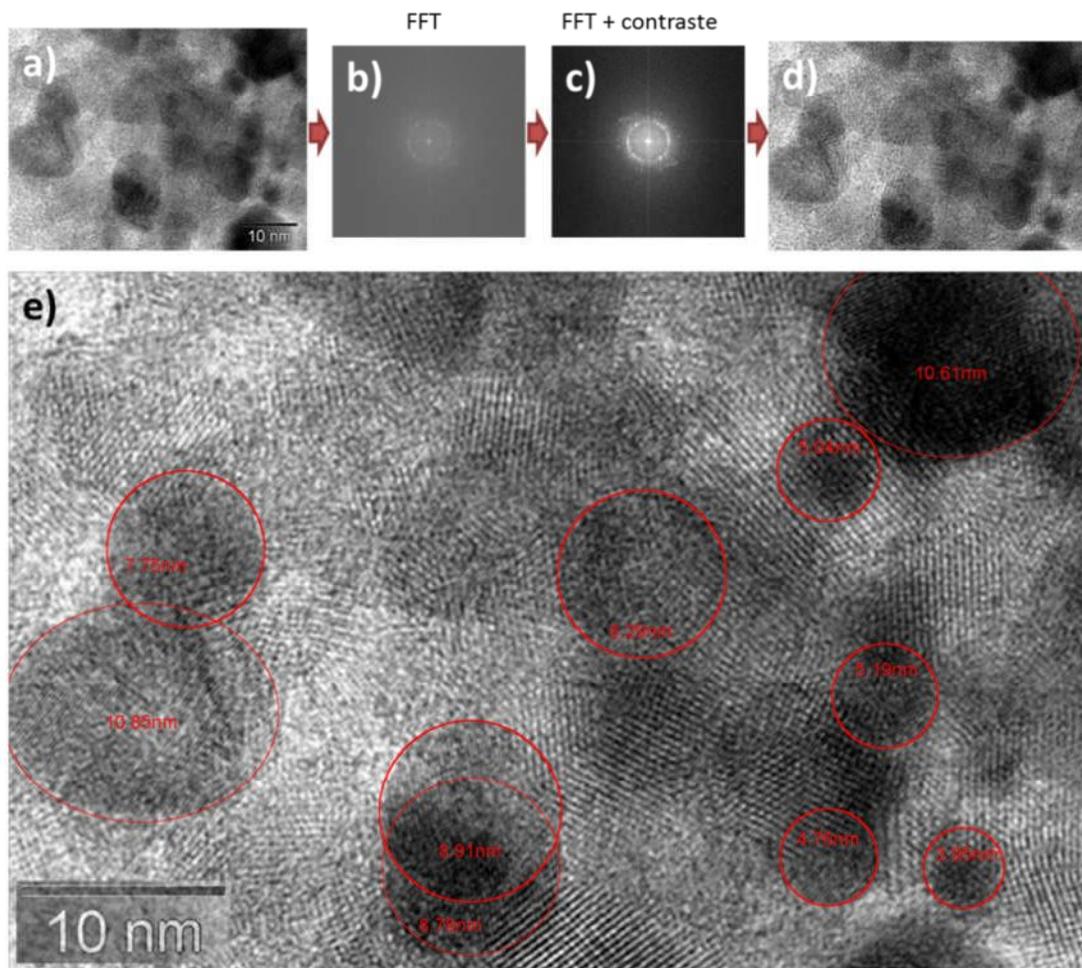
**Figura A5-5** Espectros de absorción del sistema TF/Vid infiltrado con Ag por FR y sometido a enjuagues con agua bidestilada, NH<sub>3</sub> al 3%, Tiosulfato de sodio 10 mM y sulfito de sodio 10 mM.



**Figura A5-6** Ensayos de enjuague de muestras TF/Vid infiltradas con Ag por FR. Corrimiento de la posición espectral del plasmón y del máximo de absorbancia luego de 10 y 20 días de realizada la infiltración en muestras enjuagadas con las soluciones indicadas.

### Procesamiento de imágenes MET

El análisis de las imágenes obtenidas por microscopía MET fueron procesadas mediante el programa ImageJ a fin de mejorar el contraste, aplicar filtros modificando la transformada de Fourier (FFT), determinar las distancias características y cuantificar la fracción aparente de llenado. A continuación se presenta a modo de ejemplo el tratamiento realizado sobre una muestra del sistema TF/Si infiltrado por FR. En la [Figura A3-7](#) En a) se muestra la imagen original, en la figura b), la transformada FFT de la imagen a, en c) se aplicó un ajuste automático del contraste de la imagen FFT, en d) se aplicó la anti-transformada de Fourier de la imagen c) hasta llegar a la imagen final mostrada en e).



