



UNSAM

UNIVERSIDAD
NACIONAL DE
SAN MARTÍN

UNIVERSIDAD NACIONAL DE SAN MARTÍN
INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN E INGENIERÍA AMBIENTAL

**PELÍCULAS MESOPOROSAS NANOCOMPUESTAS PARA EL DESARROLLO DE UNA
PLATAFORMA NANOELECTRÓNICA**

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

Por: Diana Catherine Delgado González

Director de Tesis: Dr. Martín G. Bellino

Director de Tesis: Dra. Hebe A. Duran

Lugar de Trabajo: Instituto de Nanociencia y Nanotecnología (CNEA-CONICET)

Centro Atómico Constituyentes

- 2019 -

¶ mis tres más grandes amorés
Javi, Pipé y Gaby

¶ la mujer más maravillosa
Mi mamita

¶ el primer hombre de mi vida
Mi papá

¶ la mejor amiga que me regaló Dios desde que nací
Mi hermanita

Películas Mesoporosas Nanocompuestas para el Desarrollo de una Plataforma Nanoelectrónica

RESUMEN

Si bien las nanopartículas metálicas han sido ampliamente explotadas por sus atractivas propiedades ópticas, su aplicación en circuitos nanoelectrónicos no ha sido del todo explorada. En este sentido es necesario el desarrollo de sistemas eléctricos bien definidos a partir de nanopartículas metálicas ensambladas. Este trabajo de tesis describe el desarrollo de un dispositivo nanoelectrónico de diseño, que permitió localizar el paso de la corriente eléctrica a través de nanopartículas de plata funcionalizadas dentro de una película mesoporosa de TiO_2 . A partir de lograr un sistema estable y controlado, se aplicó al desarrollo de una plataforma sensora capaz de reconocer, por medios electrónicos y optoelectrónicos, biomoléculas como hebras sencillas de ADN o la presencia de fluidos volátiles como el etanol.

El Capítulo 1 como introducción contiene, partiendo del concepto de nanotecnología, una descripción de los métodos de fabricación y caracterización de los nanomateriales que conforman la plataforma desarrollada (películas mesoporosas, nanopartículas, funcionalización superficial) como así también un enfoque en sus propiedades fisicoquímicas y aplicaciones.

En el Capítulo 2 se describen las etapas de fabricación foto-asistida, la exhaustiva caracterización y correlación entre diferentes arreglos bidimensionales de nanopartículas de plata en películas delgadas mesoporosas de TiO_2 originados a partir del control de la cristalinidad y la estructura de la matriz mesoporosa.

En el Capítulo 3 se caracterizó eléctricamente (resistividad y capacitancia) la plataforma desarrollada luego de diseñar un sistema que permitió garantizar el paso localizado de la corriente únicamente por las nanopartículas presentes dentro de la matriz de titanio. Se relacionó la corriente obtenida con las características de los arreglos de nanopartículas evidenciando la importancia intrínseca de la nanoestructura por sobre la cantidad de plata sintetizada.

En el Capítulo 4 se describe la funcionalización selectiva con 1-octanotiol de las nanopartículas de plata insertas en la matriz mesoporosa de titanio. A partir de este proceso se desarrolló y se estudió la formación de un sistema estable tanto temporalmente como en su respuesta eléctrica.

Por último, el Capítulo 5 muestra las aplicaciones que surgen a partir de las diversas propiedades halladas que resultan propias del sistema. Se estudiaron y explotaron las propiedades optoelectrónicas de la plataforma nanoelectrónica para la detección de distintos solventes volátiles como el etanol y por otra parte se logró un sistema promisorio para la detección específica de ADN.

El desarrollo de una plataforma nanoelectrónica controlada, miniaturizada, estable y para un fin determinado, implicó el diseño estructural de un nanosistema jerárquico. Este sistema de diseño se retroalimentó con una exhaustiva caracterización en cada etapa de fabricación, involucrando una variedad de técnicas entre las cuales se destacan: Microscopía Electrónica de Barrido y Transmisión, espectroscopia de rayos X de energía dispersiva, Porosimetría Elipsométrica Ambiental, Difracción de Rayos X, Espectroscopía Raman, fotoelectrónica de rayos X, microscopio de fluorescencia y Espectroscopía UV-Visible y mediante mediciones de resistividad y capacitancia. Logrando de esta forma una plataforma sensible ante cambios en su entorno que genera una señal eléctrica apropiada para la detección de biomoléculas o de fluidos.

ABSTRACT

Although metal nanoparticles have been widely exploited for their attractive optical properties, their application in assembled nanoelectronic circuits has not been fully explored. Therefore it is necessary to develop well-defined electrical systems from assembled metal nanoparticles. This thesis describes the development of a nanoelectronic device design, which allowed the location of the passage of electric current through functionalized silver nanoparticles inside a mesoporous TiO₂ film. After achieving a stable and controlled system, it was applied to the development of a sensor platform capable of recognizing, by electronic and optoelectronic means, biomolecules as simple strands of DNA or the presence of volatile fluids such as ethanol.

Chapter 1 includes an introduction which contains the concept of nanotechnology, a description of the manufacturing methods and the characterization of the nanomaterials that make up the developed platform (mesoporous films, nanoparticles, surface functionalization) as well as an approach in their physicochemical properties and applications.

Chapter 2 describes the photo-assisted manufacturing stages, the exhaustive characterization and correlation between different two-dimensional arrangements of silver nanoparticles in thin mesoporous TiO₂ films that originated from the control of the crystallinity and the structure of the mesoporous matrix.

In Chapter 3, the developed platform was electrically characterized (resistivity and capacitance) after designing a system that allowed localized passage of the current to be guaranteed only by the nanoparticles present within the titania matrix. The current obtained was related to the characteristics of the nanoparticle arrays showing the intrinsic importance of the nanostructure over the amount of silver synthesized.

In Chapter 4 the selective functionalization with 1-octanethiol of the silver nanoparticles inserted in the mesoporous titania matrix is described. From this process, the formation of a stable system both temporarily and in its electrical response was developed and studied.

Finally, Chapter 5 shows the applications that arise from the various properties found that are common in the system. The optoelectronic properties of the nanoelectronic platform for the detection of different volatile solvents such as ethanol were studied and exploited and, therefore, a promising system for the specific detection of DNA was achieved.

The development of a nanoelectronic platform controlled, miniaturized, stable and for a specific purpose, involved the structural design of a hierarchical nanosystem. This design system was fed back with an exhaustive characterization in each stage of manufacture, involving a variety of techniques among which stand out: Scanning and Transmission Electron Microscopy, Energy Dispersive X-ray Spectroscopy, Environmental Ellipsometric Porosimetry, X-ray Diffraction, Raman Spectroscopy, X-ray Photoelectron Spectroscopy, Fluorescence Microscopy and UV-Visible spectroscopy and by measurements of resistivity and capacitance. In sum this is platform sensitive to changes in its environment and that generates an appropriate electrical signal for the detection of biomolecules or fluids is achieved.

AGRADECIMIENTOS

Miro al cielo, sonrío y digo “Yo sé que fuiste Tú” ¡Gracias Dios! Gracias por abrir todas las puertas posibles para empezar, progresar y terminar esta gran etapa en mi vida. Te pido bendigas a cada una de las instituciones y personas que contribuyeron en este trabajo:

Al CONICET, por otorgarme la beca doctoral destinada a postulantes de países Latinoamericanos. A la UNSAM – 3iA, por brindarme un espacio de formación y perfeccionamiento en Ciencia y Tecnología. A CNEA por darme la posibilidad de desarrollar mi trabajo y hacer uso de cada una de las instalaciones que precisara con ayuda de las personas a cargo, en especial al Departamento de Micro y Nanotecnología. Al laboratorio de nanoelectrónica de la UTN por la disponibilidad de los equipos de medición.

El desarrollo de este trabajo interdisciplinario no hubiera sido posible sin la ayuda de cada una de las personas que contribuyeron desde su especialidad, porque así como dice la Palabra de Dios “Por lo demás, el cuerpo no está compuesto de un solo miembro, sino de muchos...Y si el oído dijera: como no soy ojo, no soy del cuerpo ¿dejaría por esto de pertenecer al cuerpo? Si todo el cuerpo fuera ojo, ¿Cómo podría oír? Y si todo fuera oído, ¿cómo podría oler? Con razón Dios puso cada uno de los miembros en el cuerpo como le pareció conveniente” (1Cor 12, 14-18).

Gracias...

A Martín Bellino por dirigir este trabajo ante todas las dificultades que se presentaron en el desarrollo del mismo y culminar de la mejor manera ¡mil gracias!

A Paolo Catalano por ser mi director sin serlo, gracias por el apoyo moral y científico y su asesoría en los aspectos biológicos del trabajo.

A Andrés Di Donato por su amistad, asesoría y ayuda en los aspectos electrónicos del trabajo.

A Félix Palumbo por su asesoría en los aspectos nanoelectrónicos del trabajo.

A Diego Pérez por su gran contribución durante el desarrollo de su tesis de maestría.

A cada uno de los chicos y Roxi, que estuvieron dispuestos siempre ante cualquier requerimiento de la sala limpia y el equipamiento.

A las chicas del grupo por la ayuda y momentos compartidos. ¡Ro! Gracias eres la fotógrafa oficial del trabajo.

A mi hermosa familia, a mi amado esposo por su apoyo incondicional en todo, desde su empujón para venir a Argentina y dejar a nuestra amada Colombia, la asesoría técnica, los materiales y equipos dispuestos en el Laboratorio de Instrumentación y Control, hasta en el cuidado de nuestros hijos, te amo. Gracias Gabrielita por tu compañía en este caminar, por tu amor tan puro, tu eres el color rosa de este trabajo de tesis. Gracias Pipe por tu sabiduría, compañía, comprensión y apoyo.

A mis padres por su apoyo, oraciones y compañía a la distancia. A mi hermana por sus consejos, por levantarme cada vez que me caía y por su ejemplo. Estando tan lejos de ustedes descubrí las cosas que dejaron impresas en mi vida. Los amo.

A mis suegros y a toda la familia Martínez por su apoyo y cariño.

A mi familia espiritual de Argentina y Colombia, gracias por sus oraciones.

ÍNDICE

CAPÍTULO 1: Introducción	1
1.1 Nanomateriales “ladrillos de construcción” en la nanotecnología	2
1.1.1. <i>Nanopartículas metálicas</i>	4
1.1.1.1. <i>Propiedades plasmónicas y eléctricas de las nanopartículas de metales nobles.</i>	5
1.1.1.2 <i>Síntesis de nanopartículas de metales nobles (Au, Ag).</i>	6
1.1.2 <i>Películas mesoporosas</i>	7
1.1.2.1. <i>Síntesis de películas mesoporosas.</i>	8
1.1.3. <i>Síntesis de nanopartículas metálicas en matrices mesoporosas</i>	10
1.2. Características de la interface de nanocompuestos TiO₂/Ag	13
1.3. Funcionalización de las nanoestructuras como necesidad en la nanotecnología.	13
1.4. De la química al dispositivo. Uso de nanomateriales para la construcción de dispositivos.	16
Referencias	17
 CAPÍTULO 2: Síntesis y caracterización de matrices mesoporosas nanocompuestas	26
2.1 Síntesis de películas mesoporosas multicapa de sílice y titania.	28
2.2 Caracterización de películas mesoporosas	31
2.2.1 <i>Caracterización morfológica</i>	31
2.2.2 <i>Estructura cristalina de la matriz de titania</i>	34
2.3 Influencia de la morfología y cristalinidad de la matriz de titania sobre la síntesis de nanoestructuras de plata.	36
2.3.1 <i>Caracterización de las nanoestructuras de plata incluidas en la bicapa mesoporosa SiO₂/TiO₂.</i>	37
2.4 Conclusiones	40
Referencias	41
 CAPÍTULO 3: Diseño y caracterización eléctrica de sistemas mesoporosos nanocompuestos	47
3.1 Síntesis de circuitos de nanopartículas de plata en las películas mesoporosas.	48

3.2. Mediciones de Corriente-Voltaje (I-V) de las nanoestructuras de plata incluidas en la bicapa mesoporosa.	51
3.3. Síntesis de barrera mesoporosa de SiO₂. Localización de la corriente eléctrica.	54
3.3.1. <i>Proceso de microfabricación Top-Down</i>	55
3.3.2. <i>Proceso de microfabricación Bottom-Up</i>	55
3.3.3. <i>Caracterización espacial del sistema multicapa (SiO₂/TiO₂/SiO₂) incluyendo nanopartículas de plata.</i>	58
3.4. Mediciones de Corriente-Voltaje (I-V) condicionada a las nanoestructuras de plata localizadas en el film mesoporoso de titania.	59
3.5. Evaluación de la estabilidad del sistema.	63
3.5.1. <i>Ciclos de medición Corriente-Voltaje (I-V).</i>	63
3.5.2. <i>Seguimiento del plasmón superficial de las nanopartículas de plata en el tiempo.</i>	64
3.6. Propiedades capacitivas del sistema nanocompuesto.	68
3.7. Conclusiones	71
Referencias	72

CAPÍTULO 4: Estabilización de nanopartículas de plata en el sistema mesoporoso. 76

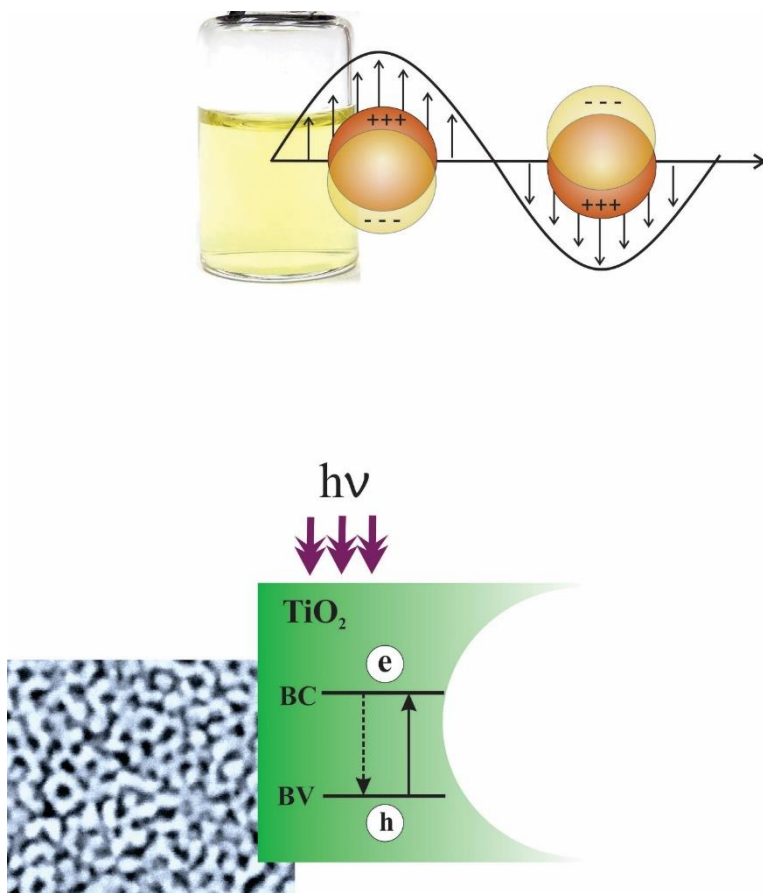
4.1 Funcionalización de nanopartículas de plata con 1-octanotiol, incluidas en la matriz mesoporosa.	78
4.1.1. <i>Caracterización de la estabilidad estructural y eléctrica del nanocomposito TiO₂/Ag-funcionalizada.</i>	80
4.1.2 <i>Ensayo de “envejecimiento” del sistema TiO₂/Ag-funcionalizada mediante efecto térmico.</i>	85
4.2. Conclusiones	87
Referencias	88

CAPÍTULO 5: Aplicaciones de la plataforma nano electrónica..... 91

5.1 Detección electrónica de ADN	92
5.1.1 <i>Biofuncionalización con ADN de las nanopartículas de plata en la matriz mesoporosa.</i>	93
5.1.2 <i>Determinación por medio de fluorescencia del ADN inmovilizado en las nanopartículas. Selectividad del sistema.</i>	97
5.1.3 <i>Detección específica de ADN mediante la plataforma nanoelectrónica.</i>	99
5.1.3.1 <i>Mediciones de Corriente-Voltaje (I-V) para la plataforma nanoelectrónica biofuncionalizada.</i>	99

5.1.3.2 Sensado selectivo de ADN por medio de medidas de capacitancia del sistema biofuncionalizado.....	101
5.2 Propiedades optoelectrónicas de la nano-plataforma. Sensibilidad espectral y a la presencia de fluidos.....	103
5.3. Conclusiones	107
Referencias	108
 CONCLUSIONES GENERALES Y PERSPECTIVAS A FUTURO.....	 113
PUBLICACIONES.....	116
 Apéndice A: <i>Spin-coater</i> modificado para el control de la humedad durante la síntesis de películas mesoporosas de titania.....	 117
 Apéndice B: Película mesoporosa de óxido de silicio. Capa aislante y dieléctrica de la plataforma nanoelectrónica.	 119
 Apéndice C: Elipsoporosimetría Ambiental	 120
1. Principios Básicos de Elipsometría.....	120
2. Elipsoporosimetría Ambiental.....	121
Referencias	123

CAPÍTULO 1



CAPÍTULO 1

Introducción

1.1 Nanomateriales “ladrillos de construcción” en la nanotecnología

La forma y la belleza de un edificio dependen del diseño del arquitecto, de los materiales que elige de acuerdo a lo que conoce y/o estudia y en gran medida de la forma en como los organiza. De igual forma, en la nanotecnología, la construcción y aplicaciones de los sistemas desarrollados dependen de las propiedades de los nanomateriales elegidos y su organización (Figura 1.1).

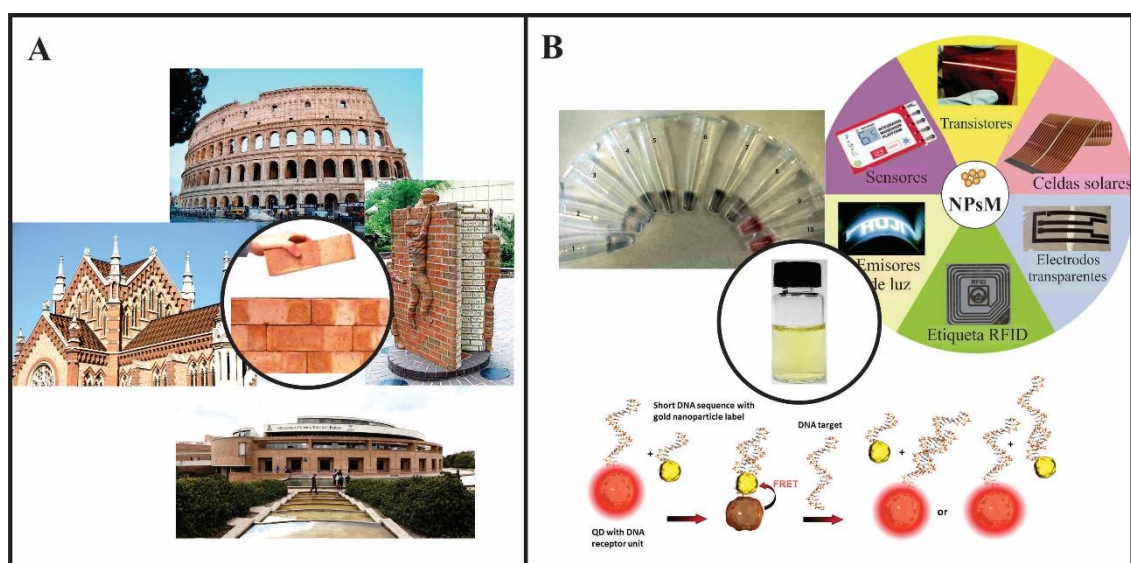


Figura 1.1. Concepto de nanotecnología a partir de la analogía entre (A) la construcción de edificios y obras de arte a partir de ladrillos y (B) el desarrollo de biodetectores ópticos,^{1,2} electrónica impresa,³ entre otros mediante el uso de nanopartículas como bloques de construcción.

La nanotecnología se basa principalmente en el desarrollo de dispositivos y sistemas mediante la manipulación controlada del tamaño y la forma de los materiales en la nanoescala (1nm equivalente a la millonésima parte de un milímetro). Para ello, el uso

de la química juega un rol fundamental en el diseño, síntesis y caracterización de nuevos nanomateriales con propiedades únicas.

La propiedad de un material en volumen o “*bulk*” está determinada en gran medida por los elementos que lo componen y la naturaleza de los enlaces químicos que “sostienen” los átomos y las moléculas que constituyen el material. Sin embargo, esto no se cumple en el régimen nanométrico donde juegan un papel importante en la determinación de las propiedades de los materiales la dimensión, el tamaño y la forma, especialmente en sus características electrónicas, magnéticas y ópticas.⁴ Esto se debe a que los nanomateriales presentan una alta relación superficie/volumen y los átomos y las moléculas en la superficie experimentan un entorno diferente a los que están en el volumen y por lo tanto, tienen diferentes energías libres, estados electrónicos, reactividades, movilidades y estructuras.^{5,6} Por lo tanto en los últimos años, la nanotecnología ha sido adoptada por los sectores industriales debido a sus aplicaciones en el campo de los sistemas de almacenamiento electrónico,⁷ biotecnología,⁸ separación magnética y nano-vehículos para el suministro de genes y fármacos.^{7,9–11}

Existen variados métodos para la síntesis de materiales en la nanoescala los cuales pueden clasificarse de acuerdo al enfoque en: de arriba hacia abajo (*Top-Down*) y de abajo hacia arriba (*Bottom-Up*). En los métodos de síntesis *Top-Down* las estructuras se reducen de tamaño hasta la nanoescala,¹² mientras que en las técnicas *Bottom-Up*¹³ los nanobloques de construcción se ensamblan paso a paso para construir estructuras superiores a través de un proceso de ensamblaje o autoensamblaje.^{12,14} La ventaja principal de los métodos de la síntesis con enfoque *Bottom-Up* es que pueden sintetizar nanomateriales en grandes cantidades en cortos periodos y sin necesidad de equipamiento sofisticado y/o costoso.¹⁵

Estos bloques de construcción se definen por sus dimensiones extremadamente pequeñas que comprenden unidades de un tamaño menor a 100nm en al menos una dirección. Además presentan diferentes propiedades de acuerdo al tamaño que poseen,¹⁶ lo que permite aprovechar las diferentes propiedades físicas y químicas que existen en la nanoescala.^{13,17–19}

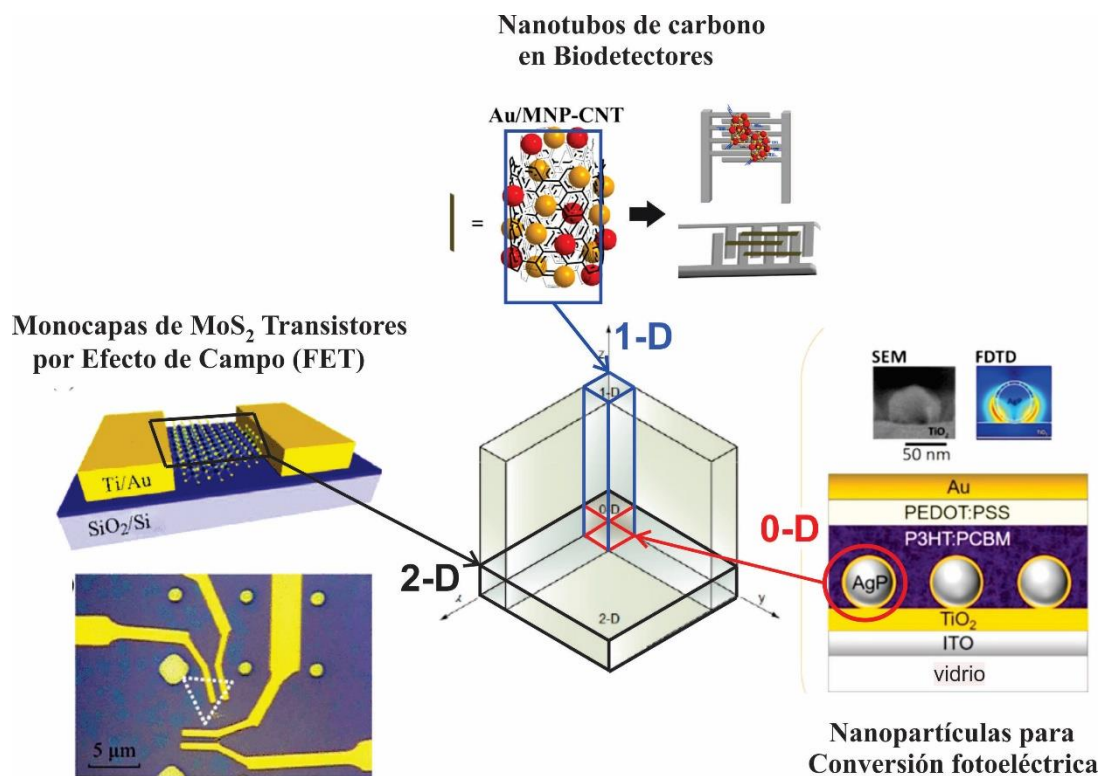


Figura 1.2. Ejemplos de nanomateriales clasificados de acuerdo a sus dimensiones. Uso de nanopartículas de plata (0-D) en dispositivos para conversión fotoeléctrica,²⁰ nanotubos de carbono (1-D)²¹ en biodetectores y monocapas de MoS₂ (2-D) para la síntesis de Transistores por Efecto de Campo (FET).²²

Según esta definición, se considera que una nanopartícula tiene una dimensión cero ya que todas sus dimensiones son menores a 100 nm. Un cable o una fibra serían un objeto unidimensional y una película delgada una nanoestructura bidimensional (Figura 1.2). Los nanomateriales tridimensionales son aquellos en los cuales todas sus dimensiones exceden los 100nm pero contienen estructuras que conforman arreglos característicos en la nanoescala, por ejemplo materiales nanoestructurados, nanocristalinos, entre otros.²³

1.1.1. Nanopartículas metálicas

Principalmente el estudio de los nanomateriales y sus aplicaciones se han centrado en los sistemas 0D y 1D,^{24–27} debido a sus propiedades y reactividad. Particularmente las nanopartículas de metálicas (NPsM) han despertado gran interés, ya que sus características dan lugar a aplicaciones potenciales en diversos campos^{28–31} con un

enfoque particularmente fuerte en sus propiedades catalíticas y ópticas debido al efecto de confinamiento cuántico, su gran área superficial relativa y también a su alta reactividad superficial.^{32,33} Es el caso de las NPs de metales nobles, que han sido consideradas como una herramienta poderosa en aplicaciones para detección y sondas de contraste en imágenes, debido a sus sorprendentes propiedades ópticas y eléctricas

34–39.

1.1.1.1. *Propiedades plasmónicas y eléctricas de las nanopartículas de metales nobles.*

Las propiedades ópticas de las nanopartículas están relacionadas con la resonancia de su plasmón superficial localizado (LSPR),^{40,41} el cual consiste en una banda de absorción fuerte y amplia observada en el espectro Visible para algunas NPs metálicas (ej: Au y Ag) de más de 2nm.⁴⁰ Este fenómeno, consiste en que bajo la acción de la radiación

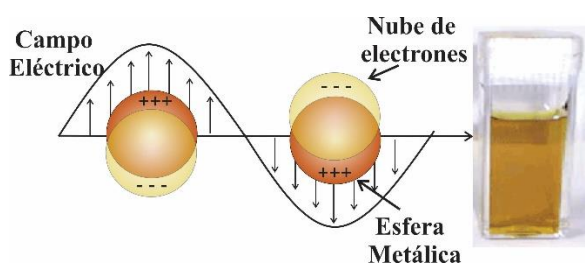


Figura 1.3. Descripción esquemática de la oscilación resonante de las nubes electrónicas en nanopartículas bajo el efecto de una onda electromagnética. La imagen de la derecha muestra el color característico que presenta una solución de nanopartículas de plata.

incidente, los electrones superficiales de las partículas se desplazan con respecto al núcleo iónico cargado positivamente de manera colectiva y en fase cooperativa. Como resultado, surge una fuerza que es proporcional al valor del desplazamiento y tiende a devolver los electrones a la posición de equilibrio, generando así la presencia de frecuencias propias de

oscilaciones de los electrones en una partícula. Cuando las frecuencias del campo externo y las oscilaciones electrónicas coinciden, entonces se produce el efecto de resonancia superficial (Figura 1.3). Este efecto está acompañado por la aparición de una banda de absorción bastante intensa en los espectros de las nanopartículas.⁴¹

La posición y la forma de la banda LSPR dependen en gran medida del tamaño, la forma, la composición, y la morfología de las partículas, su polarizabilidad y el grado de agregación, así como de la permitividad del medio circundante.^{42–45} Al variar estos parámetros se logra cambiar con precisión el máximo de la banda LSPR a una longitud

de onda específica en las regiones espectrales visibles y cercanas al IR ⁴¹ y por lo tanto se han desarrollado variados enfoques de síntesis eficientes que permiten el control del tamaño, la forma y la estructura de las NPs. Estas interesantes propiedades ópticas hacen que las NPs de Au y Ag sean candidatas ideales para su uso en diversos campos tales como (bio)detección,⁴⁶ señal Raman mejorada en la superficie (SERS),⁴⁷ producción de dispositivos que requieren confinamiento de luz (celdas solares, producción de vapor, calefacción local, etc.)⁴⁸ y aplicaciones biológicas (diagnóstico de enfermedades y fototerapia, administración de fármacos, etc.).^{49,50}

Aunque se han explotado en mayor medida el uso de las propiedades ópticas de las nanopartículas de metales nobles (oro y plata) para las diferentes aplicaciones, hay que resaltar que debido al aumento de la movilidad de los electrones de conducción la conductividad de estos materiales es propia en la nanoescala. Por ello se han desarrollado nanocompositos conductores a partir de nanopartículas de plata en diferentes tipos de matrices principalmente en: acrílico,⁵¹ polímeros conductores,⁵²⁻⁵⁴ nanotubos de carbono^{21,55} y películas mesoporosas.^{56,57} por medio de los cuales se estudió el control de la conductividad de acuerdo a la cantidad de plata, tamaño y forma de las nanopartículas.

1.1.1.2 Síntesis de nanopartículas de metales nobles (Au, Ag).

La síntesis de nanopartículas se realizan principalmente mediante técnicas *Bottom-Up* como: reducción química,^{58,59} microemulsión,⁶⁰ método electroquímico,⁶¹ irradiación de microondas,⁶² y los métodos más recientes basados en los principios de la química verde⁶³ y métodos biológicos.^{15,64}

Uno de los principales obstáculos para el empleo de las NPs de metales nobles como Au y Ag en aplicaciones tecnológicas se presenta durante la síntesis ya que estas tienden a aglomerarse debido a su alta energía superficial,³¹ por lo tanto al verse afectada su estructura con el tiempo se generan cambios en su respuesta óptica y eléctrica por la pérdida de área electroactiva por lixiviación, engrosamiento y/o agregación.⁶⁵ Por lo tanto, se ha dedicado mucho esfuerzo a resolver estos problemas de estabilidad, siendo

su dispersión en soportes porosos una de las estrategias más prometedoras. Estos soportes proporcionan sitios de anclaje para estabilizar las nanopartículas metálicas y ayudan a mantenerlas dispersas⁶⁵ y por otro lado ofrece la capacidad de controlar la organización de las nanopartículas metálicas. Particularmente, se han llevado a cabo diferentes estudios para la inclusión de NPsM en películas mesoporosas debido a su alta relación superficie volumen, el ambiente confinado que ofrece, su permeabilidad al paso de moléculas y sus interesantes propiedades para diferentes estudios y aplicaciones.^{34,65–70}

1.1.2 Películas mesoporosas

La Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC) clasifica los materiales porosos en tres categorías principales, según su tamaño de poro (diámetro, d), en micro- ($d < 2$ nm), meso- (2 nm $< d < 50$ nm) y materiales macroporosos ($d > 50$ nm).^{71–73} Los materiales mesoporosos resultan de gran interés debido a que poseen una alta relación superficie volumen y permiten a la vez el paso de un gran número de moléculas, respecto a los microporosos que permiten el paso de un acotado tamaño de moléculas (inferior a 2nm) y frente a los macroporosos que poseen una menor relación de superficie/volumen.⁷⁴ A su vez, los materiales mesoporosos exhiben muchas geometrías mesoestructuradas (laminar, bi-dimensional (2D), hexagonal, tri dimensional (3D) hexagonal y cúbico), morfologías (polvos y películas) y composición de la estructura (inorgánico, orgánicos, metales y óxidos metálicos). Por otro lado, se caracterizan por su alta área superficial, tamaños de poros uniformes y ajustables y diversas morfologías y composiciones, que favorecen sus aplicaciones en diversos campos, incluida la energía ambiental, óptica, medicina, electrónica y biotecnología.⁷⁵

Los materiales mesoestructurados constituidos por óxidos metálicos y de sílice (SiO_2) son particularmente de interés por ser económicos, estables, no tóxicos en su mayoría y presentar un conjunto de interesantes propiedades ópticas, eléctricas y magnéticas.⁷⁶ Específicamente las películas delgadas mesoporosas de óxidos metálicos son de interés para el desarrollo de dispositivos, ya que se caracterizan en general por ser transparentes, químicamente inertes, térmicamente y mecánicamente robustas,

fácilmente procesables y permiten la entrada y adsorción de sondas moleculares.⁷⁷ Estas propiedades le han dado importancia en la ciencia moderna de los materiales debido a las diferentes aplicaciones en el desarrollo de dispositivos de transferencia de energía, películas microelectrónicas de baja constante dieléctrica o sensores selectivos.⁷⁸

1.1.2.1. Síntesis de películas mesoporosas.

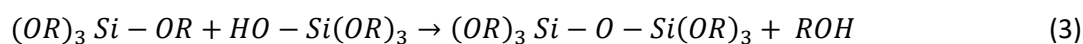
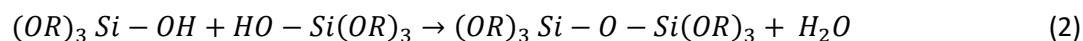
En la síntesis de películas mesoporosas resulta fundamental lograr el control del tamaño, forma, uniformidad y periodicidad de los poros, ya que el control y ajuste preciso de estas características permite fabricar materiales para una función determinada en una aplicación en particular. Por ejemplo los organismos marinos como las diatomeas y radiolarios nos brindan muchos ejemplos de arquitecturas intrincadamente organizadas conservadas en sílice o carbonato de calcio. Dichas nanoestructuras naturales se forman mediante biomineralización,^{79,80} un proceso de autoensamblaje con plantilla en el que las superficies orgánicas preorganizadas regulan la nucleación, el crecimiento, la morfología y la orientación de los cristales inorgánicos.⁸¹ Hasta la fecha, se han explorado una variedad de vías sintéticas que imitan aspectos de la biomineralización para preparar materiales cerámicos nanoestructurados como es el caso de la síntesis de las películas mesoporosas que se lleva a cabo por medio de la química sol-gel acoplado el método de autoensamblado inducido por evaporación (Evaporation-Induced Self Assembly, EISA).^{74,81-85}

El método sol-gel, consiste en la síntesis de un polímero inorgánico de manera controlada a partir de una solución alcohólica con cantidades mínimas de un precursor inorgánico y agua. Por lo general los precursores más utilizados se conocen como alcóxidos metálicos ya que reaccionan fácilmente con el agua,⁸⁶ siendo el ejemplo más conocido y estudiado el del tetraetóxido de silicio (tetraetoxisilano, TEOS), $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$. Las reacciones que conducen a la formación de los enlaces: $\text{M} - \text{OH} - \text{M}$ o $\text{M} - \text{O} - \text{M}$ durante la formación del polímero inorgánico son la hidrólisis y la condensación de la especie precursora (ver ecuaciones 1-3), las cuales se llevan a cabo al incrementar la concentración de los reactivos por medio de la evaporación controlada del alcohol.^{74,81}

Hidrólisis:



Condensación:



Entonces ¿cómo obtener películas con porosidad controlada de tamaño nanométrico e interconectados? La porosidad de las películas delgadas se logra por la presencia de una cantidad determinada de agente moldeante en la solución que posee en su estructura molecular una zona hidrofóbica e hidrofílica y se agrupa en micelas de forma organizada cuando llegan a una concentración máxima denominada concentración micelar crítica (C_{CM}).⁸⁵ Debido a que este proceso también es controlado por medio de la evaporación del solvente volátil, la formación del esqueleto inorgánico y el autoensamblado de micelas logran sincronizarse al ajustar las condiciones de síntesis (la concentración de los reactivos, la humedad en el ambiente, el tratamiento térmico, etc.), para finalmente obtener el material poroso buscado. La versatilidad la química sol-gel junto al método EISA fue empleado originalmente para la preparación de películas delgadas de sílice mesoestructuradas⁷⁴ y luego se extendió a otros óxidos como el TiO_2 .

Una de las ventajas del procesamiento de la película mesoporosa es la gran flexibilidad de la ruta de síntesis y la posibilidad de utilizar diferentes tipos de métodos de depósito, donde por lo general las técnicas *spin-coating* y *dip-coating* son las más utilizadas. La técnica de *dip-coating* es el proceso de recubrimiento por inmersión donde el sustrato es introducido en una solución precursora y retirado a velocidad controlada. Asimismo, la técnica de *spin-coating* es el proceso donde se deposita una cantidad de solución precursora sobre el sustrato y luego éste se rota a gran velocidad para lograr una distribución uniforme de la solución por fuerza centrífuga. Además, se requiere para un control total de los nanomateriales obtenidos de un tratamiento post-síntesis determinado que consiste en colocar las películas en humedad controlada para que la presencia de agua genere la suficiente fluidez que permita la transición del desorden al

orden de las micelas y para que se libere lentamente el ácido, favoreciendo la condensación del polímero inorgánico y la estabilización de la mesofase.

Debido a que permanece HCl residual que impide que se complete la condensación las películas sintetizadas se someten a posteriores tratamientos térmicos entre 60 y 200 °C para mejorar la reticulación de la red inorgánica.⁸⁷ Finalmente, la estructura se estabiliza y se remueve el surfactante luego de calcinar a temperaturas mayores a 300°C (Figura 1.4) obteniendo así la nanoestructura porosa. La versatilidad del método permite que variando los parámetros de síntesis sea posible obtener una gran variedad de mesofases que conducen a diferentes mesoestructuras porosas organizadas.⁸⁸

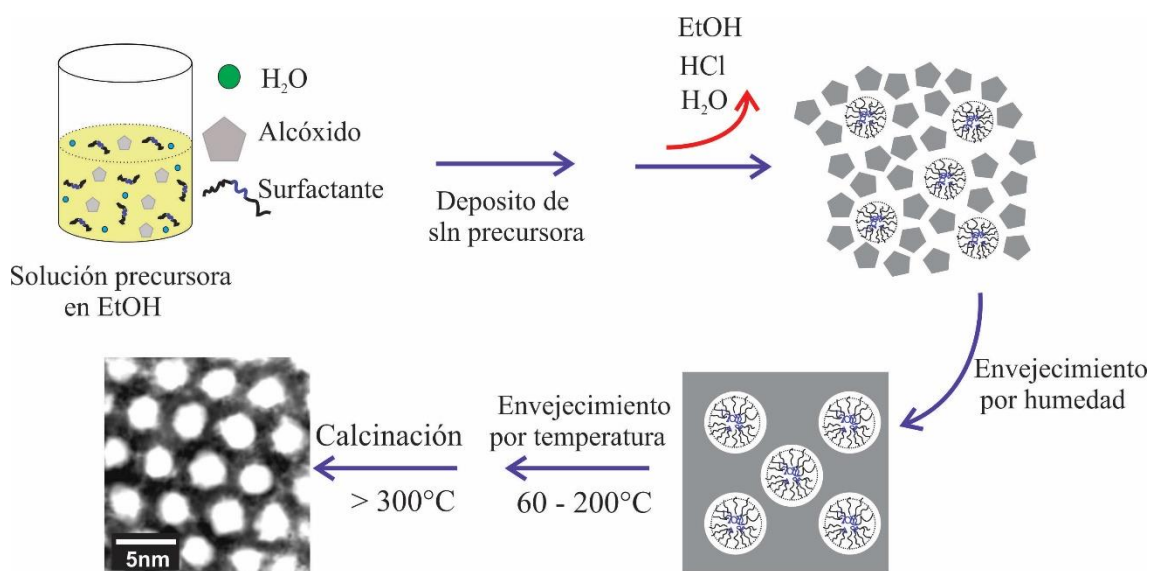


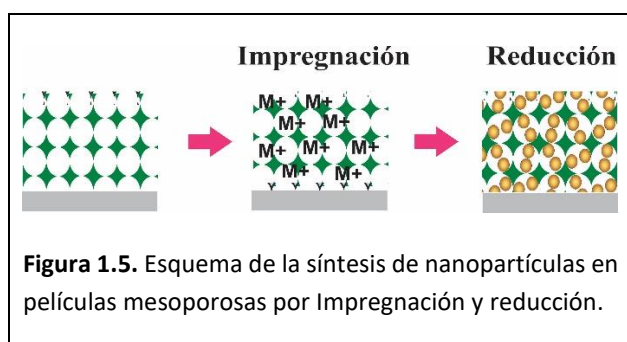
Figura 1.4. Esquema del proceso de formación de las películas mesoporosas en cada etapa de tratamiento. Modificado de (Mahoney et al. 2014).⁷⁴ La imagen final de la esquematización del proceso corresponde a una micrografía real ilustrando la estructura nanoporosa generada.

1.1.3. Síntesis de nanopartículas metálicas en matrices mesoporosas

Existen diferentes métodos para inmovilizar nanopartículas de plata en superficie, entre ellos se encuentran la nanofabricación moderna como *electron-beam* y litografía de nano esfera, técnica de Langmuir-Blodgett siendo estas técnicas de alto costo y de difícil acceso.⁸⁹ El uso de un patrón poroso es uno de los caminos más promisorios para

fabricar nanoestructuras plasmónicas con geometría controlada, ordenamiento a largo alcance y tamaños y formas definidas. La matriz mesoporosa además de andamiaje brinda protección a las nanopartículas metálicas contra la influencia de medios agresivos y a la vez permite el acceso de especies presentes en solución.⁸⁹ Por otra parte resulta ser una interesante alternativa aprovechar en el desarrollo de dispositivos las características intrínsecas de las estructuras porosas como son su gran área superficial, sensibilidad y conductividad eléctrica.

Dentro de los diferentes métodos que se emplean para la incorporación de nanopartículas metálicas a un material mesoporoso,³² el más comúnmente empleado es el de impregnación–reducción (Figura 1.5). Este consiste en adsorción de una sal



metálica en los nanoporos y su posterior reducción (nanoreactor) por: tratamientos térmicos,⁹⁰ irradiación UV^{91–94} o por reducción química siendo el formaldehído^{36,95} y el NaBH_4 ^{36,96,97} los reductores más

utilizados. Es de destacar que la forma y la conectividad de las nanopartículas está determinada principalmente por la estructura porosa de la matriz.