**Figura A3-7** Procesamiento de una imagen MET-AR del sistema TF/Si FR 30min en configuración 1. En a) imagen original, b) FFT de la imagen a), c) aumento de contraste de la imagen FFT, d) anti-transformada de Fourier de c) y e) imagen final.

Con este procedimiento se logra mejorar significativamente el contraste y resolver la naturaleza cristalina de la fase  $\text{TiO}_2$  y Ag a partir de lo cual es posible definir el contorno de las partículas y por tanto su tamaño. La transformada de Fourier de la imagen anterior revela puntos de mayor intensidad situados sobre dos anillos concéntricos, esto está relacionado con la orientación de los cristales y las distancias interplanares atómicas de las fases Ag y  $\text{TiO}_2$ , siendo menor para el primer caso. Si se seleccionan en la imagen c) de la [Figura A3-7](#) solamente los puntos de la imagen FFT que corresponden a una orientación particular de un cristal de Ag y se elimina el resto de la imagen, es posible discriminar la partícula

correspondiente y analizar con mayor grado de detalle las distancias interplanares. En la Figura A3-8 se muestra un ejemplo de este tratamiento en el que se logra resolver la orientación cristalina en relación a la dirección de observación de una partícula de Ag y la distancia entre los planos atómicos de la familia (110) a partir del parámetro de red conocido de la plata<sup>1</sup> y la relación entre las distancias interplanares y los vectores de la red recíproca para redes FCC<sup>2</sup>.

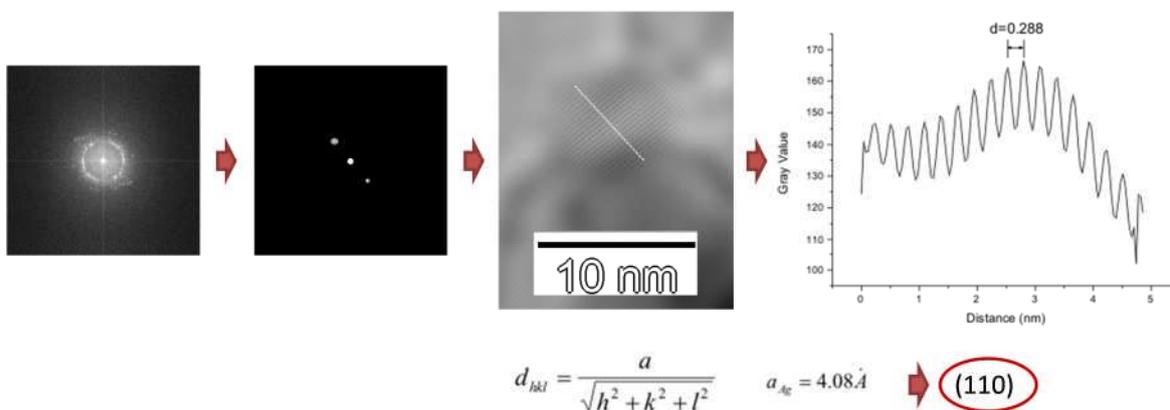


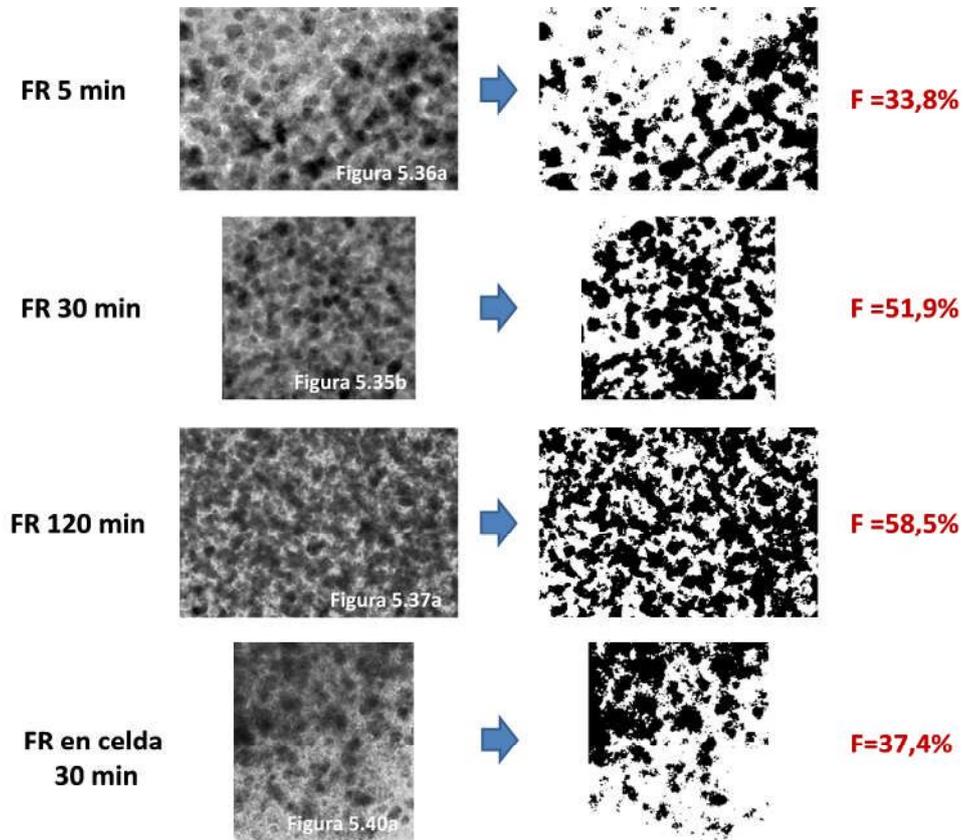
Figura A5-8 Procesamiento de imagen de MET-AR para la determinación de las distancias interatómicas y la orientación cristalina de una partícula de Ag.

### Cuantificación de la fracción de llenado aparente

Otra herramienta útil a la hora de extraer información relevante de las imágenes MET es la posibilidad de cuantificar, con fines comparativos pero no absolutos, el grado de llenado de la matriz mesoporosa con la fase metálica. Para ello, las imágenes obtenidas sobre distintos sistemas y con diferentes tiempos de infiltración fueron normalizadas aplicando un ajuste automático del nivel de gris, y seleccionado una ventana de niveles, entre un máximo y un mínimo, por el cual la imagen se hace binaria, todo lo que esté por encima de un umbral en el nivel de gris es convertido en negro, todo lo que esté por debajo de ese umbral es convertido en blanco. Así, la imagen con NPM (más oscuras en la foto) quedan completamente coloreadas de negro mientras que el fondo, incluyendo la matriz, aparece como blanco. Una vez realizado este procedimiento se analiza automáticamente (comando *Analyze Particles*) las fracciones de área cubiertas por uno y otro color. Aunque el método no produce un resultado absoluto que pueda ser asociado a la verdadera fracción de llenado de la muestra, resulta útil para comparar la cantidad de plata infiltrada entre una y otra muestra. Por ejemplo, la densidad de partículas puede ser comparada entre distintas muestras aportando una información adicional al del tamaño de partícula. Aunque limitada, la técnica simplifica la comparación del grado de llenado sin tener que recurrir a opciones más sofisticadas, como XRR, de mayor rigurosidad pero de difícil acceso.

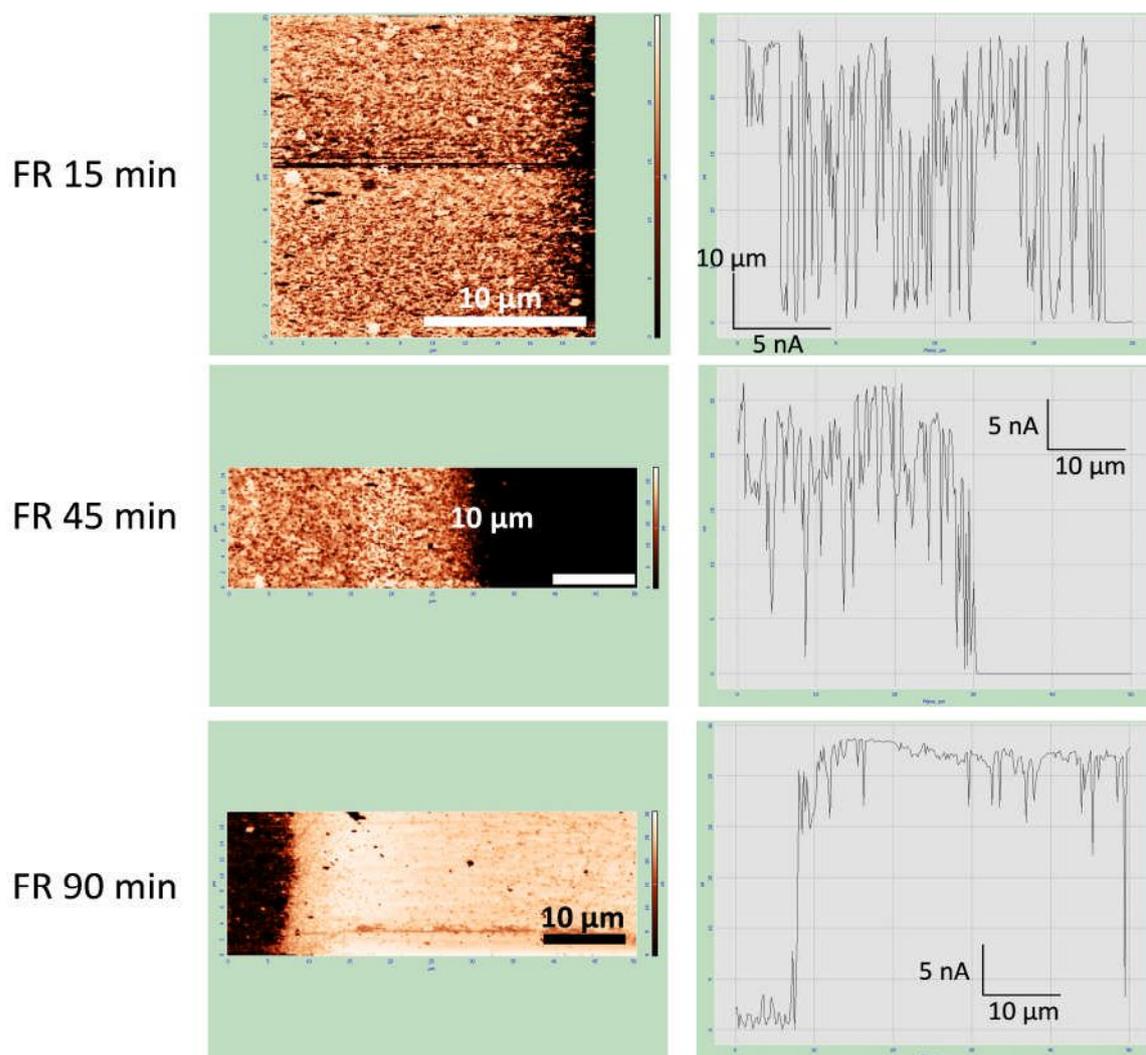
<sup>1</sup>  $a_{Ag} = 4,08 \text{ \AA}$