Para el desarrollo de dispositivos electrónicos es destacable la inmovilización de nanopartículas de plata en matrices mesoporosas por medio de foto-reducción⁹² ya que permite la formación de caminos conductores definidos por un diseño arbitrario. Para tal fin, el uso de una película mesoporosa de óxido de titania resulta ideal ya que sus propiedades fotocatalíticas permiten que por medio de la absorción de luz en el rango cercano al Ultra Violeta (UV) se reduzcan los iones plata provenientes de una sal.^{98,99}

Las nanopartículas de plata se sintetizan dentro de los nanoporos de la película de mesoporosa de titania por medio de la reducción de Ag^+ a Ag^0 en presencia de radiación ultra violeta (UV).^{70,100–102} En este proceso la energía de la luz UV incidente hace que un electrón de la titania presente en la banda de valencia pase a la banda de conducción generando un par electrón-hueco (e-h). Estos pares e-h migran a la superficie y

promueven la óxido-reducción de las especies presentes en la superficie de la titania^{75,103} y reaccionan con las especies químicas adsorbidas allí (Figura 1.6). En materiales porosos de TiO_2 , el área superficial y la cristalinidad afectan la eficiencia fotocatalítica: un área superficial mayor mejora la performance del material mientras que la presencia de fases amorfas promueve la recombinación e-h, lo que disminuye su actividad fotocatalítica.⁷⁵

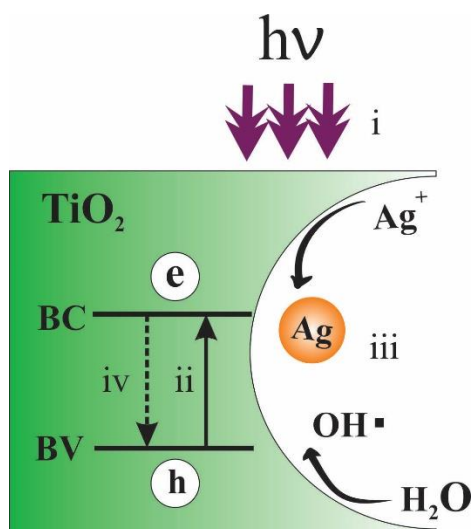


Figura 1.6. Esquema del proceso de fotocatalisis para la síntesis de nanopartículas de plata sobre nanoestructuras de titania (TiO_2). Por la incidencia de luz ultravioleta se llevan a cabo los procesos: (i) Absorción de un fotón y generación de los portadores de carga. (ii) Separación de cargas y migración a los sitios de reacción. (iii) Reacciones químicas sobre la superficie. (iv) Recombinación de las cargas.

La formación de nanopartículas de plata en películas mesoporosas de titania por incidencia de luz UV es evidente porque sus propiedades ópticas otorgan al sistema la generación de color.^{70,93,102} Por otro lado, la película de titania ofrece la posibilidad de obtener patrones de nanopartículas a escala micrométrica, por medio del uso de una máscara de litografía convencional^{93,104} allanando el camino hacia la integración de películas mesoporosas y nanocompuestas Ag/TiO_2 en dispositivos reales, ya que las técnicas y sustratos utilizados son totalmente compatibles con los materiales empleados en la industria de sensores y microelectrónica.³²

1.2. Características de la interface de nanocompuestos TiO₂/Ag

El TiO₂ es un semiconductor tipo n utilizado en sistemas fotovoltaicos, fotocatálisis, dispositivos foto/electrocromicos y de sensado por sus propiedades optoelectrónicas,¹⁰³ debido a que por incidencia de luz ultravioleta es posible promover electrones de la banda de valencia a la banda de conducción (sección 1.1.3). Por otro lado las nanopartículas de plata se caracterizan por su conductividad eléctrica, actividad catalítica¹⁰⁵ y sus propiedades ópticas (sección 1.1.1.1), siendo esta última una de las más destacadas por absorber luz en el espectro visible. Las cualidades de estos nanomateriales compuestos Ag/TiO₂ han atraído gran atención ya que este conjunto metal-semiconductor potencia las propiedades que poseen cada uno por separado que conllevó a una explosión de campos de investigación y áreas de aplicación. Por ejemplo se observaron en los nanocompuestos Ag/TiO₂ notables mejorías en las propiedades fotocatalíticas respecto de la titania ya que las nanopartículas de plata poseen propiedades de almacenamiento de electrones que facilitan la separación de cargas.¹⁰⁶ Además, las propiedades capacitivas que tienen las nanopartículas de plata promueven la transferencia de electrones de forma ultrarrápida,¹⁰⁰ lo que permite mejorar el rendimiento fotoelectroquímico de las películas semiconductoras nanoestructuradas como el TiO₂.¹⁰⁰ Por otro lado, la excitación de plasmones en la superficie de las NPsAg proporciona propiedades optoelectrónicas a los nanocompuestos de metal-semiconductor en el rango visible del espectro electromagnético, mejorando el rendimiento de las celdas solares y fotocatalíticas.^{100,107-109} Estas características hacen al nanocompuesto TiO₂/Ag promisorio para el desarrollo de dispositivos versátiles.

1.3. Funcionalización de las nanoestructuras como necesidad en la nanotecnología.

Las nanopartículas de plata, de acuerdo a la descripción desarrollada en el apartado anterior, se consideran un medio sensible adecuado para el desarrollo de una plataforma nanoelectrónica ya que poseen excelentes propiedades físicas y químicas, pero es necesario que su superficie adquiera características determinadas para que el dispositivo tenga una aplicación específica.¹¹⁰ Es por esto que se considera la

funcionalización de la superficie de las nanoestructuras como requisito ya que las nanopartículas interactuarían selectivamente con el medio que las circunda por medio de una molécula como receptor específico generando una señal determinada por la presencia de un analito (Figura 1.7).

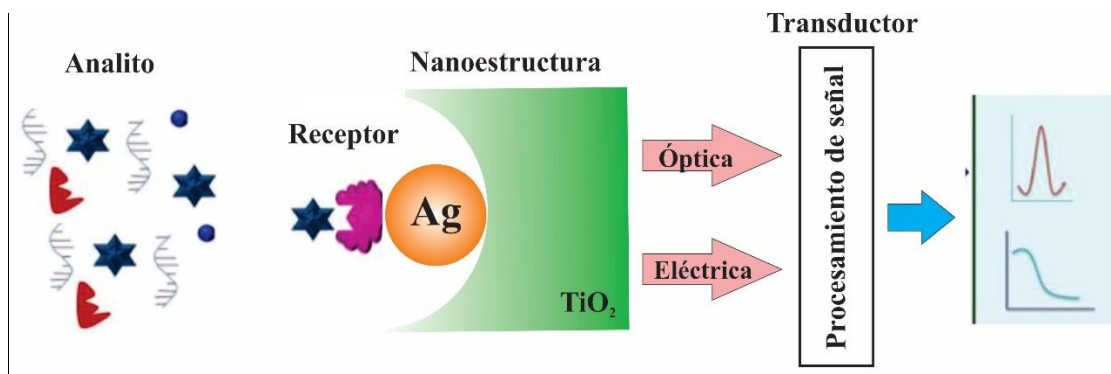


Figura 1.7. Esquema que ilustra la importancia de la funcionalización de superficies nanoestructuradas para permitir su interacción con el entorno de forma selectiva.

La superficie de las nanoestructuras metálicas puede ser modificada mediante la quimisorción de monocapas autoensambladas (SAMs). Siendo las SAMs la concepción

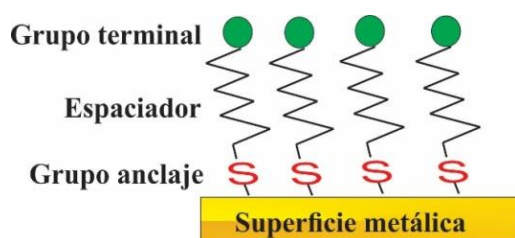


Figura 1.8. Esquema de moléculas de alcanotiol autoensambladas sobre un sustrato de plata. Se señalan las zonas de interés (Grupo anclaje, espaciador y grupo terminal).

más elemental de un material orgánico de película delgada a escala nanométrica.¹¹¹ Se sintetizan por medio del ensamblaje molecular espontáneo mediante la adsorción de una molécula que posee un grupo funcional específico a un sustrato.¹¹² Los SAM de alcanotioles son uno de los grupos de unión comúnmente empleados, ya que

tiene una fuerte afinidad por las superficies de oro y plata uniéndose de manera espontánea (Figura 1.8).^{111,113} Los SAMs resultan fáciles de preparar y pueden formarse en objetos de todos los tamaños y confiriéndoles funcionalidad a escala nanométrica, por ejemplo a películas delgadas, nanocables, coloides y otras nanoestructuras^{111,114} siendo esenciales para construir una variedad de dispositivos y materiales.¹¹³

La presencia de grupos funcionales expuestos (grupos terminales) en las SAMs ha permitido adosar una gran variedad de moléculas biológicas a las nanopartículas.¹¹⁵ Es el caso de cadenas simples y dobles de Ácido desoxirribonucleico (ADN) modificado con un alcanotiol (tiol-ADN), que permitieron la inmovilización de esta biomolécula en diferentes sistemas dando origen a variadas aplicaciones como el desarrollo de biodetectores,^{116,117} *drug-delivery*¹¹⁸ entre otras. Además, se han llevado a cabo estudios de las propiedades de la cadena de ADN en sí misma, como el transporte eléctrico que se genera a través de ella, por lo que se le ha considerado una excelente candidata para la electrónica molecular.^{119–121}

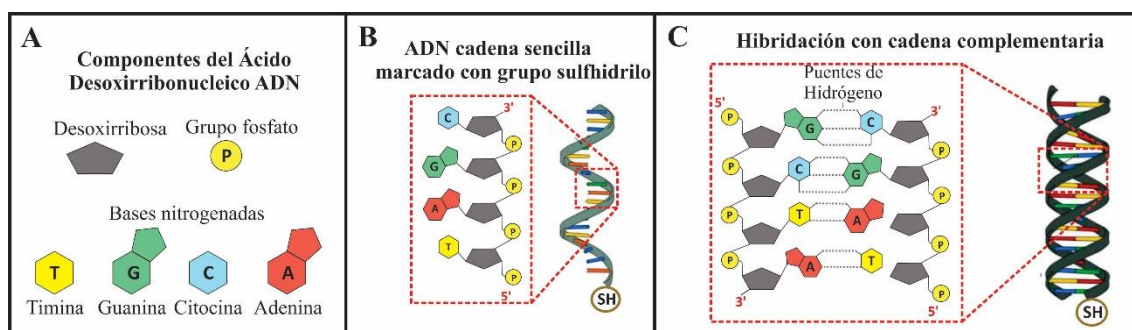


Figura 1.9. (A) Esquema de los componentes de la biomolécula Ácido desoxirribonucleico (ADN). (B) Cadena sencilla de ADN marcada en su extremo 5' con un grupo sulfhidrilo para modificar la superficie de las nanopartículas de plata. (C) Hibridación de las cadenas complementarias de ADN por medio de la unión específica de los pares de bases nitrogenadas por la formación de puentes de hidrógeno.

La especificidad de los enlaces adenina-timina (A-T) y guanina-citosina (G-C) permite la programación conveniente de los receptores adosados a los nanomateriales. En la Figura 1.9 se muestra la estructura de una cadena sencilla de ADN compuesta principalmente por bases nitrogenadas las cuales permiten la hibridación de la hebra sencilla (receptor) con su cadena complementaria (analito). Este fenómeno biológico otorga especificidad a una superficie nanoestructura y la posibilidad de desarrollar dispositivos de detección biológica o la formación de caminos conductores.¹¹⁶

1.4. De la química al dispositivo. Uso de nanomateriales para la construcción de dispositivos.

Uno de los mejores conceptos de la nanotecnología que puede describir el desafío de este trabajo de Tesis es: “El control y reestructuración de la materia en el orden de los nanómetros, para crear materiales con propiedades y funciones fundamentalmente nuevas”.¹² Precisamente, por medio de la síntesis y la caracterización de nanocompuestos fue posible lograr una adecuada combinación de los nanomateriales y aprovechar sus propiedades para el desarrollo de una plataforma capaz de generar una señal eléctrica ante cambios en su entorno.

El alcance del trabajo resultó un gran desafío, ya que se procuró desarrollar una plataforma nanoelectrónica que cumpla altas exigencias en su concepción, como: la miniaturización, uso de pequeños volúmenes de analito, rápida respuesta, sensibilidad, estabilidad, especificidad y a la vez bajo costo y fácil preparación. El uso de nanopartículas de plata funcionalizadas incluidas en películas mesoporosas sintetizadas a partir de métodos Bottom-Up, permitió el cumplimiento de estas exigencias a fin de desarrollar dispositivos sin la necesidad de equipos e instalaciones sofisticadas (Figura 1.10).

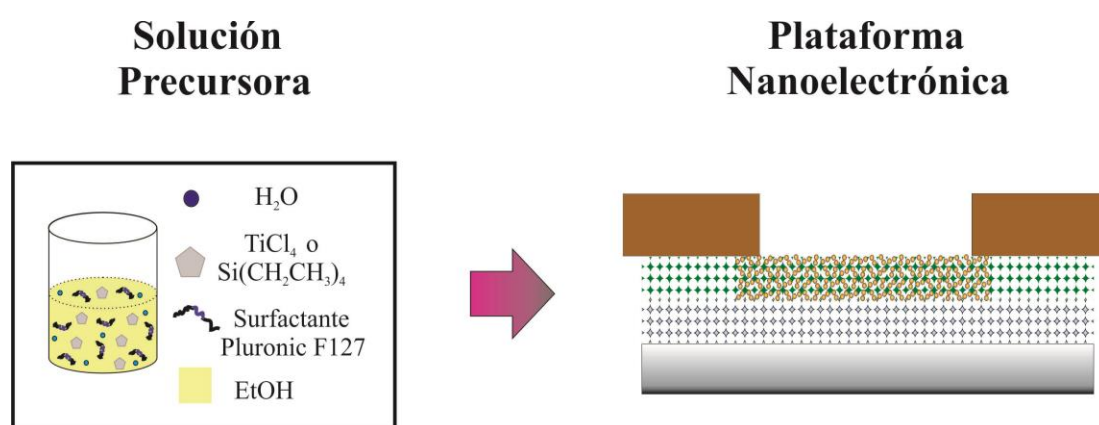


Figura 1.10. Esquema resumen del principal desafío de la tesis. El desarrollo de una plataforma nanoelectrónica partiendo de soluciones precursoras.

La funcionalización de las nanopartículas de plata otorgaron estabilidad y sensibilidad al sistema y debido a que para aplicaciones electrónicas concretas se requieren corrientes controladas fue necesario organizar las nanopartículas de tal manera que

interactuaban entre si y a la vez dirigir el flujo de corriente hacia una ubicación espacial precisa de las nanoespecies como circuitos nanoelectrónicos.

Por lo tanto, en este trabajo se muestra el proceso de fabricación y caracterización exhaustiva en cada una de las etapas, para así lograr el desarrollo de una plataforma nanoelectrónica estable y controlada. Además se describen las aplicaciones que surgen a partir de sus propiedades optoelectrónicas y su potencial uso para la detección electrónica de biomoléculas.

Referencias

- (1) Holzinger, M.; Le Goff, A.; Cosnier, S. Nanomaterials for Biosensing Applications: A Review. *Front. Chem.* **2014**, 2 (August), 1–10.
- (2) Shaalan, M.; Saleh, M.; El-Mahdy, M.; El-Matbouli, M. Recent Progress in Applications of Nanoparticles in Fish Medicine: A Review. *Nanomedicine Nanotechnology, Biol. Med.* **2016**, 12 (3), 701–710.
- (3) Shuyman, C.; Jun, L.; Wei, W. Preparation of Metal Nanoparticles-Based Conductive Inks and Their Applications in Printed Electronics. *Prog. Chem.* **2015**, 27, 1509–1522.
- (4) Wu, Y.; Yang, B.; Zong, B.; Sun, H.; Shen, Z.; Feng, Y. Carbon Nanowalls and Related Materials. *J. Mater. Chem.* **2004**, 469–477.
- (5) Gaines, G. L. *Insoluble Monolayers at Liquid-Gas Interfaces*; John Wiley & Sons: New York, 1966.
- (6) Adamson, A.; Gast, A. *Physical Chemistry of Surfaces*; Wiley-Blackwell: New York, 1997.
- (7) Kang, Y. S.; Risbud, S. Synthesis and Characterization of Nanometer-Size Fe₃O₄ and Fe₂O₃ Particles. *Chem. Mater.* **1996**, 8 (9), 2209–2211.
- (8) Pankhurst, Q. A.; Connolly, J.; Jones, S. K.; Dobson, J. Applications of Magnetic Nanoparticles in Bomedicine. *J. Phys. D. Appl. Phys.* **2003**, 36, R167–R181.
- (9) Dobson, J. Gene Therapy Progress and Prospects : Magnetic Nanoparticle-Based Gene Delivery. *Gene Ther.* **2006**, 283–287.
- (10) Rudge, S.; Peterson, C.; Vessely, C.; Koda, J.; Stevens, S.; Catterall, L. Adsorption and Desorption of Chemotherapeutic Drugs from a Magnetically Targeted Carrier (MTC). **2001**, 74, 335–340.
- (11) Mody, V. V; Siwale, R.; Singh, A.; Mody, H. R. Introduction to Metallic Nanoparticles. *J.*

Pharm. Bioallied Sci. **2010**, 2 (4), 282–289.

- (12) Sanchez, F.; Sobolev, K. Nanotechnology in Concrete – A Review. *Constr. Build. Mater.* **2010**, 24 (11), 2060–2071.
- (13) Drexler, E.; Peterson, C.; Pergamit, G. *Unbounding the Future : The Nanotechnology Revolution*; William Morrow and Company: New York, 1991.
- (14) Curri, M. L.; Comparelli, R.; Striccoli, M.; Agostiano, A. Emerging Methods for Fabricating Functional Structures by Patterning and Assembling Engineered Nanocrystals. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, 12 (37), 11197–11207.
- (15) Pareek, V.; Bhargava, A.; Gupta, R.; Jain, N.; Panwar, J. Synthesis and Applications of Noble Metal Nanoparticles: A Review. *Adv. Sci. Eng. Med.* **2017**, 9 (7), 527–544.
- (16) Tiwari, J. N.; Tiwari, R. N.; Kim, K. S. Zero-Dimensional, One-Dimensional, Two-Dimensional and Three-Dimensional Nanostructured Materials for Advanced Electrochemical Energy Devices. *Prog. Mater. Sci.* **2012**, 57 (4), 724–803.
- (17) Drexler, K. E. *Nanosystems : Molecular Machinery, Manufacturing, and Computation*.
- (18) Ghosh, P. Introduction to Nanomaterials Nanotechnology.
- (19) *Nanomaterials and Supramolecular Structures*; Shpak, A. P., Gorbyk, P. P., Eds.; Springer Netherlands: Dordrecht, 2010.
- (20) Li, Z.; Li, F.; Xing, Y.; Liu, Z.; You, M.; Li, Y.; Wen, T.; Qu, Z.; Ling Li, X.; Xu, F. Pen-on-Paper Strategy for Point-of-Care Testing: Rapid Prototyping of Fully Written Microfluidic Biosensor. *Biosens. Bioelectron.* **2017**, 98 (June), 478–485.
- (21) Lee, J.; Morita, M.; Takemura, K.; Park, E. Y. A Multi-Functional Gold/Iron-Oxide Nanoparticle-CNT Hybrid Nanomaterial as Virus DNA Sensing Platform. *Biosens. Bioelectron.* **2018**, 102 (November 2017), 425–431.
- (22) Tong, X.; Ashalley, E.; Lin, F.; Li, H.; Wang, Z. M. Advances in MoS₂-Based Field Effect Transistors (FETs). *Nano-Micro Lett.* **2015**, 7 (3), 203–218.
- (23) Roughley, D. J. *Nanotechnology in a Nutshell*; 2004.
- (24) Hadjipanayis, G. C. Nanophase Hard Magnets. *J. Magn. Magn. Mater.* **1999**, 200 (1–3), 373–391.
- (25) Trindade, T.; O'Brien, P.; Pickett, N. L. Nanocrystalline Semiconductors: Synthesis, Properties, and Perspectives. *Chem. Mater.* **2001**, 13 (11), 3843–3858.
- (26) Rao, C. N. R.; Vivekchand, S. R. C.; Govindaraj, A. Inorganic Nanowires. *Compr. Nanosci. Technol.* **2010**, 1–5, 289–314.
- (27) Aiken, J. D.; Finke, R. G. A Review of Modern Transition-Metal Nanoclusters: Their Synthesis, Characterization, and Applications in Catalysis. *J. Mol. Catal. A Chem.* **1999**, 145 (1–2), 1–44.
- (28) Online, V. A.; Small, W. R.; Paunov, V. N. Dielectrophoretic Fabrication of Electrically

Anisotropic Hydrogels with Bio-Functionalised Silver Nanowires. **2013**, 5798–5805.

- (29) Zhou, Z.; Wang, S.; Zhou, W.; Wang, G.; Jiang, L.; Li, W. Novel Synthesis of Highly Active Pt / C Cathode Electrocatalyst for Direct Methanol Fuel Cell. *Chem. Commun.* **2003**, 394–395.
- (30) Son-di, I.; Salopek-sondi, B. Silver Nanoparticles as Antimicrobial Agent : A Case Study on E . Coli as a Model for Gram-Negative Bacteria. *Colloid Interfaces Sci.* **2004**, 275, 177–182.
- (31) Wu, M.; Kuga, S.; Huang, Y. Quasi-One-Dimensional Arrangement of Silver Nanoparticles Templated by Cellulose Microfibrils. *Langmuir* **2008**, 24 (18), 10494–10497.
- (32) Angelomé, P. C.; Liz-Marzán, L. M. Synthesis and Applications of Mesoporous Nanocomposites Containing Metal Nanoparticles. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2014**, 70, 180–190.
- (33) El-nour, K. M. M. A.; Eftaiha, A.; Al-Warthan, A.; Ammar, R. A. A. Synthesis and Applications of Silver Nanoparticles. *Arab. J. Chem.* **2010**, 3, 135–140.
- (34) Sánchez, V. M.; Martínez, E. D.; Martínez Ricci, M. L.; Troiani, H.; Soler-Illia, G. J. a. a. Optical Properties of Au Nanoparticles Included in Mesoporous TiO₂ Thin Films: A Dual Experimental and Modeling Study. *J. Phys. Chem. C* **2013**, 117, 7246–7259.
- (35) Stamplecoskie, K. G.; Scaiano, J. C.; Tiwari, V. S.; Anis, H. Optimal Size of Silver Nanoparticles for Surface-Enhanced Raman Spectroscopy. *J. Phys. Chem. C* **2011**, 115, 1403–1409.
- (36) Bois, L.; Chassagneux, F.; Battie, Y.; Mollet, L.; Destouches, N.; Toulhoat, N.; Moncoffre, N.; Bernard, C.; Curien, L. H.; Umr, C.; et al. Chemical Growth and Photochromism of Silver Nanoparticles into a Mesoporous Titania Template. *Langmuir* **2010**, 26 (2), 1199–1206.
- (37) Solomon, S. D.; Mulfinger, L.; Bahadory, M.; Jeyarajasingam, A. V.; Rutkowsky, S. a.; Boritz, C. Synthesis and Study of Silver Nanoparticles. *J. Chem. Educ.* **2007**, 84 (2), 322.
- (38) Nourolahi, H.; Behjat, a.; Hosseini Zarch, S. M. M.; Bolorizadeh, M. a. Silver Nanoparticle Plasmonic Effects on Hole-Transport Material-Free Mesoporous Heterojunction Perovskite Solar Cells. *Sol. Energy* **2016**, 139, 475–483.
- (39) Tian, Y.; Tatsuma, T. Plasmon-Induced Photoelectrochemistry at Metal Nanoparticles Supported on Nanoporous TiO₂. *Chem. Commun. (Camb)*. **2004**, No. 16, 1810–1811.
- (40) Moores, A.; Goettmann, F. The Plasmon Band in Noble Metal Nanoparticles : An Introduction to Theory and Applications. *New J. Chem.* **2006**, 30, 1121–1132.
- (41) Dement, O. V.; Rudoy, V. M. Colloidal Synthesis of New Silver Based Nanostructures with Tailored Localized Surface Plasmon Resonance. *Colloid J.* **2011**, 73 (6), 724–742.
- (42) Wiley, B. J.; Im, S. H.; Li, Z.-Y.; McLellan, J.; Siekkinen, A.; Xia, Y. Maneuvering the Surface Plasmon Resonance of Silver Nanostructures Through. *J. Phys. Chem. B* **2006**, 110, 15666–15675.
- (43) Zhao, J.; Pinchuk, A. O.; McMahon, J. M.; Li, S.; Ausman, L. K.; Atkinson, A. L.; Schatz, G.

- C. Methods for Describing the Electromagnetic Properties of Silver and Gold Nanoparticles. *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41* (12), 1710–1720.
- (44) 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* (3), 668–677.
 - (45) Liz-Marzán, L. M. Tailoring Surface Plasmons through the Morphology and Assembly of Metal Nanoparticles. *Langmuir* **2006**, *22*, 32–41.
 - (46) Sepúlveda, B.; Angelomé, P. C.; Lechuga, L. M.; Liz-Marzán, L. M. LSPR-Based Nanobiosensors. *Nano Today* **2009**, *4* (3), 244–251.
 - (47) Alvarez-Puebla, R. A.; Liz-Marzán, L. M. SERS-Based Diagnosis and Biodetection. *Small* **2010**, *6* (5), 604–610.
 - (48) Atwater, H. A.; Polman, A. Plasmonics for Improved Photovoltaic Devices. *Nat. Mater.* **2010**, *9* (3), 205–213.
 - (49) Sperling, R. A.; Rivera Gil, P.; Zhang, F.; Marco, Z.; Parak, W. Biological Applications of Gold Nanoparticles. *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 1896–1908.
 - (50) Doane, T. L.; Burda, C. The Unique Role of Nanoparticles in Nanomedicine: Imaging, Drug Delivery and Therapy. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41* (7), 2885–2911.
 - (51) Alshehri, A. H.; Jakubowska, M.; Młodziński, A.; Horaczek, M.; Rudka, D.; Free, C.; Carey, J. D. Enhanced Electrical Conductivity of Silver Nanoparticles for High Frequency Electronic Applications. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2012**, *4* (12), 7007–7010.
 - (52) Diantoro, M.; Suprayogi, T.; Sa'adah, U.; Mufti, N.; Fuad, A.; Nur, H.; Hidayat, A. Modification of Electrical Properties of Silver Nanoparticle. *Intech open* **2018**, *2*, 64.
 - (53) Heilmann, A.; Kiesow, A.; Gruner, M.; Kreibig, U. Optical and Electrical Properties of Embedded Silver Nanoparticles at Low Temperatures. *Thin Solid Films* **1999**, *343–344* (1–2), 175–178.
 - (54) Ma, R.; Kang, B.; Cho, S.; Choi, M.; Baik, S. Extraordinarily High Conductivity of Stretchable Fibers of Polyurethane and Silver Nanoflowers. *ACS Nano* **2015**, *9* (11), 10876–10886.
 - (55) Janas, D.; Koziol, K. K. K. The Influence of Metal Nanoparticles on Electrical Properties of Carbon Nanotubes. *Appl. Surf. Sci.* **2016**, *376*, 74–78.
 - (56) Likius, D. S.; Nagai, H.; Aoyama, S.; Mochizuki, C.; Hara, H.; Baba, N.; Sato, M. Percolation Threshold for Electrical Resistivity of Ag-Nanoparticle/Titania Composite Thin Films Fabricated Using Molecular Precursor Method. *J. Mater. Sci.* **2012**, *47*, 3890–3899.
 - (57) Jung, S. Y.; Ha, T. J.; Park, C. S.; Seo, W. S.; Lim, Y. S.; Shin, S.; Cho, H. H.; Park, H. H. Improvement in the Conductivity Ratio of Ordered Mesoporous Ag-TiO₂ Thin Films for Thermoelectric Materials. *Thin Solid Films* **2013**, *529*, 94–97.
 - (58) Daniel, M.; Astruc, D. Gold Nanoparticles: Assembly, Supramolecular Chemistry, Quantum-Size-Related Properties, and Applications toward Biology, Catalysis, and

Nanotechnology. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 293–346.

- (59) Schmid, G.; Chi, L. F. Metal Clusters and Colloids. *Adv. Mater.* **1998**, *10* (7), 515–526.
- (60) Lopez-quintela, M. A. Synthesis of Nanomaterials in Microemulsions: Formation Mechanisms and Growth Control. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2003**, *8*, 137–144.
- (61) Nasretdinova, G. R.; Fazleeva, R. R.; Mukhitova, R. K.; Nizameev, I. R.; Kadirov, M. K.; Ziganshina, A. Y.; Yanilkin, V. V. Electrochemical Synthesis of Silver Nanoparticles in Solution. *Electrochem. commun.* **2015**, *50*, 69–72.
- (62) Walters, G.; Parkin, I. P. The Incorporation of Noble Metal Nanoparticles into Host Matrix Thin Films: Synthesis, Characterisation and Applications. *J. Mater. Chem.* **2009**, *19* (5), 574–590.
- (63) Anastas, P.; Eghbali, N. Green Chemistry: Principles and Practice. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39* (1), 301–312.
- (64) Ovais, M.; Raza, A.; Naz, S.; Islam, N. U.; Khalil, A. T.; Ali, S.; Khan, M. A.; Shinwari, Z. K. Current State and Prospects of the Phytosynthesized Colloidal Gold Nanoparticles and Their Applications in Cancer Theranostics. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* **2017**, *101* (9), 3551–3565.
- (65) Coneo Rodríguez, R.; Bruno, M. M.; Angelomé, P. C. Au Nanoparticles Embedded in Mesoporous ZrO₂ films: Multifunctional Materials for Electrochemical Detection. *Sensors Actuators, B Chem.* **2018**, *254*, 603–612.
- (66) Krylova, G. V.; Gnatyuk, Y. I.; Smirnova, N. P.; Eremenko, A. M.; Gun'ko, V. M. Ag Nanoparticles Deposited onto Silica, Titania, and Zirconia Mesoporous Films Synthesized by Sol-Gel Template Method. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2009**, *50* (2), 216–228.
- (67) Fuertes, M. C.; Marchena, M.; Marchi, M. C.; Wolosiuk, a.; Soler-Illia, G. J. a a. Controlled Deposition of Silver Nanoparticles in Mesoporous Single- Or Multilayer Thin Films: From Tuned Pore Filling to Selective Spatial Location of Nanometric Objects. *Small* **2009**, *5* (February), 272–280.
- (68) Nadar, L.; Destouches, N.; Crespo-Monteiro, N.; Sayah, R.; Vocanson, F.; Reynaud, S.; Lefkir, Y.; Capoen, B. Multicolor Photochromism of Silver-Containing Mesoporous Films of Amorphous or Anatase TiO₂. *J. Nanoparticle Res.* **2013**, *15*.
- (69) Wang, H. L.; Liu, X. H. Preparation of Silver Nanoparticle Loaded Mesoporous TiO₂ and Its Photocatalytic Property. *J. Inorg. Mater.* **2016**, *31* (5), 555–560.
- (70) Wolosiuk, A.; Tognalli, N. G.; Martínez, E. D.; Granada, M.; Fuertes, M. C.; Troiani, H.; Bilmes, S. a.; Fainstein, A.; Soler-Illia, G. J. a a. Silver Nanoparticle-Mesoporous Oxide Nanocomposite Thin Films: A Platform for Spatially Homogeneous SERS-Active Substrates with Enhanced Stability. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, *6* (i), 5263–5272.
- (71) Yamauchi, Y.; Suzuki, N.; Radhakrishnan, L.; Wang, L. Breakthrough and Future: Nanoscale Controls of Compositions, Morphologies, and Mesochannel Orientations Toward. *Chem. Rec.* **2009**, *9*, 321–339.

- (72) Kimura, B. T.; Kuroda, K. Ordered Mesoporous Silica Derived from Layered Silicates. *Adv. Funct. Mater.* **2009**, *19*, 511–527.
- (73) Ariga, K. Silica-Supported Biomimetic Membranes. *Chem. Rec.* **2004**, *3*, 297–307.
- (74) Mahoney, L.; Koodali, R. T. Versatility of Evaporation-Induced Self-Assembly (EISA) Method for Preparation of Mesoporous TiO₂ for Energy and Environmental Applications. *Materials (Basel)*. **2014**, *7*, 2697–2746.
- (75) Vivero-escoto, J. L.; Chiang, Y.; Wu, K. C. Recent Progress in Mesoporous Titania Materials : Adjusting Morphology for Innovative Applications.
- (76) Carretero-Genevri r, A.; Drisko, G. L.; Grosso, D.; Boissiere, C.; Sanchez, C. Mesoscopically Structured Nanocrystalline Metal Oxide Thin Films. *Nanoscale* **2014**, *6* (23), 14025–14043.
- (77) Sanchez, C.; Nicole, L.; Boissiere, C.; Grosso, D.; Hesemann, P.; Moreau, J. Advanced Selective Optical Sensors Based on Periodically Organized Mesoporous Hybrid Silica Thin Films. *Chem. Commun.* **2004**, No. 20, 2312–2313.
- (78) Boissiere, C.; Grosso, D.; Lepoutre, S.; Nicole, L.; Bruneau, A. B.; Sanchez, C. Porosity and Mechanical Properties of Mesoporous Thin Films Assessed by Environmental Ellipsometric Porosimetry. *Langmuir* **2005**, *21* (26), 12362–12371.
- (79) Mann, S. Biomineralization and Biomimetic Materials Chemistry. *J. Mater. Chem.* **1995**, *5* (7), 935–946.
- (80) Mann, S.; Ozin, G. A. Synthesis of Inorganic Materials with Complex Form. *Nature* **1996**, *382*, 313–318.
- (81) Brinker, J. C.; Lu, Y.; Sellinger, A.; Fan, H. Evaporation-Induced Self-Assembly: Nanostructures Made Easy. *Adv. Mater.* **1999**, *11* (7), 579–585.
- (82) Soler-illia, G. J. D. A. A. Chemical Strategies To Design Textured Materials : From Microporous and Mesoporous Oxides to Nanonetworks and Hierarchical Structures. **2002**.
- (83) Serrano, E.; Linares, N.; Garcia-martinez, J.; Berenguer, J. R. Sol – Gel Coordination Chemistry : Building Catalysts from the Bottom-Up. **2013**, 1–18.
- (84) Grosso, D.; Cagnol, F.; Soler-Illia, G. J. D. A. A.; Crepaldi, E. L.; Amenitsch, H.; Brunet-Bruneau, A.; Bourgeois, A.; Sanchez, C. Fundamentals of Mesostructuring through Evaporation-Induced Self-Assembly. *Adv. Funct. Mater.* **2004**, *14* (4), 309–322.
- (85) Soler-Illia, G. J. A. A.; Angelomé, P. C.; Fuertes, M. C.; Calvo, A.; Wolosiuk, A.; Zelcer, A.; Bellino, M. G.; Martínez, E. D. Mesoporous Hybrid and Nanocomposite Thin Films. A Sol-Gel Toolbox to Create Nanoconfined Systems with Localized Chemical Properties. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2011**, *57* (3), 299–312.
- (86) Brinker, C. J.; Scherer, G. W. *Sol-Gel Science. The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*; 1990.

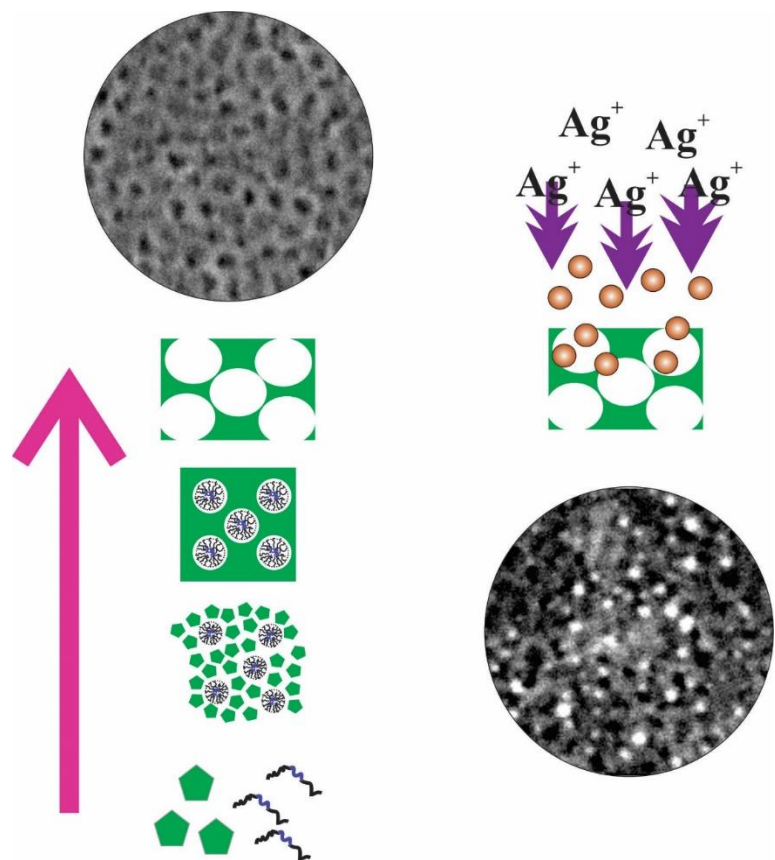
- (87) Fuertes, M. C.; Soler-Illia, G. J. A. A. Processing of Macroporous Titania Thin Films: From Multiscale Functional Porosity to Nanocrystalline Macroporous TiO₂. *Chem. Mater.* **2006**, *18* (8), 2109–2117.
- (88) Innocenzi, P.; Malfatti, L.; Kidchob, T.; Falcaro, P. Order - Disorder in Self-Assembled Mesostructured Silica Films : A Concepts Review. *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 2555–2564.
- (89) White, R. J.; Luque, R.; Budarin, V. L.; Clark, J. H.; Macquarrie, D. J. Supported Metal Nanoparticles on Porous Materials. Methods and Applications. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38* (2), 481–494.
- (90) Andersson, M.; Birkedal, H.; Franklin, N. R.; Ostomel, T.; Boettcher, S.; Palmqvist, A. E. C.; Stucky, G. D. Ag / AgCl-Loaded Ordered Mesoporous Anatase for Photocatalysis. *Chem. Mater.* **2005**, *17* (5), 1409–1415.
- (91) Albiter, E.; Valenzuela, M. A.; Alfaro, S.; Valverde-Aguilar, G.; Martínez-Pallares, F. M. Photocatalytic Deposition of Ag Nanoparticles on TiO₂: Metal Precursor Effect on the Structural and Photoactivity Properties. *J. Saudi Chem. Soc.* **2015**, *19* (5), 563–573.
- (92) Martínez, E. D.; Granja, L.; Bellino, M. G.; Soler-Illia, G. J. a. a. Electrical Conductivity in Patterned Silver–mesoporous Titania Nanocomposite Thin Films: Towards Robust 3D Nano-Electrodes. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 14445.
- (93) Martínez, E. D.; Bellino, M. G.; Soler-Illia, G. J. a. a. Patterned Production of Silver-Mesoporous Titania Nanocomposite Thin Films Using Lithography-Assisted Metal Reduction. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2009**, *1* (4), 746–749.
- (94) Crespo-monteiro, N.; Destouches, N.; Bois, L. Reversible and Irreversible Laser Microinscription on Silver-Containing Mesoporous Titania Films. *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 3166–3170.
- (95) María Cecilia, F.; Martín, M.; Alejandro, W.; Galo Juan de Avila Arturo, S.-I. Controlled Deposition of Silver Nanoparticles in Mesoporous Tin Films: Towards New Metallic-Oxide Nanocomposites. *Sci. Highlights* **2009**, *280* (2009).
- (96) Calvo, A.; Fuertes, M. C.; Yameen, B.; Williams, F. J.; Azzaroni, O.; Soler-illia, G. J. A. A. Nanochemistry in Confined Environments : Polyelectrolyte Brush-Assisted Synthesis of Gold Nanoparticles inside Ordered Mesoporous Thin Films. *Langmuir* **2010**, *26* (8), 5559–5567.
- (97) Fribourg-blanc, E. INVESTIGATION OF SHAPE CONTROLLED SILVER NANOPATES BY A SIMPLE CHEMICAL REDUCTION METHOD. *NANO Br. Reports ans Rev.* **2013**, *8* (3), 1–10.
- (98) Zilberberg, L.; Mitlin, S.; Shankar, H.; Asscher, M. Buffer Layer Assisted Growth of Ag Nanoparticles in Titania Thin Films. *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119* (52), 28979–28991.
- (99) Nejadi, S. M.; Samane, S. G.; Rahime, E. Characterization of Responsivity and Quantum Efficiency of TiO₂- Based Photodetectors Doped with Ag Nanoparticles. **2010**, *2* (Icme), 394–397.
- (100) Takai, A.; Kamat, P. V. Capture, Store, and Discharge. Shuttling Photogenerated Electrons

across TiO₂-Silver Interface. *ACS Nano* **2011**, 5 (9), 7369–7376.

- (101) Matsubara, K.; Kelly, K. L.; Sakai, N.; Tatsuma, T. Effects of Adsorbed Water on Plasmon-Based Dissolution, Redeposition and Resulting Spectral Changes of Ag Nanoparticles on Single-Crystalline TiO₂. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, 10 (16), 2263–2269.
- (102) Stathatos, E.; Lianos, P.; Falaras, P.; Siokou, A. Photocatalytically Deposited Silver Nanoparticles on Mesoporous TiO₂ Films. *Langmuir* **2000**, 16 (10), 2398–2400.
- (103) Chen, X.; Mao, S. S. Titanium Dioxide Nanomaterials: Synthesis, Properties, Modifications and Applications. *Chem. Rev.* **2007**, 107, 2891–2959.
- (104) Delgado, D. C.; Pérez Gagni, D. E.; Catalano, P. N.; Bellino, M. G. Mesoporous Thin Film Structures as Metal Nanoparticle Reactors for Electronic Circuits: Effects of Matrix Crystallinity and Nanoparticle Functionalization. *Superlattices Microstruct.* **2017**, 109, 286–295.
- (105) Swathy, B. A Review on Metallic Silver Nanoparticles. *IOSR J. Pharm.* **2014**, 4 (7), 38–44.
- (106) Keskinen, H.; Mäkelä, J. M.; Aromaa, M.; Keskinen, J.; Areva, S.; Teixeira, C. V.; Rosenholm, J. B.; Pore, V.; Ritala, M.; Leskelä, M.; et al. Titania and Titania-Silver Nanoparticle Deposits Made by Liquid Flame Spray and Their Functionality as Photocatalyst for Organic- and Biofilm Removal. *Catal. Letters* **2006**, 111 (3–4), 127–132.
- (107) Barad, H. N.; Ginsburg, A.; Cohen, H.; Rietwyk, K. J.; Keller, D. A.; Tirosh, S.; Bouhadana, Y.; Anderson, A. Y.; Zaban, A. Hot Electron-Based Solid State TiO₂|Ag Solar Cells. *Adv. Mater. Interfaces* **2016**, 3 (7).
- (108) Romanyuk, A.; Oelhafen, P. Formation and Electronic Structure of TiO₂ - Ag Interface. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2007**, 91 (12), 1051–1054.
- (109) Clavero, C. Plasmon-Induced Hot-Electron Generation at Nanoparticle/Metal-Oxide Interfaces for Photovoltaic and Photocatalytic Devices. *Nat. Photonics* **2014**, 8 (2), 95–103.
- (110) Ruckenstein, E.; Li, Z. F. Surface Modification and Functionalization through the Self-Assembled Monolayer and Graft Polymerization. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2005**, 113 (1), 43–63.
- (111) Love, J. C.; Estroff, L. a.; Kriebel, J. K.; Nuzzo, R. G.; Whitesides, G. M. *Self-Assembled Monolayers of Thiolates on Metals as a Form of Nanotechnology*; 2005; Vol. 105.
- (112) Schreiber, F. Structure and Growth of Self-Assembling Monolayers. *Prog. Surf. Sci.* **2000**, 65, 151–256.
- (113) Tielens, F.; Santos, E. AuS and SH Bond Formation / Breaking during the Formation of Alkanethiol SAMs on Au (111): A Theoretical Study. *J. Phys. Chem. C* **2010**, 114 (11), 9444–9452.
- (114) Tawil, N.; Hatef, A.; Sacher, E.; Maisonneuve, M.; Gervais, T.; Mandeville, R.; Meunier, M. Surface Plasmon Resonance Determination of the Binding Mechanisms Of. *J. Phys. Chem. C* **2013**, 117, 6712–6718.