<sup>2</sup>  $d_{hkl} = a / (h^2 + k^2 + l^2)^{0,5}$



**Figura A5-9** Procesamiento de las imágenes MET para la comparación cualitativa de las fracciones de llenado.

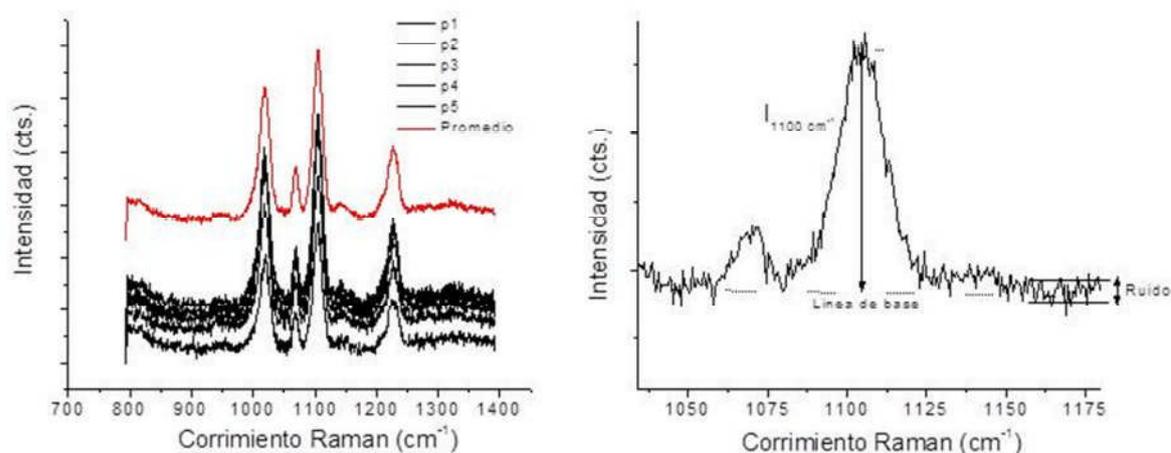
## ANEXO Capítulo 6



**Figura A6-1** Evolución de los perfiles de corriente, en conductividad vertical (-10V), al incrementar el tiempo de foto-reducción de Ag en muestras del sistema estándar TF/Si a partir de soluciones  $\text{AgNO}_3$  1M.

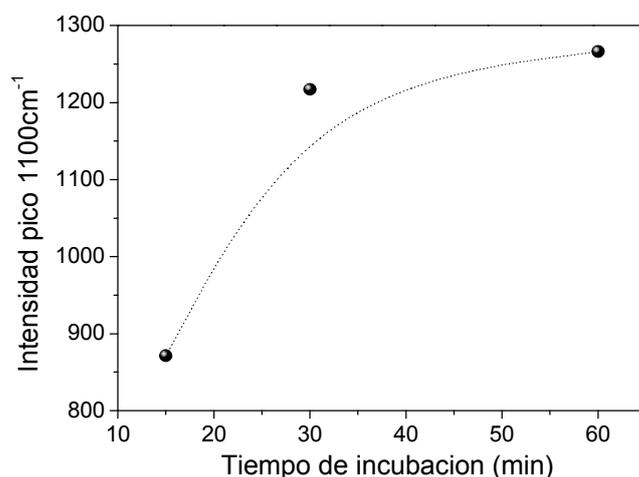
## ANEXO Capítulo 7

Para la correcta comparación de las señales espectrales obtenidas sobre diferentes sistemas se adoptó como metodología el análisis del pico principal de la señal de 4-tiopiridina (4-TP), situada en  $1100 \text{ cm}^{-1}$ . El valor definitivo de referencia surge como resultado del promedio de todas las mediciones efectuadas en ese sistema en las mismas condiciones, siendo al menos tres los puntos evaluados independientemente. Como las señales de cada una de las mediciones contienen una componente aleatoria, o *ruido*, el valor de intensidad máxima en cada medición presenta un error asociado a tal efecto.