- (115) Ravindran, A.; Chandran, P.; Khan, S. S. Biofunctionalized Silver Nanoparticles: Advances and Prospects. *Colloids Surfaces B Biointerfaces* **2013**, *105*, 342–352.
- (116) Chen, X.; Guo, Z.; Yang, G. M.; Li, J.; Li, M. Q.; Liu, J. H.; Huang, X. J. Electrical Nanogap Devices for Biosensing. *Mater. Today* **2010**, *13* (11), 28–41.
- (117) Tanner, E. E. L.; Sokolov, S. V.; Young, N. P.; Compton, R. G. DNA Capping Agent Control of Electron Transfer from Silver Nanoparticles. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2017**, *19* (15), 9733–9738.
- (118) Zhang, X.; Servos, M. R.; Liu, J. Fast PH-Assisted Functionalization of Silver Nanoparticles with Monothiolated DNA. *Chem. Commun.* **2012**, *48* (81), 10114–10116.
- (119) Nogues, C.; Cohen, S. R.; Daube, S. S.; Naaman, R. Electrical Properties of Short DNA Oligomers Characterized by Conducting Atomic Force Microscopy. **2004**, No. 111, 4459–4466.
- (120) Klotsa, D.; Römer, R. A.; Turner, M. S. Electronic Transport in DNA. *Biophys. J.* **2005**, *89* (4), 2187–2198.
- (121) Hughes, M. P. *Nanoelectromechanics in Engineering and Biology*; CRC Press LLC, 2003.

CAPÍTULO 2



CAPÍTULO 2

Síntesis y caracterización de matrices mesoporosas nanocompuestas

Este trabajo de tesis se refiere al desarrollo de una plataforma nanoelectrónica a partir de la síntesis, por medio de técnicas *Bottom Up*, de nanoestructuras formadas por nanopartículas de plata funcionalizadas e incluidas selectivamente en estructuras mesoporosas. Este tipo de nanomateriales son ideales para el desarrollo de dispositivos sensores versátiles, ya que poseen una alta relación superficie-volumen que permite el uso de pequeños volúmenes de muestra y el desarrollo de sistemas miniaturizados a partir de técnicas y equipamiento de bajo costo.

El desarrollo de la capacidad de ajustar la porosidad de las películas delgadas mesoporosas, resultó de gran interés en diferentes áreas de aplicación como biodetección, membranas selectivas y cristales fotónicos.¹ En este sentido, dependiendo del tipo de molde supramolecular (surfactante) que se utilice, las dimensiones y la accesibilidad de los poros pueden ser modificados. La porosidad de las películas, en el rango mesoscópico, resulta ser una característica atractiva para su uso en estas diversas aplicaciones dado que los poros tienen una activa interacción con el entorno externo, permitiendo que una amplia variedad de moléculas o inclusive otras nanoestructuras se incorporen al material.² Por otro lado, la flexibilidad de síntesis brinda la posibilidad de obtener películas multicapa de composición y estructura porosa espacialmente diferenciadas, para dar origen a la construcción de matrices mesoporosas nanocompuestas, que brindan la posibilidad de promover el desarrollo de nanodispositivos multifuncionales sofisticados.

La representación esquemática que se observa en la Figura 2.1, corresponde a una vista lateral del concepto de partida de la plataforma a desarrollar. Principalmente consta de una primera capa de SiO_2 mesoporoso sobre un sustrato de silicio que por sus características, proporciona aislamiento eléctrico y además es permeable al paso de moléculas e iones. La segunda capa corresponde a la titania mesoporosa que además de ser un semiconductor posee propiedades fotocatalíticas, lo que la convierte en un apropiado nanoreactor para la síntesis de nanopartículas de plata (NPsAg) siendo, por lo tanto, una matriz ideal para alojar y actuar en conjunto con las NPsAg. Estas nanopartículas metálicas confieren al sistema nuevas propiedades eléctricas y ópticas acopladas, las cuales a la vez son sensibles a los cambios generados en la superficie de las nanoestructuras metálicas o por cambios en el entorno. Estas propiedades pueden ser entonces aprovechadas para el desarrollo de sistemas inteligentes.

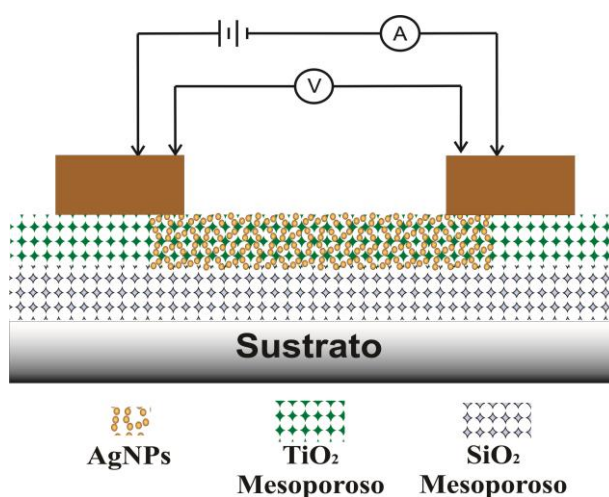


Figura 2.1. Esquema de referencia de la concepción inicial del sistema nanoelectrónico. Donde pueden apreciarse las capas mesoporosas alojando selectivamente nanopartículas de plata como medio conductor.

2.1 Síntesis de películas mesoporosas multicapa de sílice y titania.

La síntesis de las películas mesoporosas, se llevó a cabo mediante la química sol-gel combinada con el método de autoensamblado supramolecular inducido por evaporación (*Evaporation-Induced Self Assembly*, EISA).³⁻⁸ Las capas porosas se sintetizaron sobre piezas de 2 x 2 cm de sustratos de Silicio <100> (*University Wafer*, Inc., Boston, MA) y/o láminas de vidrio estándar para microscopio (portaobjetos) de 2 x

2.5 cm. Los sustratos fueron previamente lavados secuencialmente con detergente neutro (Biopack) y enjuagados con agua MiliQ, y luego con acetona e isopropanol, y finalmente se secaron bajo un flujo de nitrógeno.

Teniendo en cuenta que la plataforma nanoelectrónica se basa en nanopartículas de plata alojadas en una matriz mesoporosa de titania (Figura 2.1), fue necesario colocar una capa aislante que consistió en una película de SiO_2 mesoporoso para separar la película de óxido de titanio (TiO_2) alojando las nanopartículas de plata del sustrato de silicio. Estas películas mesoporosas de sílice se depositaron con el método spin-coating (3400 rpm por 30 segundos) a humedad ambiente a partir de la solución constituida por el precursor inorgánico $\text{Si}(\text{OEt})_4$ (TEOS, tetraetilortosilicato) y el molde supramolecular Plurónico F127. Este surfactante, es un copolímero tribloque no iónico, el cual está compuesto de una zona hidrofóbica PPG polipropilenglicol en el centro y dos bloques hidrofílicos PEG polietilenglicol en cada extremo.^{9,10} Por lo tanto, posee una estructura simétrica de $(\text{PEG})_{100}(\text{PPG})_{65}(\text{PEG})_{100}$ siendo $(\text{HO}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{100}(\text{C}_2\text{H}_3(\text{CH}_3)\text{O})_{65}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{100}\text{OH})$.¹¹ Para elaborar la solución precursora de SiO_2 , una solución de TEOS en agua-etanol fue pre-hidrolizada por reflujo a 100°C por 30 minutos $[\text{H}_2\text{O}]/[\text{Si}] = 1$; $[\text{EtOH}]/[\text{TEOS}] = 5$.¹² Luego, la solución precursora se preparó a partir de la solución prehidrolizada, surfactante F127, etanol y agua acidificada llegando a una composición final de TEOS:etanol: H_2O (0.1M HCl):F127 con una relación molar de 1:40:5:0.0075. Posteriormente, las muestras se colocaron en una cámara de humedad al 50% RH por 1h, la cámara de humedad se construyó haciendo uso de un recipiente con cierre hermético y con una solución saturada de nitrato de potasio (KNO_3) la cual mediante una atmósfera de equilibrio proporciona el porcentaje de humedad deseado.¹³ Luego se sometieron a un tratamiento térmico en etapas para la consolidación de la pared inorgánica, las cuales consistieron en 30 min a 60°C y 130°C y finalmente a 200°C por 2h (Figura 2.2). A esta temperatura final se consolida la estructura inorgánica sin remover el surfactante, permitiendo la posterior síntesis de la capa de titania sobre la película mesoporosa de SiO_2 .^{1,14,15}

En un próximo paso, la capa de TiO_2 mesoporoso fue depositada sobre la capa de óxido de silicio, donde la solución precursora consistió en una mezcla de TiCl_4 :etanol 1:40,

agua y el molde supramolecular Plurónico F127. La composición final fue TiCl_4 :etanol: H_2O :F127 con una relación molar resultante igual a 1:40:10:0.0075. En este caso el proceso de recubrimiento por *spin-coating* se llevó a cabo a 23% de humedad relativa (RH) luego de calentar la solución a 35°C. Debido a que la solución precursora se hidroliza fácilmente, fue necesario entonces controlar la humedad dentro del *spin-coater*, lo cual fue posible luego de adaptar una entrada de nitrógeno que generó una atmósfera con humedad controlada (En el Apéndice A se muestran las características del *spin-coater* adaptado). Después de esta segunda capa, las muestras fueron introducidas a una cámara de humedad al 50% por 12 horas y se trataron térmicamente a 60°C y 130°C por 1 hora cada una.

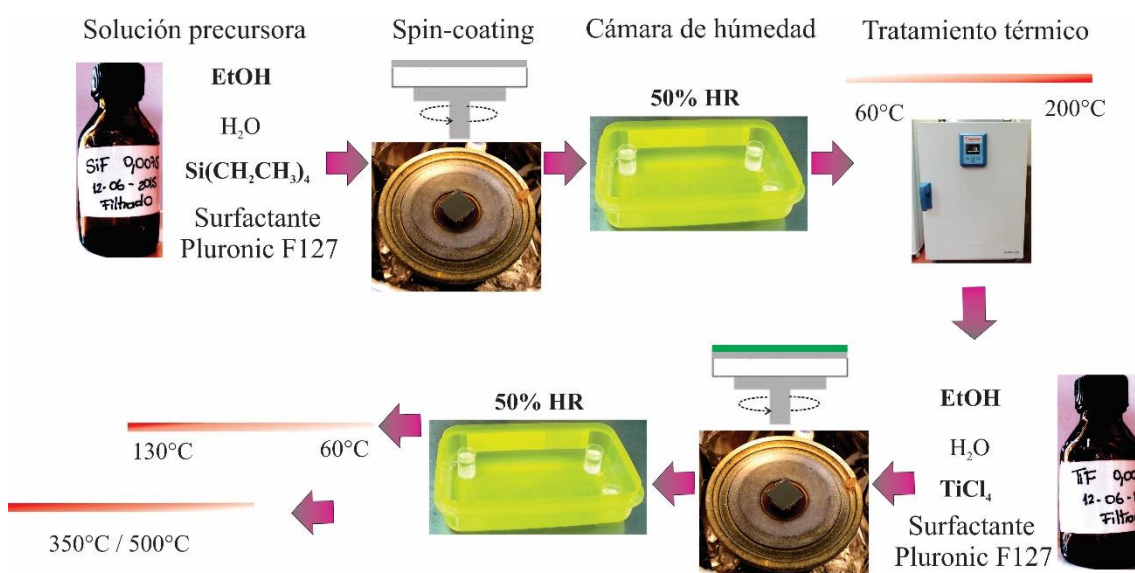


Figura 2.2. Proceso donde se representa la secuencia de pasos para la fabricación de las películas mesoporosas bicapa $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$. (Soluciones precursoras – Depósito de películas - Cámara de humedad - Tratamientos térmicos y calcinación).

En esta instancia, es necesario subrayar la importancia del tratamiento térmico final para la síntesis de las películas mesoporosas, porque además de garantizar la remoción del surfactante para la formación de los poros, tiene marcada influencia en la cristalinidad y la mesoestructura de la matriz. Se ha reportado que a $T < 350^\circ\text{C}$ se obtienen mesoestructuras ordenadas con características cristalinas no apreciables,¹⁶ en cambio entre 400°C y 600°C se da lugar a la formación de titania cristalina en fase anatasa.^{15,17,18} Dando de esta manera la posibilidad de actuar a través de las

características de la matriz de titania y así controlar la nanoestructura de las nanopartículas de plata resultantes.¹⁹

Por lo tanto, se trataron las muestras a 350°C y 500°C por 2 h (rampa de temperatura de 1°C/min), para así evaluar las propiedades del sistema frente a la formación de las nanopartículas de plata dentro de los poros de acuerdo a la fracción de anatasa presente.^{3,15,20} Para denotar la temperatura final del tratamiento térmico se nombrarán las muestras como T350 y T500.

2.2 Caracterización de películas mesoporosas

2.2.1 Caracterización morfológica

El método de autoensamblado inducido por evaporación (EISA) se utilizó para construir películas bicapa SiO₂/TiO₂ uniformes con estructuras altamente porosas. Como se describió en la sección anterior, el paso a paso de la síntesis de multicapas por este método ofrece la posibilidad de controlar las características de cada capa de forma independiente.

La caracterización de la monocapa de SiO₂, que se detalla en el Apéndice B por no formar parte en sí misma como un aspecto funcional del sistema, muestra que la película mesoporosa resultante tiene una estructura de tipo gusano (*worm-like*),² de acuerdo a la micrografía obtenida por medio de Microscopia Electrónica de Barrido (MEB). Además, se obtuvieron las dimensiones de los poros mediante Elipsoporosimetría Ambiental (EEP, SOPRA GES5A) a partir de las isothermas de adsorción-desorción, usando el modelo Kelvin con una precisión de ± 0.5 nm, mediante el software Winelli III ²¹⁻²⁴ (ver Apéndice C). La distribución muestra que la película de sílice mesoporosa posee una distribución promedio de diámetro de poro centrada en ~9nm y de cuello en ~5nm con un volumen poroso de ~50%.

Por otro lado, las curvas de distribución de tamaños de poro de las películas T350 y T500 (Figura 2.3 superior) muestran, que las dimensiones promedio de los poros de T350 están en un rango de 7 a 8nm de diámetro de poro y entre 5 y 6nm de tamaño de cuello,

en cambio los tamaños para la muestra T500 se encuentran entre 10,5 y 11,5nm de diámetro de poro y en un rango de 7 a 8 nm de cuello (Tabla 2.1). Además, por medio de esta técnica se obtuvo un volumen poroso similar para ambas condiciones (~50% para ambas condiciones) y un espesor también similar de las películas mesoporosas de 150 nm aproximadamente. Por lo tanto, si bien presentan el mismo volumen poroso y espesor, las películas T500 poseen dimensiones de tamaño de poro y de cuello mayores que los obtenidos en las muestras tratadas a 350°C. Esto puede atribuirse a la formación de estructuras cristalinas a temperaturas mayores a 350°C, ya que la formación de la cristalita genera la compactación de las paredes inorgánicas dejando mayores dimensiones en la porosidad.^{15,16,25} En la siguiente sección se presentan los resultados que verifican la formación de la titania en su estado cristalino.

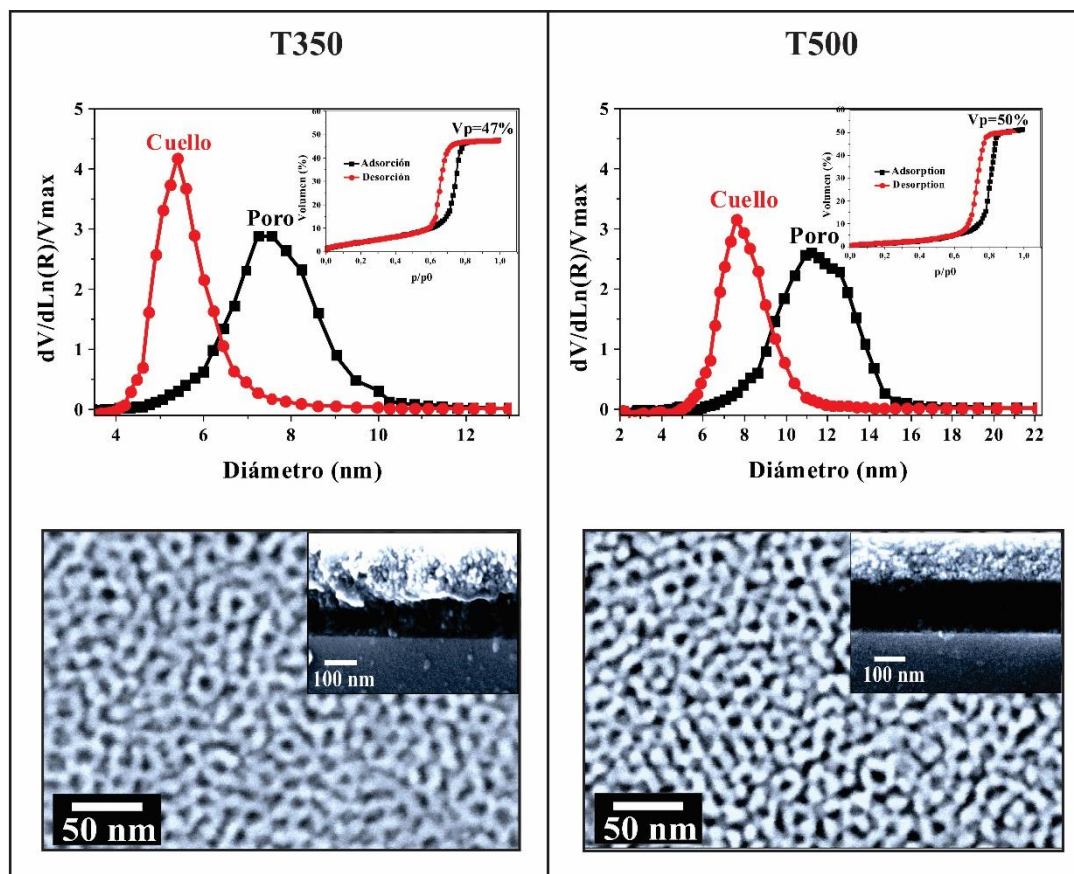


Figura 2.3. Distribución de tamaño de poro e isothermas de absorción-desorción de agua de las películas mesoporosas de TiO₂ tratadas a 350°C (superior izquierda) y a 500°C (superior derecha). Imágenes MEB de T350 (inferior izquierda) y T500 (inferior derecha). Los recuadros en las imágenes MEB, muestran la vista de la sección transversal de la película bicapa SiO₂/TiO₂.

De forma complementaria, en las micrografías obtenidas por MEB (Figura 2.3 inferior), se observan tanto en T500 y T350 pequeños dominios de poros ordenados (orden de corto alcance).^{15,26–28} Además, en los recuadros se muestran imágenes de las muestras en corte transversal donde se hacen visibles las dos capas depositadas (SiO₂/TiO₂) sobre el sustrato. Los espesores de T350 y T500 se encuentran en un rango entre 130 a 150nm, en excelente acuerdo con los valores obtenidos de la elipsoporosimetría ambiental. En la Tabla 2.1 se resumen las características estructurales de las películas de titania generadas a partir de los diferentes tratamientos térmicos empleados.

Tabla 2.1. Resumen de las características estructurales de las películas de titania sintetizadas de acuerdo a los diferentes tratamientos térmicos.

Condiciones de síntesis	Diámetro de cuellos (nm)	Diámetro de poros (nm)	Espesor de film (nm)	Volumen poroso (%)
T500	7.6	11.2	150	50
T350	5.4	7.5	154	47

Por otro lado, en las micrografías obtenidas por microscopio electrónico de transmisión (MET) (Figura 2.4), se confirma la naturaleza mesoporosa de las muestras y los tamaños de poro observados se condicen con los valores obtenidos por EEP y por las imágenes SEM anteriormente analizadas. Mediante MET se obtuvo además la Difracción de electrones (ED del inglés *Electron Diffraction*), de las muestras T350 y T500, con el fin de analizar la presencia de titania cristalina (recuadros Figura 2.4). Puede notarse que el patrón ED de T500, exhibe un patrón definido de anillos correspondiente a un material cristalino^{29–32} con respecto a la muestra T350 que muestra una menor definición. Esta diferencia, da indicio que T500 posee una mayor fracción de titania cristalina en relación a la muestra tratada a 350°C.

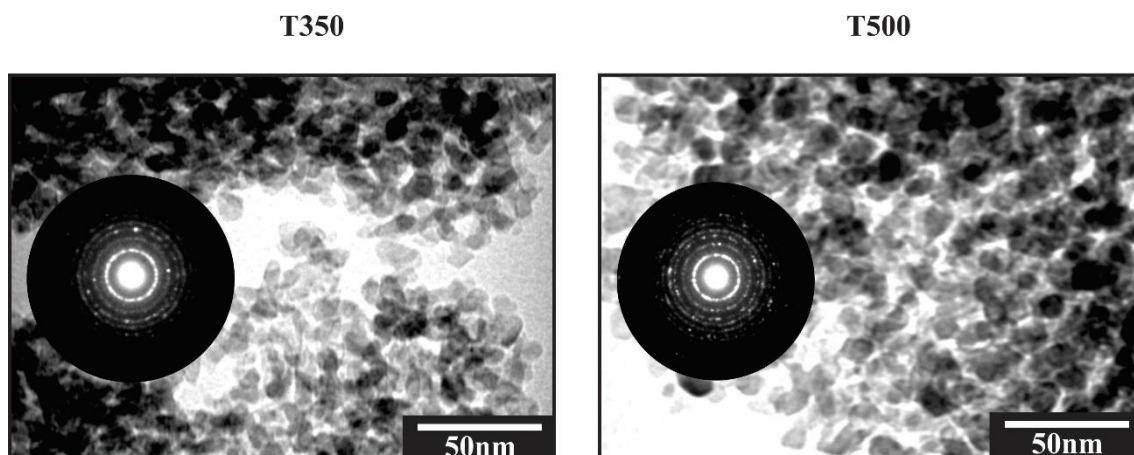


Figura 2.4. Imágenes MET de películas mesoporosas de titania después de calcinar a 350°C (izquierda) y 500°C (derecha). Los recuadros muestran el patrón de difracción de electrones (ED, Electron Diffraction) respectivo.

2.2.2 Estructura cristalina de la matriz de titania

La estructura cristalina de las películas mesoporosas se estudió mediante la técnica de Difracción de Rayos X, utilizando un difractómetro Panalytical (Modelo Empyrean con un detector PIXCEL3D). Las mediciones se hicieron con Incidencia Rasante (GIXRD del inglés *Grazing Incidence X-ray Diffraction*) para minimizar la penetración de radiación al sustrato y de esta forma disminuir las señales resultantes del mismo. Para cada medición se realizaron barridos en la escala 2θ de 20° a 30° con un paso de 0,03°/s y con un ángulo de incidencia fijo de 1°. Como resultado se obtuvieron los difractogramas que se muestran en la Figura 2.5A, donde es posible observar el pico característico del plano cristalino (101) en 25,3° de la estructura anatasa según JCPDS *card* (21-1272).³³⁻³⁷ La definición e intensidad del pico de T500 respecto de T350, indica que la proporción de titania en fase anatasa en muestras tratadas a 500°C es apreciablemente mayor que en T350. Esto en concordancia con el patrón de difracción de electrones ya descrito y con lo reportado acerca de películas de titania tratadas a diferentes temperaturas.³⁸

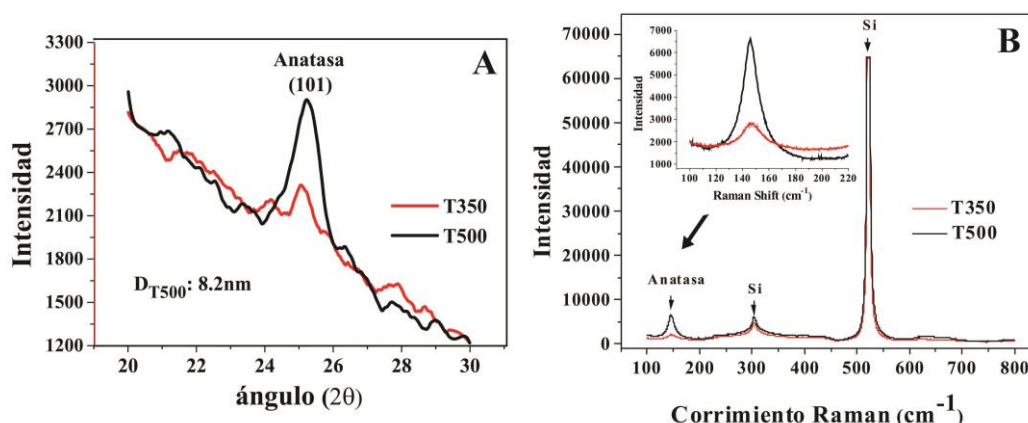


Figura 2.5. Patrón de Difracción de Rayos X (A) y Espectro Raman (B) de las muestras T350 (línea roja) y T500 (línea negra). Los picos en 300 y 520 cm^{-1} presentes en el espectro Raman corresponden al Si del sustrato. El recuadro corresponde a una ampliación del pico principal de anatasa.

A partir del difractograma se calculó el tamaño de cristalita de anatasa presente en la película mesoporosa de titania, por medio de la ecuación de Scherrer ³⁹: $D = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta}$ donde, λ corresponde a la longitud de onda de la fuente ($\text{Cu}=1,5418$), k factor de forma del cristal, β ancho a media altura y θ ángulo de posición del pico. A partir del difractograma de T500 se estimó un tamaño de cristalita para estas muestras de $\sim 8\text{nm}$ de diámetro, el cual se condice con las imágenes MEB y MET y además coincide con lo reportado en bibliografía para nanomateriales de titania tratados en condiciones similares.^{15,16} En cambio, para las películas tratadas a 350°C la baja intensidad del pico registrado imposibilitó el cálculo confiable de un tamaño de cristalita.

Por otra parte, se analizó la presencia de anatasa en las películas mesoporosas por medio de espectrometría Raman en un equipo LabRAM HR (Horiba Jobin Yvon) equipado con un microscopio confocal y detector CCD. Se utilizó una grilla de 1800 g/mm y una abertura de 100 μm para obtener una resolución espectral de 2 cm^{-1} . Como fuente de excitación se empleó la línea de 633nm de un láser de HeNe con una lente objetivo de 100x para generar un haz de 1.5 μm . En el espectro Raman de la Figura 2.5B se observa el pico en 144 cm^{-1} correspondiente al de mayor intensidad de la titania en fase anatasa en concordancia con lo reportado en bibliografía.^{34,37,40–43} Se observa en el

espectro Raman que el pico típico de anatasa tiene una mayor intensidad para muestras tratadas a 500°C respecto a T350, indicando nuevamente una mayor cantidad de anatasa presente. Cabe aclarar que las señales de menor intensidad en 396 y 637 cm^{-1} también típicas de anatasa, no se observaron siquiera en las muestras T500, atribuido a la escasa cantidad de material abarcado en el análisis, debido a que se realizó la medición directamente sobre la película ultra delgada (~150nm). En resumen, las caracterizaciones realizadas para el estudio de la cristalinidad de la película mesoporosa de titania, reportaron de forma coincidente, que ambas demuestran la presencia de titania en fase anatasa, estando en una mayor proporción en T500 respecto a la de T350.

A partir de la caracterización morfológica y cristalina, podemos decir que las matrices mesoporosas de titania sintetizadas (T350 y T500) son viables para la formación de nanoestructuras de plata dentro de los poros, ya que poseen poros interconectados de tamaños nanoscópicos y alto volumen poroso (Tabla 2.1), presentando a su vez diferentes morfologías porosas. Particularmente, las matrices sintetizadas presentaron dimensiones mayores en su estructura porosa (poro y cuello) cuando las películas fueron calcinadas a 500°C respecto a T350. Además se determinó que la película T500 presentó mayor proporción de anatasa en comparación a T350. Por lo tanto, este trabajo se encaminó hacia la evaluación de la influencia de estas características de las películas mesoporosas de titania, sobre la síntesis y las nanoestructuras de plata obtenidas dentro de las diferentes matrices mesoporosas.

2.3 Influencia de la morfología y cristalinidad de la matriz de titania sobre la síntesis de nanoestructuras de plata.

Las nanopartículas metálicas para ser aplicadas en dispositivos electrónicos, deben estar distribuidas de forma tal que interactúen entre sí para permitir el paso de electrones y de esta forma generar una corriente eléctrica. La inmovilización de las nanopartículas en la matriz mesoporosa permite aprovechar las características que estas presentan, como son su gran área superficial, sensibilidad, conductividad, entre otras, para el desarrollo de estos sistemas nanoelectrónicos. La matriz de titania además de andamiaje, brinda protección a las nanopartículas metálicas contra la influencia de

medios agresivos. Cabe resaltar que las nanopartículas de plata al ser sintetizadas en un medio confinado, hacen que su estructura dependa de las características morfológicas de la porosidad y de la cristalinidad de la matriz ambas actuando como un nanoreactor que hace posible controlar el tamaño y la interacción entre las nanopartículas resultantes.¹⁹

Por lo tanto, a partir de la caracterización realizada en las películas mesoporosas, se determinaron dos nanoreactores característicos (T350 y T500) para la síntesis de las nanopartículas de plata, con una nanoestructura adecuada para el desarrollo de un dispositivo nanoelectrónico.

2.3.1 Caracterización de las nanoestructuras de plata incluidas en la bicapa mesoporosa SiO₂/TiO₂.

Las nanopartículas de plata fueron sintetizadas haciendo uso de las propiedades fotocatalíticas de la titania para reducir Ag⁺ a Ag⁰ en presencia de radiación UV.^{44–47} El procedimiento consistió en sumergir el film mesoporoso bicapa SiO₂/TiO₂ colocándolo en el fondo de un recipiente con 8 ml de una solución de AgNO₃ 1M en etanol:agua (1:1 en volumen) previamente desoxigenada. Posteriormente, se colocó bajo luz ultravioleta durante 60min a 1,5cm de una lámpara UV (Yarlux, 15 W, pico de emisión a 355 nm). La energía de la luz ultravioleta incidente hace que un electrón de la titania presente en la banda de valencia pase a la banda de conducción, generando un par electrón hueco que promueve la reducción de los iones plata y la formación de especies radicales de etanol.^{48,49}

El sistema TiO₂ meso/nanopartículas de plata (TAg) sintetizado sobre sustratos de silicio, fue en principio caracterizado a partir de imágenes obtenidas en MET. En adelante el conjunto TiO₂/Ag en cada condición de calcinación a 350°C y 500°C, se denotará TAg350 y TAg500. La preparación de la muestra consistió en un raspado de la película con bisturí, para posteriormente depositarla en una grilla para MET de cobre recubierta con carbono amorfo (200 mesh-Ted Pella). En las micrografías obtenidas (Figura 2.6), se observan las nanopartículas de plata homogéneamente distribuidas en las matrices TAg350 y

TAg500, donde puede apreciarse una carga relativamente alta de plata presente. Se infiere a partir de las imágenes, que las NpsAg presentaron un diámetro entre 8 a 10 nm, en acuerdo con las dimensiones de los poros que confinaron la síntesis.

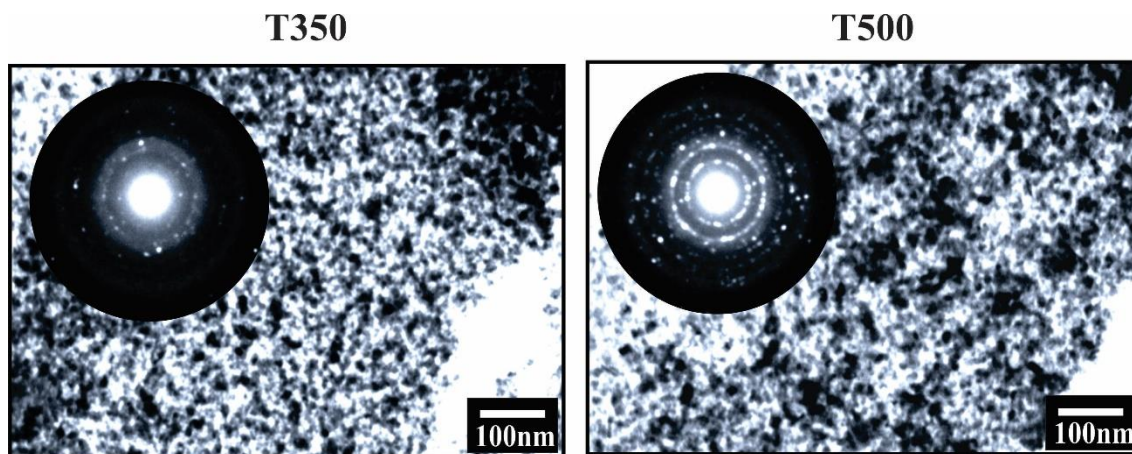


Figura 2.6. Imágenes MET del sistema TAg a partir de las muestras previamente calcinadas a 350°C y 500°C. Los recuadros muestran el patrón de difracción de electrones (ED, Electron Diffraction) correspondiente. Pese al fondo de la anatasa se observaron diferencias en la cristalinidad de la plata entre los sistemas.

La presencia de plata cristalina en las películas mesoporosas se estudió mediante la técnica de Difracción de Rayos X con Incidencia Rasante. En el difractograma (Figura 2.7) se observa que únicamente en TAg500 se presentan los picos característicos de cristalitas de plata en $38,11^\circ$ (111), $44,37^\circ$ (200), $64,35^\circ$ (220) y $77,54^\circ$ (311). Este resultado es en concordancia con las difracciones de electrones obtenidas (Figura 2.6) donde se observaron claras diferencias en la cristalinidad del sistema nanocompuesto. A partir del difractograma se obtuvo un tamaño para las cristalitas de plata (determinado con la ecuación de Scherrer) de $\sim 7\text{nm}$ para las muestras TAg500, el cual concuerda con el tamaño de nanopartículas observado desde las imágenes de microscopía electrónica de transmisión. Si bien en el difractograma de TAg350 se observó una pequeña alteración registrada para ángulos cercanos al pico mayor correspondiente a la anatasa ($38,11^\circ$) no fue considerado como un pico de difracción por su escasa intensidad.

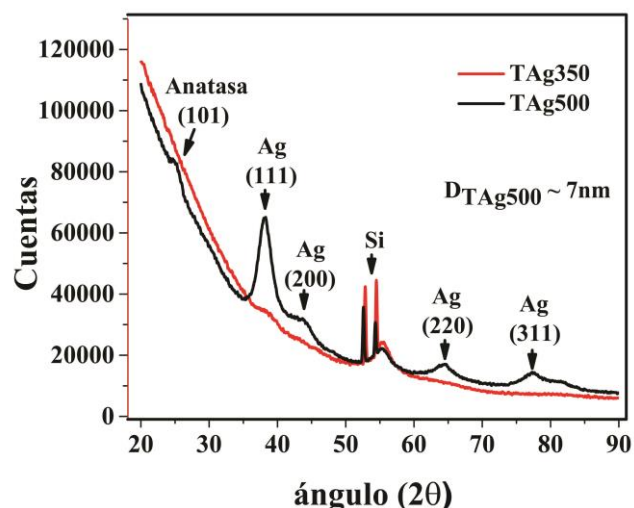


Figura 2.7. Patrón de Difracción de Rayos X en sustrato de Si de los sistemas TAg350 y TAg500.

Las nanopartículas de plata han sido ampliamente estudiadas por sus propiedades ópticas, ya que presentan una banda del plasmón superficial localizado en el espectro visible (localized Surface plasmon, LSP), el cual es sensible al tamaño y forma de las nanopartículas, al medio que las circundan o a los cambios en su superficie. Esta propiedad se debe a las oscilaciones colectivas de los electrones superficiales de las nanopartículas metálicas al ser iluminadas con luz de una longitud de onda apropiada.⁵¹ El plasmón de superficie tiene la capacidad de absorber determinadas frecuencias de la luz incidente y de transmitir las frecuencias no absorbidas que se asocian a determinadas longitudes de onda.

Este espectro permitió caracterizar el plasmón superficial por absorbancia, mediante el uso de un espectrofotómetro (GBC UV-Vis 920). Para este análisis por medio del haz transmitido fue necesaria la síntesis de las muestras sobre sustratos de vidrio. Debido a que se ha reportado que la fotorreducción de iones Ag^+ es más eficiente en películas mesoporosas de titania depositadas sobre silicio que sobre vidrio⁴⁷ (a causa de la difusión de iones Na^+ a la matriz mesoporosa impidiendo la adecuada cristalización de la matriz de titania) se colocó una primera capa de SiO_2 limitando de esta manera la migración de iones sodio.⁵² Mediante esta estrategia se procuró obtener películas de TiO_2 cercanas a las condiciones de las muestras realizadas sobre silicio.

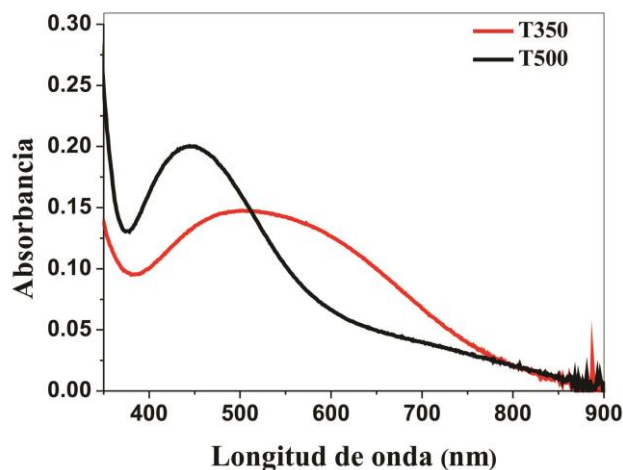


Figura 2.8. Espectro UV-vis típico de nanopartículas de plata incluidas en películas mesoporosas de titania previamente calcinadas a 350° y 500°C (TAg350 y TAg500).

La presencia de las nanopartículas de plata en la matriz mesoporosa es evidente por su coloración, que corresponde a su vez a la presencia de la banda de absorción de la plata metálica. El espectro UV-Vis de la Figura 2.8, representa el plasmón característico de las nanopartículas de plata en películas mesoporosas tratadas con las dos condiciones mencionadas con anterioridad (TAg350 y TAg500). La banda plasmónica de TAg350 (línea roja) muestra un pico ensanchado que abarca desde 400 a 700nm con un máximo de absorbancia cercano a los 500nm. En cambio TAg500 (línea negra) muestra un pico mucho más angosto con un máximo en ~450nm. El espectro más ancho, correspondiente a TAg350, sugiere una mayor interacción electrostática entre las partículas,^{47,53–60} al contrario que el espectro angosto de TAg500 que sugiere una menor interacción electrostática entre sí.⁶¹

2.4 Conclusiones

Desde una solución precursora se sintetizaron películas mesoporosas, donde la técnica de fabricación (química sol-gel junto con Autoensamblado por evaporación controlada EISA) y los posteriores tratamientos térmicos, permitieron la modificación de la nanoestructura del TiO₂ en su morfología porosa y cristalinidad (presencia de anatasa),

teniendo como consecuencia el control de las nanoestructuras de plata posteriormente sintetizadas por fotorreducción dentro del espacio poroso de la titania.

Las películas mesoporosas de titania presentaron diferente morfología porosa y cristalinidad, dependiendo principalmente del tratamiento térmico final utilizado, donde las matrices tratadas a 500°C presentaron mayor tamaño de poro y cuello y una mayor proporción de anatasa respecto a las calcinadas a 350°C. Estas matrices mesoporosas de TiO₂ resultaron viables para la formación fotocatalítica de nanopartículas de plata dentro de los poros de las películas de titania en un sistema bicapa SiO₂/TiO₂ mesoporoso.

Las películas mesoporosas tratadas a 500°C presentaron mayor carga de plata, atribuible a su mayor fracción de anatasa respecto a T350, ya que las propiedades fotocatalíticas de anatasa permitieron reducir Ag⁺ a Ag⁰ en presencia de radiación UV (355nm) con mayor eficiencia. Por otra parte, la transparencia de la película mesoporosa de TiO₂ obtenida permitió un estudio comparativo de las distintas nanoestructuras de plata sintetizadas al observar su evolución dentro de la matriz de titania mediante el seguimiento de su plasmón característico. El entendimiento y el control de los procesos para la síntesis de las nanoestructuras y particularmente en la caracterización de las nanopartículas de plata presentes en la matriz mesoporosa de titania, nos permitió encaminarnos al desarrollo de una plataforma nano-electrónica, explotando las propiedades ópticas y eléctricas de las NpsAg sintetizadas.

Referencias

- (1) Angelomé, P. C.; Cecilia Fuertes, M.; Soler-Illia, G. J. A. A. Multifunctional, Multilayer, Multiscale: Integrative Synthesis of Complex Macroporous and Mesoporous Thin Films with Spatial Separation of Porosity and Function. *Adv. Mater.* **2006**, *18* (18), 2397–2402.
- (2) Innocenzi, P.; Malfatti, L. Mesoporous Thin Films: Properties and Applications. *Chem. Soc. Rev.* **2013**.
- (3) Mahoney, L.; Koodali, R. T. Versatility of Evaporation-Induced Self-Assembly (EISA)

Method for Preparation of Mesoporous TiO₂ for Energy and Environmental Applications. *Materials (Basel)*. **2014**, 7, 2697–2746.