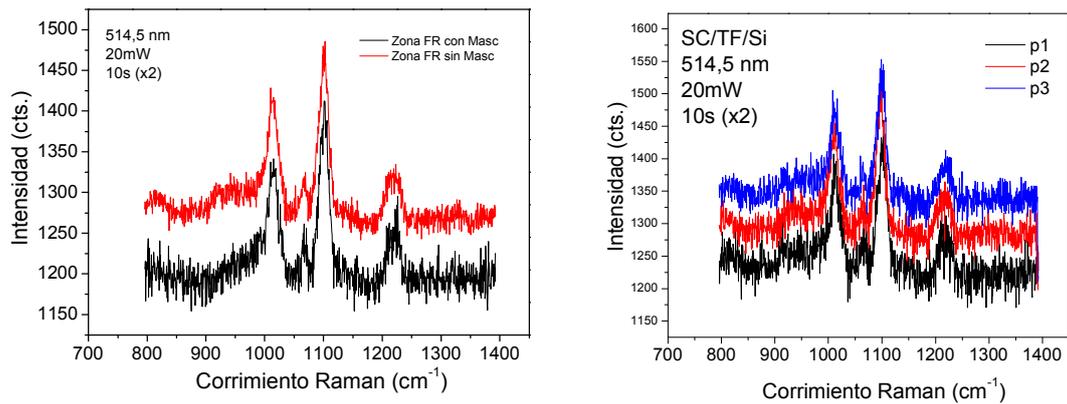


**Figura A7-1** Análisis de los datos obtenidos de espectroscopía Raman. Izq.: múltiples espectros obtenidos tras la medición en distintos puntos de una misma muestra. Der.: Análisis del pico principal de 4-TP ( $1100\text{ cm}^{-1}$ ), determinación de la intensidad y del error debido al ruido del espectro.

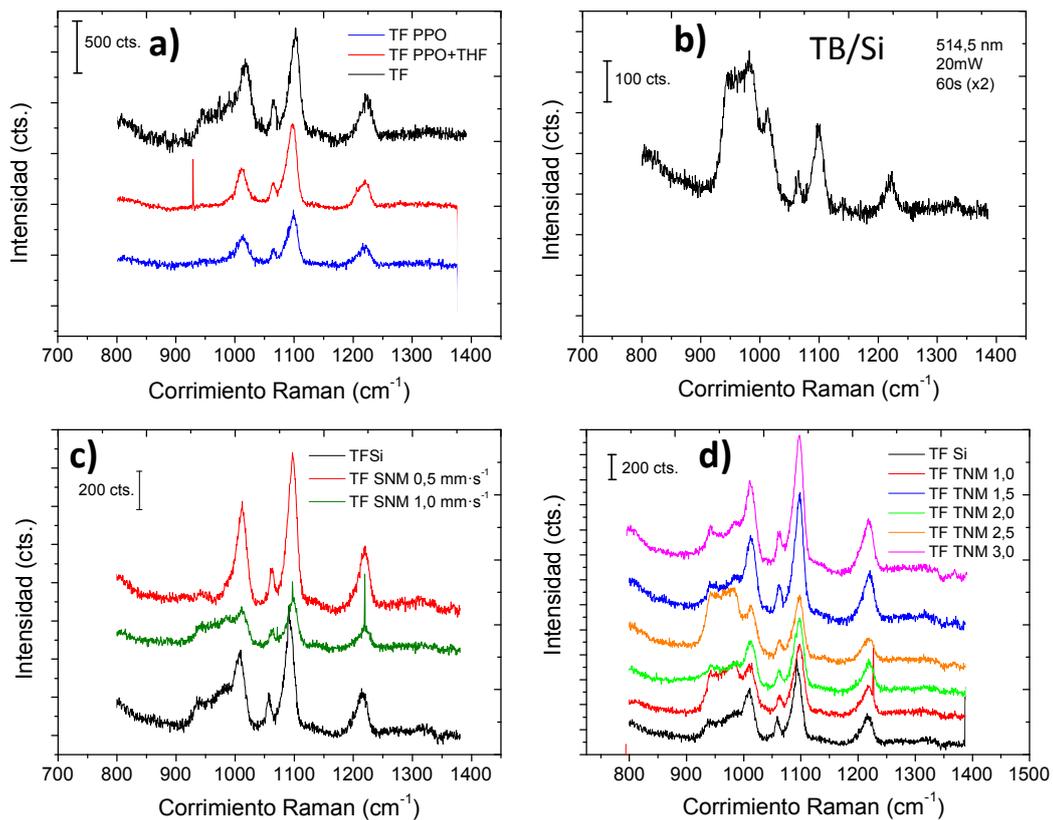
El tiempo de incubación por inmersión de la muestra en la solución  $10\mu\text{M}$  de 4-TP fue analizado comparando las señales Raman resultantes luego de la incubación durante distintos tiempos. En la **Figura A7-2** se muestra la comparación a partir de la intensidad del pico  $1100\text{ cm}^{-1}$ . Según se extrae, la amplitud de la señal parece saturar luego de los 30 minutos de incubación, de todas formas, y para garantizar la adsorción completa de 4-TP se utilizó, para los experimentos subsiguientes, un tiempo de incubación de 60 minutos.