- (4) Soler-illia, G. J. D. A. A. Chemical Strategies To Design Textured Materials : From Microporous and Mesoporous Oxides to Nanonetworks and Hierarchical Structures. **2002**.
- (5) Serrano, E.; Linares, N.; Garcia-martinez, J.; Berenguer, J. R. Sol – Gel Coordination Chemistry : Building Catalysts from the Bottom-Up. **2013**, 1–18.
- (6) Brinker, J. C.; Lu, Y.; Sellinger, A.; Fan, H. Evaporation-Induced Self-Assembly: Nanostructures Made Easy. *Adv. Mater.* **1999**, 11 (7), 579–585.
- (7) Grosso, D.; Cagnol, F.; Soler-Illia, G. J. D. A. A.; Crepaldi, E. L.; Amenitsch, H.; Brunet-Bruneau, A.; Bourgeois, A.; Sanchez, C. Fundamentals of Mesostructuring through Evaporation-Induced Self-Assembly. *Adv. Funct. Mater.* **2004**, 14 (4), 309–322.
- (8) Soler-Illia, G. J. A. A.; Angelomé, P. C.; Fuertes, M. C.; Calvo, A.; Wolosiuk, A.; Zelcer, A.; Bellino, M. G.; Martínez, E. D. Mesoporous Hybrid and Nanocomposite Thin Films. A Sol-Gel Toolbox to Create Nanoconfined Systems with Localized Chemical Properties. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2011**, 57 (3), 299–312.
- (9) Zanarini, S.; Rampazzo, E.; Bonacchi, S.; Juris, R.; Marcaccio, M.; Montalti, M.; Paolucci, F.; Prodi, L. Iridium Doped Silica-PEG Nanoparticles: Enabling Electrochemiluminescence of Neutral Complexes in Aqueous Media. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131 (40), 14208–14209.
- (10) Deyerle, B. A.; Zhang, Y. Effects of Hofmeister Anions on the Aggregation Behavior of PEO-PPO-PEO Triblock Copolymers. *Langmuir* **2011**, 27 (15), 9203–9210.
- (11) Wu, Z.; Guo, C.; Liang, S.; Zhang, H.; Wang, L.; Sun, H.; Yang, B. A Pluronic F127 Coating Strategy to Produce Stable Up-Conversion NaYF₄:Yb,Er(Tm) Nanoparticles in Culture Media for Bioimaging. *J. Mater. Chem.* **2012**, 22 (35), 18596–18602.
- (12) Zhao, D. Y.; Yang, P. D.; Melosh, N.; Feng, J. L.; Chmelka, B. F.; Stucky, G. D. Continuous Mesoporous Silica Films with Highly Ordered Large Pore Structures. *Adv. Mater.* **1998**, 10 (16), 1380–1385.
- (13) Greenspan, L. Humidity Fixed Points of Binary Saturated Aqueous Solutions. *J. Res. Natl. Bur. Stand. Phys.* **1977**, 81A (1), 89–96.
- (14) Fuertes, M. C.; Soler-Illia, G. J. A. A. Processing of Macroporous Titania Thin Films: From Multiscale Functional Porosity to Nanocrystalline Macroporous TiO₂. *Chem. Mater.* **2006**, 18 (8), 2109–2117.
- (15) Crepaldi, E. L.; Soler-Illia, G. J. d. A. A.; Grosso, D.; Cagnol, F.; Ribot, F.; Sanchez, C. Controlled Formation of Highly Organized Mesoporous Titania Thin Films: From Mesostructured Hybrids to Mesoporous Nanoanatase TiO₂. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125 (32), 9770–9786.
- (16) Angelomé, P. C.; Andrini, L.; Calvo, M. E.; Requejo, F. G.; Bilmes, S. A.; Soler-Illia, G. J. A. A. Mesoporous Anatase TiO₂ Films: Use Ti K-XANES for the Quantification of the

- Nanocrystalline Character and Substrate Effects in the Photocatalysis Behavior. *Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 10886–10893.
- (17) Yu, J.; Zhao, X. Effect of Substrates on the Photocatalytic Activity of Nanometer TiO₂ Thin Films. *Mater. Res. Bull.* **2000**, *35*, 1293–1301.
 - (18) Li, Y.; Bastakoti, B. P.; Imura, M.; Hwang, S. M.; Sun, Z.; Kim, J. H.; Dou, S. X.; Yamauchi, Y. Synthesis of Mesoporous TiO₂/SiO₂ Hybrid Films as an Efficient Photocatalyst by Polymeric Micelle Assembly. *Chem. - A Eur. J.* **2014**, *20* (20), 6027–6032.
 - (19) White, R. J.; Luque, R.; Budarin, V. L.; Clark, J. H.; Macquarrie, D. J. Supported Metal Nanoparticles on Porous Materials. Methods and Applications. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38* (2), 481–494.
 - (20) Yu, J.; Yu, J. C.; Ho, W.; Jiang, Z. Effects of Calcination Temperature on the Photocatalytic Activity and Photo-Induced Super-Hydrophilicity of Mesoporous TiO₂ Thin Films. *New J. Chem.* **2002**, *26* (5), 607–613.
 - (21) May, R. A.; Patel, M. N.; Johnston, K. P.; Stevenson, K. J. Flow-Based Multiadsorbate Ellipsometric Porosimetry for the Characterization of Mesoporous Pt-TiO₂ and Au-TiO₂ Nanocomposites. *Langmuir* **2009**, *25* (8), 4498–4509.
 - (22) Bourgeois, A.; Turcant, Y.; Walsh, C.; Defranoux, C. Ellipsometry Porosimetry (EP): Thin Film Porosimetry by Coupling an Adsorption Setting with an Optical Measurement, Highlights on Additional Adsorption Results. *Adsorption* **2008**, *14* (4–5), 457–465.
 - (23) Ghazzal, M. N.; Deparis, O.; Errachid, A.; Kebaili, H.; Simonis, P.; Eloy, P.; Vigneron, J. P.; De Coninck, J.; Gaigneaux, E. M. Porosity Control and Surface Sensitivity of Titania/Silica Mesoporous Multilayer Coatings: Applications to Optical Bragg Resonance Tuning and Molecular Sensing. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22* (48), 25302–25310.
 - (24) Boissiere, C.; Grosso, D.; Lepoutre, S.; Nicole, L.; Bruneau, A. B.; Sanchez, C. Porosity and Mechanical Properties of Mesoporous Thin Films Assessed by Environmental Ellipsometric Porosimetry. *Langmuir* **2005**, *21* (26), 12362–12371.
 - (25) Grosso, D.; Soler-Illia, G. J. D. A. A.; Crepaldi, E. L.; Cagnol, F.; Sinturel, C.; Bourgeois, A.; Brunet-Bruneau, A.; Amenitsch, H.; Albouy, P. A.; Sanchez, C. Highly Porous TiO₂ Anatase Optical Thin Films with Cubic Mesostructure Stabilized at 700 °C. *Chem. Mater.* **2003**, *15* (24), 4562–4570.
 - (26) Hussen, G. N. A.; Shirakawa, H.; Nix, W. D.; Clemens, B. M. Single Layer Mesoporous Silica Thin Films as Templates for Metallic Nanoscale Arrays. *J. Appl. Phys.* **2006**, *100* (11), 1–6.
 - (27) Bian, Y.; Wang, X.; Zeng, Z.; Hu, Z. Preparation of Ordered Mesoporous TiO₂ Thin Film and Its Application in Methanol Catalytic Combustion. *Surf. Interface Anal.* **2013**, *45* (9), 1317–1322.
 - (28) Innocenzi, P.; Malfatti, L. Mesoporous Thin Films: Properties and Applications. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42* (9), 4198–4216.
 - (29) Zhang, D.; Qi, L. Synthesis of Mesoporous Titania Networks Consisting of Anatase

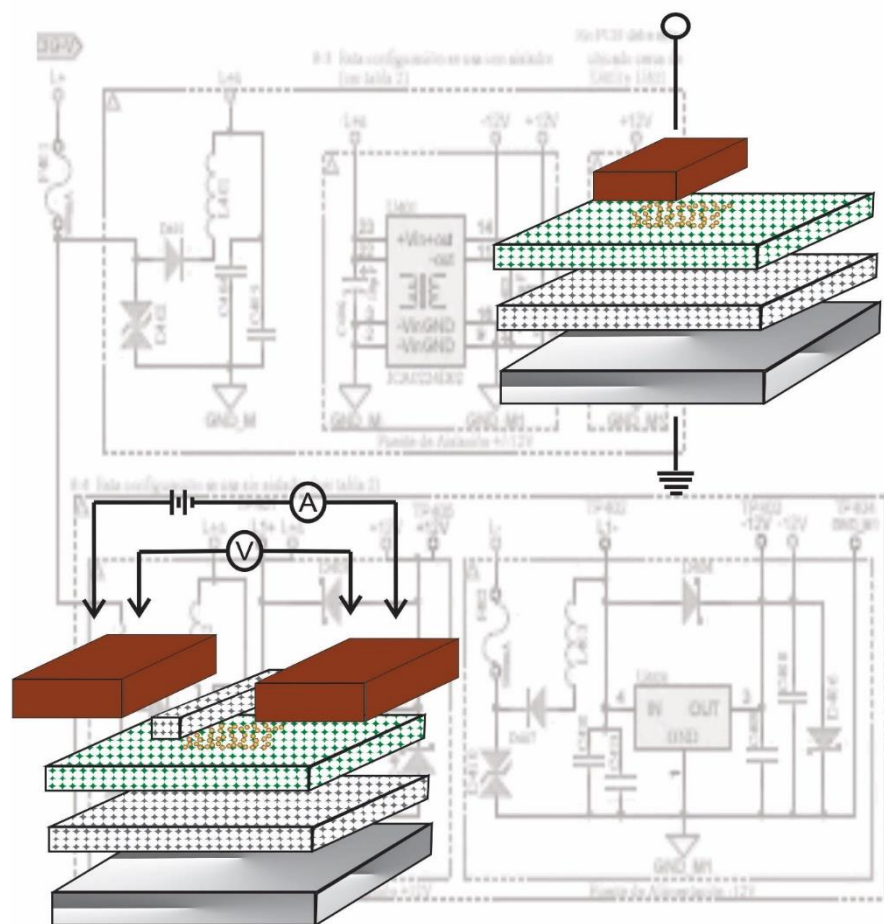
- Nanowires by Templating of Bacterial Cellulose Membranes. *Chem. Commun.* **2005**, No. 21, 2735–2737.
- (30) Xiong, Y.; He, D.; Jin, Y.; Cameron, J.; Edler, K. J. Ordered Mesoporous Particles in Titania Films with Hierarchical Structure as Scattering Layers in Dye Sensitized Solar Cells. 1–24.
 - (31) Agarwala, S.; Ho, G. W. Synthesis and Tuning of Ordering and Crystallinity of Mesoporous Titanium Dioxide Film. *Mater. Lett.* **2009**, 63 (18–19), 1624–1627.
 - (32) Violi, I. L.; Perez, M. D.; Fuertes, M. C.; Soler-Illia, G. J. A. A. Highly Ordered, Accessible and Nanocrystalline Mesoporous TiO₂ Thin Films on Transparent Conductive Substrates. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2012**, 4 (8), 4320–4330.
 - (33) Luo, Z.; Yang, W.; Peng, A.; Zeng, Y.; Yao, J. The Fabrication of TiO₂ Nanorods from TiO₂ Nanoparticles by Organic Protection Assisted Template Method. *Nanotechnology* **2009**, 20 (34), 345601.
 - (34) Li, W.; Liang, R.; Hu, A.; Huang, Z.; Zhou, Y. N. Generation of Oxygen Vacancies in Visible Light Activated One-Dimensional Iodine TiO₂ Photocatalysts. *RSC Adv.* **2014**, 4 (70), 36959–36966.
 - (35) Shirke, B. S.; Korake, P. V.; Hankare, P. P.; Bamane, S. R.; Garadkar, K. M. Synthesis and Characterization of Pure Anatase TiO₂ Nanoparticles. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **2011**, 22 (7), 821–824.
 - (36) Theivasanthi, T.; Alagar, M. Titanium Dioxide (TiO₂) Nanoparticles XRD Analyses: An Insight. **2013**.
 - (37) Hugman, J.; Richards, B. S.; Crosky, a. Phase Characterisation of TiO₂ Thin Films Using Micro-Raman Spectroscopy and Glancing Angle X-Ray Diffraction. *IEEE* **2002**, 181–184.
 - (38) Habibi, M. H.; Nasr-Esfahani, M. Silver Doped TiO₂ Nanostructure Composite Photocatalyst Film Synthesized by Sol-Gel Spin and Dip Coating Technique on Glass. *Int. J. Photoenergy* **2008**, 2008.
 - (39) Klug, H. P. (Harold P.; Alexander, L. E. (Leroy E. *X-Ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials*; John Wiley & Sons, 1974.
 - (40) Khan, M. E.; Khan, M. M.; Min, B.-K.; Cho, M. H. Microbial Fuel Cell Assisted Band Gap Narrowed TiO₂ for Visible Light-Induced Photocatalytic Activities and Power Generation. *Sci. Rep.* **2018**, 8 (1), 1723.
 - (41) Tian, F.; Zhang, Y.; Zhang, J.; Pan, C. Raman Spectroscopy : A New Approach to Measure the Percentage of Anatase TiO₂ Exposed (001) Facets. *J. Phys. Chem. C* **2012**, 116 (13), 7515–7519.
 - (42) Ohsaka, T.; Izumi, F.; Fujiki, Y. Raman Spectrum of Anatase, TiO₂. *J. Raman Spectrosc.* **1978**, 7 (6), 321–324.
 - (43) Sekiya, T.; Ohta, S.; Kamei, S.; Hanakawa, M.; Kurita, S. Raman Spectroscopy and Phase Transition of Anatase TiO₂ under High Pressure. *J. Phys. Chem. Solids* **2001**, 62 (4), 717–721.

- (44) Takai, A.; Kamat, P. V. Capture, Store, and Discharge. Shuttling Photogenerated Electrons across TiO₂-Silver Interface. *ACS Nano* **2011**, 5 (9), 7369–7376.
- (45) Matsubara, K.; Kelly, K. L.; Sakai, N.; Tatsuma, T. Effects of Adsorbed Water on Plasmon-Based Dissolution, Redeposition and Resulting Spectral Changes of Ag Nanoparticles on Single-Crystalline TiO₂. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, 10 (16), 2263–2269.
- (46) Stathatos, E.; Lianos, P.; Falaras, P.; Siokou, A. Photocatalytically Deposited Silver Nanoparticles on Mesoporous TiO₂ Films. *Langmuir* **2000**, 16 (10), 2398–2400.
- (47) Wolosiuk, A.; Tognalli, N. G.; Martínez, E. D.; Granada, M.; Fuertes, M. C.; Troiani, H.; Bilmes, S. a.; Fainstein, A.; Soler-Illia, G. J. a a. Silver Nanoparticle-Mesoporous Oxide Nanocomposite Thin Films: A Platform for Spatially Homogeneous SERS-Active Substrates with Enhanced Stability. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, 6 (i), 5263–5272.
- (48) Chen, X.; Mao, S. S. Titanium Dioxide Nanomaterials: Synthesis, Properties, Modifications and Applications. *Chem. Rev.* **2007**, 107, 2891–2959.
- (49) Hada, H.; Yonezawa, Y.; Yoshida, A.; Kurakake, A. Photoreduction of Silver Ion in Aqueous and Alcoholic Solutions. *J. Phys. Chem.* **1976**, 80 (25), 2728–2731.
- (50) Krylova, G. V.; Gnatyuk, Y. I.; Smirnova, N. P.; Eremenko, A. M.; Gun'ko, V. M. Ag Nanoparticles Deposited onto Silica, Titania, and Zirconia Mesoporous Films Synthesized by Sol-Gel Template Method. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2009**, 50 (2), 216–228.
- (51) Cruz, D. A.; Rodríguez, M. C.; López, J. M.; Herrera, V. M.; Orive, A. G.; Creus, A. H. Nanopartículas Metálicas y Plasmones de Superficie: Una Relación Profunda. *Av. en Ciencias e Ing.* **2012**, 3 (2), 67–78.
- (52) Jiménez, J. A.; Sendova, M. Kinetics of Ag Nanoparticle Growth in Thick SiO₂ Films: An in Situ Optical Assessment of Ostwald Ripening. *Mater. Chem. Phys.* **2012**, 135 (2–3), 282–286.
- (53) Sánchez, V. M.; Martínez, E. D.; Martínez Ricci, M. L.; Troiani, H.; Soler-Illia, G. J. a. a. Optical Properties of Au Nanoparticles Included in Mesoporous TiO₂ Thin Films: A Dual Experimental and Modeling Study. *J. Phys. Chem. C* **2013**, 117, 7246–7259.
- (54) Tognalli, N.; Fainstein, A.; Calvo, E.; Bonazzola, C.; Pietrasanta, L.; Campoy-Quiles, M.; Etchegoin, P. SERS in PAH-Os and Gold Nanoparticle Self-Assembled Multilayers. *J. Chem. Phys.* **2005**, 123 (4).
- (55) Jain, P. K.; El-Sayed, M. A. Plasmonic Coupling in Noble Metal Nanostructures. *Chem. Phys. Lett.* **2010**, 487 (4–6), 153–164.
- (56) Ung, T.; Liz-Marzan, L. M.; Mulvaney, P. Optical Properties of Thin Films of Au@SiO₂ Particles. *J. Phys. Chem. B* **2001**, 105 (17), 3441–3452.
- (57) Zhao, L. L.; Kelly, K. L.; Schatz, G. C. The Extinction Spectra of Silver Nanoparticle Arrays: Influence of Array Structure on Plasmon Resonance Wavelength and Width. *J. Phys. Chem. B* **2003**, 107, 7343–7350.
- (58) Halas, N. J.; Lal, S.; Chang, W. S.; Link, S.; Nordlander, P. Plasmons in Strongly Coupled

Metallic Nanostructures. *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 3913–3961.

- (59) He, J.; Ichinose, I.; Kunitake, T.; Nakao, A. In Situ Synthesis of Noble Metal Nanoparticles in Ultrathin TiO₂-Gel Films by a Combination of Ion-Exchange and Reduction Processes. *Langmuir* **2002**, *18* (25), 10005–10010.
- (60) He, C.; Yu, Y.; Hu, X.; Larbot, A. Influence of Silver Doping on the Photocatalytic Activity of Titania Films. *Appl. Surf. Sci.* **2002**, *200*, 239–247.
- (61) Solomon, S. D.; Mulfinger, L.; Bahadory, M.; Jeyarajasingam, A. V.; Rutkowsky, S. a.; Boritz, C. Synthesis and Study of Silver Nanoparticles. *J. Chem. Educ.* **2007**, *84* (2), 322.

CAPÍTULO 3



CAPÍTULO 3

Diseño y caracterización eléctrica de sistemas mesoporosos nanocompuestos

Las películas mesoporosas conteniendo plata sintetizada por medio de foto-reducción, han sido ampliamente estudiadas para ser empleadas en diferentes aplicaciones como plataformas SERS,¹ cristales fotónicos,² nanocomposito conductor,³⁻⁵ aplicaciones fotovoltaicas y fotocatalíticas.^{6,7} Este interés se debe a las características que posee en relación a su gran superficie específica, reactividad superficial, propiedades ópticas determinadas por la nanoestructura del material y otras propiedades relacionadas con la interacción metal-óxido como es el almacenamiento de carga, entre otras.

Las películas mesoporosas con tamaño de poro controlado, como se describió en el capítulo anterior, son matrices ideales para la inclusión de nanopartículas metálicas. En este capítulo se muestra a partir de la caracterización eléctrica de estas películas mesoporosas nanocompuestas, la implementación de las nanoestructuras en el desarrollo de una plataforma nanoelectrónica. Por lo tanto, con el objetivo de realizar una caracterización eléctrica exhaustiva y sistemática, se sintetizaron nanosistemas altamente controlados constituidos por redes tridimensionales conductoras de nanopartículas incluidas en el mesoporoso. Los nanoelectrodos se fabricaron a partir de la síntesis localizada de NPsAg dentro del film mesoporoso, por medio de la fotolitografía haciendo uso de una máscara.

3.1 Síntesis de circuitos de nanopartículas de plata en las películas mesoporosas.

El proceso de fotolitografía empleado para la síntesis de nanoelectrodos de plata se muestra en la Figura 3.1. En primer lugar se sumergió la matriz mesoporosa en una

solución 1M de AgNO_3 en Etanol:Agua (1:1 en volumen) y posteriormente sobre la muestra por capilaridad se fijó una máscara (M1) impresa sobre un sustrato de plástico a partir de una impresora láser de alta resolución, las cuales varían sus diseños de acuerdo a las diferentes caracterizaciones eléctricas buscadas (Figura 3.1A-B). Luego se colocaron bajo luz ultravioleta durante 60min junto con atmósfera de nitrógeno constante para evitar la formación de óxido de plata (Figura 3.1C). Se procuró mantener en toda la síntesis la misma cantidad de solución sobre la muestra para garantizar la mayor reproducibilidad posible en los nanoelectrodos, ya que la solución absorbe parte de la luz incidente. En la Figura 3.1D se observa la película mesoporosa nanocompuesta resultante con los patrones de nanopartículas de plata según el diseño dado por las zonas claras de la máscara M1 (Figura 3.2).

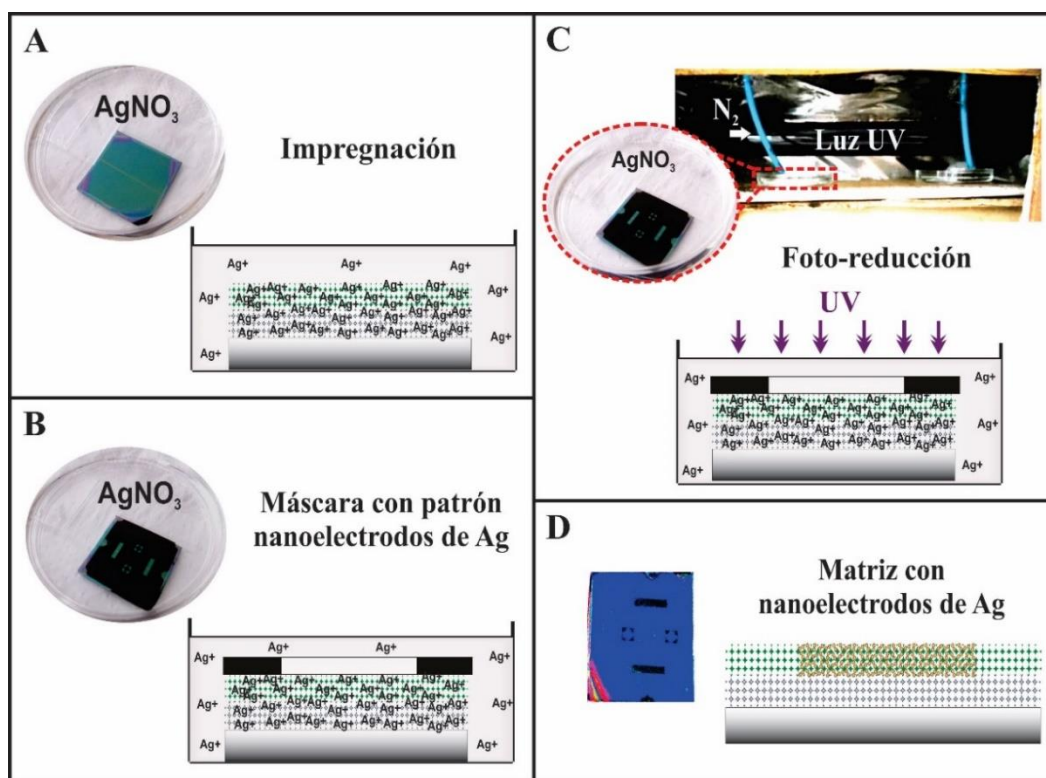


Figura 3.1. Proceso de Fotolitografía para la síntesis de nanoelectrodos de plata. (A-B) Impregnación de la matriz mesoporosa en una solución de AgNO_3 donde la máscara se fija por capilaridad sobre la película mesoporosa. (C) Irradiación con luz ultravioleta, mostrando una imagen de la cámara UV con flujo de nitrógeno. (D) Formación de nanopartículas de plata incluidas en la matriz mesoporosa según el diseño de la máscara.

Por otro lado, el diseño de la máscara M1 se realizó en conjunto con una segunda máscara (M2), empleada para el depósito de contactos metálicos, ya que para las

mediciones eléctricas sobre el sistema es necesario que se acoplen entre sí. La máscara física M2 fue elaborada por medio del mecanizado de láminas de cobre en una fresadora para circuitos impresos LPKF S-100. En la figura 3.2A, se observa la primera pareja de máscaras: M1 consistió en cuadrados de 6 x 6 mm y M2 en 4 series de círculos de 1mm de diámetro que coinciden con los vértices de cada cuadrado. Este primer diseño se realizó con el fin de determinar la resistividad del sistema por medio del método de cuatro puntas en la estación de medición (*Probe Station*), aplicando una corriente de 1nA y midiendo el diferencial de tensión. En efecto, se logró adquirir una señal eléctrica del sistema, indicando que la resistividad del nanocompuesto TAg350 estaba en el orden de $10^3 \Omega \cdot \text{cm}$. Desde este valor de resistividad obtenido se diseñaron las dimensiones de la geometría de caminos conductores tipo cables formados por NPsAg para permitir el paso de una corriente en el orden de 10^{-6} A (μA) que según $R = \rho \frac{L}{S}$ (donde R = Resistencia, ρ = Resistividad del material, L = Longitud del conductor y S = Sección transversal) el valor aproximado de corriente buscado corresponde a una distancia entre contactos de ~1mm.

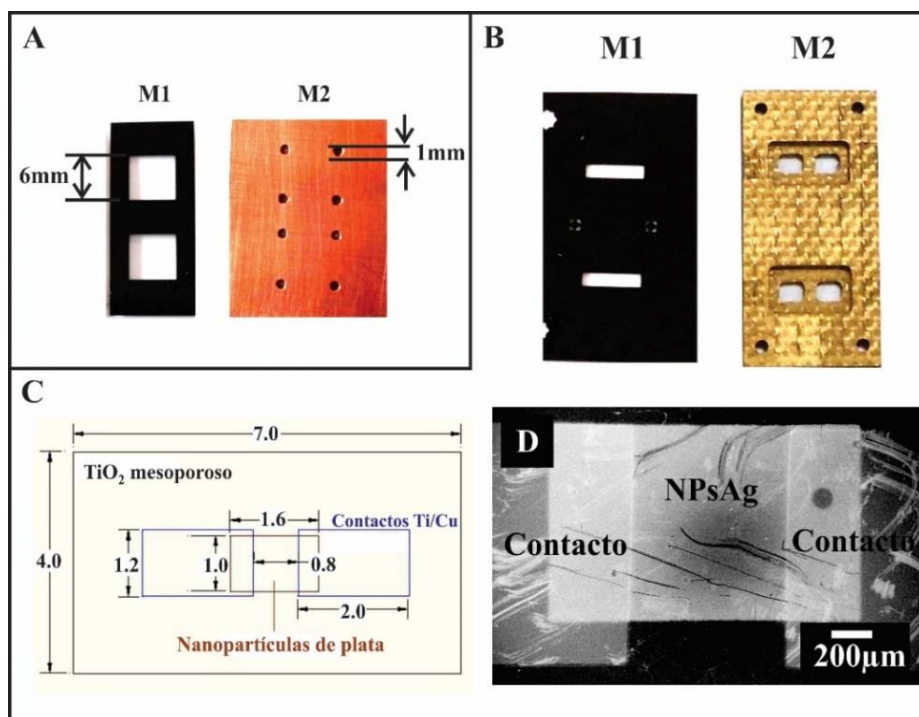


Figura 3.2. Máscaras para la síntesis de nanoelectrodos de plata y evaporación de contactos metálicos para obtener la resistividad superficial del nanocompuesto (A) y como circuitos nanoelectrónicos (B). Diseño (C) y vista MEB (D) del sistema construido a partir de las máscaras acopladas vistas en (B).

Por lo tanto, se diseñaron y elaboraron las máscaras que se observan en la Figura 3.2B, con las dimensiones que se detallan en el esquema de la Figura 3.2C. Además se tuvo en cuenta para llegar a la distancia deseada las limitaciones de la fresadora (~1mm) para el mecanizado del material y las propiedades de la fibra de vidrio FR4 (lámina para circuitos impresos).

Como resultado se obtuvo el sistema que se observa en la micrografía de la Figura 3.2D, luego de evaporar los contactos metálicos de Ti/Cu (10nm/100nm) por medio de la pulverización catódica o como es conocida en el inglés *sputtering process*. El titanio se usó como capa de adherencia entre el óxido (TiO₂ mesoporoso) y el cobre.^{8,9}

3.2. Mediciones de Corriente-Voltaje (I-V) de las nanoestructuras de plata incluidas en la bicapa mesoporosa.

En esta sección se muestra la caracterización eléctrica de las películas mesoporosas nanocompuestas. La caracterización en principio se llevó a cabo por medio de la interpretación de curvas de corriente vs. Voltaje (I-V) usando una SMU Keithley 2612A (Cleveland, OH) con un barrido de -10 a 10V a temperatura ambiente y oscuridad. En las curvas obtenidas (Figura 3.3A) se observa que a tensiones mayores a 2V la corriente aumentó abrupta y significativamente, lo cual puede deberse a que para altos valores de tensión aplicada se generaron cambios en el sistema¹⁰ ya que incluso se observó después de la medición una visible alteración en la microestructura de los contactos. Por lo tanto, se optó por realizar mediciones en un rango de voltaje de -2V a 2V, donde la tensión aplicada no mostró cambios estructurales en los contactos realizados en el sistema.

En la Figura 3.3B se observan las curvas Log I vs V, obtenidas para las muestras T350 con y sin nanopartículas de plata. En los resultados obtenidos es evidente una significativa disminución de la resistencia por la presencia de la plata nanoestructurada, ya que el TiO₂ mesoporoso por sí mismo presentó solamente una corriente a 2V de 15nA (lo que corresponde a una resistencia en el orden de 10⁹ Ω) y el sistema con NPsAg (TAg350) alcanzó una corriente 9uA a 2V (lo que corresponde una resistencia del orden de 10⁶ Ω). Por lo tanto, a partir de estas curvas logarítmicas se observó claramente un aumento de

la corriente de tres órdenes de magnitud por la presencia de las nanopartículas de plata. Cabe mencionar que para las muestras calcinadas a 500°C con NPsAg (TAg500) se obtuvieron curvas similares para la corriente.

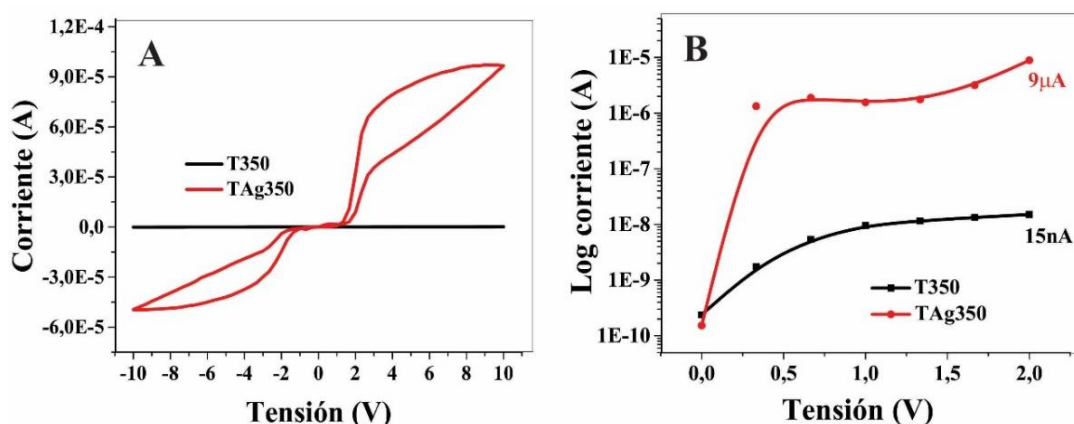


Figura 3.3. Curvas I-V (A) y Curvas Log I-V (B) del sistema mesoporoso con y sin nanopartículas (línea roja y negra respectivamente).

Con el fin de caracterizar el nanoelectrodo sintetizado, se analizó por medio de imágenes obtenidas por MEB un corte transversal de una muestra del sistema bicapa SiO₂/TiO₂ con nanopartículas de plata. En las micrografías obtenidas se observó una presencia considerable de micropartículas de plata sobre la titania mesoporosa (Figura 3.4A), de modo que se podría inferir que estas partículas de plata en la superficie favorecieron la circulación de una corriente superficial como se observa en el esquema de la Figura 3.4B. Esto significa que la corriente no se debería únicamente a las nanopartículas que se encuentran dentro de los poros, sino también a las partículas de diferentes tamaños que se encuentran sobre la matriz de titania.

La síntesis de nanopartículas de plata en el medio confinado que confiere la matriz mesoporosa de titania, permitió obtener nanoestructuras con tamaños y formas homogéneas y controladas para garantizar de esta forma el desarrollo de un sistema con valores de corriente reproducibles. Ahora, teniendo en cuenta que la resistividad eléctrica de la película mesoporosa de titania/NpsAg está fuertemente influenciada por la forma, el tamaño y la distancia entre nanopartículas de plata,⁴ la presencia de las micropartículas en la superficie de la matriz mesoporosa no garantiza por lo tanto un

sistema controlado. Por este motivo, dado que se pretende que la circulación de corriente se produzca exclusivamente a través de las nanopartículas que se forman en los poros, se llevaron a cabo estrategias para impedir el paso de corriente en superficie.

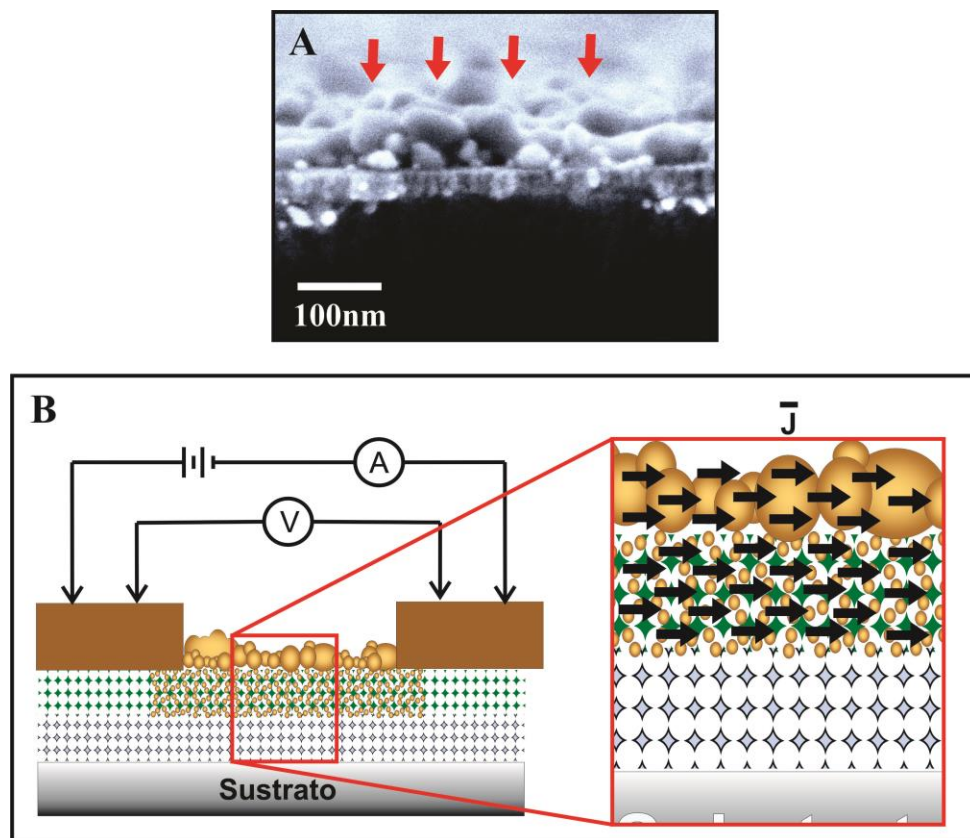


Figura 3.4. (A) Micrografía de un corte transversal del sistema $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ con nanopartículas de plata. Las flechas señalan la presencia de las micropartículas de plata en la superficie de la película de titania. (B) Esquema del paso de flujo de corriente a través de las nanopartículas superficiales y de las alojadas en el mesoporoso.

Como primera alternativa para evitar la presencia de las micropartículas de plata superficiales, se procedió a limpiar la superficie de las películas mesoporosas con papel óptico y etanol^{1,11} y en paralelo se analizaron las superficies con un microscopio electrónico de barrido. En las imágenes obtenidas (Figura 3.5) se observa que aunque se haya realizado este proceso aún permanecieron una apreciable cantidad de partículas de plata sobre la superficie pudiendo formar caminos conductores. Esto no permite garantizar que el paso de la corriente se deba únicamente a las nanopartículas presentes en los poros de la matriz de titania luego de aplicar este método.

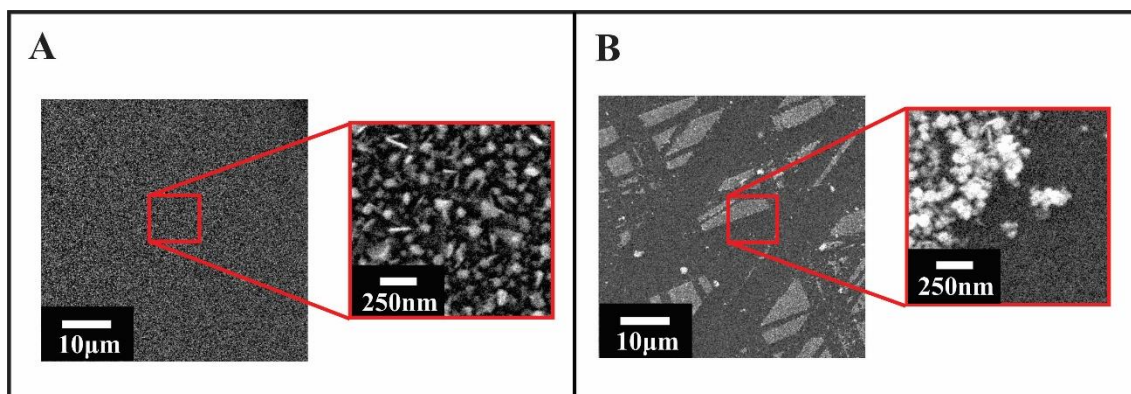


Figura 3.5. Partículas de plata superficiales (A) antes y (B) después de limpiar con paño óptico humedecido con etanol.

3.3. Síntesis de barrera mesoporosa de SiO_2 . Localización de la corriente eléctrica.

Por otro lado, considerando que el SiO_2 no presenta propiedades fotocatalíticas y que además por su permeabilidad permite el paso de iones Ag^+ y la posterior formación de NpsAg en los poros de la titania,^{1,11-13} se desarrolló una barrera permeable de SiO_2 mesoporosa sobre la matriz de titania (Figura 3.6) para garantizar la ausencia de caminos conductores formados por partículas de plata en superficie. Esta barrera impediría la continuidad de las partículas de plata en superficie y se asegura el paso de la corriente únicamente por las nanopartículas presentes en los poros de la matriz de titania, como se ilustra en el esquema de la Figura 3.6.

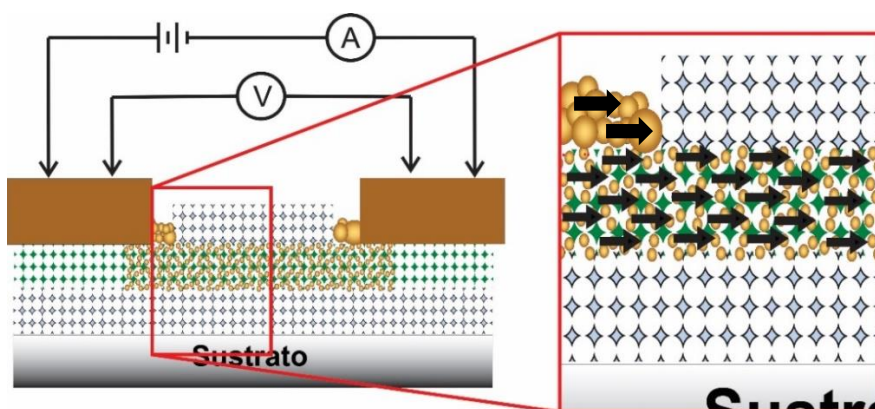


Figura 3.6. Esquema del sistema con barrera mesoporosa de SiO_2 que obliga el paso de corriente únicamente a través de las nanopartículas presentes en los mesoporos.

3.3.1. Proceso de microfabricación Top-Down

La síntesis de la microestructura de la barrera mesoporosa, debió llevarse a cabo de forma localizada para garantizar la compatibilidad con el diseño de los nanoelectrodos y los contactos metálicos (Figura 3.6). Para enfrentar este reto fue necesario realizar un depósito selectivo (*patterning*) de SiO₂ mesoporoso angosto sobre la película mesoporosa de titania que quedase entre los contactos metálicos.

Un proceso de microfabricación *top-down* para este fin podría estar definido por una secuencia de pasos que inician por la transferencia de un patrón mediante fotolitografía y finaliza con un ataque o deposición selectiva. Como primer ensayo, para la síntesis de la barrera mesoporosa de SiO₂, se llevó a cabo un proceso de fotolitografía para colocar el patrón esperado. Por medio de *spin-coating* se depositó una capa delgada de fotoresina positiva (AZ1518) como material de sacrificio y se llevó a cabo una serie de pasos para definir la máscara. Para hacer uso de esta técnica fue necesario no calcinar las películas de TiO₂ y SiO₂ para que las micelas presentes impidan que la fotoresina se introduzca en los poros. El tratamiento típico posterior consistió en un cocido a 100°C por 1h, rehidratación por 15min al 50%HR, irradiación con luz UV junto con una máscara para definir los patrones y un post-cocido a 115°C por 30 min (*Post Exposure Bake*, PEB). Finalmente, se controló el tiempo de revelado teniendo en cuenta que la película mesoporosa de titania no fuera afectada por la basicidad del revelador (pH 14). En aproximadamente 2 min se observó que las películas de TiO₂ y SiO₂ sin calcinar son significativamente alteradas por el proceso de revelado sin que la foto-resina se hubiera desprendido totalmente. Por lo tanto, el proceso de fotolitografía no resultó compatible con este sistema para la síntesis de la barrera mesoporosa.

3.3.2. Proceso de microfabricación Bottom-Up

Luego para la construcción de la barrera se recurrió a la estrategia desarrollada por el grupo de Whiteside en el año 1990, que consiste en un conjunto de técnicas *patterning* conocidas como *soft lithography* o litografía suave, las cuales son adecuadas para un amplio rango de materiales como polímeros, biomateriales, cerámicos, híbridos, entre otros.¹⁴ Estos métodos junto a la técnica de sol-gel combinada con autoensamblado de

macromoléculas e inducido por evaporación (EISA - *Evaporation Induced Self-assembly*) permiten sintetizar estructuras de óxidos mesoporosos con diferentes formas y localizaciones a partir del diseño de un molde.^{15,16}

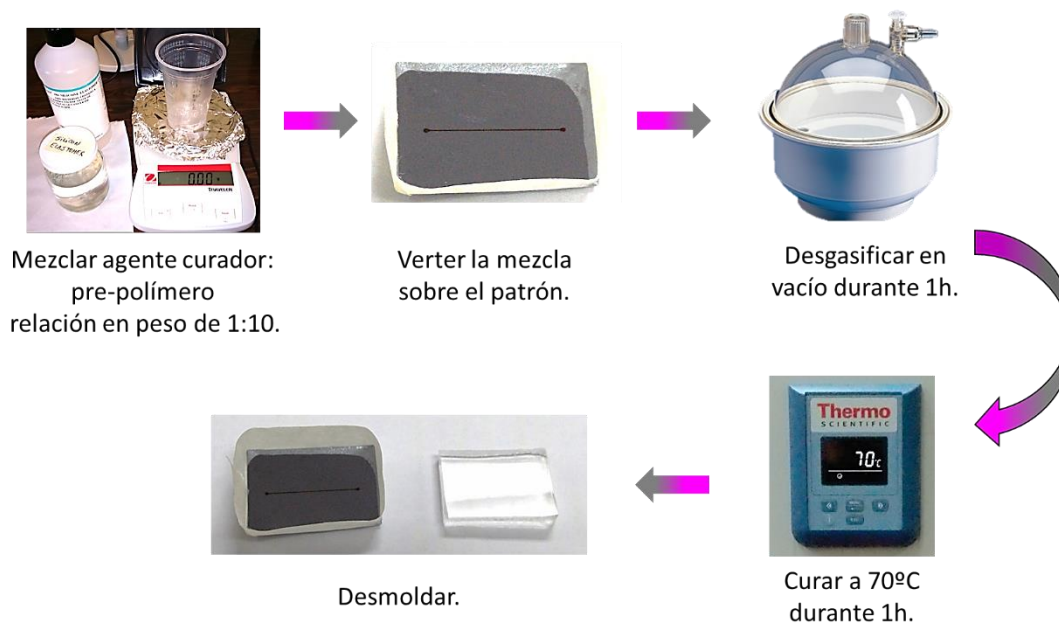


Figura 3.7. Proceso para la elaboración del molde en PDMS.

Por lo tanto, la litografía suave representa una estrategia basada en la réplica de micro- y nanoestructuras sobre una superficie, por medio del uso de un molde elastomérico que tiene en su superficie una estructura en relieve, la cual es copia de un patrón realizado por fotolitografía convencional.¹⁷ El material elastomérico más usado para construir estos moldes es el polidimetilsiloxano (PDMS), los cual se prepararon por medio de los pasos que se observan en la Figura 3.7.

El molde en PDMS que se utilizó para la síntesis de la barrera mesoporosa, el cual consta de un canal y dos reservorios para permitir la entrada de la solución precursora y la salida de aire, fue fabricado desde una máscara elaborada por fotolitografía con el diseño que se muestra en la Figura 3.8A. Las dimensiones del molde son compatibles con el diseño inicial de la plataforma, teniendo en cuenta las dimensiones de las máscaras para la síntesis de las nanopartículas de plata por foto-reducción y la máscara física utilizada para la evaporación de los contactos Ti/Cu.

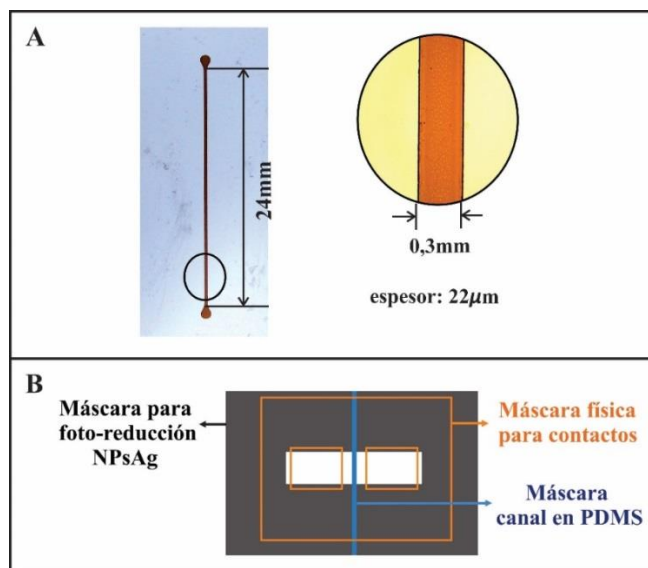


Figura 3.8. (A) Máscara en fotoresina para molde en PDMS detallando sus dimensiones principales. (B) Muestra del acople de las 3 máscaras diseñadas para fabricar la plataforma sensora.

La formación de la barrera mesoporosa entonces se llevó a cabo por medio de la combinación de la técnica de litografía suave de moldeo en capilares y de la técnica sol gel más EISA aplicada en este trabajo,^{14,15,18–21} donde a partir de la solución precursora utilizada para la síntesis de la película de SiO₂ mesoporosa (sección 2.1) se llevó a cabo el procedimiento que se muestra en la Figura 3.9 y que se describe a continuación.

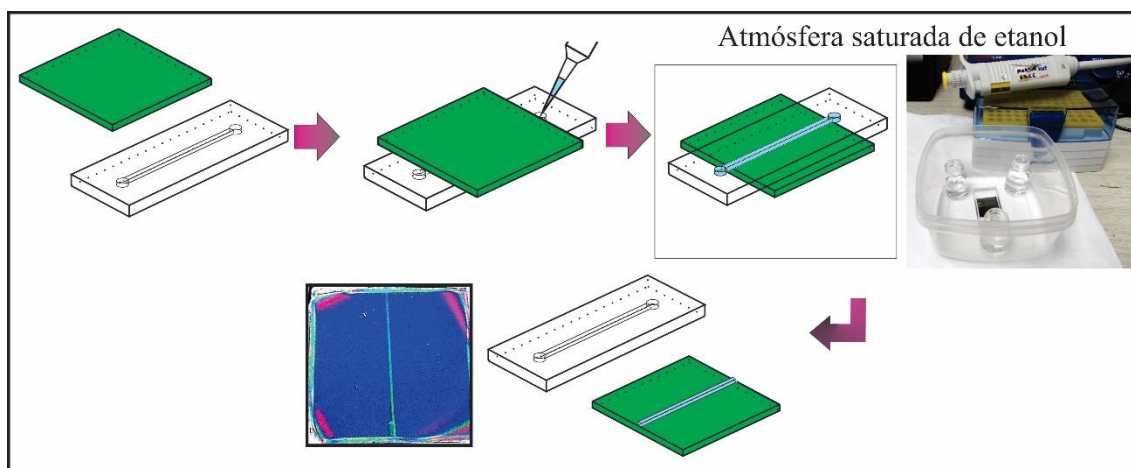


Figura 3.9. Pasos de la técnica de litografía suave moldeando mediante capilares para la formación de una barrera de SiO₂ mesoporosa. Se muestra una imagen óptica de la barrera depositada sobre la película bicapa de TiO₂/SiO₂.

Los canales quedan formados luego de colocar sobre el PDMS un sustrato con la película bicapa de $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ sin calcinar, quedando a la vez disponibles los reservorios del molde. En uno de los reservorios, se agregó una gota de $2,5\mu\text{L}$ permitiendo que el canal se llenara por efecto de capilaridad y posteriormente se dejó por 40 min en atmósfera saturada de etanol. En estas condiciones la consolidación de la matriz es controlada debido a la lenta evaporación del solvente presente en la solución precursora.²² Después de retirar el molde de PDMS y calcinar a 350°C o 500°C según los diferentes tratamientos térmicos correspondientes según la plataforma, se obtuvo una estructura con bordes definidos y a partir de imágenes obtenidas por microscopia de barrido electrónico se estima un ancho de $250\mu\text{m}$ y una altura de aproximadamente 500nm para las barreras (Figura 3.10). Tanto el ancho como la altura teniendo en cuenta la contracción de la estructura por la evaporación del solvente resultaron los esperables según las dimensiones del canal presentes en el molde.

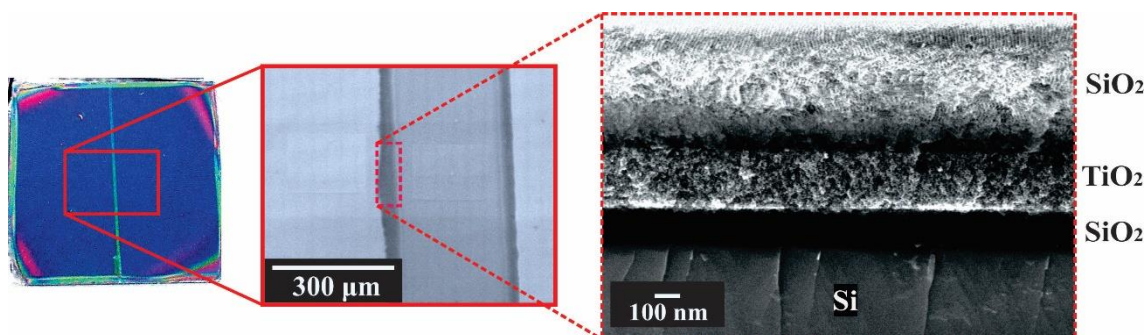


Figura 3.10. Imagen óptica de la barrera mesoporosa sobre la película bicapa $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ donde el recuadro muestra una imagen MEB de la superficie junto a una imagen de un corte transversal de la microestructura.

3.3.3. Caracterización espacial del sistema multicapa ($\text{SiO}_2/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$) incluyendo nanopartículas de plata.

Para comprobar la localización preferencial de las nanopartículas de plata en la matriz mesoporosa de titania presente entre las dos capas de SiO_2 , se obtuvieron perfiles de concentración por medio de Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por Rayos X (XPS) y la técnica de ablación iónica. Los perfiles permitieron definir la localización de las nanopartículas de plata (NPsAg) dentro del sistema multicapa ($\text{SiO}_2/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$). La curva

de la Figura 3.11A muestra el cambio progresivo de la concentración de cada elemento presente en el sistema (Silicio (Si), Titanio (Ti), Oxígeno (O), Plata (Ag)) a medida que se realiza el análisis en cada capa. Principalmente se observa que las señales de plata y de titanio siguen el mismo comportamiento, comprobando que las nanopartículas de plata se forman selectivamente dentro de la película de TiO_2 . Además, se confirmó por medio de las micrografías obtenidas por MEB (recuadros de la Figura 3.11B), la ausencia de las nanopartículas de plata superficiales en donde se dispuso la barrera de SiO_2 .

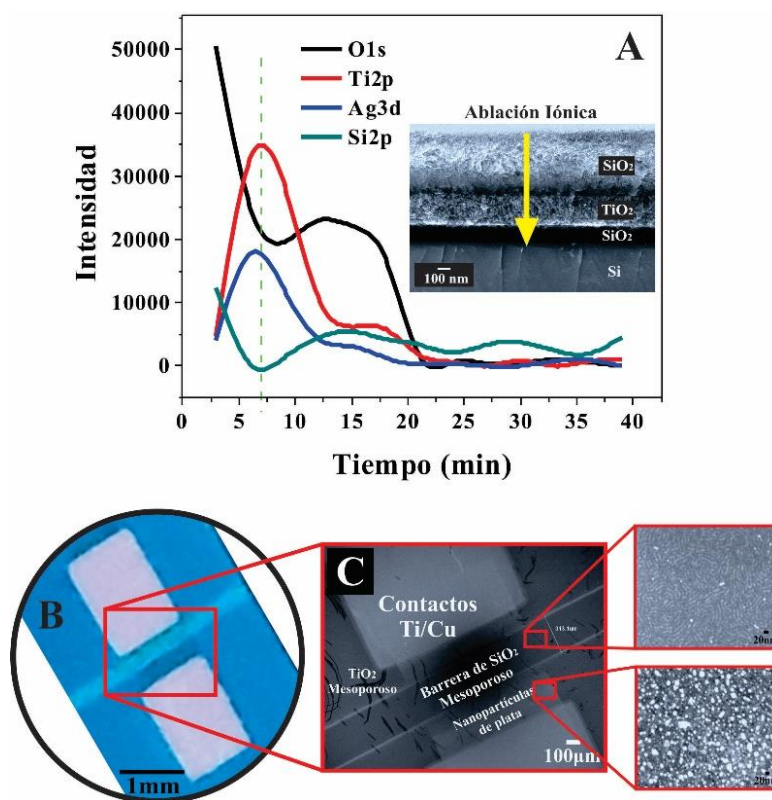


Figura 3.11. (A) Perfil XPS de la composición del sistema multicapa ($\text{SiO}_2/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$) con la inclusión de nanopartículas de plata sobre un sustrato de silicio. Imagen óptica (B) y electrónica mediante MEB (C) del sistema final con la presencia de las nanopartículas de plata, la barrera de SiO_2 y los contactos de Ti/Cu. En las imágenes MEB de los recuadros se hace notar que no se forman nanopartículas de plata sobre la barrera de sílice.

3.4. Mediciones de Corriente-Voltaje (I-V) condicionada a las nanoestructuras de plata localizadas en el film mesoporoso de titania.

Al determinar una ubicación selectiva de las nanopartículas de plata en el sistema multicapa gracias a la síntesis de la barrera de SiO_2 mesoporosa, se realizó la caracterización

eléctrica por medio del análisis de curvas Corriente vs Voltaje luego de evaporar los contactos de Cu por medio de sputtering (Figura 3.11B). El sistema con la barrera de sílice mesoporosa presentó una corriente menor (Figura 3.12), en comparación a la corriente obtenida de la plataforma sin la barrera de SiO_2 (Figura 3.3). Este resultado, muestra que la corriente que fue registrada anteriormente en efecto se debía principalmente a su paso a través de las micropartículas de plata formadas en la superficie.

Ambas muestras (TAg350 y TAg500), mostraron propiedades conductoras al registrarse una corriente de $1,4\mu\text{A}$ y 63nA (respectivamente) a 2V , en relación a la matriz de titania sin las NPsAg que alcanzó sólo una corriente de $6,2\text{nA}$ a 2V . En referencia a bibliografía este fenómeno se generó ya que el sistema alcanzó la fracción de volumen de la fase conductora o umbral de percolación suficiente para lograr un material con menor resistividad.⁴ Por lo tanto, se puede decir que la concentración de AgNO_3 y el tiempo de irradiación UV utilizados, asegura una cantidad y distribución de nanopartículas metálicas apropiada dentro de la película logrando así la formación de caminos conductores.^{5,23}

Es importante resaltar que la forma de la curva I-V del sistema con y sin nanopartículas de plata en el mesoporoso de titania, no corresponde a un contacto óhmico (ver Figura 3.12A), lo cual es atribuible a que la conductancia de las nanoestructuras está determinada por las propiedades individuales sumadas a las interacciones con la matriz.¹⁰ Se ha reportado en diferentes estudios que el flujo de corriente eléctrica a través de la interface entre un metal y un semiconductor es generalmente no lineal, ya que como consecuencia de la interacción semiconductor-metal se forma una barrera de potencial conocida como barrera de Schottky. Esta barrera se forma porque los niveles de Fermi del metal y el semiconductor se equilibran, y se lleva a cabo un reajuste general por el corrimiento de la banda de conducción del semiconductor, atribuyendo a esto la forma de la curva encontrada. Por lo tanto el resultado obtenido revela que las nanopartículas de plata se encuentran en contacto eléctrico con la matriz de titania mesoporosa. Esta interacción metal/semiconductor y específicamente la interacción entre Ag- TiO_2 es conocida y ha sido ampliamente estudiada dadas sus aplicaciones, ya

que los metales nobles como la Ag y el Au con dimensiones de 2 a 5nm son capaces de almacenar electrones ²⁴ y esta capacidad facilita los procesos fotocatalíticos del TiO₂²⁵⁻²⁹ y además mejora la fotocorriente del TiO₂.^{24,30}

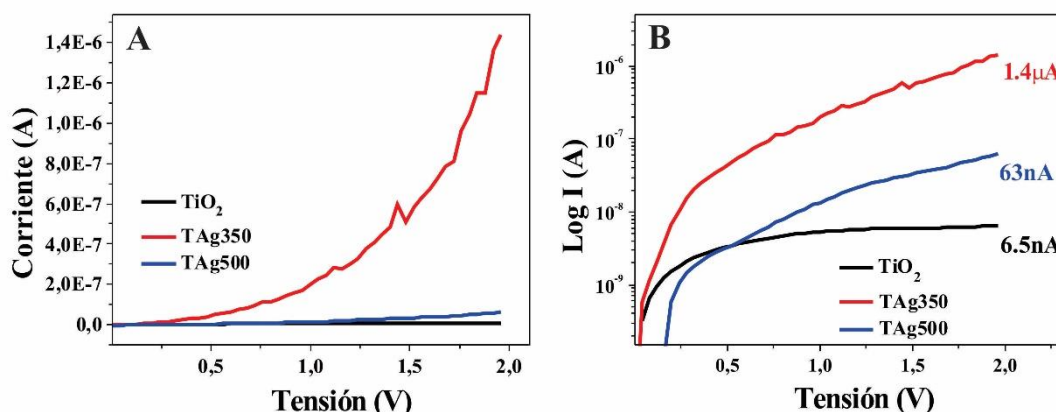


Figura 3.12. (A) Comparación de curvas I-V de la matriz de titania (línea negra) y de nanopartículas de plata TAg350 (línea roja) y TAg500 (línea azul) en matrices tratadas a 350°C y 500°C respectivamente. (B) Curvas Log I vs Tensión de las vistas en (A) para una mejor visualización del fenómeno.

Por otro lado, al comparar las curvas Log I vs V obtenidas como resultado de la caracterización eléctrica de los sistemas TAg350 y TAg500, se observa en la Figura 3.12B que el sistema con nanopartículas de plata incluidas en una matriz de titania mesoporosa tratada a 350°C, presentó una corriente tres órdenes de magnitud mayor que TAg500. Si comparamos las relaciones atómica Ag:Ti que se muestran en la Tabla 3.1 de los sistema según sus diferentes temperaturas de calcinación (realizadas por medio del análisis elemental Espectrometría de dispersión de energía de rayos X utilizando un equipo Phillips SEM 515) con las curvas I-V respectivas, se observa que aunque el sistema con la matriz tratada a 500°C presentó mayor cantidad de plata que la tratada a 350°C, la muestra TAg350 mostró una mayor corriente a 2V respecto de TAg500. Por lo tanto, se observa que la mayor cantidad de plata presente no garantizó una mayor conducción eléctrica.

Tabla 3.1. Relación Ag:Ti calculada a partir de los espectros de dispersión de energía de rayos X (EDS), a partir de un raspaje del sistema mesoporoso multicapa SiO₂/TiO₂/SiO₂ incluyendo nanopartículas de plata en la capa de titanía.

Muestra	Ag:Ti
T350	0,3:1
T500	0,5:1

A partir del análisis del espectro del plasmón de cada sistema que se realizó en la sección 2.3.1, puede inferirse que las nanopartículas de plata en la matriz de titanía mesoporosa TAg350 presentan una mayor interacción en relación a TAg500. De modo que, la menor resistencia que presenta el sistema con la matriz tratada a 350°C puede relacionarse con esta mayor interacción entre partículas, puesto que la conductividad de un material compuesto nanopartícula/óxido metálico resulta sensible a cambios debidos a cómo interactúan las nanopartículas entre sí y con su entorno.⁴ Por lo tanto, una mayor cantidad de plata presente en la mesoestructura no garantiza una mayor conducción eléctrica, lo que evidencia la importancia de la nanoestructura de plata obtenida por sobre la cantidad de plata presente. Estos resultados en su conjunto demostraron que la conductividad eléctrica del nanosistema es controlada desde la estructura porosa y la cristalinidad de la matriz de titanía, ya que las nanopartículas de plata crecen y se organizan en forma distinta dependiendo de las características de la matriz modificando la interacción entre ellas.

Tabla 3.2. Comparación de las propiedades del sistema según las matrices de titanía sean tratadas a 350°C y 500°C.

	T350	T500
Fracción de anatasa	Menor	Mayor
Cantidad de Ag	Menor	Mayor
Interacción entre NPsAg	Mayor	Menor
Corriente	Mayor	Menor

En resumen, si comparamos las propiedades analizadas de las matrices T350 y T500 (Tabla 3.2), se puede inferir que la fracción de anatasa y la cantidad de plata presente no resultaron ser relevantes para lograr una mayor conducción en el sistema, como si lo

fue la interacción entre las nanopartículas de plata. Por lo tanto, teniendo en cuenta estos resultados se decidió continuar desarrollando la plataforma nanoelectrónica a partir de la matriz tratada a 350°C, ya que presentó una mayor conductividad.

3.5. Evaluación de la estabilidad del sistema.

Debido a la importancia de obtener resultados y sistemas estables, reproducibles y particularmente aplicables como una plataforma nanoelectrónica sensora, se evaluó la estabilidad del sistema por medio de ciclos consecutivos de medición de curvas I-V y en paralelo se realizó un seguimiento del plasmón en el tiempo, para verificar la presencia de cambios estructurales de las nanopartículas al ser el sistema almacenado en diferentes condiciones. Considerando que el plasmón está relacionado con la estructuración de las nanopartículas y esta a su vez se correlaciona con la conductividad eléctrica, fue posible mediante las propiedades ópticas de las nanoestructuras complementar la evaluación de la estabilidad del sistema.

3.5.1. Ciclos de medición Corriente-Voltaje (I-V).

Se observa en las curvas I-V obtenidas (Figura 3.13) después de la primera medición, que el segundo ciclo (0 a 2V) presentó una disminución de corriente de ~60% y que luego de cada ciclo de medición la corriente a 2V continuó disminuyendo. Este efecto puede atribuirse a la polarización del sistema por la tensión aplicada, el cual promueve procesos electroquímicos en el que se llevan a cabo reacciones de oxidación y/o reducción de la plata, originando cambios en la conductividad eléctrica.¹⁰

Particularmente puede ocurrir que durante el proceso de óxido-reducción (por la tensión aplicada), se forme una película pasivante en la superficie de las nanopartículas, como el crecimiento de una capa de óxido, o que ocurran cambios morfológicos en la nanoestructura de plata. Por otra parte y para estudiar los cambios que suceden en la estructura de las nanopartículas de plata, se realizó un seguimiento en el tiempo y con respecto a la tensión aplicada de su plasmón asociado.

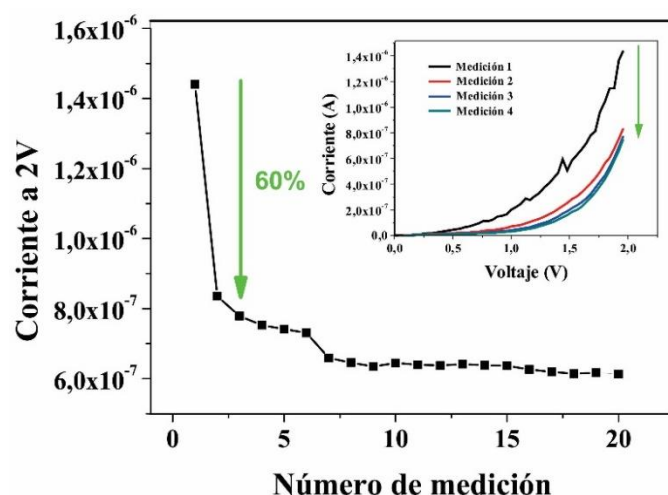


Figura 3.13. Ciclos de medición de corriente a 2V. El recuadro detalla el comportamiento del sistema en 4 mediciones sucesivas de curvas I-V de 0 a 2V.

3.5.2. Seguimiento del plasmón superficial de las nanopartículas de plata en el tiempo.

El seguimiento del plasmón se llevó a cabo con muestras fabricadas sobre sustratos de vidrio, que consistieron en películas mesoporosas tri-capa $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ (STS) y nanopartículas de plata NPsAg incluidas en la matriz mesoporosa de titanio por medio del proceso de foto-reducción de iones Ag^+ , ya descrito. Sobre estas muestras se realizó un seguimiento del plasmón almacenándolas en vacío y baja humedad (deseCADOR HR <10%) en contraste a muestras expuestas a una cámara de humedad relativa al 50% (HR = 50%).

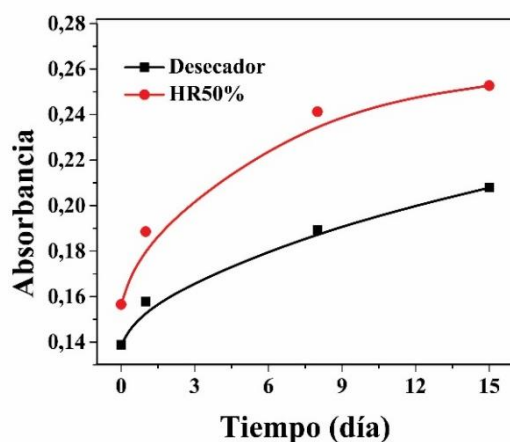


Figura 3.14. Variación del máximo de absorbancia en el tiempo para muestras multicapa $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ con nanopartículas de plata incluidas en la capa de titanio al ser almacenadas en diferentes atmósferas de humedad (deseCADOR HR <10% y HR50%).

En la figura 3.14 se observa, que aunque las muestras se encontraran en un ambiente de baja humedad relativa, el máximo de absorbancia aumentó con una tendencia similar que las muestras expuestas a HR50%. Se ha reportado que los ambientes húmedos promueven la oxidación de las nanopartículas y la migración de iones Ag^+ ,^{31,32} lo que hace al sistema inestable, ya que la nanoestructura se transforma con el tiempo y por ende sus propiedades ópticas (resonancia del plasmón superficial - SPR).^{32,33} Sin embargo, ¿Por qué con porcentajes de humedad bajos se observan también cambios en el plasmón?, esto podría ser atribuido a una capa de agua adsorbida de forma permanente en las paredes de los poros debido a que las pequeñas curvaturas en la nanoescala decrecen la presión de vapor requerida para la captura de agua.³⁴ Por lo tanto, las nanopartículas de plata resultan inestables aunque se encuentren resguardadas en condiciones de baja humedad.

En particular en la Figura 3.15 se observa que el plasmón característico de las NPsAg alojadas en la matriz mesoporosa, presenta un muy leve corrimiento del máximo de absorbancia hacia longitudes de onda mayores (corrimiento hacia el rojo) y un notable incremento del máximo de absorbancia.

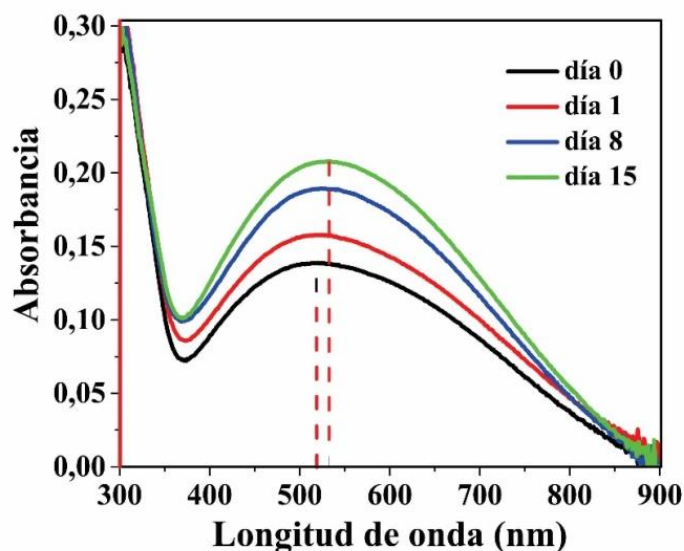


Figura 3.15. Variación del plasmón superficial de nanopartículas de plata en la matriz mesoporosa de titania T350 según los días sucesivos de almacenamiento en desecador y vacío.

Según lo reportado en estudios previos el corrimiento hacia el rojo en el plasmón de las nanopartículas de plata está vinculado con la variación de la constante dieléctrica local

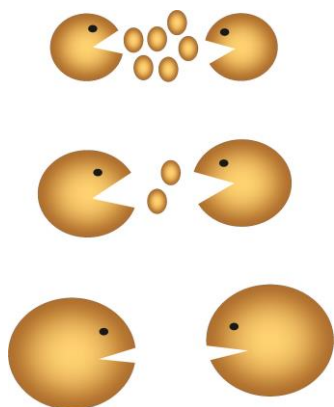


Figura 3.16. Esquema que representa el fenómeno de maduración de Ostwald. Este consiste en que las nanopartículas de mayor tamaño, crecen a partir de la disolución de las partículas más pequeñas.

alrededor de las mismas, como es el caso de la formación de Ag_2O .^{33,35} En particular Kuzma, A. y colaboradores mostraron que por cada 0.5nm de espesor de una capa de óxido sobre las nanopartículas, se presentaba un corrimiento de 50nm de la longitud de onda. Por lo tanto, el leve corrimiento de 4nm observado en nuestro sistema no resulta significativo para justificar la posible formación de óxido en la superficie. Por otro lado, el aumento de la absorbancia (Figura 3.15) puede ser relacionado con el aumento del diámetro de las nanopartículas,³⁶ ya que su oxidación las hace susceptibles a la disolución, sobre todo de las más pequeñas, y a su vez se difunden iones Ag^+ que favorecen el crecimiento de las nanopartículas de mayor tamaño (maduración de Ostwald - Figura 3.16).^{31,35} Por ende, al aumentar el tamaño de las nanopartículas se obtienen picos de absorción mayores.³¹ Por lo tanto, puede atribuirse la inestabilidad de las nanopartículas de plata en la película mesoporosa de titania principalmente a la reactividad propia de su tamaño y a su vez a la presencia de agua y de iones Ag^+ adsorbidos en los poros, lo que hace que el sistema se encuentre en constante evolución y dependiendo de las condiciones del medio que favorecen el crecimiento de las nanopartículas.³⁷⁻³⁹

Ahora, volviendo a la evaluación de la estabilidad eléctrica del sistema, se verificó el efecto de la tensión aplicada sobre las nanopartículas presentes en el sistema por medio del espectro de reflectancia antes y después de aplicar tensión. Para este propósito, tuvieron que diseñarse nanoelectrodos de plata de 6 x 6mm y con contactos de Cu de mayor tamaño en relación a los utilizados a lo largo de la caracterización eléctrica del sistema. De esta manera se tuvo disponible un área mayor de nanopartículas de plata para su posterior análisis respecto a su espectro UV-Visible luego de realizar las mediciones eléctricas.

El espectro de reflectancia de las películas mesoporosas con nanopartículas de plata sobre silicio antes y después de aplicar tensión, se observa en la Figura 3.17 donde puede observarse el plasmón originado por las nanopartículas entre las longitudes de onda de 450 a 600 nm, en concordancia con lo reportado⁴⁰ y relacionado al máximo de absorbancia visualizado en la Figura 3.15. Al comparar los espectros, se observa que luego de aplicar tensión la reflectancia a ~500nm disminuye, es decir, su absorbancia aumenta. En acuerdo con el seguimiento del plasmón en el tiempo esto puede atribuirse a la evolución del sistema hacia la formación de nanopartículas aisladas de mayor tamaño, teniendo en consecuencia un aumento de la distancia entre ellas afectando el paso de corriente en el sistema.

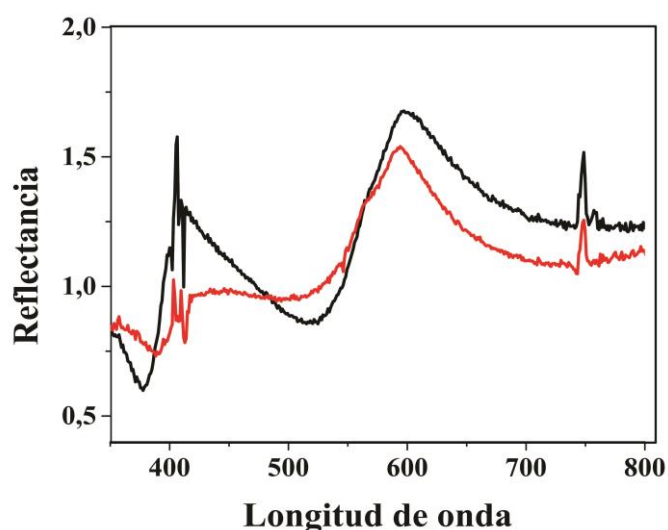


Figura 3.17. Espectro de reflectancia de películas mesoporosas con nanopartículas de plata sobre silicio antes (línea roja) y después (línea negra) de aplicar tensión.

Por otra parte, para analizar los posibles cambios superficiales en la nanoestructura se estudiaron las muestras por DRX, Raman y XPS antes y después de aplicar tensión, donde de cada análisis no se apreciaron diferencias que permitieran concluir la formación de óxido superficial significativo por la incidencia de la tensión aplicada. Cabe igualmente destacar que determinar la relación atómica o las cantidades de las diferentes especies de Ag por medio de XPS, resultó dificultoso debido a la cercanía de los valores de energía de enlace dificulta la asignación de las valencias de la plata en el ajuste realizado en los espectros.^{41,42}

El conjunto de resultados muestran que la plataforma desarrollada hasta ahora no posee la estabilidad necesaria para obtener mediciones reproducibles que permitan diferenciar señales ante cualquier estímulo, ya sea por la presencia de una molécula, líquidos, luz, entre otros. Por este motivo es importante estabilizar la estructura de las nanopartículas, probablemente modificando su superficie, sin que esto afecte las propiedades que proporcionan la sensibilidad del sistema.

3.6. Propiedades capacitivas del sistema nanocompuesto.

Por otro lado, al hacer una ampliación en las curvas I-V correspondientes a las mediciones sucesivas (Figura 3.18A), se observó que a partir del segundo ciclo presentaron valores de corriente negativa para potenciales cercanos a los 0V. Esta característica capacitiva del sistema se debe a la propiedad reportada para los sistemas Ag-TiO₂ de almacenar carga.^{24,43} Además, las características capacitivas del sistema son favorecidas por las dimensiones nanométricas de la plata, ya que se ha observado que el tamaño de la nanopartícula metálica está relacionado con el almacenamiento de electrones y el corrimiento del nivel de Fermi.⁴⁴

A causa de estas propiedades capacitivas que posee el sistema se modificó el programa de medición aplicando un tiempo de descarga para obtener curvas IV más confiables. Por lo tanto, mediante el programa MATLAB se dispuso la SMU para realizar las mediciones de corriente a una tensión aplicada y obtener curvas IV sucesivas introduciendo un tiempo y un límite de corriente para permitir la previa descarga del sistema entre los ciclos de medición.

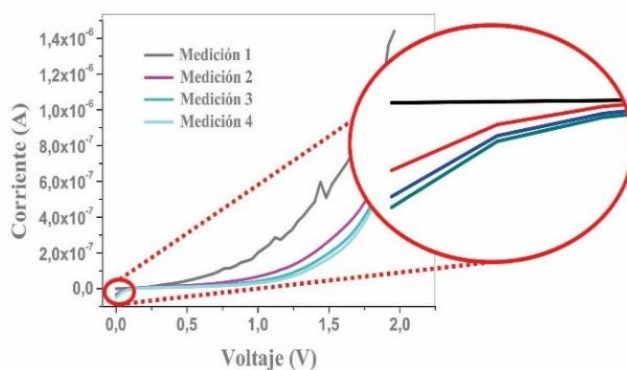


Figura 3.18. Ampliación de la zona de bajas tensiones correspondiente a las corrientes negativas generadas.

Con el objetivo de aprovechar las propiedades capacitivas del sistema se configuró el diseño hacia el desarrollo de un capacitor tipo MOS (Metal Óxido Semiconductor). Por lo tanto, teniendo en cuenta que un capacitor se puede construir a partir de un electrodo metálico, una película de óxido y un sustrato semiconductor, se desarrolló en primer lugar un sistema MOS con una película de SiO₂ mesoporosa como capa dieléctrica (con la morfología que se detalla en el apéndice B), en lugar de una película de SiO₂ densa como es comúnmente utilizada. La caracterización del capacitor obtenido se llevó a cabo por medio de la interpretación de curvas de capacitancia vs. Voltaje (CV) dentro de un rango de tensión de -0,4V a 0,6V usando un Analizador de impedancia Solartron SI 1260. La magnitud del voltaje en AC se fijó en 100mV y la frecuencia se determinó luego de hacer un barrido de la capacitancia en frecuencia de 8kHz a 500kHz. Debido a que la diferencia entre los valores de capacitancia, en este rango de frecuencias resultó ser muy pequeño inclusive casi nulo entre 300 y 500 kHz se determinó como frecuencia de trabajo los 500kHz.

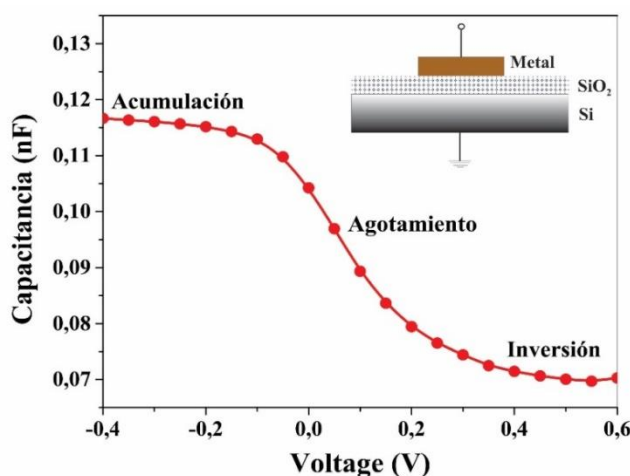


Figura 3.19. Curva típica de capacitancia vs Tensión a 500 kHz donde se resaltan las zonas de operación típicas de un capacitor MOS con semiconductor tipo-p. El esquema inserto corresponde al diseño del sistema MOS mesoporoso.

La curva CV obtenida (Figura 3.19) es típica de un sistema MOS con semiconductor tipo p, ya que muestra los tres modos típicos de operación asociados a la distribución de cargas en función del voltaje aplicado.^{45,46} El valor de la capacitancia a voltaje negativo conocido como acumulación al aparecer más huecos en la banda de valencia en la interface del semiconductor tipo-p y el óxido, puede considerarse como la capacitancia del sistema al alcanzar un valor máximo.⁴⁶

A partir de los resultados descriptos en el párrafo anterior, lograron evaluarse las propiedades capacitivas del sistema con las nanopartículas de plata incluidas en una matriz mesoporosa de titania, luego de construir el capacitor que se observa en la Figura 3.20. Este consistió en una capa mesoporosa de sílice que corresponde a la capa media de óxido del sistema que se encuentra entre el silicio (semiconductor) y las nanopartículas de plata (TAg) incluidas en una matriz de titania como la región del componente metálico del sistema junto con el contacto de Cu.

El capacitor bicapa se caracterizó con las mismas condiciones de medición que el sistema con la monocapa mesoporosa de sílice. Las curvas CV obtenidas dentro de un rango de tensión de -2V a 0,6V (Figura 3.20A-B) muestran de igual forma un comportamiento típico de un sistema MOS. En la curva CV de la bicapa de óxido $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ mesoporoso en ausencia de NPsAg, se observa una capacitancia máxima de aproximadamente 0,13nF (Figura 3.20A), valor que concuerda con la C_{ox} del sistema MOS con solamente una película de SiO_2 mesoporosa ($\sim 0,12\text{nF}$), con lo que podemos inferir que la permitividad del SiO_2 domina por sobre la del TiO_2 por tener intrínsecamente un valor mucho menor.⁴⁷ Así que, en concordancia con el análisis realizado en el apartado anterior, el aumento del valor de capacitancia del sistema mesoporoso con nanopartículas de plata (Figura 3.20B) en relación al sistema sin nanopartículas, se atribuye a la capacidad de las mismas para el almacenamiento de carga.

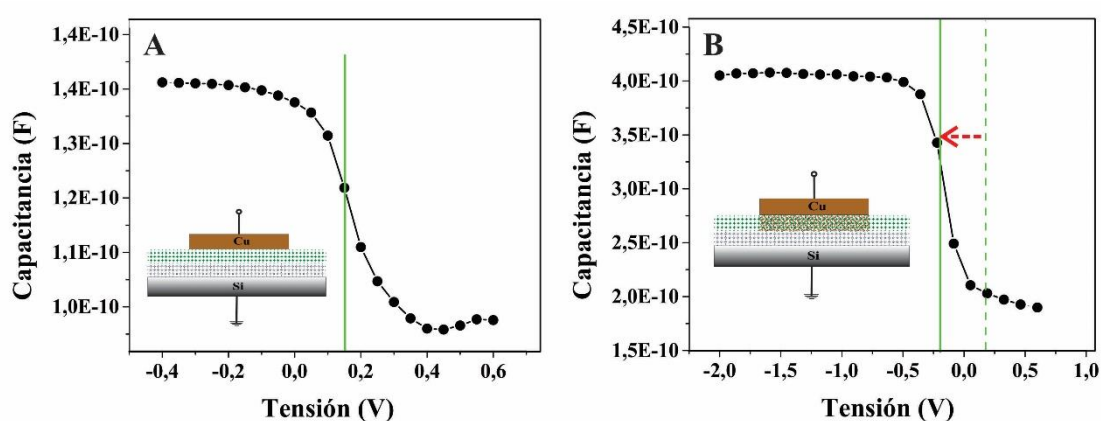


Figura 3.20. Capacitancia vs tensión del sistema bicapa $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ mesoporoso sin (A) y con nanopartículas de plata (B). Los esquemas insertos en cada gráfico ilustran las configuraciones correspondientes a los sistemas caracterizados.

Por otra parte, es necesario resaltar el corrimiento de la curva a lo largo del eje del voltaje luego sintetizar las nanopartículas de plata. Dado que el corrimiento se llevó a cabo a voltajes negativos, esto puede deberse a la presencia de cargas atrapadas en la interface Si-SiO₂ atribuidas a los iones Ag⁺ remanentes del proceso de síntesis y entonces en busca de neutralidad se requieren más cargas negativas en el metal para crear el potencial de superficie dado.⁴⁶

3.7. Conclusiones

A partir del diseño de un microsistema mesoporoso jerárquico, se logró el paso selectivo de la corriente únicamente a través de las nanopartículas presentes en la capa de titania mesoporosa. Para esto se desarrolló una barrera de SiO₂ mesoporosa que evita el paso de la corriente por las micropartículas formadas sin control sobre la superficie, dirigiendo el flujo de la corriente por las nanopartículas de plata dentro de la matriz mesoporosa.

A partir del control espacial de la corriente, se estudiaron las propiedades eléctricas de las nanoestructuras de plata sintetizadas a partir de las diferentes matrices mesoporosas. Si bien las matrices calcinadas a 500°C presentaron mayor cantidad de plata foto-reducida, muestran una menor corriente respecto a las sintetizadas a 350°C.

Desde el plasmón superficial observado para las distintas estructuras, puede atribuirse la mayor conductividad presentada por las películas calcinadas a 350°C a una mayor interacción entre las nanopartículas. Concluyendo principalmente que una mayor cantidad de plata presente no garantiza una mayor conducción eléctrica sino la interacción entre las nanopartículas, lo que evidencia la importancia de la nanoestructura de plata obtenida por sobre la cantidad de plata presente. Es importante resaltar que la correlación de los diferentes métodos de caracterización permitió entender el comportamiento del sistema partiendo del control de la matriz mesoporosa.

La caracterización eléctrica del sistema, además, mostró una significativa disminución de la corriente al realizar curvas I-V consecutivas y sobre todo cambios significativos según el tiempo transcurrido de almacenamiento (pocas horas). Estos no deseados comportamientos pueden ser atribuidos a que las nanopartículas sufren cambios por la tensión aplicada y envejecimiento propio del sistema. Debido a la importancia de obtener resultados estables y reproducibles, se resalta la necesidad de pasivar la superficie de las nanopartículas, sin que esto afecte significativamente a las propiedades conductoras del sistema. Además, se observaron características capacitivas del sistema, donde las curvas de capacitancia vs. Voltaje (CV) presentaron una forma típica de un capacitor MOS basado en un sistema constituido por capas de óxidos mesoporosos incluyendo nanopartículas de plata. Esta propiedad abre la posibilidad de obtener otro tipo de señal ante cambios en el entorno del sistema, pensando a futuro en una detección del tipo capacitiva.

El diseño del microsistema mesoporoso que permite guiar el paso de la corriente a través de un arreglo de nanopartículas controlado, resulta un importante avance hacia la construcción de dispositivos confiables para detección electrónica. El próximo capítulo se abocará a mejorar la estabilidad del sistema que resulta indispensable para la verdadera concepción de un dispositivo.

Referencias

- (1) Wolosiuk, A.; Tognalli, N. G.; Martínez, E. D.; Granada, M.; Fuertes, M. C.; Troiani, H.; Bilmes, S. a.; Fainstein, A.; Soler-Illia, G. J. a a. Silver Nanoparticle-Mesoporous Oxide Nanocomposite Thin Films: A Platform for Spatially Homogeneous SERS-Active Substrates with Enhanced Stability. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, 6 (i), 5263–5272.
- (2) Martínez Gazoni, R.; Bellino, M. G.; Fuertes, M. C.; Giménez, G.; Soler-Illia, G. J. A. A.; Martínez Ricci, M. L. Designed Nanoparticle–mesoporous Multilayer Nanocomposites as Tunable Plasmonic–photonic Architectures for Electromagnetic Field Enhancement. *J. Mater. Chem. C* **2017**, 5 (14), 3445–3455.
- (3) Martínez, E. D.; Granja, L.; Bellino, M. G.; Soler-Illia, G. J. a. a. Electrical Conductivity in Patterned Silver–mesoporous Titania Nanocomposite Thin Films: Towards Robust 3D Nano-Electrodes. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, 12, 14445.
- (4) Likus, D. S.; Nagai, H.; Aoyama, S.; Mochizuki, C.; Hara, H.; Baba, N.; Sato, M. Percolation Threshold for Electrical Resistivity of Ag-Nanoparticle/Titania Composite Thin Films

- Fabricated Using Molecular Precursor Method. *J. Mater. Sci.* **2012**, *47*, 3890–3899.
- (5) Jung, S. Y.; Ha, T. J.; Park, C. S.; Seo, W. S.; Lim, Y. S.; Shin, S.; Cho, H. H.; Park, H. H. Improvement in the Conductivity Ratio of Ordered Mesoporous Ag-TiO₂ Thin Films for Thermoelectric Materials. *Thin Solid Films* **2013**, *529*, 94–97.
 - (6) Liu, Z.; Destouches, N.; Vitrant, G.; Lefkir, Y.; Epicier, T.; Vocanson, F.; Bakhti, S.; Fang, Y.; Bandyopadhyay, B.; Ahmed, M. Understanding the Growth Mechanisms of Ag Nanoparticles Controlled by Plasmon-Induced Charge Transfers in Ag-TiO₂ Films. *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119* (17), 9496–9505.
 - (7) Zhao, Z.; Wang, Y.; Xu, J.; Wang, Y. Mesoporous Ag/TiO₂ Nanocomposites with Greatly Enhanced Photocatalytic Performance towards Degradation of Methyl Orange under Visible Light. *RSC Adv.* **2015**, *5*, 59297–59305.
 - (8) Mattox, D. M. Thin Film Metallization of Oxides in Microelectronics. *Thin Solid Films* **1973**, *18* (2), 173–186.
 - (9) Mattox, D. M. *Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing*; 1998.
 - (10) Martínez, E. Películas Delgadas Nanocompuestas (Nanopartícula Metálica/Matriz Mesoporosa Con Aplicaciones En Espectroscopía Raman Amplificada Por Superficies., 2013.
 - (11) Martíñez, E. D.; Bellino, M. G.; Soler-Illia, G. J. a. Patterned Production of Silver-Mesoporous Titania Nanocomposite Thin Films Using Lithography-Assisted Metal Reduction. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2009**, *1* (4), 746–749.
 - (12) Corde, J.; Perruchas, S.; Vieille, L.; Galaup, J.-P.; Duluard, S.; Biver, C.; Boilot, J.-P.; Gacoin, T. Photolithographic Processing of Silver Loaded Dielectric Coatings Based on Preformed Colloidal TiO₂ Nanoparticles Dispersed in a Mesoporous Silica Binder. *Nanotechnology* **2012**, *23* (lv), 505206.
 - (13) María Cecilia, F.; Martín, M.; Alejandro, W.; Galo Juan de Avila Arturo, S.-I. Controlled Deposition of Silver Nanoparticles in Mesoporous Tin Films: Towards New Metallic-Oxide Nanocomposites. *Sci. Highlights* **2009**, *280* (2009).
 - (14) ten Elshof, J. E.; Khan, S. U.; Göbel, O. F. Micrometer and Nanometer-Scale Parallel Patterning of Ceramic and Organic-Inorganic Hybrid Materials. *J. Eur. Ceram. Soc.* **2010**, *30*, 1555–1577.
 - (15) Yang, P. Hierarchically Ordered Oxides. *Science* (80-.). **1998**, *282* (1998), 2244–2246.
 - (16) Zhao, X.-M.; Xia, Y.; Whitesides, G. M. Soft Lithographic Methods for Nano-Fabrication. *J. Mater. Chem.* **1997**, *7*, 1069–1074.
 - (17) Xia, Y.; Whitesides, G. M. Soft Lithography. *Angew Chem Int Ed.* **1998**, *37* (12), 550–575.
 - (18) Kim, E.; Xia, Y. N.; Whitesides, G. M. Polymer Microstructures Formed by Molding in Capillaries. *Nature* **1995**, *376*, 581–584.
 - (19) Yang, P. Mirrorless Lasing from Mesostructured Waveguides Patterned by Soft Lithography. *Science* (80-.). **2000**, *287*, 465–467.
 - (20) Beh, W. S.; Xia, Y.; Qin, D. Formation of Patterned Microstructures of Polycrystalline Ceramics from Precursor Polymers Using Micromolding in Capillaries. *J. Mater. Res.* **1999**,

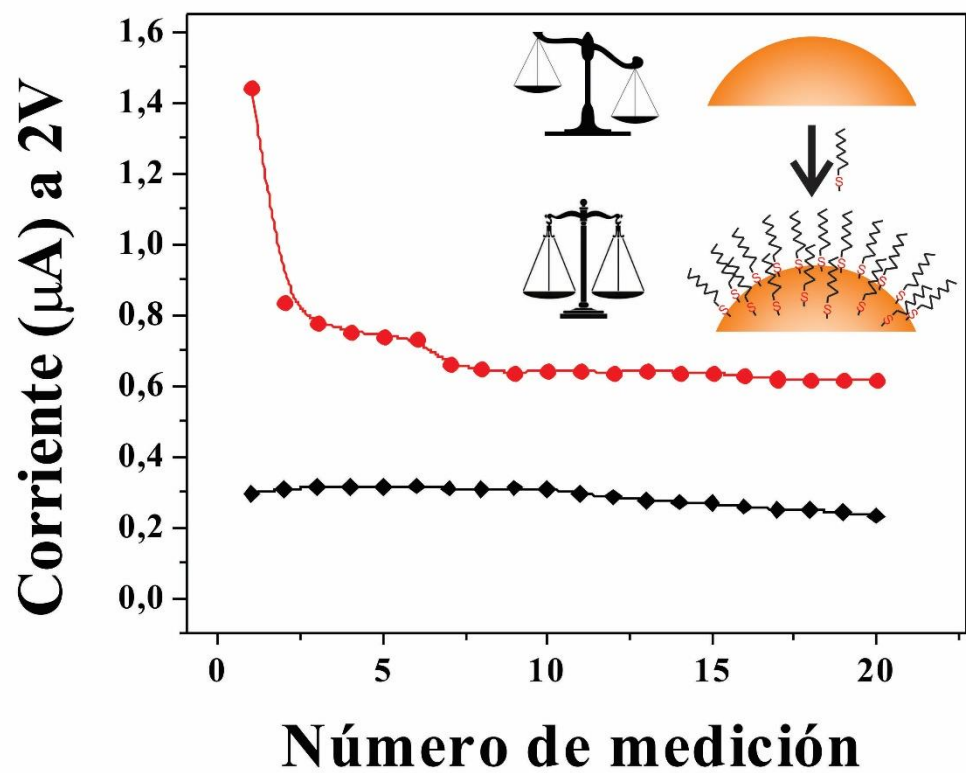
14, 3995–4003.