**Figura A7-2** Efecto del tiempo de incubación del sistema estándar en la solución  $10\mu\text{M}$  de 4-TP sobre la señal Raman detectada.



**Figura A7-3** Resultados adicionales de espectroscopía Raman en sistemas bicapas SC/TF/Si infiltrados con Ag por FR durante 120 minutos e incubados con 4-TP durante 60 minutos. En a) comparación de los espectros obtenidos en las zonas cubierta y sin cubrir por la máscara de litografía. En b) medición de los espectros en diferentes puntos de la muestra separados por distancias de varios milímetros.



**Figura A7-4** Espectros Raman de 4-TP obtenidos en diferentes sistemas mesoporosos infiltrados con Ag por FR. En a) sistemas jerárquicos con agregado de PPO y THF e infiltrados con 120 minutos de FR de Ag comparados con el sistema TF/Si. En b) Sistema TB/Si infiltrado por FR durante 30 minutos. Sistemas mesoporosos TF con una capa intermedia no mesoporosa de SiO<sub>2</sub> (c) y TiO<sub>2</sub> (d) depositada a distintas velocidades de *dip-coating* en infiltradas con 30 minutos de FR.



## Publicaciones científicas con referato derivadas del presente trabajo de tesis

- F. Roncaroli, E. D. Martínez, G. J. A. A. Soler-Illia, M. A. Blesa, "Mesoporous thin films of TiO<sub>2</sub> on ATR crystals. An in-situ study of the kinetics and equilibrium of adsorption, and photocatalysis of carboxylic acids" *J. Phys. Chem. C.*, **2013**, *117* (29), pp. 15026-15034. DOI: 10.1021/jp312334y.
- V. M. Sánchez, E. D. Martínez, H. Troiani, M. L. Martínez-Ricci, G. J. A. A. Soler-Illia, "Optical properties of Au nanoparticles included in mesoporous TiO<sub>2</sub> thin films: a dual experimental and modeling study" *J. Phys. Chem. C.*, **2013**, *117* (14), pp. 7246-7259. DOI: 10.1021/jp3127847.
- P. Z. Araujo, P. J. Morando, E. Martínez, M. A. Blesa, "Time evolution of surface speciation during heterogeneous photocatalysis: Gallic acid on titanium dioxide" *Applied Catalysis B: Environmental*, **2012**, *125*, pp. 215-221. DOI: 10.1016/j.apcatb.2012.05.035.
- G. J. A. A. Soler-Illia; P. C Angelomé; M. C. Fuertes; A. Calvo; A. Wolosiuk; A. Zelcer; M. G. Bellino; E. D. Martínez. "Mesoporous Hybrid and Nanocomposite Thin Films. A Sol-Gel Toolbox to Create Nanoconfined Systems with Localized Chemical Properties". *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, **2011**, *57*, pp. 299-312. DOI: 10.1007/s10971-010-2172-2.
- E. D. Martínez, L. Granja, M. G. Bellino and G. J. A. A. Soler-Illia "Electrical conductivity in patterned silver-mesoporous titania nanocomposite thin films: towards robust 3D nano-electrodes". *RCS, Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2010**, *12*, pp. 14445-14448. DOI: 10.1039/C0CP00824A.
- E. D. Martínez, M.G. Bellino, G. J. A. A. Soler-Illia, "Patterned Production of Metal-Mesoporous Oxide Nano-Composite Thin Films using Lithography-Assisted Metal Reduction" *ACS Appl. Mater. & Interfaces*, **2009**, *1* (4), pp. 746-749. DOI: 10.1021/am900018j.

### Enviados:

- E. D. Martínez, C. Boissière D. Grosso, H. Troiani, C. Sanchez, G. J. A. A. Soler-Illia, "Confinement induced attachment of Au Nanoparticles entrapped in mesoporous TiO<sub>2</sub> thin films". Enviado a *J. Phys. Chem. C*.

### En preparación:

- A. Wolosiuk, N. G. Tognalli, M. C. Fuertes, E. D. Martínez, M. Granada, H. Troiani, S. A. Bilmes, A. Fainstein, G. J. A. A. Soler-Illia, "Silver Nanoparticle-MesoporousOxide Nanocomposite Thin Films: a Platform for Spatially Homogeneous SERS-Active Substrates with Enhanced Stability".
- M. L. Moreau, E. D. Martínez, L. Granja, M. C. Fuertes, G. J. A. A. Soler-Illia, "Charge Transport in Ordered Mesoporous Thin Films Loaded With Noble Metal Nanoparticles: Resistive Switching Behavior and Localized Modification of Conductivity".
- E.D. Martínez, V. M. Sánchez, H. Troiani, A. Fainstein, G. J. A. A. Soler-Illia, "Plasmonic Survey of Ag Nanoparticles growth inside mesoporous thin films: *in-situ* photo-deposition plus optical characterization".



## AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido realizado en la Gerencia de Química del Centro Atómico Constituyentes, Comisión Nacional de Energía Atómica. Al personal científico-académico y administrativo de esta institución, agradezco la excelente voluntad con la que han colaborado en cada ocasión que se presentó.

A la comisión de doctorado de la Universidad de San Martín agradezco el esfuerzo realizado en la organización de eventos y actividades tendientes a formar y vincular un grupo de doctorandos capaces de representar los altos estándares científicos de la universidad. En particular, al Dr. Daniel Cicerone y Lucas Guillares por la gestión y la asesoría permanente en cada trámite y consulta.

A CONICET, agradezco la confianza prestada a través del financiamiento otorgado durante los últimos cinco años, el cual me permitió dedicarme plenamente a esta labor.

A la Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica (ANPCyT) por el financiamiento adicional, a través del Programa de Recursos Humanos PRH-74 inscrito en el PAE N° 37063-2007- CINN, el cual me permitió asistir a múltiples encuentros y congresos científicos nacionales, y realizar campañas de medición al Laboratorio Nacional de Luz Sincrotrón en Campinas, Brasil, y al Laboratorio de Propiedades Ópticas del Centro Atómico Bariloche. Sin tal acompañamiento, la mayor parte de los resultados presentados en este trabajo no existirían.

En términos más generales, debo a la educación pública Argentina casi toda mi formación, desde tercer grado hasta el título de bachiller en la Escuela Nacional N° 36, Esteban Echeverría, de Haedo. Luego, a la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, de la Universidad de Buenos Aires, que trató de hacerme físico, y al Instituto Sábató que me convirtió en Ingeniero. Este periplo ha dejado en mí la profunda convicción de que la educación pública es, por sobre todos, el máspreciado baluarte de nuestro país.

Sería mezquino agradecer a las muchas personas que han colaborado con este proyecto sin esclarecer antes que cada una de las partes que colman este fatigoso texto debe su existencia a la desinteresada, y muchas veces involuntaria, ayuda de otros. Los que hacen funcionar los equipos, los que consiguen el financiamiento, los que colaboran con el buen estado de los laboratorios, los que obsesivamente se encargan de la limpieza de los pasillos; todos ellos son parcialmente coautores de este trabajo. Las partes más meritorias, si es que acaso haya alguna, solo fueron posibles gracias a los aportes, influencias y motivaciones de un grupo de trabajo como ningún otro: el grupo de Nanoquímica. A los que estuvieron durante todo el camino, a los que fueron y vinieron, y a los que estuvieron de paso. A todos ellos vale agradecer la compañía, la ayuda prestada, las lecciones transmitidas y las experiencias compartidas. Me guardo entre los recuerdos valiosos esos extraños almuerzos de conversación, siempre naufragando entre la filosofía epicúrea y las maravillosas propiedades del grafeno, según Homero Simpson. Voy a extrañar la rutina de escandalizar al sector B con cierta falta de discreción.

Desde luego hay razones puntuales para agradecer con nombre y apellido los actos de amistad y generosidad. A Paula Angelomé, para empezar por alguien, agradezco su atinado criterio científico y sus correcciones a buena parte de esta tesis. A Cecilia Fuertes, por haber iniciado el camino de nanopartículas en mesoporosos y por su visión crítica y profesional. A Andrés Zelcer, debo un innumerable repertorio de humor al pie, la mitad de mi guardarropa y un abultado bagaje de saberes científicos, enseñanzas e ingeniosas ideas. A Alejandro Wolosiuk debo excelentes recomendaciones fílmicas, las primeras pautas en la síntesis de partículas, sabios consejos paternales y una actitud siempre joven. A Martín Bellino, por inculcarme el método pragmático durante los primeros pasos de la tesis, y también por las muchas ideas que desde temprano señalaron un camino. A Martín Mirenda, por su ayuda en la línea de secado del elipso. A Leticia Granja por su enorme colaboración en el estudio de las propiedades eléctricas y su corrección a ese capítulo. A Mercedes Linares Moreau por su ayuda adicional en ese terreno.