- (21) Innocenzi, P.; Kidchob, T.; Falcaro, P.; Takahashi, M. Patterning Techniques for Mesostructured Films. *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 607–614.
- (22) Rühle, B.; Davies, M.; Lebold, T.; Bräuchle, C.; Bein, T. Highly Oriented Mesoporous Silica Channels Synthesized in Microgrooves and Visualized with Single-Molecule Diffusion. *ACS Nano* **2012**, *6* (3), 1948–1960.
- (23) Li, H.; Zhao, G.; Song, B.; Han, G. Effect of Incorporation of Silver on the Electrical Properties of Sol-Gel-Derived Titania Film. *J. Clust. Sci.* **2008**, *19*, 667–673.
- (24) Takai, A.; Kamat, P. V. Capture, Store, and Discharge. Shuttling Photogenerated Electrons across TiO₂-Silver Interface. *ACS Nano* **2011**, *5* (9), 7369–7376.
- (25) Khan, M. R.; Chuan, T. W.; Yousuf, A.; Chowdhury, M. N. K.; Cheng, C. K. Schottky Barrier and Surface Plasmonic Resonance Phenomena towards the Photocatalytic Reaction: Study of Their Mechanisms to Enhance Photocatalytic Activity. *Catal. Sci. Technol.* **2015**, *5* (5), 2522–2531.
- (26) Abdel Messih, M. F.; Ahmed, M. A.; Soltan, A.; Anis, S. S. Facile Approach for Homogeneous Dispersion of Metallic Silver Nanoparticles on the Surface of Mesoporous Titania for Photocatalytic Degradation of Methylene Blue and Indigo Carmine Dyes. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **2017**, *335*, 40–51.
- (27) Jaafar, N. F.; Jalil, A. A.; Triwahyono, S. Visible-Light Photoactivity of Plasmonic Silver Supported on Mesoporous TiO₂ nanoparticles (Ag-MTN) for Enhanced Degradation of 2-Chlorophenol: Limitation of Ag-Ti Interaction. *Appl. Surf. Sci.* **2017**, *392*, 1068–1077.
- (28) Da Vià, L.; Recchi, C.; Gonzalez-Yañez, E. O.; Davies, T. E.; Lopez-Sanchez, J. A. Visible Light Selective Photocatalytic Conversion of Glucose by TiO₂. *Appl. Catal. B Environ.* **2017**, *202*, 281–288.
- (29) Xu, C.; Rangaiah, G. P.; Zhao, X. S. Photocatalytic Degradation of Methylene Blue by Titanium Dioxide: Experimental and Modeling Study. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2014**, *53* (38), 14641–14649.
- (30) Daniel, L. S.; Nagai, H.; Sato, M. Absorption Spectra and Photocurrent Densities of Ag Nanoparticle/TiO₂ composite Thin Films with Various Amounts of Ag. *J. Mater. Sci.* **2013**, *48* (20), 7162–7170.
- (31) Matsubara, K.; Kelly, K. L.; Sakai, N.; Tatsuma, T. Effects of Adsorbed Water on Plasmon-Based Dissolution, Redeposition and Resulting Spectral Changes of Ag Nanoparticles on Single-Crystalline TiO₂. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, *10* (16), 2263–2269.
- (32) Hillenkamp, M.; Di Domenicantonio, G.; Eugster, O.; Félix, C. Instability of Ag Nanoparticles in SiO₂ at Ambient Conditions. *Nanotechnology* **2007**, *18* (1).
- (33) Kuzma, A.; Weis, M.; Flickyngerova, S.; Jakabovic, J.; Satka, A.; Dobrocka, E.; Chlpik, J.; Cirak, J.; Donoval, M.; Telek, P.; et al. Influence of Surface Oxidation on Plasmon Resonance in Monolayer of Gold and Silver Nanoparticles. *J. Appl. Phys.* **2012**, *112* (10), 103531.
- (34) Vincent, O.; Marguet, B.; Stroock, A. D. Imbibition Triggered by Capillary Condensation in

Nanopores. *Langmuir* **2017**, *33* (7), 1655–1661.

- (35) Jiménez, J. A.; Sendova, M. Kinetics of Ag Nanoparticle Growth in Thick SiO₂ Films: An in Situ Optical Assessment of Ostwald Ripening. *Mater. Chem. Phys.* **2012**, *135* (2–3), 282–286.
- (36) Photiphitak, C.; Rakkwamsuk, P.; Muthitamongkol, P.; Sae-Kung, C.; Thanachayanont, C. Effect of Silver Nanoparticle Size on Efficiency Enhancement of Dye-Sensitized Solar Cells. *Int. J. Photoenergy* **2011**, *2011*, 1–8.
- (37) Nadar, L.; Destouches, N.; Crespo-Monteiro, N.; Sayah, R.; Vocanson, F.; Reynaud, S.; Lefkir, Y.; Capoen, B. Multicolor Photochromism of Silver-Containing Mesoporous Films of Amorphous or Anatase TiO₂. *J. Nanoparticle Res.* **2013**, *15*.
- (38) Destouches, N.; Battie, Y.; Crespo-Monteiro, N.; Chassagneux, F.; Bois, L.; Bakhti, S.; Vocanson, F.; Toulhoat, N.; Moncoffre, N.; Epicier, T. Photo-Directed Organization of Silver Nanoparticles in Mesoporous Silica and Titania Films. *J. Nanoparticle Res.* **2013**, *15* (1).
- (39) Matsubara, K.; Kelly, K. L.; Sakai, N.; Tatsuma, T. Effects of Adsorbed Water on Plasmon-Based Dissolution, Redeposition and Resulting Spectral Changes of Ag Nanoparticles on Single-Crystalline TiO₂. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, *10* (16), 2263–2269.
- (40) Bandarenka, H. V.; Girel, K. V.; Bondarenko, V. P.; Khodasevich, I. A.; Panarin, A. Y.; Terekhov, S. N. Formation Regularities of Plasmonic Silver Nanostructures on Porous Silicon for Effective Surface-Enhanced Raman Scattering. *Nanoscale Res. Lett.* **2016**, *11*, 262.
- (41) Ramstedt, M.; Franklyn, P. Difficulties in Determining Valence for Ag₂O Nanoparticles Using XPS - Characterization of Nanoparticles inside Poly (3-Sulphopropyl Methacrylate) Brushes. *Surf. Interface Anal.* **2010**, *42* (6–7), 855–858.
- (42) Albiter, E.; Valenzuela, M. A.; Alfaro, S.; Valverde-Aguilar, G.; Martínez-Pallares, F. M. Photocatalytic Deposition of Ag Nanoparticles on TiO₂: Metal Precursor Effect on the Structural and Photoactivity Properties. *J. Saudi Chem. Soc.* **2015**, *19* (5), 563–573.
- (43) Daniel, L.; Nagai, H.; Yoshida, N.; Sato, M. Photocatalytic Activity of Vis-Responsive Ag-Nanoparticles/TiO₂ Composite Thin Films Fabricated by Molecular Precursor Method (MPM). *Catalysts* **2013**, *3*, 625–645.
- (44) Subramanian, V.; Wolf, E. E.; Kamat, P. V. Catalysis with TiO₂/Gold Nanocomposites. Effect of Metal Particle Size on the Fermi Level Equilibration. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126* (15), 4943–4950.
- (45) Gimenez, R.; Delgado, D. C.; Palumbo, F.; Berli, C. L. A.; Bellino, M. G. Mesoporous Metal-Oxide-Semiconductor Capacitors Detect Intra-Porous Fluid Changes. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **2017**, *524* (January), 66–70.
- (46) Sze, S. M. (Bell Laboratories, I. M. H. *Physics of Semiconductor Devices*, 2nd ed.; John, W., Ed.; New York, 1981.
- (47) Scheuermann, A. G.; Kemp, K. W.; Tang, K.; Lu, D. Q.; Satterthwaite, P. F.; Ito, T.; Chidsey, C. E. D.; McIntyre, P. C. Conductance and Capacitance of Bilayer Protective Oxides for Silicon Water Splitting Anodes. *Energy Environ. Sci.* **2016**, *9* (2), 504–516.

CAPÍTULO 4



CAPÍTULO 4

Estabilización de nanopartículas de plata en el sistema mesoporoso.

Hasta ahora la química de diseño ha aportado a este trabajo, por medio de diferentes técnicas, la posibilidad de desarrollar una plataforma nanoelectrónica conformada principalmente por el nanocomposito película mesoporosa TiO_2 /nanopartículas de plata (TAG). Este conjunto, de acuerdo a la caracterización analizada en los anteriores capítulos, ha demostrado tener propiedades fisicoquímicas interesantes hacia aplicaciones concretas. Entre las características más importantes que posee el sistema se encuentra la posibilidad de obtener un paso de corriente espacialmente controlado por caminos exhaustivamente caracterizados. Por otra parte sus características conductoras y capacitivas abrieron la posibilidad de obtener una señal ante cambios en el entorno del sistema pensando a futuro en una detección eléctrica. Sin embargo, al evaluar la estabilidad del sistema, se observó que no es estable en el tiempo y que la corriente disminuye significativamente luego de realizar mediciones eléctricas consecutivas. Estos no deseados comportamientos se atribuyeron a transformaciones en la nanoestructura de plata durante el almacenamiento y al aplicar tensión en la plataforma.

Para lograr el aprovechamiento de las propiedades de este sistema a una aplicación específica, como dispositivos de detección, es esencial la estabilidad de los nanomateriales que lo conforman para obtener resultados reproducibles. Por lo tanto, se optó como estrategia pasivar la superficie de las nanopartículas de plata para lograr su estabilidad estructural. Inicialmente se probó sin éxito la formación de nanoestructuras núcleo-cáscara con la formación de capas de oro alrededor de las nanopartículas de plata ya sintetizadas,^{1,2} ya que el oro presenta una mayor estabilidad

frente a la disolución y/o su oxidación en relación con la plata. A partir de esta aproximación no se obtuvo un sistema estable debido a que presumiblemente no se consiguió un cubrimiento significativo de las nanoestructuras de plata observando por lo tanto un comportamiento similar en el sistema. Luego se evaluó como escenario para la estabilización de las nanoestructuras de plata modificar la superficie de las nanopartículas de plata mediante su funcionalización superficial con un alcanotiol. En este capítulo, se muestra el proceso de funcionalización y caracterización de las nanopartículas de plata incluidas en la matriz mesoporosa, y con ello su estabilización y la evaluación del alcance de la estabilidad del sistema por medio del seguimiento del plasmón y de la respuesta eléctrica.

4.1 Funcionalización de nanopartículas de plata con 1-octanotiol, incluidas en la matriz mesoporosa.

Las nanopartículas metálicas han sido ampliamente estudiadas por sus propiedades físicas y químicas y en busca de aplicaciones específicas se ha sumado a estos estudios la necesidad de modificar la superficie de este nanomaterial.³⁻⁵ En primer lugar se empleó para evitar la aglomeración de las nanopartículas en sistemas coloidales, mejorando en gran medida su estabilidad ⁵⁻⁷ y en segundo lugar para hacerlas compatibles a un medio específico. La técnica más usada para lograr estas propiedades a partir de la modificación superficial es inmovilizar moléculas orgánicas por medio del Autoensamblado de monocapas (*Self – Assembled Monolayers*, SAMs), el cual consiste en la formación espontánea de una capa de moléculas a partir de una funcionalidad química afín a la superficie del nanomaterial. La función química más ampliamente estudiada es la adsorción de alcanotioles en la superficie de nanopartículas de metales nobles como el oro y la plata. La alta afinidad que posee el sulfuro en superficies metálicas hace que se adsorba espontáneamente generando superficies orgánicas con funciones químicas expuestas ^{3,8-10} y una alta estabilidad, ya que el tiol adsorbido en la superficie de un metal noble no desorbe fácilmente ^{11,12} por la alta energía que posee el enlace entre el azufre y el metal ^{3,5,13} (Figura 4.1A).

Debido a que no se encuentra reportado un proceso estándar para la inmovilización de alcanotioles en nanoelectrodos de plata presentes en una matriz mesoporosa, se adaptaron para esta tesis procedimientos para la quimisorción de alcanotioles en superficies de plata, a partir de los más comúnmente empleados que consisten en la inmersión del metal en una solución diluida del tiol en etanol. Típicamente en soluciones de concentraciones en el rango de 1 a 10mM por 12 a 18h a temperatura ambiente.^{8,14,15} De acuerdo con esto, se evaluaron diferentes tiempos de incubación y concentraciones para la funcionalización de las nanopartículas en la matriz mesoporosa de titania.

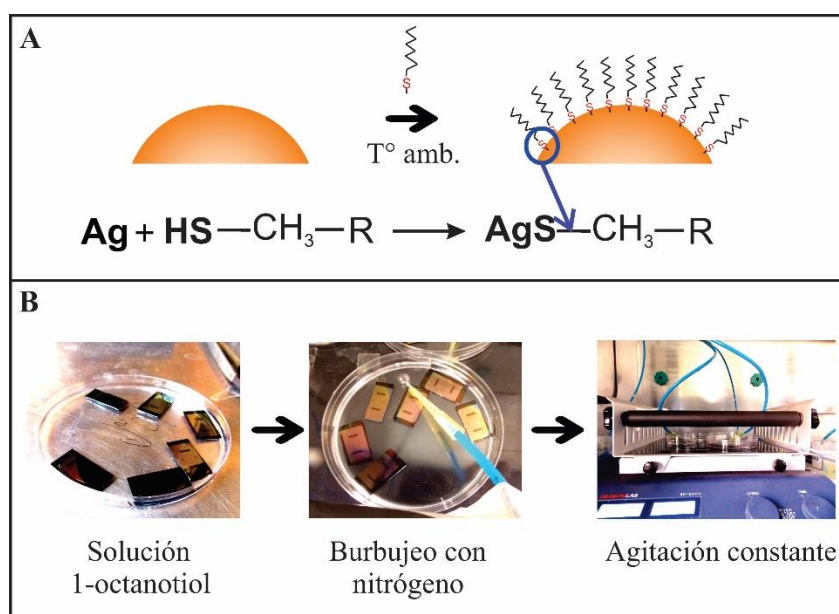


Figura 4.1. (A) Esquema de la quimisorción de 1-octanotiol en la superficie de las nanopartículas de plata. (B) Imágenes del proceso de funcionalización de nanopartículas de plata incluidas en películas mesoporosas de titania.

En primer lugar, se preparó una solución de 1-octanotiol 1mM en etanol absoluto previamente desoxigenado. La concentración fue concebida en exceso (mayor a 10^{-7} mol de tiol) estimando la superficie total de las nanopartículas según la geometría del sistema y tomando como referencia el cubrimiento en moles de tiol por cm^2 en superficies metálicas en $10^{-9} \text{ mol cm}^{-2}$.^{8,16} En primer lugar, se sumergieron las películas mesoporosas nanocompuestas TAg sintetizadas sobre vidrio en 10mL de la solución de 1-octanotiol y se incubaron a temperatura ambiente por 15', 1h y 12h (*overnight*), y en agitación constante y en oscuridad (Figura 4.1B). Es importante recalcar

que se mantuvo la solución en atmósfera de nitrógeno, porque al reducir la concentración de O_2 en la solución se evita la oxidación de los tioles a sulfonatos garantizando la reproducibilidad del procedimiento.¹⁷ Finalmente se lavaron las muestras en etanol absoluto, previamente desoxigenado, en dos ciclos de 15'.

4.1.1. Caracterización de la estabilidad estructural y eléctrica del nanocomposito TiO_2/Ag -funcionalizada.

Teniendo en cuenta que el plasmón del metal es muy susceptible a los cambios en su superficie / interface,¹⁸ se realizó un seguimiento de la banda plasmónica en el tiempo para evaluar la estabilidad del sistema por la presencia del 1-octanotiol en la muestra. En la figura 4.2, se observa que la muestra que fue incubada en octanotiol durante 1h (TAgS_1h) no presentó cambios significativos en el máximo de absorbancia, mientras que la muestra sin tratar con tiol (TAg) aumenta su absorbancia con el tiempo como fue observado anteriormente. Por otro lado, la absorbancia disminuyó significativamente después de la incubación por ~12h (TAgS_12h) y la muestra tratada solamente durante 15' con el tiol no presentó diferencias significativas respecto de TAg. Estos resultados, indicarían que las nanopartículas de plata se encuentran óptimamente funcionalizadas luego de incubar el sistema TiO_2/Ag por 1h en 1- octanotiol 1mM.

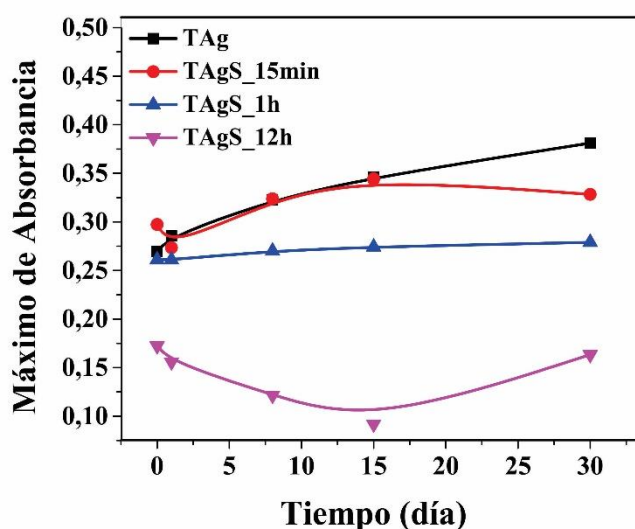


Figura 4.2. Caracterización de la estabilidad de películas mesoporosas nanocompuestas. Seguimiento del plasmón de muestras sin tratar (TAg) y tratadas con 1-octanotiol después de 15' (TAgS_15'), 1h (TAgS_1h) y 12h (TAgS_12h) de incubación.

Para entonces evaluar el proceso de funcionalización respecto a su respuesta eléctrica, se realizaron de forma preliminar 3 mediciones sucesivas de curvas I-V y se observó que luego de este tratamiento con 1-octanotiol el sistema muestra mayor estabilidad, ya que la disminución de la corriente es menor entre cada medición en relación a la muestra sin tratar. Sin embargo, el sistema se hace excesivamente resistivo, debido a que es probable que existan moléculas de alcanotiol atrapadas de forma inespecífica dentro de los poros impidiendo que se conserven las propiedades conductoras logradas inicialmente, lo que puede estar indicando cantidades en exceso de tiol presentes en el espacio poroso.

Para evitar este exceso de tiol presente en el nanocompuesto TiO_2/Ag se podría disminuir el tiempo de incubación teniendo en cuenta que de acuerdo a la cinética de adsorción de alcanotioles en superficies metálicas (Au y Ag) el máximo cubrimiento se presenta para tiempos relativamente cortos.^{3,19-22} Sin embargo, se observó que utilizando una concentración de 1mM, los 15' no resultaron suficientes para observar una estabilidad del sistema (Figura 4.2). Además, si se utilizan concentraciones de 1-octanotiol menores a 1mM es probable que se requiera más tiempo de incubación, lo que extendería en tiempo el desarrollo de la plataforma nanoelectrónica. En respuesta a este tipo de planteos, se encontró que a pH ácido la densidad de carga de las NPsAg se reduce permitiendo que se lleve a cabo el enlace **Ag-S** de una forma más eficiente reduciendo tiempo necesario de incubación.^{23,24} Por lo tanto se incubó el nanocompuesto TAg en soluciones etanólicas de 1-octanotiol: 1mM, 0,1mM y 0,01mM a pH~3 (HCl) durante 15', tomando este como el tiempo suficiente para que el tiol se inmovilice en la superficie de las nanopartículas para estas condiciones.⁸

Luego, la estabilidad de la nanoestructura de plata se evaluó midiendo periódicamente el plasmón de resonancia superficial, almacenando las muestras en vacío y oscuridad durante un tiempo determinado. En contraste con la significativa inestabilidad de las nanopartículas no funcionalizadas, el plasmón de las muestras incubadas con las soluciones de 1-octanotiol ácidas se mantuvo con un valor de absorbancia máximo del plasmón en más del 95% de su valor inicial, después de su almacenamiento en desecador durante 15 días (Figura 4.3). Este hecho se atribuye a que los tioles presentes

en la superficie de las nanopartículas impiden la formación de óxidos superficiales o cambios en la nanoestructura. Esto confirma una buena estabilidad del sistema de nanopartículas modificadas con tiol, sumada a una significativa mejoría en la respuesta eléctrica respecto a las condiciones anteriores que será discutida más adelante.

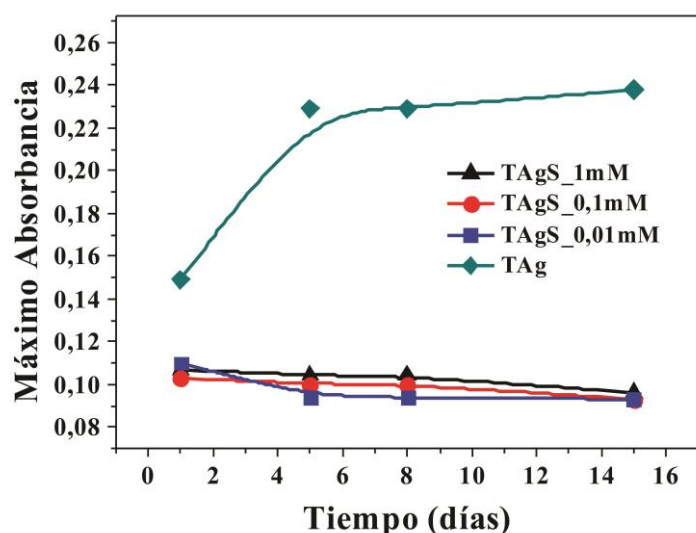
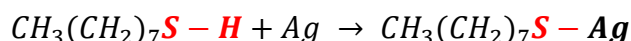


Figura 4.3. Variación del máximo de absorbancia en el tiempo para nanopartículas sin modificar (línea verde) y modificadas a partir de 1-octanotiol 1mM, 0,1mM y 0,01mM (línea negra, roja y azul respectivamente).

Teniendo en cuenta que debido a la quimisorción del 1-octanotiol en las NPsAg, cadenas hidrocarbonadas quedan expuestas en la superficie de las nanopartículas otorgándoles características hidrofóbicas^{8,25}, se evaluó por medio del ángulo de contacto en un Goniómetro (Ramé-Hart) la funcionalización de la plata por el tiol. Al comparar las superficies de los sistemas T350, TAg y TAgS, la muestra tratada con 1-octanotiol presentó un ángulo de contacto notablemente mayor (118°) respecto al composito sin funcionalizar (45°) y a la matriz de titania mesoporosa solamente (31° en coincidencia con reportes previos²⁶). Este resultado fuertemente sugiere la funcionalización de la plata a partir del ensamblado de los tioles.

Sin embargo, para descartar la posibilidad de que el tiol este simplemente fisisorbido en las paredes de los poros o en la superficie de las nanopartículas de plata, se analizó el sistema tratado con 1-octanotiol por medio de espectrometría Raman. Para esto se prepararon muestras a partir del raspaje (mediante un bisturí) de películas mesoporosas

multicapa $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ con nanopartículas de plata funcionalizadas con tiol presentes en la capa de titania depositando el material raspado sobre un sustrato de silicio, y se comparó con una muestra de referencia que consistió en una muestra sin nanopartículas de plata con el tiol adsorbido y sin un lavado posterior. Debido a que la reacción entre el 1-octanotiol y la superficie de las nanopartículas de plata conllevan al clivaje del enlace **S-H** según la reacción:



con el espectro Raman de la Figura 4.4 se confirma de forma indirecta la presencia del anclaje mediante el tiol en la superficie de la plata, ya que la muestra TAgS no presenta la señal correspondiente a la vibración del enlace de **S-H** en 2580 cm^{-1} por la formación de **S-Ag**,^{27,28} en comparación a la muestra de referencia. Por lo tanto, la aparición de la señal correspondiente a las vibraciones características del enlace C-H en ausencia de la señal S-H, en presencia de las nanopartículas de plata, es una clara comprobación del anclaje de la molécula a través del grupo tiol.

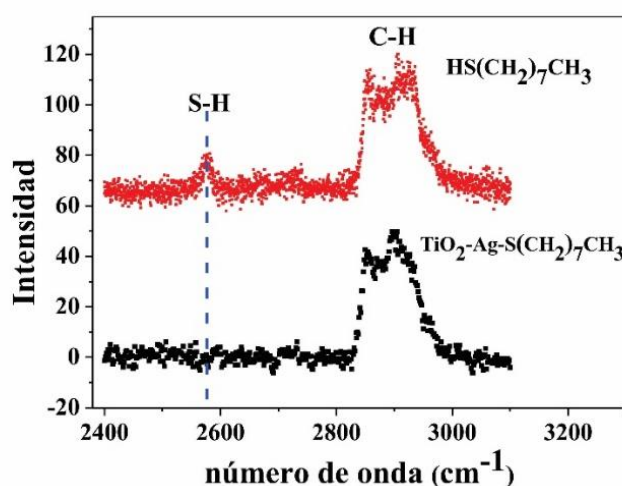


Figura 4.4. Señal Raman de $\text{Ag-S}(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3$ en las nanopartículas funcionalizadas dentro de la matriz de titania (puntos negros) en comparación con la señal del 1-octanotiol en una muestra sin nanopartículas de plata (puntos rojos) donde puede apreciarse la señal correspondiente a su extremo S-H que no aparece al formar el enlace S-Ag.

Luego de comprobar que el proceso que se llevó a cabo garantiza la quimisorción del 1-octanotiol en la superficie de las nanopartículas de plata incluidas en la matriz mesoporosa (TAgS) y que además la nanoestructura es estable en el tiempo, se

realizaron mediciones sucesivas de corriente a 2V. Este ensayo demostró que el sistema tratado con una menor concentración de 1-octanotiol se hizo estable eléctricamente en relación a la muestra sin funcionalizar, es decir no se deterioraron después de reiterados usos.

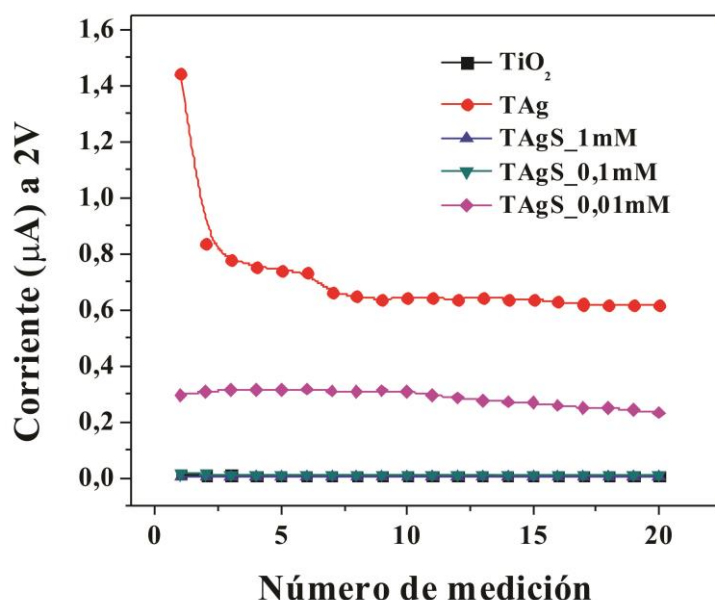


Figura 4.5. Corriente a 2V vs tiempo de matriz con nanopartículas de plata (Ag-línea roja), tratada con Octanotiol 1mM, 0,1mM y 0,01mM (línea azul, verde y rosa respectivamente).

En particular, la Figura 4.5 muestra que la corriente del nanocomposito TAg incubado con 1-octanotiol 0.01mM (TAgS_0,01), permanece estable hasta 20 ciclos de voltaje y con un valor de corriente dentro del orden de las nanopartículas de plata sin modificar. En cambio, las tratadas con concentraciones mayores resultaron ser incluso tan resistivas como la matriz de titania sin nanopartículas de plata atribuible a la presencia de tiol en exceso inespecíficamente atrapado en el espacio poroso. En este caso la ligera disminución del valor de corriente observada en el sistema funcionalizado, podría deberse a las características aislantes del hidrocarburo^{29,30} expuesto en la superficie de las NPsAg dentro de los poros de la matriz de titania. De esta forma se demuestra la puesta a punto del procedimiento de funcionalización que se llevó a cabo, garantizando un cubrimiento suficiente para estabilizar el sistema y sin afectar significativamente las propiedades eléctricas del sistema.

4.1.2 Ensayo de “envejecimiento” del sistema TiO_2/Ag -funcionalizada mediante efecto térmico.

Con el fin de complementar la evaluación de la estabilidad de la plataforma nanoelectrónica desarrollada, se aceleró el deterioro de los sistemas TAg y TAgS al someterlos a altas temperaturas. La estabilidad, como se ha venido estudiando, se evaluó a partir de los cambios del plasmón y de la interpretación de curvas I-V. En primer lugar, en una estufa de laboratorio se calentaron las muestras a diferentes temperaturas (35°C, 50°C, 75°C y 100°C) y se midió el plasmón característico de las nanopartículas de plata con y sin tiol presentes en una matriz mesoporosa de titania (Figura 4.6) luego de llevar las muestras a temperatura ambiente.

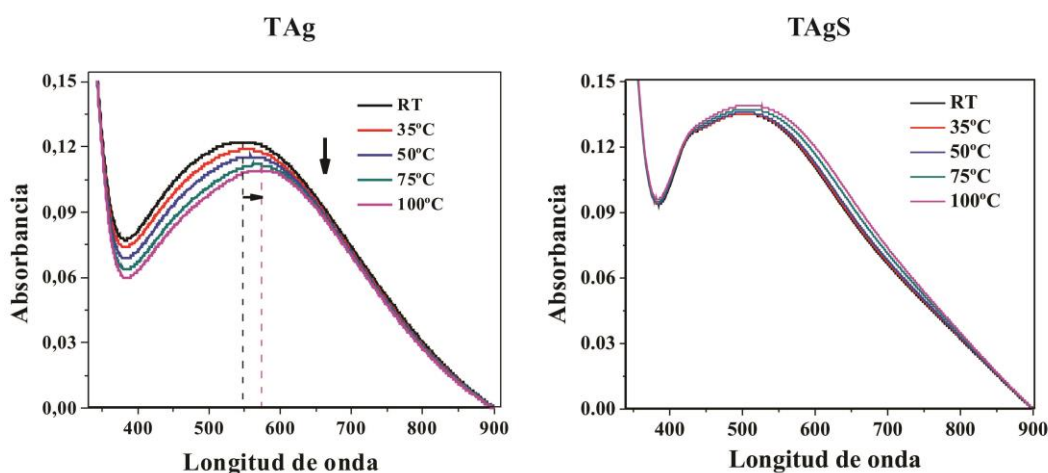


Figura 4.6. Variación del máximo de absorbancia de las nanopartículas sin modificar (TAg) y funcionalizadas con 1-octanotiol en la matriz mesoporosa de titania (TAgS), antes y luego de ser sometidas a las temperaturas de 35°C, 50°C, 75°C y 100°C.

El plasmón del sistema sin estabilizar (Figura 4.6-TAg), muestra que la nanoestructura de plata se transformó a largo de todo el proceso, ya que el máximo de absorbancia disminuye a medida que se somete a mayores temperaturas y la longitud de onda se corre levemente hacia el rojo (corrimiento relacionado con la variación de la constante dieléctrica local alrededor de las NPsAg como es el caso de la formación de Ag_2O). Por el contrario, para el plasmón obtenido del sistema estabilizado (Figura 4.6-TAgS) luego de cada etapa de calentamiento, se observó que la intensidad del máximo de absorbancia empieza a manifestar un cambio del plasmón recién a partir de los 75°C. Aunque se encuentra reportado que las moléculas de tiol desorben a temperaturas

mayores a los 100°C,¹⁴ es probable que ya en la cercanía de esta temperatura el tiol comience a inestabilizarse sobre la superficie de las nanopartículas y por lo tanto resulte el sistema susceptible a estas temperaturas aplicadas.

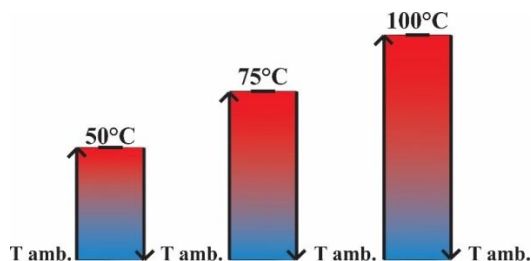


Figura 4.7. Secuencia de cambios de temperaturas realizados sobre los sistemas TiO_2 , TAg y TAgS. Con flechas se esquematiza el aumento y disminución de la temperatura y cuando la temperatura se estabilizó a temperatura ambiente (25°C) entre los ciclos cuando se realizaron las mediciones (curvas I-V).

La estabilidad eléctrica después del calentamiento de las muestras TiO_2 , TAg y TAgS, se caracterizó por medio de la interpretación de curvas de corriente vs. Voltaje (I-V) de 0 a 2V en oscuridad y a temperatura ambiente, luego de someter el sistema a 50°C, 75°C y 100°C, usando una SMU Keithley 2612A (Cleveland, OH) acoplada a una estación de prueba con un módulo de calentamiento controlado. El proceso de caracterización consistió en analizar los efectos de las temperaturas previas aplicadas sobre los sistemas TiO_2 , TAg y TAgS. Se midió la muestra a temperatura ambiente entre cada una de las etapas de calentamiento realizados a valores crecientes de temperatura siguiendo la secuencia de la Figura 4.7.

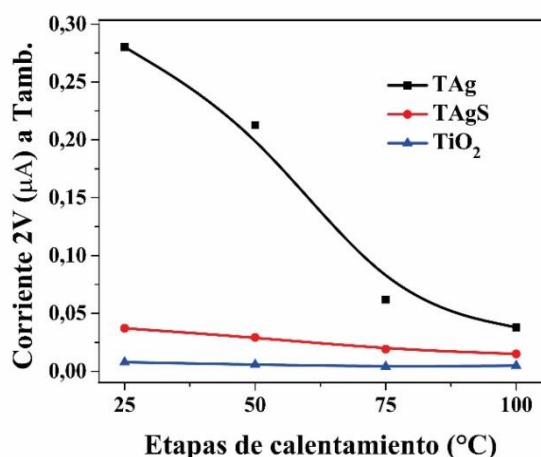


Figura 4.8. Evaluación del efecto de la temperatura previa de calentamiento (25 – 50 – 75 – 100 °C indicados en el eje x) en el valor de la corriente a 2V medida a temperatura ambiente entre cada etapa de calentamiento a las diferentes temperaturas para el sistema: sin nanopartículas de plata (TiO_2), con nanopartículas de plata sin modificar (TAg) y funcionalizadas con 1-octanotiol (TAgS).

Al evaluar el efecto de la temperatura en el sistema sin estabilizar TAg, resulta notoria la disminución de la corriente después de ser sometida a calentamiento. Por el contrario, la corriente del sistema TAgS disminuye solo luego de ser calentada por sobre los 75°C (Figura 4.8). Estos resultados se ven claramente correlacionados con el efecto de la temperatura sobre las nanoestructuras de plata inferidos desde sus respectivos plasmones asociados.

Cabe destacar finalmente que no se observó solapamiento en los intervalos de incerteza entre mediciones provenientes desde diferentes tandas de síntesis entre los sistemas TiO₂, TAg y TAgS. Luego de varias mediciones y caracterizaciones eléctricas de la plataforma electrónica diseñada y desarrollada, cada muestra presenta un valor de corriente característico que se encuentra en un rango de corriente dependiendo el tipo de sistema; siendo para: TiO₂ = 7 ± 2 nA, TAg = 100 ± 10 nA y TAgS = 50 ± 10 nA.

4.2. Conclusiones

Las nanopartículas de plata fueron superficialmente funcionalizadas a través de la química de tioles. Particularmente se funcionalizó el sistema a partir de 1-octanotiol modificando la superficie de las nanopartículas de plata.

La funcionalización otorgó al sistema una apreciable estabilidad eléctrica, que se demuestra al realizar hasta 20 mediciones sucesivas sin observar cambios significativos en la corriente del sistema como si ocurre para el caso de las nanopartículas sin modificar.

Por otra parte, la modificación superficial proporcionó al sistema estabilidad temporal ya que no se observan cambios significativos a través del tiempo (semanas) del plasmón asociado al sistema funcionalizado, lo que presume una estabilidad estructural del arreglo de nanopartículas. Además, se realizaron ensayos de “envejecimiento” del sistema sometiéndolo a temperaturas elevadas comprobando nuevamente que la

funcionalización proporciona al sistema una mayor estabilidad tanto eléctrica como estructural.

A partir de lo desarrollado tanto en este capítulo como en los anteriores, se dispone por lo tanto de una plataforma nanoelectrónica con características esenciales como el paso localizado y control del flujo de la corriente sumado a una estabilidad tanto temporal como en su respuesta eléctrica. Cabe destacar que la plataforma no requiere de técnicas costosas y/o sofisticadas de fabricación, ya que puede ser realizada íntegramente en la mesada de laboratorio partiendo de la química para llegar al sistema nanoelectrónico. El sistema resulta promisorio para el aprovechamiento de las propiedades optoelectrónicas de la juntura TiO_2/Ag como así también la posibilidad de brindarle selectividad al sistema mediante el diseño de su funcionalización superficial.

Referencias

- (1) Srnová-Šloufová, I.; Lednický, F.; Gemperle, A. A.; Gemperlová, J.; Srnova-Sloufova, I.; Lednický, F.; Gemperlova, J. Core-Shell (Ag)Au Bimetallic Nanoparticles: Analysis of Transmission Electron Microscopy Images. *Langmuir* **2000**, *16* (25), 9928–9935.
- (2) Cui, Y.; Ren, B.; Yao, J.-L.; Gu, R.-A.; Tian, Z.-Q. Synthesis of Ag c Ore Au s Hell Bimetallic Nanoparticles for Immunoassay Based on Surface-Enhanced Raman Spectroscopy. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110* (9), 4002–4006.
- (3) Neouze, M. A.; Schubert, U. Surface Modification and Functionalization of Metal and Metal Oxide Nanoparticles by Organic Ligands. *Monatshefte fur Chemie* **2008**, *139* (3), 183–195.
- (4) Ruckenstein, E.; Li, Z. F. Surface Modification and Functionalization through the Self-Assembled Monolayer and Graft Polymerization. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2005**, *113* (1), 43–63.
- (5) Gan, W.; Xu, B.; Dai, H. L. Activation of Thiols at a Silver Nanoparticle Surface. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2011**, *50* (29), 6622–6625.
- (6) Doty, R. C.; Tshikhudo, T. R.; Brust, M.; Fernig, D. G. Extremely Stable Water-Soluble Ag Nanoparticles. *Chem. Mater.* **2005**, *17* (26), 4630–4635.
- (7) Li, Y.; Zaluzhna, O.; Xu, B.; Gao, G.; Modest, J. M.; Tong, Y. J. Mechanistic Insight into the

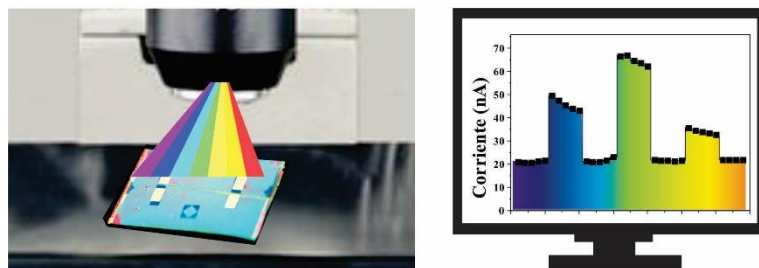
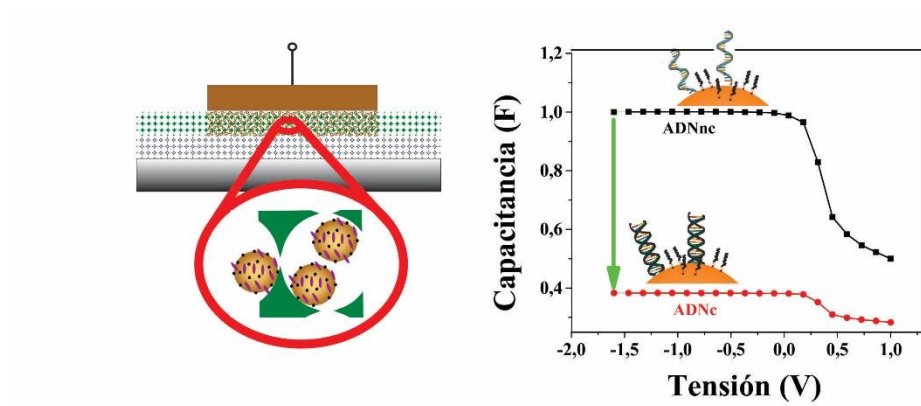
Brust – Schiffrin Two-Phase Synthesis of Chalcogenate-Protected Metal Nanoparticles S1 S2. *Synthesis (Stuttg)*. 1–9.

- (8) Love, J. C.; Estroff, L. a.; Kriebel, J. K.; Nuzzo, R. G.; Whitesides, G. M. *Self-Assembled Monolayers of Thiolates on Metals as a Form of Nanotechnology*; 2005; Vol. 105.
- (9) Doty, R. C.; Tshikhudo, T. R.; Brust, M.; Fernig, D. G. Extremely Stable Water-Soluble Ag Nanoparticles. *Chem. Mater.* **2005**, *17* (18), 4630–4635.
- (10) Li, Y.; Zaluzhna, O.; Xu, B. L.; Gao, Y. A.; Modest, J. M.; Tong, Y. J. Mechanistic Insights into the Brust-Schiffrin Two-Phase Synthesis of Organo-Chalcogenate-Protected Metal Nanoparticles. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133* (7), 2092–2095.
- (11) Schlenoff, J. B.; Li, M.; Ly, H. Stability and Self-Exchange in Alkanethiol Monolayers. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117* (50), 12528–12536.
- (12) Dannenberger, O.; Buck, M.; Grunze, M. Self-Assembly of n-Alkanethiols: A Kinetic Study by Second Harmonic Generation. *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 2202–2213.
- (13) Luo, Y.-R. *Bond Dissociation Energies*; 2009.
- (14) Yamada, R.; Wano, H.; Uosaki, K. Effect of Temperature on Structure of the Self-Assembled Monolayer of Decanethiol on Au(111) Surface. *Langmuir* **2000**, *16* (13), 5523–5525.
- (15) Bain, C. D.; Troughton, E. B.; Tao, Y. T.; Ewall, J.; Whitesides, G. M.; Nuzzo, R. G. Formation of Monolayer Films by the Spontaneous Assembly of Organic Thiols from Solution onto Gold. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111* (58), 321–335.
- (16) Porter, M. D.; Bright, T. B.; Allara, D. L.; Chidsey, C. E. D. Spontaneously Organized Molecular Assemblies. 4. Structural Characterization of n-Alkyl Thiol Monolayers on Gold by Optical Ellipsometry, Infrared Spectroscopy, and Electrochemistry. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109* (6), 3559–3568.
- (17) Christopher Love, J.; Wolfe, D. B.; Haasch, R.; Chabiny, M. L.; Paul, K. E.; Whitesides, G. M.; Nuzzo, R. G. Formation and Structure of Self-Assembled Monolayers of Alkanethiolates on Palladium. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125* (9), 2597–2609.
- (18) Kang, S. Y.; Kim, K. Comparative Study of Dodecanethiol-Derivatized Silver Nanoparticles Prepared in One-Phase and Two-Phase Systems. *Langmuir* **1998**, No. 14, 226–230.
- (19) Tawil, N.; Hatef, A.; Sacher, E.; Maisonneuve, M.; Gervais, T.; Mandeville, R.; Meunier, M. Surface Plasmon Resonance Determination of the Binding Mechanisms Of. *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 6712–6718.
- (20) Ehler, T. T.; Malmberg, N.; Noe, L. J. Characterization of Self-Assembled Alkanethiol Monolayers on Silver and Gold Using Surface Plasmon Spectroscopy. *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 1268–1272.
- (21) Pan, W.; Durning, C. J.; Turro, N. J. Kinetics of Alkanethiol Adsorption on Gold. *Langmuir*

1996, 12, 4469–4473.

- (22) Bain, C. D.; Barry, T. E.; Tao, Y.; Evall, J.; Whitesides, G. M.; Nuzzo, R. G. Formation of Monolayer Films by the Spontaneous Assembly of Organic Thiols from Solution onto Gold'. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111 (58), 321–335.
- (23) Zhang, X.; Servos, M. R.; Liu, J. Fast PH-Assisted Functionalization of Silver Nanoparticles with Monothiolated DNA. *Chem. Commun.* **2012**, 48 (81), 10114–10116.
- (24) Ravindran, A.; Chandran, P.; Khan, S. S. Biofunctionalized Silver Nanoparticles: Advances and Prospects. *Colloids Surfaces B Biointerfaces* **2013**, 105, 342–352.
- (25) Grimm, R. L.; Barrentine, N. M.; Knox, C. J. H.; Hemminger, J. C. D2O Water Interaction with Mixed Alkane Thiol Monolayers of Tuned Hydrophobic and Hydrophilic Character. *J. Phys. Chem. C* **2008**, 112 (4), 890–894.
- (26) Surovtseva, N. I.; Smirnova, N. P.; Fesenko, T. V; Gnatyuk, Y. I.; Eremenko, A. M.; Pokrovskiy, V. A. Spectroscopic and Mass-Spectrometric Study of Acridine Orange Photodegradation on the Surface of Mesoporous TiO₂, SiO₂/TiO₂ and SiO₂ Films. *J. Adv. Oxid. Technol* **2008**, 11 (3), 551–560.
- (27) Bryant, M. A.; Pemberton, J. E. Surface Raman Scattering of Self-Assembled Monolayers Formed from 1-Alkanethiols at Ag. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113 (10), X-3637.
- (28) Li, Y.; Zaluzhna, O.; Xu, B.; Gao, Y.; Modest, J. M.; Tong, Y. J. Mechanistic Insights into the Brust-Schiffrin Two-Phase Synthesis of Organo-Chalcogenate-Protected Metal Nanoparticles. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 2092–2095.
- (29) Wolosiuk, A.; Tognalli, N. G.; Martínez, E. D.; Granada, M.; Fuertes, M. C.; Troiani, H.; Bilmes, S. a.; Fainstein, A.; Soler-Illia, G. J. a a. Silver Nanoparticle-Mesoporous Oxide Nanocomposite Thin Films: A Platform for Spatially Homogeneous SERS-Active Substrates with Enhanced Stability. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, 6 (i), 5263–5272.
- (30) Haag, R.; Rampi, M. A.; Erik, H. R.; Whitesides, G. M. Electrical Breakdown of Aliphatic and Aromatic SELF-Assembled Monolayers Used as Nanometer-Thick Organic Dielectrics. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 7895–7906.

CAPÍTULO 5



CAPÍTULO 5

Aplicaciones de la plataforma nano electrónica

A partir de los resultados obtenidos y las capacidades observadas durante la caracterización de la plataforma nanoelectrónica, surgieron aplicaciones a partir de las diversas propiedades halladas que resultan intrínsecas del sistema. En primer lugar, la naturaleza plasmónica de las nanopartículas de plata en longitudes de onda correspondientes al espectro visible añadió a sus propiedades eléctricas la posibilidad de dirigir el sistema hacia el desarrollo de dispositivos optoelectrónicos usando luz visible, para la detección de distintos solventes volátiles como el etanol. Por otro lado, la posibilidad de funcionalizar la superficie de las nanopartículas de plata con moléculas orgánicas que poseen un grupo tiol, permite direccionar el sistema hacia convertirlo selectivo en su interacción con secuencias específicas de ADN. De esta manera, la plataforma desarrollada adquirió propiedades que la hacen promisoría para la detección de muestras biológicas, a partir de una señal eléctrica distintiva por la hibridación selectiva de su cadena complementaria.

5.1 Detección electrónica de ADN

Las plataformas nanoelectrónicas reportadas en bibliografía desarrolladas a partir de nanomateriales, responden principalmente a la necesidad de detectar biomoléculas en áreas de aplicación, como son: la biomedicina, biotecnología, alimentos, farmacéutica, las ciencias forenses, entre otros. Resulta típico el uso de métodos ópticos para la detección de diferentes moléculas por medio de su marcación por fluorescencia, la cual es una de las aproximaciones más usadas pero costosas y difícil de implementarse en un instrumento portable.^{1,2} Por esta razón es importante fabricar sensores biológicos

simples que detecten biomoléculas por medios electrónicos sin necesidad de una marcación de las biomoléculas. En este sentido se han reportado diferentes dispositivos para la detección de biomoléculas como el ADN por medio de la hibridación de su complementaria, haciendo uso de dispositivos capacitivos o metal-aislante-semiconductor conocido como MIS del inglés *Metal Insulator Semiconductor*,^{1,3,4} conductores,^{5,6} electroquímicos,^{7,8} entre otros. Los ejemplos que se citan fabrican la plataforma sensora a partir principalmente de películas delgadas metálicas, grafeno y nanopartículas o nanotubos de carbono decorados con nanopartículas de oro. Para la síntesis de la mayoría de ellos se requieren equipos sofisticados y de alto costo, ya que aunque hacen uso de nanomateriales están acoplados a superficies previamente micro-mecanizadas. La plataforma nanoelectrónica que se desarrolló y se describe en este trabajo, resulta promisorio como superficie reactiva en dispositivos para sensado de ADN ya que puede ser simplemente elaborada en una mesada de laboratorio y por medio de soluciones precursoras. Además, el conjunto nanopartículas de plata sintetizadas dentro de los nanoporos de las películas delgadas otorga una alta superficie específica y sensibilidad al sistema debido a las propiedades químicas y físicas que poseen. Asimismo, la estabilidad nanoestructural y eléctrica alcanzada por la presencia del 1-octanotiol inmovilizado en la superficie de las nanopartículas de plata, abre camino de otorgarle especificidad al sistema introduciendo tioles modificados con hebras sencillas de ADN.

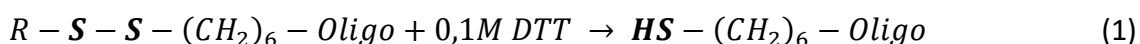
5.1.1 Biofuncionalización con ADN de las nanopartículas de plata en la matriz mesoporosa.

Hace ya más de 10 años que se reportó por primera vez el uso de oligonucleótidos ligados a nanopartículas de oro, abriendo la posibilidad de nuevas corrientes de investigación^{9,10} ya sea como un material de construcción nanoestructurado o en aplicaciones como moléculas de ADN en este caso marcadas con nanopartículas de plata como sondas para estudios a nivel celular.¹¹ Posteriormente se amplió esta área hacia la sensibilización específica en dispositivos,¹² debido a las propiedades únicas que poseen las nanopartículas con el oligonucleótidos asociado.¹¹

En este trabajo, para brindar especificidad a la plataforma electrónica desarrollada, se inmovilizaron oligómeros (ADN de cadena sencilla modificado en un extremo con un grupo tiol) a la superficie de las nanopartículas incluidas en la matriz mesoporosa de titania, para que por medio de una respuesta eléctrica, se logre discriminar mediante hibridación específica las hebras de ADN complementaria presentes en una solución. Más precisamente el oligómero utilizado consistió en una cadena sencilla de ADN modificada en su extremo 5' con un radical bisulfuro que presenta una secuencia de nucleótidos determinada (5'-[ThiC6]AAATCTTAGTGTCCCATCTG) proveído por SIGMA-Aldrich.

A partir del analizador de oligómeros Gene Link se evaluó para el diseño óptimo de la secuencia: el porcentaje de Guanina y Citosina (%GC) que asegura la estabilidad de la unión entre las cadenas de ADN complementarias, la temperatura de fusión (T_m) a la cual está unida la mitad de las moléculas a la cadena de ADN complementaria, evitar su auto-plegamiento y la formación de dímeros entre las cadenas con la misma secuencia. Cabe mencionar que la secuencia elegida abarca las mutaciones propias del gen BRCA1 vinculado a un tipo de cáncer de mama.¹³

Los oligonucleótidos adquiridos se encontraban modificados con el grupo funcional tiol en su forma protegida con el enlace bisulfuro (S-S) para minimizar el potencial de oxidación. Por lo tanto, para exponer el tiol libre (-SH) en el proceso de funcionalización, se redujo anteriormente el enlace S-S del radical terminal de la hebra de ADN incubando el oligo durante 1h en una solución 100mM de Ditiotreitól (DTT) en buffer sodio fosfato a pH 8^{14,15} (Ecuación 1).



Posteriormente, se purificó la solución de HS-(CH₂)₆-Oligo (ADN-SH) del exceso de DTT y los productos de reacción a través de su exclusión por tamaño por medio de una columna de desalado (Sephadex-NAP10 GE) (Figura 5.1).

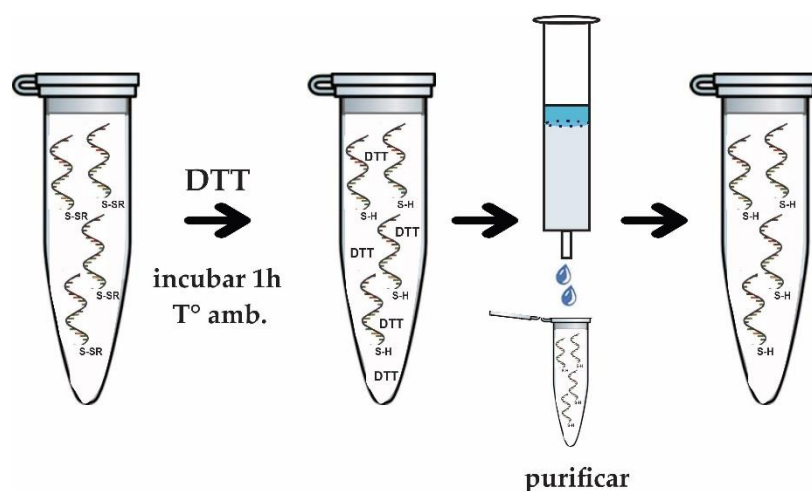


Figura 5.1. Esquema del proceso de reducción del grupo funcional bisulfuro ADN-S-S-R en 100mM de DTT a pH 8 y purificación de ADN-SH en columna de desalado.

Las fracciones recolectadas a la salida de la columna correspondientes a la purificación del oligómero se verificaron por medio del seguimiento de la intensidad de su máximo de absorbancia ($\lambda=260$) en el espectro de UV-Visible, usando un espectrofotómetro NanoDrop 2000. Inmediatamente después de tener el ADN-SH purificado se preparó la solución del oligómero junto con el 1-octanotiol para la formación de monocapas mixtas por la inmovilización de ambas moléculas en la superficie de las nanopartículas de plata. Esta estrategia fue elegida con el fin de favorecer el anclaje a través de la reacción del tiol y así evitar la posible adsorción inespecífica de las moléculas de ADN sobre nanopartículas de plata (ver Figura 5.2). De esta forma quedan accesibles la mayoría de las hebras sencillas de ADN unidas a la superficie para promover la posterior hibridación específica con oligonucleótidos complementarios.^{16–20}

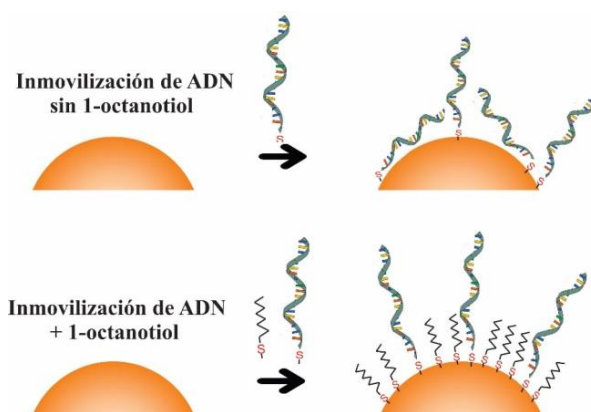


Figura 5.2. Esquema representativo de la inmovilización de ADN solamente (superior) y de la mezcla de ADN con 1-octanotiol (inferior). Las cadenas de ADN se adsorben de forma inespecífica sobre la superficie de las nanopartículas, por los átomos de azufre y nitrógeno que poseen las bases nitrogenadas.²⁰ El 1-octanotiol bloquea las uniones no específicas entre las cadenas principales de ADN y la superficie.²¹

En el capítulo anterior, se describió el proceso de optimización para la funcionalización de la formación del enlace Ag-S-R en la superficie de las nanopartículas metálicas. A partir de este protocolo desarrollado se utilizaron las condiciones de reacción que lograron ser optimizadas (*ver sección 4.1.1*), comprendidas por 15 min de incubación en una solución 0,01mM de tiol en etanol a pH~3 (HCl),¹² a temperatura ambiente y en constante agitación.

Por lo tanto, se preparó una solución de 1-octanotiol en etanol a pH~3 (HCl) con una concentración total de 10 μ M, la cual consistió en 0,2 μ M de ADN-SH purificado y 9,8 μ M de 1-octanotiol. Posteriormente se incubaron en este medio las muestras de NPs de plata incluidas en un matriz mesoporosa de titania (TAg) durante 15 min a temperatura ambiente, con agitación constante y en atmósfera de nitrógeno. Finalmente se realizan 3 lavados, con etanol absoluto desoxigenado, durante 15 min cada uno (Figura 5.3). Debido a que resulta probable la precipitación de ADN con etanol en presencia de una sal, siendo incluso una técnica ampliamente utilizada para purificar o concentrar ácidos nucleicos,²² se verificó previamente que en las condiciones utilizadas en este trabajo no provocaron la precipitación del oligómero utilizado para la modificación de las nanopartículas de plata.



Figura 5.3. Vistas del proceso para la Inmovilización de moléculas de ADN y 1-octanotiol en nanopartículas de plata incluidas en matrices mesoporosas para la detección de la cadena complementaria luego de su hibridación.

5.1.2 Determinación por medio de fluorescencia del ADN inmovilizado en las nanopartículas. Selectividad del sistema.

Posterior a la biofuncionalización de las nanopartículas sintetizadas, ¿se podrá en un mismo ensayo comprobar que las cadenas de ADN se encuentran enlazadas a las nanopartículas y no adsorbidas en la matriz mesoporosa? Y a su vez, ¿se podrá verificar que se llevó a cabo una hibridación selectiva? Uno de los ensayos más habituales en el estudio de sistemas biológicos consiste en el seguimiento de las biomoléculas por medio de fluorescencia.^{23–26} En este sentido, logró comprobarse por este medio la presencia de ADN en la superficie de las nanopartículas de plata, luego de hibridar las cadenas simples con su complementaria marcada con fluoresceína (ADNc* = 5'-[Fic]CAGATGGGACACTAAGATTTT) en referencia a una secuencia no complementaria (ADNnc* = 5'-[Fic] ATCTCATCGGTAGGCTGCCCC) y a la vez se verificó la hibridación específica por medio del testeo de muestras control que se observan en la Figura 5.4A.

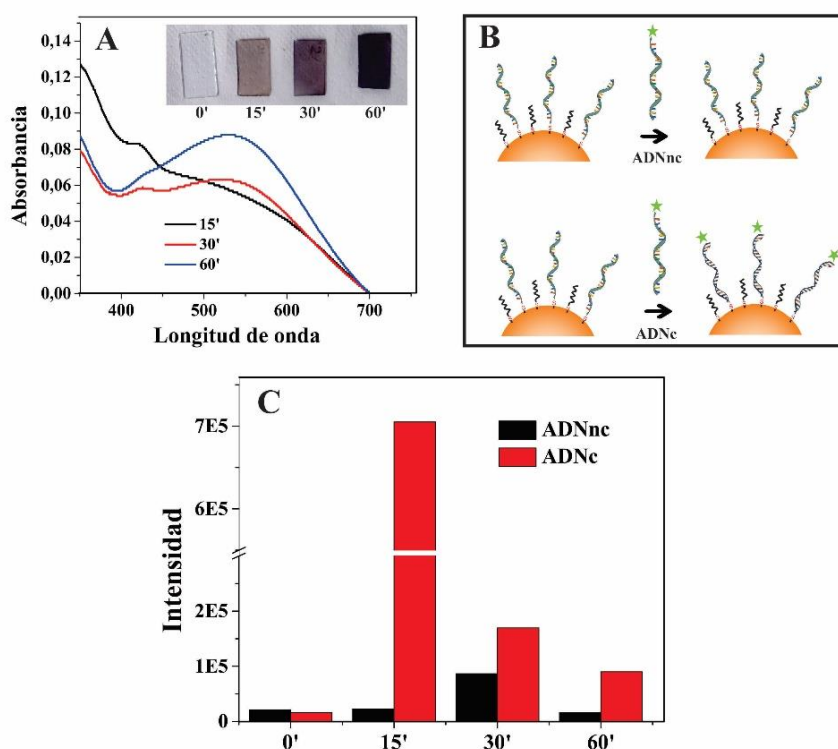


Figura 5.4. (A) Imágenes ópticas y plasmón característico de nanopartículas sintetizadas en presencia de radiación UV ($\lambda = 355\text{nm}$) durante 15, 30 y 60 minutos en películas mesoporosas de titania de $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$. (B) Esquema del principio de detección de ADN por medio de fluorescencia. (C) Intensidad de la fluorescencia presente en los sistemas luego del tratamiento con hebras de ADN complementaria y no complementaria marcadas con fluoresceína.

El proceso de hibridación (Figura 5.4B) consistió en la incubación con las hebras de ADNc* y ADNnc* de muestras que corresponden a: películas mesoporosas tricapa SiO₂/TiO₂/SiO₂ (STS) sin nanopartículas de plata y STS con nanopartículas sintetizadas en presencia de radiación UV durante 15, 30 y 60 minutos. En particular se colocó 1 gota de una solución de ADNc y ADNnc 5ng/uL sobre las películas biofuncionalizadas durante 1h en cámara de humedad al 100% para evitar su evaporación. Posteriormente se retiró la gota con una micropipeta, se hicieron 3 lavados sucesivos con agua MiliQ en agitación constante y se secaron con flujo de nitrógeno. Las muestras fueron entonces analizadas por medio de imágenes obtenidas en un Microscopio de Fluorescencia *Olympus BX51* con una cámara *Olympus DP70* acoplada, donde la intensidad de la fluorescencia fue calculada haciendo uso del programa ImageJ y adaptando un protocolo para análisis de fluorescencia en células.²⁷ Las intensidades de fluorescencia obtenidas se muestran en la gráfica de la Figura 5.4C, en la que se observa que las muestras incubadas con ADNc* manifiestan intensidades significativamente mayores en comparación a las tratadas con ADNnc*.

Por lo tanto, se demostró que la funcionalización de las nanopartículas de plata con las cadenas de ADN simple fue lograda y observando a la vez una hibridación específica con su cadena complementaria. Además, por la ausencia de fluorescencia en las películas mesoporosas sin NPsAg, se comprueba que el ADN no se encuentra simplemente adsorbido en los poros. Particularmente las muestras STS con nanopartículas expuestas a la luz por sólo 15' presentan una mayor intensidad relativa. Esto puede atribuirse a la formación de nanopartículas más pequeñas y aisladas que presentan una mayor superficie expuesta y a la vez permiten una mejor difusión del ADN a través del sistema poroso. Los resultados obtenidos a partir de la caracterización realizada por fluorescencia, permitieron no solamente optimizar el proceso de biofuncionalización del sistema con ADN, sino que además permitió detectar de manera específica la cadena complementaria de ADN marcada con el fluoróforo.

5.1.3 Detección específica de ADN mediante la plataforma nanoelectrónica.

Aunque la técnica por fluorescencia permitió detectar la hibridación de las cadenas sencillas con su complementaria por medio de la plataforma desarrollada, fue además de ser necesario marcar con fluoresceína la cadena de ADN utilizar para su análisis una instrumentación voluminosa, costosa y no portátil.²⁸ Por lo tanto, esta estrategia de sensado no sería apta para ser aplicada para el desarrollo de un biodetector versátil. En este sentido, es importante el desarrollo de un dispositivo que permita la detección por medio de una señal eléctrica ya que resulta tener ventajas frente a los métodos que requieren un marcador en el proceso de sensado. De esta manera, la detección electrónica por medio de dispositivos electrónicos facilita el camino para la realización de plataformas de detección simples, portátiles y económicas.²⁹

5.1.3.1 Mediciones de Corriente-Voltaje (I-V) para la plataforma nanoelectrónica biofuncionalizada.

La plataforma nanoelectrónica funcionalizada con una secuencia de ADN, se desarrolló de acuerdo al proceso descrito a lo largo de este trabajo, el cual se resume en la Figura 5.5. Cabe mencionar que debido a la necesidad de exponer el sistema a soluciones acuosas durante el proceso de sensado se procedió para evitar la oxidación de los contactos a realizarlos en Au reemplazando al Cu anteriormente utilizado. Después de colocar los contactos de Cr/Au (el cromo se usó como capa de adherencia entre el óxido (TiO₂ mesoporoso) y el oro^{30,31}) por medio de la metalizadora Quorum Q300T, para proceder a la detección se llevó a cabo el proceso de hibridación de la siguiente manera: se colocaron gotas de 1 μ L de ADNc o ADNnc [5ng/ μ L], sobre las películas biofuncionalizadas y se incubaron durante 1h en cámara de humedad al 100%. Posteriormente se retiraron las gotas, se hicieron 3 lavados sucesivos con agua MiliQ²³ y se secaron con flujo de nitrógeno. Posteriormente, se compararon las curvas I-V obtenidas del control TAgS (sin biofuncionalización con ADN) con el sistema funcionalizado con 1-octanotiol + ADN (TAgS-ADN) y ambos luego de su incubación con la hebra complementaria y no complementaria.

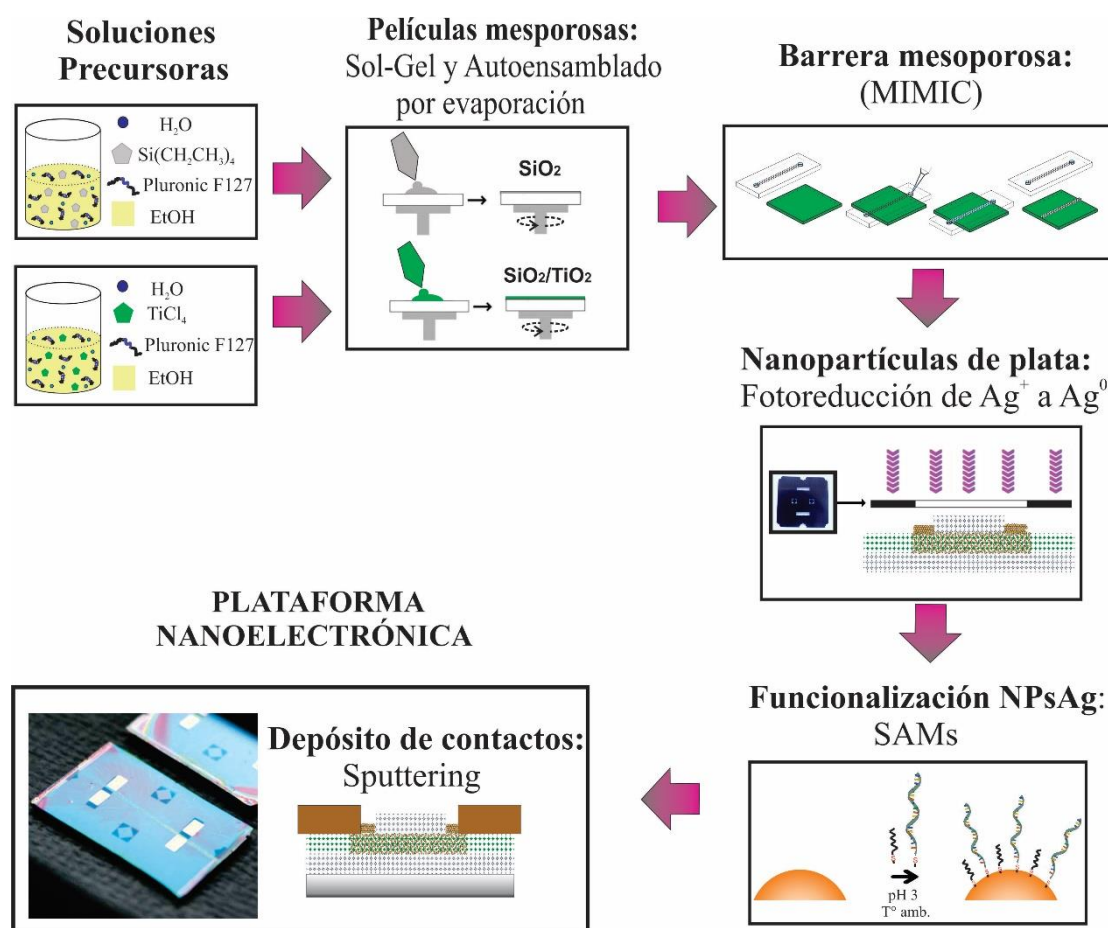


Figura 5.5. Resumen del proceso para el desarrollo de la plataforma nanoelectrónica ajustada para la detección selectiva de ADN.

Inicialmente se observó que al colocar la hebra sencilla de ADN (TAGS-ADN) aumenta levemente la conductividad del sistema en relación al control (TAGS), lo cual es esperable teniendo en cuenta que la hebra de ADN se caracteriza por ser conductora.³² A partir que la doble cadena presenta mejores propiedades de transporte eléctrico que la simple cadena,³² era esperable obtener cambios de corriente claramente diferenciables cuando la cadena complementaria se uniera a la inmovilizada en las nanopartículas. Sin embargo, después de la incubación de las muestras con la hebra complementaria y no complementaria, se observó que aumentaron su conductividad pero sin presentar diferencias significativas concluyentes que determinen la hibridación específica del ADN (Figura 5.6). Por lo tanto, aunque las pruebas por medio de la medida de fluorescencia indicaron que existe adsorción específica de la cadena complementaria en el sistema con NPsAg, la corriente eléctrica no difirió significativamente como para ser detectado específicamente el ADN complementario mediante mediciones de conductividad.

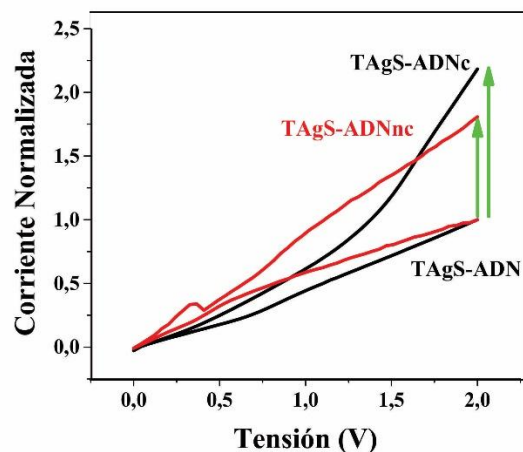


Figura 5.6. Comparación de las curvas de Corriente normalizada vs Tensión de la plataforma nanoelectrónica antes y después de incubar con la cadena complementaria (TAgS-ADNc – línea negra) o no complementaria (TAgS-ADNnc – línea roja).

El similar aumento de corriente de ambas condiciones (ADNc y ADNnc), puede deberse a que en el espacio poroso quedaron retenidas inespecíficamente concentraciones de agua y sales presentes desde el proceso de hibridación promoviendo un aumento de la corriente que solapó la señal correspondiente a la presencia del ADN hibridado. Además, es probable que se tenga una baja densidad de ADN inmovilizado en la superficie de las nanopartículas que conlleva a una escasa cantidad de ADN de doble cadena (ADNds) que permita generar una señal eléctrica significativa. Por lo tanto, se realizaron pruebas de la funcionalización a partir de mayores concentraciones relativas de ADN modificado con la función $-SH$ (1 y 2 μM), donde sin embargo tampoco se obtuvieron diferencias significativas entre los sistemas tratados con las hebras complementaria y no complementaria.

5.1.3.2 Sensado selectivo de ADN por medio de medidas de capacitancia del sistema biofuncionalizado.

En la sección 3.6 se verificaron las propiedades capacitivas del sistema por medio del desarrollo de un dispositivo MOS constituido por una bicapa de SiO_2/TiO_2 mesoporoso, donde el SiO_2 corresponde a la capa dieléctrica, las nanopartículas de plata soportadas en la matriz de TiO_2 junto al contacto de Au constituyen el electrodo metálico y el sustrato de silicio (tipo-p) corresponde al componente semiconductor del dispositivo. Es importante resaltar que el uso de nanomateriales en este tipo de sistemas amplía el

espectro de aplicaciones, debido a las ventajas que traen sus propiedades. Como es el caso de las películas mesoporosas que debido a su permeabilidad permiten el ingreso de los fluidos y por otra parte las nanopartículas de plata proporcionan al sistema una mayor sensibilidad debido a su alta capacidad de almacenamiento de cargas.

Por lo tanto, luego de funcionalizar el sistema MOS con la molécula de ADN de prueba, se llevaron a cabo mediciones de capacitancia por medio de curvas CV. En la Figura 5.7A se comparan los sistemas TAg funcionalizados con 1-octanotiol solamente (TAgS) y junto con el tiol-oligonucleótido (TAgS-ADN) y se observó que el valor de capacitancia de la plataforma varía de acuerdo a su funcionalización. La inmovilización del octanotiol provocó una disminución en la capacitancia del sistema donde un leve aumento en relación a este valor fue registrado al funcionalizar con la molécula de ADN presente. Estos resultados sugieren que el sistema es sensible ante cambios en la superficie del conjunto TiO_2/Ag . Luego de incubar el sistema modificado con ADN depositando gotas de soluciones del ADNc y ADNnc (según el protocolo antes mencionado), se detectó la hibridación específica de la hebra de ADN inmovilizada en las NPsAg con su complementaria (TAgS-ADNc), donde se observó una disminución significativa del valor de capacitancia en relación al sistema tratado con ADN no complementario que presentó una disminución del valor de capacitancia apreciablemente menor (Figura 5.7B).

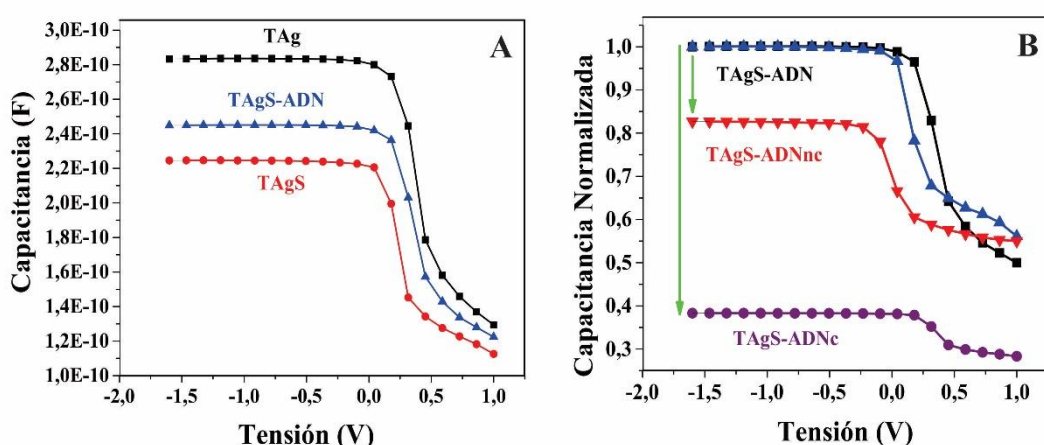


Figura 5.7. (A) Curvas de Capacitancia vs Voltaje del nanocomposito TiO_2/Ag (TAg), con las nanopartículas funcionalizadas con 1-octanotiol (TAgS) y con 1-octanotiol + ADN-SH (TAgS-ADN). (B) Comparación del sistema modificado con ADN antes y después de incubar con la cadena complementaria (TAgS-ADNc) o no complementaria (TAgS-ADNnc).

¿Por qué la hibridación de la cadena de ADN con su complementaria promueve la disminución del valor de capacitancia en el sistema? La plataforma nanoelectrónica desarrollada, como se detalló en la sección anterior, resulta ser muy compleja debido a la hidrofiliidad de la superficie de los poros tendiente a acumular moléculas de agua y a la presencia de sales adsorbidas incluyendo iones de Ag^+ remanentes del proceso de síntesis. Este conjunto de especies otorgan un determinado valor de capacitancia que cuando se lleva a cabo la hibridación del ADN con su secuencia complementaria disminuye posiblemente debido a que el ADN específico hibridado desplazaría el agua y los iones de la superficie de las nanopartículas del electrodo, dando lugar a un cambio en la capacitancia por este mecanismo.^{33,34} En este sentido, cabe destacar la sensibilidad otorgada por la presencia de las nanopartículas de plata ya que el control realizado a partir del sistema en ausencia de nanopartículas no presentó diferencias significativas en la capacitancia luego de ser incubado con la cadena de ADN complementario respecto de la no complementaria.

5.2 Propiedades optoelectrónicas de la nano-plataforma. Sensibilidad espectral y a la presencia de fluidos.

Durante los últimos años, se han realizado variadas investigaciones acerca del desarrollo de estructuras optoelectrónicas que puedan ser excitadas al ser iluminadas por luz visible, tales como electrodos de TiO_2 que contienen nanopartículas de plata (NPsAg).^{35–38} Los electrodos de titania poseen un amplio *band gap* (3.3 eV) lo que le permite generar fotocorriente principalmente cuando se ilumina con luz ultravioleta,^{39–42} y debido a la inclusión de nanopartículas de plata las cuales actúan como componentes eficientes de captura de luz visible por la excitación de su plasmón superficial⁴³ pueden ajustar en el rango visible las propiedades optoelectrónicas de los electrodos de TiO_2 . La interface metal semiconductor (Ag/TiO_2) actúa como una trampa eficiente de electrones debido a la barrera Schottky que se genera por el contacto de estos dos materiales, haciendo que el sistema genere fotocorriente en la banda de luz visible.^{38,43–48}

Los sistemas nanocompuestos $\text{TiO}_2/\text{NPsAg}$ estudiados a lo largo de este trabajo de tesis resultan entonces sumamente atractivos para su uso en dispositivos optoelectrónicos

como es el caso de detectores ópticos que responden al estímulo de la incidencia del fotón con generación de corriente. Para estudiar estas capacidades se caracterizó fotoeléctricamente en una estación de prueba junto a una Unidad de fuente y medición (SMU Keithley 2612A (Cleveland, OH)) la plataforma nanoelectrónica desarrollada para mediciones I-V (incluyendo la barrera de SiO₂ y las NPsAg funcionalizadas con el 1-octanotiol). Se realizaron mediciones de Corriente vs. Voltaje (I-V) en el rango de 0V - 2V con y sin incidencia de luz utilizando la fuente de luz proveniente del microscopio (Mitutoyo WF) acoplado a la estación de prueba. La absorbancia de la fuente de luz utilizada en este ensayo se analizó en un Espectrofotómetro y se obtuvo el espectro de la Figura 5.8. A partir del espectro se normalizaron los datos mediante el valor de absorbancia en el rango de la longitud de onda analizada (espectro visible) según el espectro de la lámpara.

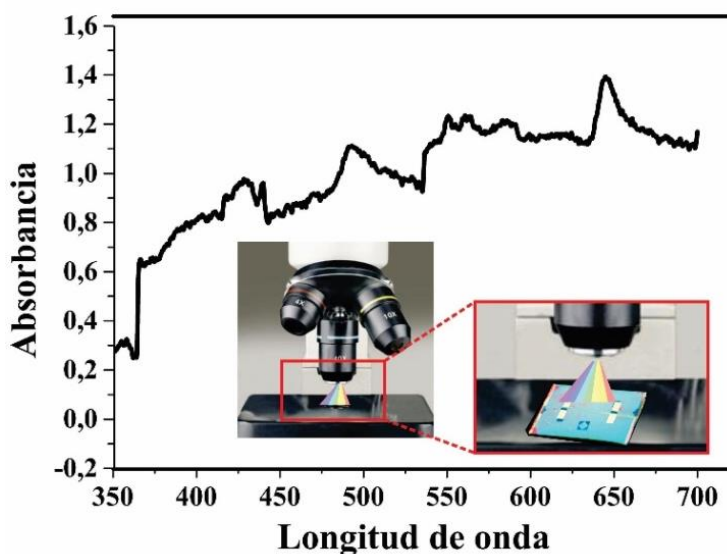


Figura 5.8. Espectro óptico de la lámpara utilizada en la caracterización de las propiedades optoelectrónicas del sistema. Las imágenes ilustran el sistema de iluminación del microscopio utilizado como la fuente de luz que incide sobre la muestra.

En las curvas I-V resultantes (Figura 5.9A) y en la curva corriente vs tiempo (Figura 5.9B), se observa que al incidir luz blanca la corriente a 2V aumentó notablemente en el sistema alojando las NPsAg en comparación al sistema sin nanopartículas de plata y en relación a las mediciones realizadas en oscuridad. Este incremento de corriente en el

sistema TAgS se atribuye a la influencia de la luz visible sobre los electrones superficiales de las nanopartículas de plata en el sistema. La luz excita el plasmón de las nanopartículas de plata presentes en la película mesoporosa, seguida por la captura de los electrones por la banda de conducción de la matriz titania, convirtiendo así la luz absorbida en corriente eléctrica.⁴⁴

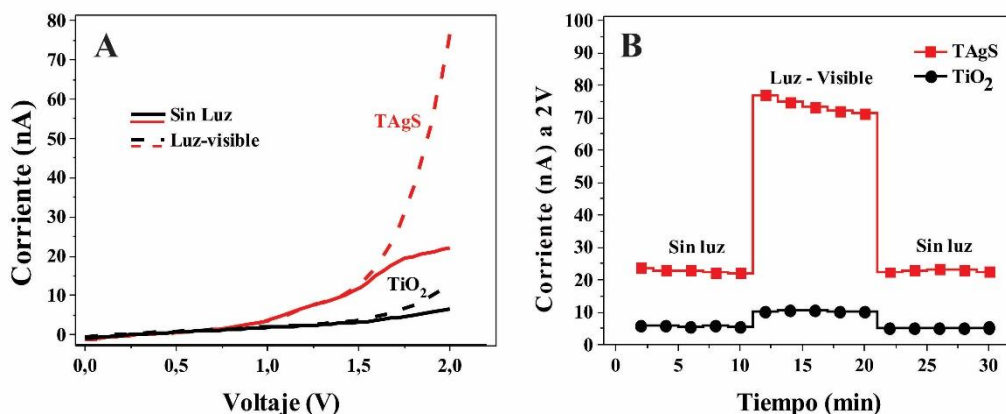


Figura 5.9. (A) Curva corriente – voltaje del sistema con la película de titania con y sin nanopartículas de plata funcionalizadas; y con incidencia o no de luz visible. (B) Corriente a 2V según el tiempo bajo iluminación y en oscuridad.

Luego se realizaron medidas de corriente seleccionando diferentes longitudes de onda, mediante el acople de filtros pasa banda *-Ealing Electro-Optics-* en la fuente de luz proveniente del microscopio (Figura 5.10A). Se utilizaron 3 filtros que poseen un ancho de banda de 10nm y una longitud de onda máxima en 450, 550 o 650nm, las cuales se encuentran dentro del rango del espectro del plasmón de las muestras TAgS (Figura 5.10B). En la Figura 5.10C se observa un claro y correlacionado aumento en la corriente según la longitud de onda incidente en comparación con el sistema sin nanopartículas que presentó aumentos poco significativos, demostrando que el aumento de corriente se condice y relaciona con el plasmón superficial de las nanopartículas de plata funcionalizadas presentes en la matriz de titania.

Cabe mencionar que para comparar los valores graficados en la Figura 5.10C se tuvieron en cuenta los parámetros de cada uno de los filtros utilizados normalizando los valores medidos.