A los compañeros de oficina agradezco infinidad de cosas. A Iani por el disco de Björk y por padecer en compañía la dura canción del doctorado; a Vero por la buena onda permanente, por la sal y la pimienta y esa alegría contagiosa de la que rebalsa. A Diego Lionello, por la traducción al lenguaje Arduino y las charlas literarias por demás interesantes. A Paulita, a Estefi, a Aleka, al Chiche (ahora Mitch). También a Andrea, a Vero Sánchez, a María Luz, a Dolores, al pana José Luis, a Jazmín, a Sebas, a Esteban. A los que me estoy olvidando en este momento. Para resumir, a todo el ecosistema de la oficina B155 por los buenos momentos de cada día.

Con un tono más formal, pero no más frío, agradezco a Lía Pietrasanta por su abnegada gestión del PHR74. Al personal del Centro de Microscopías Avanzadas de la UBA: a Silvio Ludueña por tantas fotos, a Claudia Marchi, por otras tantas, a Natalio De Vinzenzo, por muchas otras más. A la gente del INTI por su colaboración: Laura Malatto, Gabriel Ybarra, Gustavo Giménez. A la gente del CAC: a Mariana Rosenbusch por los EDS, a Patricia Bozzano y a Gonzalo Zbihley por las fotos TEM.

Al Dr. Alejandro Fainstein, co-director de esta tesis, por abrirme las puertas de su laboratorio y compartir conmigo su elevadísima calidad científica. A Nicolás Tognalli, por la inmensurable ayuda con las mediciones Raman y por su ejemplo emprendedor. Al Dr. Alberto Regazzoni, el Rega, por su calificadísimo criterio y sapiencia, su acompañamiento amistoso y cordial durante todos estos años. A Hugo Bianchi por la asistencia técnica y logística, por su agudo ingenio y por compartir sus infinitas herramientas y pertrechos. A Horacio Troiani, un sensei de la vida y la microscopía electrónica. A Don Eliseo, por su escultura postmoderna, ahora parte de su legado al grupo. A Luis por su chusco gorilismo de pasillo.

Al Profesor Clément Sanchez agradezco su inmensa generosidad al brindarme la oportunidad de visitar el Collège de France en dos oportunidades. También por la inspiradora humildad de su trato y su inteligencia. Al Dr. Cédric Boissière y al Dr. David Grosso por la cálida bienvenida al laboratorio, por toda la asistencia prestada y por las interesantes discusiones científicas. A Brigitte y a Ives por alojarme tan generosamente en su bello departamento de Paris.

A la Dra. Isabel Pastoriza-Santos y al Dr. Jorge Pérez-Juste, de la Universidad de Vigo, España, por la breve pero instructiva colaboración en su grupo de investigación y por su trato cordial y generoso.

El director de este trabajo justifica un párrafo propio, si no unos cuantos. No bastará con decir que además de un excelente director, ha sido un maestro de ribetes mágicos. Si debo agradecerle la confianza permanente que me tuvo desde el principio y el empuje, o la tracción, que me impulsaron a tratar de hacer las cosas cada vez mejor, debería también agradecerle por estar presente cada vez que hizo falta, por corregir cada tanto mi camino con solo dos palabras, por darme la libertad de explorar pasajes propios en esta investigación, y por bancarme siempre, con la lealtad que permanentemente guarda con los suyos. También por evangelizarme en la religión química, predicando con sus palabras, malas palabras sobre todo, y con el ejemplo del mucho trabajo. Finalmente, por ayudar a entender lo que significa ser científico en este gran país.

Cómo últimas líneas me reservo los agradecimientos más personales. Gracias Natalia, coautora de mi vida, por acompañarme en esta senda y soportarme la mayor parte de los días; fue difícil pero valió la pena. Gracias Felipe por hacerme sentir y pensar que sos lo más hermoso del mundo, además, y a pesar, de ser mi hijo. A mi mamá, que ya no está, porque le debo todo lo que soy, gracias. Gracias Raquel, mi hermana, por crecer conmigo. Y a Silvia, mi otra hermana, por cuidarme en los momentos críticos. Al resto de la familia, son muchos, gracias por el aguante en tantas y tantas ocasiones. Y a los pibes, claro, al Berra, al Coco, al Dami, a Loto, a Mati, a los del IT, ¿y por qué? Porque sí.

A todos los gobiernos que toman a su cargo el desarrollo de la Ciencia Argentina y de la Argentina entera.

A Daft Punk por la música.

Gracias.