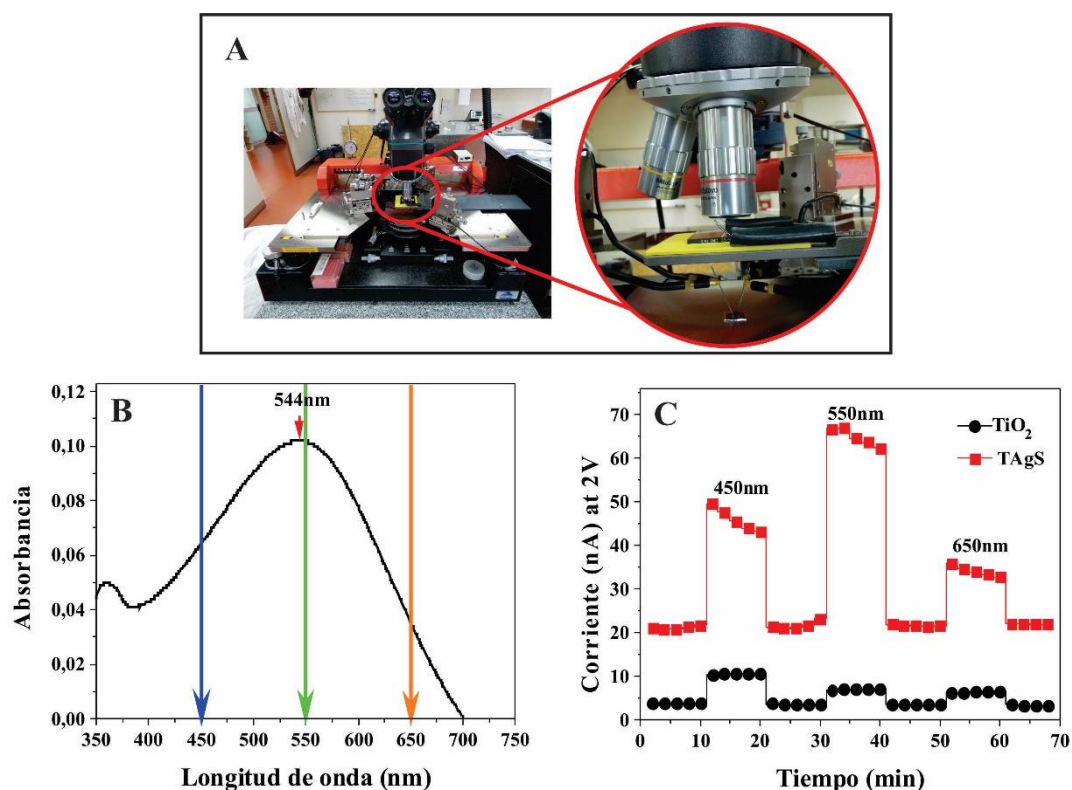


Figura 5.10. (A) Montaje de filtro en la *Probe Station* acoplada a la Unidad de fuente y medición para la obtención de curvas I-V. (B) Espectro UV-vis típico de nanopartículas funcionalizadas con tiol incluidas en la matriz mesoporosa de titania. Las flechas ($\downarrow$) representan las longitudes de onda de los filtros empleados (C) Comparación de la respuesta en corriente a 2V bajo luz de excitación a diferentes longitudes de onda en el sistema con y sin nanopartículas.

Por otro lado, teniendo en cuenta que las películas mesoporosas poseen una porosidad altamente accesible se procedió a estudiar la interacción de fluidos con las nanopartículas dentro de la matriz mesoporosa. Para esto se depositaron sobre el film mesoporoso gotas de agua miliQ o etanol absoluto cercanas al nanocable de plata desarrollado a lo largo de la tesis (Figura 5.11A). Por medio de su infiltración en el film mesoporoso⁴⁹ los fluidos interactuaron con las nanopartículas y a la vez se realizaron las curvas corriente a 2V vs tiempo (Figura 5.11B). Se observó que en oscuridad la presencia de agua Mili-Q generó un incremento de la corriente debido a que el agua actúa como fuente de electrones,^{44,50,51} pero sin embargo el paso del etanol absoluto resultó imperceptible. Al incidir con luz visible se observó una señal eléctrica mucho más intensa con y sin la presencia de los fluidos y principalmente se resalta la detección del etanol por la fotocorriente generada. Claramente la presencia de luz hace al sistema capaz de sensor el paso de fluidos como el etanol. Estos resultados demuestran la capacidad de

la plataforma mesoporosa nanocompuesta como un nanosistema optofluidoico responsivo.

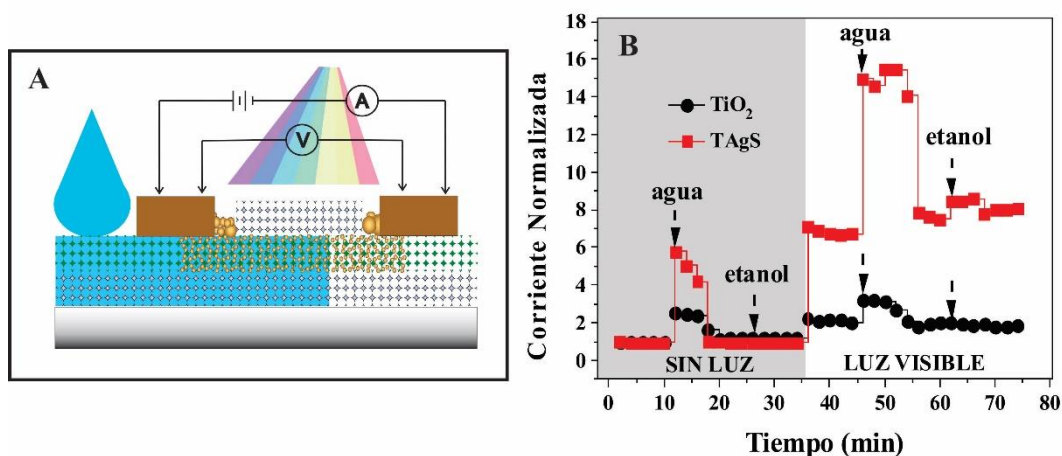


Figura 5.11. (A) Esquema del proceso de imbibición mediante el depósito de una gota cercana al electrodo durante la iluminación del sistema. (B) Corriente a 2V vs tiempo con y sin iluminación con luz-visible y luego de colocar una gota de agua o etanol en la superficie de titania. Para una mejor comparación ambas curvas son normalizadas a su valor inicial.

5.3. Conclusiones

A partir de un protocolo modificado se logró funcionalizar el sistema con ADN de simple cadena para otorgarle al sistema selectividad a partir del acople con su par complementario. En base a esto la plataforma nanoelectrónica desarrollada se testeó como dispositivo sensor capaz de reconocer específicamente biomoléculas como el ADN.

En primer lugar se comprobó la sensibilidad del sistema para la detección por medio de fluorescencia de la hibridación específica de hebras de ADN complementario marcadas previamente con fluoróforos. Luego la detección electrónica de la hibridación permitió explorar un sistema de detección con mayor versatilidad, ya que se logró la detección de ADN selectiva sin necesidad de ser modificado con un marcador. La detección específica ADN según su secuencia fue observada solamente por medio de las características capacitivas del sistema no pudiendo ser observada mediante la medición de curvas I-V.

Por otra parte, se logró dirigir el sistema hacia aplicaciones optoelectrónicas, a partir del estudio de las propiedades del sistema meso-TiO₂/Ag estabilizado con 1-octanotiol según la incidencia de luz con longitudes de onda en el rango del espectro visible. Se observó un aumento de corriente en el sistema dependiente de la longitud de onda según el plasmón superficial de las nanopartículas de plata funcionalizadas presentes en la matriz de titania. Ésta propiedad optoelectrónica aumentó la sensibilidad del sistema hacia la detección de fluidos como el etanol, debido a la interacción de los fluidos con las nanopartículas de plata.

El diseño y la construcción de una plataforma nanoelectrónica confiable y rematado en las aplicaciones observadas del sistema tanto en especificidad para el sensado de biomoléculas como en su respuesta optoelectrónica hacia la detección de fluidos, sientan las bases para el desarrollo de dispositivos explotando las propiedades construidas en la plataforma.

Referencias

- (1) Estrela, P.; Migliorato, P.; Takiguchi, H.; Fukushima, H.; Nebashi, S. Electrical Detection of Biomolecular Interactions with Metal-Insulator-Semiconductor Diodes. *Biosens. Bioelectron.* **2005**, *20*, 1580–1586.
- (2) Xu, S.; Jiang, S.; Zhang, C.; Yue, W.; Zou, Y.; Wang, G.; Liu, H.; Zhang, X.; Li, M.; Zhu, Z.; et al. Ultrasensitive Label-Free Detection of DNA Hybridization by Sapphire-Based Graphene Field-Effect Transistor Biosensor. *Appl. Surf. Sci.* **2018**, *427*, 1114–1119.
- (3) Bhagirath, N.; Kanhere, E.; Bhattacharya, E. MOS Capacitor for Simple Thiol Based Biosensor Applications. *Thin Solid Films* **2010**, *519* (3), 982–986.
- (4) Tercero, N.; Wang, K.; Levicky, R. Capacitive Monitoring of Morpholino-DNA Surface Hybridization: Experimental and Theoretical Analysis. *Langmuir* **2010**, *26* (17), 14351–14358.
- (5) Ferrier, D. C.; Shaver, M. P.; Hands, P. J. W. Conductive Composites for Oligonucleotide Detection. *Sens. Bio-Sensing Res.* **2018**, *17* (May 2017), 1–6.
- (6) Lee, J.; Morita, M.; Takemura, K.; Park, E. Y. A Multi-Functional Gold/Iron-Oxide Nanoparticle-CNT Hybrid Nanomaterial as Virus DNA Sensing Platform. *Biosens. Bioelectron.* **2018**, *102* (November 2017), 425–431.

- (7) Chen, M.; Su, H.; Mao, L.; Guo, M.; Tang, J.; Chen, M. Highly Sensitive Electrochemical DNA Sensor Based on the Use of Three-Dimensional Nitrogen-Doped Graphene. *Microchim. Acta* **2018**, *185* (Cvd), 51.
- (8) Li, Z.; Li, F.; Xing, Y.; Liu, Z.; You, M.; Li, Y.; Wen, T.; Qu, Z.; Ling Li, X.; Xu, F. Pen-on-Paper Strategy for Point-of-Care Testing: Rapid Prototyping of Fully Written Microfluidic Biosensor. *Biosens. Bioelectron.* **2017**, *98* (June), 478–485.
- (9) Mirkin, C. A.; Letsinger, R. L.; Mucic, R. C.; Storhoff, J. A DNA-Based Method for Rationally Assembling Nanoparticles into Macroscopic Materials. Pdf. *Lett. Nat.* **1996**, *382*, 607–609.
- (10) Alivisatos, A. P.; Johnsson, K. P.; Peng, X.; Wilson, T. E.; Loweth, C. J.; Bruchez Jr, M. P.; Schultz, P. G. Organization of Nanocrystal Molecules Using DNA. Pdf. *Lett. Nat.* **1996**, *382*, 609–611.
- (11) Thompson, D. G.; Enright, A.; Faulds, K.; Smith, W. E.; Graham, D. Ultrasensitive DNA Detection Using Oligonucleotide - Silver Nanoparticle Conjugates. *Anal. Chem.* **2008**, *80* (8), 2805–2810.
- (12) Zhang, X.; Servos, M. R.; Liu, J. Fast PH-Assisted Functionalization of Silver Nanoparticles with Monothiolated DNA. *Chem. Commun.* **2012**, *48* (81), 10114–10116.
- (13) Hamel, N.; Feng, B. J.; Foretova, L.; Stoppa-Lyonnet, D.; Narod, S. A.; Imyanitov, E.; Sinilnikova, O.; Tihomirova, L.; Lubinski, J.; Gronwald, J.; et al. On the Origin and Diffusion of BRCA1 c.5266dupC (5382insC) in European Populations. *Eur. J. Hum. Genet.* **2011**, *19* (3), 300–306.
- (14) Hurst, S. J.; Lytton-Jean, A. K. R.; Mirkin, C. A. Maximizing DNA Loading on a Range of Gold Nanoparticle Sizes. *Anal. Chem.* **2006**, *78* (24), 8313–8318.
- (15) Sigma-Aldrich. <https://www.sigmaaldrich.com/technical-documents/protocols/biology/oligo-reduction.html>.
- (16) Peterson, a. W.; Heaton, R. J.; Georgiadis, R. M. The Effect of Surface Probe Density on DNA Hybridization. *Nucleic Acids Res.* **2001**, *29* (24), 5163–5168.
- (17) Georgiadis, R.; Peterlinz, K. P.; Peterson, A. W. Quantitative Measurements and Modeling of Kinetics in Nucleic Acid Monolayer Films Using SPR Spectroscopy. **2000**, No. 7, 3166–3173.
- (18) Heaton, R. J.; Peterson, A. W.; Georgiadis, R. M. Electrostatic Surface Plasmon Resonance : Direct Electric Field-Induced Hybridization and Denaturation in Monolayer Nucleic Acid Films and Label-Free Discrimination of Base Mismatches. **2001**, *98* (7), 3701–3704.
- (19) Peterlinz, K. a.; Georgiadis, R. M.; Herne, T. M.; Tarlov, M. J. Observation of Hybridization and Dehybridization of Thiol-Tethered DNA Using Two-Color Surface Plasmon Resonance Spectroscopy. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119* (16), 3401–3402.
- (20) Herne, T. M.; Tarlov, M. J. Characterization of DNA Probes Immobilized on Gold Surfaces.

- J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119* (13), 8916–8920.
- (21) Levicky, R.; Herne, T. M.; Tarlov, M. J.; Satija, S. K. Using Self-Assembly to Control the Structure of DNA Monolayers on Gold: A Neutron Reflectivity Study. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120* (38), 9787–9792.
 - (22) Zeugin, J. A.; Hartley, J. L. Ethanol Precipitation of DNA. *FOCUS*. 1985, pp 1–2.
 - (23) Malicka, J.; Gryczynski, I.; Lakowicz, J. R. DNA Hybridization Assays Using Metal-Enhanced Fluorescence. *Biochem. Biophys. Res. Commun.* **2003**, *306*, 213–218.
 - (24) Sánchez, M. I.; Jiménez, A.; Mascareñas, J. L.; Eugenio, M. Sensores Fluorescentes de Secuencias Específicas de ADN de Doble Cadena. *An. Quím.* **2009**, *105* (3), 180–188.
 - (25) Lee, S. Y.; Hidayah, N.; Bahara, H.; Choong, Y. S.; Lim, T. S.; Tye, G. J. DNA Fluorescence Shift Sensor : A Rapid Method for the Detection of DNA Hybridization Using Silver Nanoclusters. *J. Colloid Interface Sci.* **2014**, *433*, 183–188.
 - (26) Scaiano, J. C.; Aliaga, C.; Chrétien, M. N.; Frenette, M.; Focsaneanu, K. S.; Mikelsons, L. Fluorescence Sensor Applications as Detectors for DNA Damage , Free Radical Formation , and in Microlithography *. *Pure. Appl. Chem.* **2005**, *77* (6), 1009–1018.
 - (27) *Measuring Cell Fluorescence Using ImageJ*; 2013; pp 1–16.
 - (28) Moeller, R.; Fritzsche, W. Chip-Based Electrical Detection of DNA. *IEE Proc. Nanobiotechnol.* **2005**, *152*, 47–51.
 - (29) Barbaro, M.; Bonfiglio, A.; Raffo, L.; Alessandrini, A.; Facci, P.; Barák, I. A CMOS , Fully Integrated Sensor for Electronic Detection of DNA Hybridization. *IEEE Electron Device Lett.* **2006**, *27* (7), 595–597.
 - (30) Mattox, D. M. Thin Film Metallization of Oxides in Microelectronics. *Thin Solid Films* **1973**, *18* (2), 173–186.
 - (31) Mattox, D. M. *Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing*.; 1998.
 - (32) Chen, X.; Guo, Z.; Yang, G. M.; Li, J.; Li, M. Q.; Liu, J. H.; Huang, X. J. Electrical Nanogap Devices for Biosensing. *Mater. Today* **2010**, *13* (11), 28–41.
 - (33) Berggren, C.; Stalhandske, P.; Brundell, J.; Johansson, G. A Feasibility Study of a Capacitive Biosensor for Direct Detection of DNA Hybridization. *Electroanalysis* **1999**, *11*, 156–160.
 - (34) Ghafar-Zadeh, E.; Sawan, M. *CMOS Capacitive Sensors for Lab-on-Chip Applications*, Springer.; New York, 2010.
 - (35) Nejadi, S. M.; Samane, S. G.; Rahime, E. Characterization of Responsivity and Quantum Efficiency of TiO₂- Based Photodetectors Doped with Ag N Anoparticles. **2010**, *2* (Icme), 394–397.
 - (36) Wang, Y.; Zhai, J.; Song, Y. Feather-like Ag@TiO₂ Nanostructures as Plasmonic Antenna to Enhance Optoelectronic Performance. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17* (7), 5051–

5056.

- (37) Chen, H.; Wang, Q.; Lyu, M.; Zhang, Z.; Wang, L. Wavelength-Switchable Photocurrent in a Hybrid TiO₂-Ag Nanocluster Photoelectrode. *Chem. Commun.* **2015**, 51 (60), 12072–12075.
- (38) Barad, H. N.; Ginsburg, A.; Cohen, H.; Rietwyk, K. J.; Keller, D. A.; Tirosh, S.; Bouhadana, Y.; Anderson, A. Y.; Zaban, A. Hot Electron-Based Solid State TiO₂|Ag Solar Cells. *Adv. Mater. Interfaces* **2016**, 3 (7).
- (39) Linsebigler, A. L.; Lu, G.; Yates, J. T. Photocatalysis on TiO₂ Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results. *Chem. Rev.* **1995**, 95 (3), 735–758.
- (40) Miyasaka, T.; Kijitori, Y.; Ikegami, M. Plastic Dye-Sensitized Photovoltaic Cells and Modules Based on Low-Temperature Preparation of Mesoscopic Titania Electrodes. *Electrochemistry* **2007**, 75 (1), 2–12.
- (41) Štangar, U. L.; Černigoj, U.; Trebše, P.; Maver, K.; Gross, S. Photocatalytic TiO₂ Coatings: Effect of Substrate and Template. *Monatshefte für Chemie* **2006**, 137, 647–655.
- (42) Chen, X.; Mao, S. S. Titanium Dioxide Nanomaterials: Synthesis, Properties, Modifications and Applications. *Chem. Rev.* **2007**, 107, 2891–2959.
- (43) Takai, A.; Kamat, P. V. Capture, Store, and Discharge. Shuttling Photogenerated Electrons across TiO₂-Silver Interface. *ACS Nano* **2011**, 5 (9), 7369–7376.
- (44) Clavero, C. Plasmon-Induced Hot-Electron Generation at Nanoparticle/Metal-Oxide Interfaces for Photovoltaic and Photocatalytic Devices. *Nat. Photonics* **2014**, 8 (2), 95–103.
- (45) Tian, Y.; Tatsuma, T. Plasmon-Induced Photoelectrochemistry at Metal Nanoparticles Supported on Nanoporous TiO₂. *Chem. Commun. (Camb.)* **2004**, No. 16, 1810–1811.
- (46) Zhao, Z.; Wang, Y.; Xu, J.; Wang, Y. Mesoporous Ag/TiO₂ Nanocomposites with Greatly Enhanced Photocatalytic Performance towards Degradation of Methyl Orange under Visible Light. *RSC Adv.* **2015**, 5, 59297–59305.
- (47) Jaafar, N. F.; Jalil, A. A.; Triwahyono, S. Visible-Light Photoactivity of Plasmonic Silver Supported on Mesoporous TiO₂ nanoparticles (Ag-MTN) for Enhanced Degradation of 2-Chlorophenol: Limitation of Ag-Ti Interaction. *Appl. Surf. Sci.* **2017**, 392, 1068–1077.
- (48) Daniel, L. S.; Nagai, H.; Sato, M. Absorption Spectra and Photocurrent Densities of Ag Nanoparticle/TiO₂ composite Thin Films with Various Amounts of Ag. *J. Mater. Sci.* **2013**, 48 (20), 7162–7170.
- (49) Mercuri, M.; Pierpaoli, K.; Bellino, M. G.; Berli, C. L. A. Complex Filling Dynamics in Mesoporous Thin Films. *Langmuir* **2017**, 33 (1), 152–157.
- (50) Nishijima, Y.; Ueno, K.; Yokota, Y.; Murakoshi, K.; Misawa, H. Plasmon-Assisted Photocurrent Generation from Visible to near-Infrared Wavelength Using a Au-

- Nanorods/TiO₂ Electrode. *J. Phys. Chem. Lett.* **2010**, *1* (13), 2031–2036.
- (51) Matsubara, K.; Kelly, K. L.; Sakai, N.; Tatsuma, T. Effects of Adsorbed Water on Plasmon-Based Dissolution, Redeposition and Resulting Spectral Changes of Ag Nanoparticles on Single-Crystalline TiO₂. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, *10* (16), 2263–2269.

CONCLUSIONES GENERALES Y PERSPECTIVAS A FUTURO

Este trabajo de tesis estuvo dirigido hacia el desarrollo de un dispositivo nanoelectrónico de diseño a partir de la síntesis de nanoestructuras de plata incluidas en películas mesoporosas organizadas de tal forma que conformaran una plataforma capaz de detectar biomoléculas y fluidos. Cada una de las etapas de fabricación y caracterización resaltaron la importancia de conocer las características propias de cada material para lograr acoplarlas y ser aprovechadas en una determinada aplicación.

El proceso de fabricación del nanosistema parte de una solución precursora para la síntesis de películas mesoporosas, donde la técnica de fabricación y los posteriores tratamientos térmicos permitieron la modificación de la nanoestructura del TiO_2 en su morfología porosa y cristalinidad (presencia de anatasa), teniendo como consecuencia el control de las nanoestructuras de plata posteriormente sintetizadas por foto-reducción dentro del espacio poroso de la titania. Las matrices de titania obtenidas dependiendo principalmente del tratamiento térmico final utilizado (350°C y 500°C) presentaron diferencias significativas en su mesoestructura y cristalinidad, pero ambas viables para la formación fotocatalítica de nanopartículas de plata en la matriz de titania en un sistema bicapa $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ mesoporoso. Por otra parte, la transparencia de la película mesoporosa de TiO_2 obtenida permitió un estudio comparativo de las distintas nanoestructuras de plata sintetizadas al observar su evolución dentro de la matriz de titania mediante el seguimiento de su plasmón característico.

La flexibilidad de la síntesis de fabricación utilizada, permitió definir el diseño de un microsistema mesoporoso jerárquico con un paso de corriente localizado a través de un arreglo controlado de nanopartículas por medio del desarrollo de una barrera de SiO_2 mesoporosa. Desde este diseño se estudiaron las propiedades eléctricas de las nanoestructuras de plata junto con su plasmón superficial a partir de lo cual se concluyó la importancia de la interacción de las nanopartículas en la nanoestructura de plata

obtenida por sobre la cantidad de plata presente. Por otro lado, se observaron características capacitivas del sistema, las cuales se estudiaron a partir de un capacitor MOS basado en un sistema constituido por capas de óxidos mesoporosos incluyendo nanopartículas de plata.

El sistema mostró una inestabilidad propia observada en una disminución significativa de la corriente al realizar curvas I-V consecutivas y sobre todo en cambios significativos en el plasmón según el tiempo transcurrido de almacenamiento. Estos no deseados comportamientos pueden ser atribuidos a que las nanopartículas sufren cambios por la tensión aplicada y envejecimiento propio del sistema. Debido a la importancia de obtener resultados estables y reproducibles se obtuvo este logro funcionalizando la superficie de las nanopartículas a partir de 1-octanotiol, otorgando al sistema una apreciable estabilidad eléctrica y temporal incluso sometiénolo a temperaturas elevadas.

Debido a las interesantes propiedades que posee la plataforma desarrollada y estudiada a lo largo de este trabajo de tesis surgieron aplicaciones orientadas a la detección por medios electrónicos y optoelectrónicos. Por ejemplo, se logró dirigir el sistema hacia el sensado de biomoléculas por medio de la funcionalización de la superficie de las nanoestructuras de plata con ADN de simple cadena para otorgarle a la plataforma selectividad a partir del acople con su par complementario. En primer lugar se comprobó la sensibilidad del sistema por medio de fluorescencia de la hibridación específica de hebras de ADN marcadas previamente con fluoróforos. Luego la detección electrónica de la hibridación permitió explorar un sistema de detección con mayor versatilidad, ya que se logró la detección de ADN selectiva sin necesidad de ser modificado con un marcador, haciendo uso de sus propiedades capacitivas. Además, se dirigió el sistema hacia la detección de fluidos por medio de una respuesta optoelectrónica a partir del estudio de las propiedades del sistema meso-TiO₂/Ag según la incidencia de luz en el rango del espectro visible. Uno de los resultados más interesantes que se observaron fue la sensibilidad de su respuesta eléctrica dependiendo de la longitud de onda del plasmón superficial de las nanopartículas de plata funcionalizadas presentes en la matriz de titania.

La presente tesis por lo tanto sentó las bases para la fabricación de sistemas de detección versátiles partiendo de la química hacia el dispositivo otorgando un alto valor agregado a la síntesis de nanomateriales, al no requerir técnicas costosas y/o sofisticadas de fabricación ya que fue realizada íntegramente en la mesada de laboratorio. A su vez, la flexibilidad del método de fabricación utilizado permitió resolver cada una de las dificultades que se presentaron en el desarrollo de la plataforma y al superar cada dificultad (reto) se logró constituir el diseño final de la plataforma nanoelectrónica para la detección de biomoléculas y por medio de su respuesta optoelectrónica hacia la detección de fluidos, sentando las bases para el desarrollo de dispositivos explotando las propiedades diseñadas en la plataforma.

La tesis al haber sido principalmente enfocada en el desarrollo de un nanosistema para ser aplicado como una plataforma activa de detección por medio de una señal eléctrica deja como perspectivas a futuro continuar el desarrollo de la plataforma hacia su incorporación en un dispositivo integrado de sensado, junto a estudios básicos detallados de los mecanismos y procesos de conducción en el sistema. Entre las mejoras propuestas hacia la construcción de un dispositivo sensor se encuentra la incorporación de la plataforma nanoelectrónica en un sistema microfluídico que permita el paso controlado de las soluciones y a su vez acoplarlo con un sistema microelectrónico autónomo para desarrollar un dispositivo portátil.

En el caso de las capacidades de detección del sistema resulta necesario para su optimización evaluar, por ejemplo, para el caso de las biomoléculas el rango de sensibilidad en la detección por medio de la capacidad de la plataforma de discriminar distintas concentraciones de la hebra complementaria de ADN, conocer el límite de detección utilizando ADN complementarios con distintos porcentajes de homología y por último evaluar la sensibilidad y selectividad del dispositivo en muestras biológicas heterogéneas.

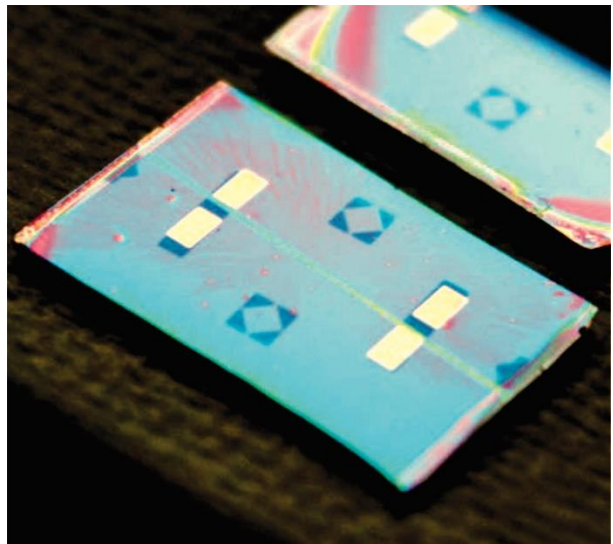
PUBLICACIONES

Los resultados del presente trabajo de Tesis fueron parcialmente publicados en:

1. Diana C. Delgado, Andrés Di Donato, Paolo Catalano, Martín G. Bellino. "Silver Nanoparticle-Based Arrays into Mesoporous Thin Films Structures for Photoelectronic Circuits". *Current Nanoscience*, 14 (**2018**) 1 - 5.
2. Diana C. Delgado, Diego Perez Gagni, Paolo Catalano, Martín G. Bellino. "Mesoporous Thin Film Structures as Metal Nanoparticle Reactors for Electronic Circuits: Effects of Matrix Crystallinity and Nanoparticle Functionalization on the Electrical Conductivity and Stability". *Superlattices and Microstructures*, 109 (**2017**) 286-295.
3. Rocío Giménez, Diana C. Delgado, Félix Palumbo, Claudio L. A. Berli, Martín G. Bellino. "Mesoporous metal-oxide-semiconductor capacitors detect intraporous fluid changes". *Colloids and Surfaces A*, 524 (**2017**) 66–70.

Además, se realizaron 15 presentaciones entre congresos nacionales e internacionales.

APÉNDICES



Apéndice A

***Spin-coater* modificado para el control de la humedad durante la síntesis de películas mesoporosas de titanio**

Durante el depósito de las películas mesoporosas de TiO_2 resulta fundamental el control de la humedad del ambiente ya que el precursor de titanio se hidroliza rápidamente en presencia de una alta humedad relativa en el ambiente, promoviendo la condensación descontrolada lo que conduce a la formación de redes inorgánicas poco estructuradas.^{1,2} Por lo tanto, fue necesario efectuar cambios en el *spin-coater* disponible para controlar la humedad de la atmósfera durante el depósito de la solución precursora sobre el sustrato.

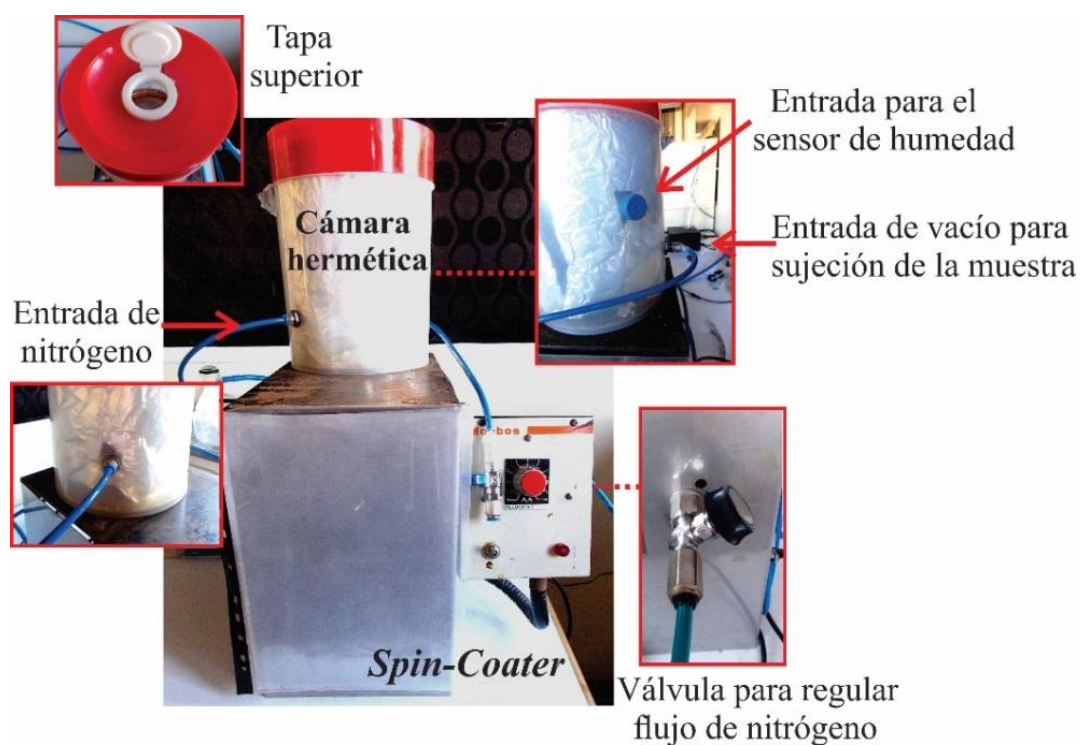


Figura A.1. Imágenes ópticas del *spin-coater* detallando las partes modificadas para el control de la humedad durante la síntesis de películas mesoporosas de titanio.

La atmósfera con humedad controlada se logró adaptando el *spin-coater* por medio de adosar en su parte superior, que corresponde al portamuestra, una cámara hermética que incluye una entrada de nitrógeno regulada mediante una válvula y un acceso al sensor de humedad (Figura A.1). En la parte superior de la cámara se insertó una tapa diseñada e impresa en impresora 3D que permite el depósito de la solución precursora sobre el sustrato y al cerrarla conservar la hermeticidad de la cámara.

Apéndice B

Película mesoporosa de óxido de silicio. Capa aislante y dieléctrica de la plataforma nanoelectrónica.

La película mesoporosa de SiO_2 que fue colocada como capa aislante en el sistema para las mediciones I-V y como capa dieléctrica en la construcción del sistema MOS presenta las características morfológicas que se detallan en las siguientes Figura B.1 y Tabla B.1.

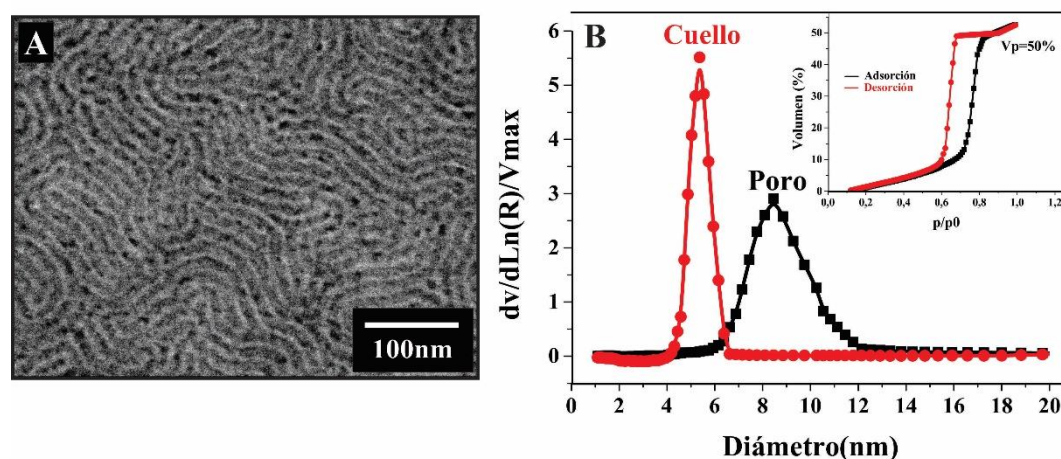


Figura B.1. Micrografías MEB de vista superior (A) y Distribución de tamaño de poro e isothermas de absorción-desorción de agua (B) de las películas mesoporosas de SiO_2 .

Tabla B.1. Resumen de las características estructurales de la película mesoporosa de sílica sintetizada.

Diámetro medio de la distribución de cuellos	Diámetro medio de la distribución de poros	Espesor de film	Volumen poroso
5nm	9nm	180nm	50%

Apéndice C

Elipsoporosimetría Ambiental

1. Principios Básicos de Elipsometría.

La elipsometría es una técnica no destructiva que puede ser utilizada sobre medios transparentes y semitransparentes que se basa en medir el cambio del estado de polarización de la luz después de la reflexión sobre su superficie.¹ La luz linealmente polarizada incide sobre la superficie de la muestra y se analiza el nuevo estado de polarización (elíptico) después de la reflexión sobre la muestra.

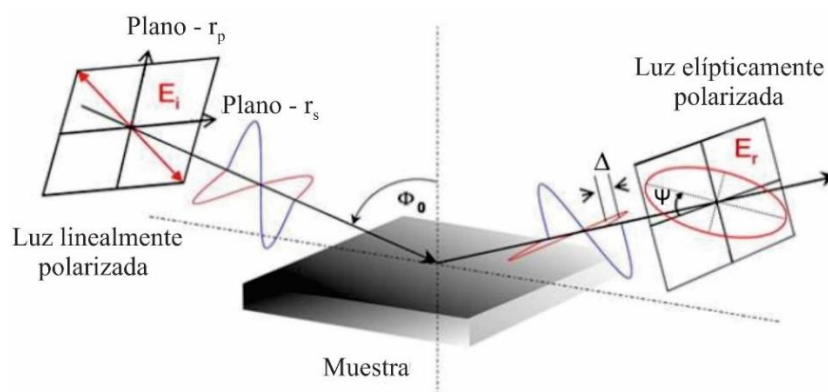


Figura C.1. En el esquema se muestra el cambio de estado de polarización de la luz que incide linealmente sobre una muestra y se refleja elípticamente, donde: r_p y r_s representan los componentes del campo eléctrico polarizado paralelo y perpendicular respectivamente. Δ representa el cambio de fase y Ψ el cambio de amplitud.

La luz reflejada presenta cambios de fase que son diferentes para los componentes del campo eléctrico polarizados paralelo (p) y perpendicular (s) al plano de incidencia. La elipsometría mide este estado de polarización, más precisamente, la relación compleja que se escribe como: $\rho = \frac{r_p}{r_s} = \tan\Psi * \exp(i\Delta)$ donde surgen los parámetros elipsométricos Δ y Ψ (correspondientes al cambio de fase y de amplitud respectivamente) de los componentes r_p y r_s . Los coeficientes de reflectancia están directamente relacionados a las constantes ópticas de la superficie según la relación de

Fresnel y se asume como ambiente el aire: $r_s = \frac{\cos \phi_i - n \cos \phi_t}{\cos \phi_i + n \cos \phi_t}$ y $r_p = \frac{n \cos \phi_i - \cos \phi_t}{n \cos \phi_i + \cos \phi_t}$,

donde n es el índice de refracción $n = N - ik$ (k corresponde a la absorción óptica).²

Por medio de esta técnica se pueden determinar las propiedades (espesor y características ópticas) de muestras monocapa y multicapa mediante el índice de refracción (n) y absorción óptica (k)¹ luego de medir los dos parámetros elipsométricos en un amplio rango de longitud de onda y usando un modelo óptico adecuado.

2. Elipsoporosimetría Ambiental.

La Elisoporosimetría Ambiental, reportada por primera vez por Baklanov en el 2000,³ es una técnica para la caracterización de películas delgadas mesoporosas soportadas sobre un sustrato.⁴ Por medio de los mismos principios y modos de operación de la elipsometría además de determinar el espesor y el índice de refracción del material también se obtiene información acerca del volumen accesible, la distribución de tamaños de poros y de conexiones entre poros (cuellos) de películas mesoporosas. Esta técnica consiste en trazar una isoterma de adsorción-desorción a partir de las variaciones del índice de refracción de la película, inducida por el cambio de la presión parcial de un disolvente orgánico sobre una película (agua, en el caso de este trabajo de tesis) y por lo tanto, distintas instancias de llenado de los poros.

El equipo de medición consiste en una cámara de presión controlada y un elipsómetro espectroscópico¹ (Figura C.2) en el que se obtienen las curvas típicas de los proceso de adsorción y desorción para el índice de refracción (Figura C.2A) y para el volumen adsorbido que se calcula a partir de n (Figura C.2B). Inicialmente los poros son vaciados haciendo fluir aire seco en el interior de la cámara, posteriormente se inicia el flujo de aire húmedo (con contenido controlado de vapor de agua), incrementando paulatinamente la humedad en la cámara. A medida que la humedad aumenta, se produce inicialmente la condensación del vapor de agua en los cuellos mientras que en los poros no se produce aún la condensación debido a su mayor tamaño. El contenido de humedad sigue aumentando hasta alcanzar el inicio de la condensación en el interior de los poros, el cual se manifiesta en un aumento abrupto del índice de refracción

debido a que los poros se llenan de agua. Si se sigue aumentando la humedad se obtiene rápidamente una estabilización del volumen adsorbido, correspondiente al llenado completo de los poros. Posteriormente la humedad de la cámara empieza a disminuir hasta alcanzar una presión tal que el agua de los cuellos se evapora logrando posteriormente el vaciado de los poros hasta que toda la mesoestructura se encuentra libre de agua con $P/P_0 = 0$.

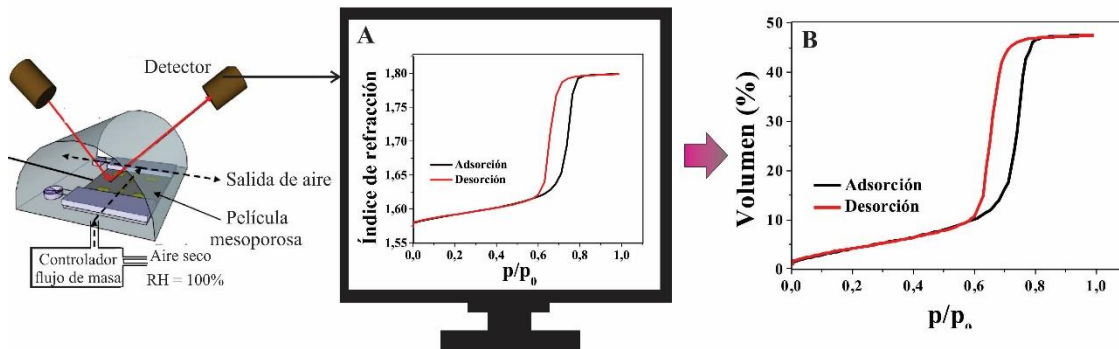


Figura C.2. Esquema de un elipsómetro acoplado a una cámara de presión controlada en el que se obtienen los parámetros necesarios para la construcción de la isoterma de los proceso de adsorción y desorción para el índice de refracción (A) y a partir de esto el volumen adsorbido (B).

El método óptico de modelado utilizado para estimar el volumen poroso y las determinaciones de isothermas, se basa generalmente en la ecuación de Lorentz-Lorenz:

$$B = \sum_i N_i \alpha_i = \frac{3(n^2-1)}{4\pi(n^2+2)} \quad \text{C.1}$$

donde B es la polarizabilidad por unidad de volumen, N_i y α_i es el número de moléculas y la polarizabilidad molecular del material de cada componente del medio y n el índice de refracción efectivo del medio. Particularmente la ecuación C.1 se utiliza para calcular la densidad de un material poroso a partir de los índices de refracción determinados por elipsometría espectroscópica.³

El volumen adsorbido en términos de los índices del solvente y de las mediciones del material con sus poros llenos y vacíos (no se requiere conocimiento del índice de la matriz del film) está representado por la siguiente ecuación:

$$V = \frac{(n_{pl}^2-1)}{(n_{pl}^2+2)} - \frac{(n_{pv}^2-1)}{(n_{pv}^2+2)} / \frac{(n_s^2-1)}{(n_s^2+2)} \quad C.2$$

partir del estudio de la variación del índice de refracción en las distintas condiciones de humedad, puede obtenerse la cantidad de solvente adsorbido en los poros y la información relativa al tamaño de poros y cuellos de la película, basados en la ecuación de Kelvin.⁴

$$RT \ln P_a/P_0 = -\frac{\gamma V_l}{R_p - h_a} \quad C.3$$

mientras que para la etapa de desorción resulta

$$RT \ln P_d/P_0 = -\frac{2\gamma V_l}{R_p - h_d} \quad C.4$$

donde R es la constante universal de los gases, T es la temperatura, P_a y P_d son la presión de vapor durante la adsorción y desorción, respectivamente, P₀ es la presión de saturación, γ es la tensión superficial del líquido, V_l es el volumen molar del líquido R_p es el radio del poro, h_a y h_d son los espesores de la capa de líquido en la superficie del poro para las presiones relativas P_a/P₀ y P_d/P₀, respectivamente. De esta manera, a partir de la isoterma de adsorción usando la ecuación C.3 se obtiene la distribución de tamaño de poro, mientras que el análisis de la curva de desorción junto con la ecuación C.4 permite obtener la distribución del tamaño de cuellos del film.

Referencias

- (1) Bourgeois, A.; Turcant, Y.; Walsh, C.; Defranoux, C. Ellipsometry Porosimetry (EP): Thin Film Porosimetry by Coupling an Adsorption Setting with an Optical Measurement, Highlights on Additional Adsorption Results. *Adsorption* **2008**, *14* (4–5), 457–465.
- (2) Losurdo, M.; Hingerl, K. *Ellipsometry at the Nanoscale*; Springer: USA, 2013.
- (3) Baklanov, M. R.; Mogilnikov, K. P.; Polovinkin, V. G.; Dultsev, F. N. Determination of Pore Size Distribution in Thin Films by Ellipsometric Porosimetry. *J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanom. Struct.* **2000**, *18* (3), 1385.
- (4) Boissiere, C.; Grosso, D.; Lepoutre, S.; Nicole, L.; Bruneau, A. B.; Sanchez, C. Porosity and Mechanical Properties of Mesoporous Thin Films Assessed by Environmental Ellipsometric Porosimetry. *Langmuir* **2005**, *21* (26), 12362–12371.