

UNIVERSIDAD NACIONAL DE GENERAL SAN MARTÍN
COMISIÓN NACIONAL DE ENERGÍA ATÓMICA
INSTITUTO DE TECNOLOGÍA "Prof. Jorge A. Sabato"

Materiales funcionales multiescala basados en películas de óxidos mesoporosos^(*)

María Cecilia Fuertes

Director: Dr. Galo J. de A. A. Soler-Illia

Lugar de trabajo: Comisión Nacional de Energía Atómica - Centro
Atómico Constituyentes – Gerencia de Química

(*)Tesis para optar al título de Doctora en Ciencia y Tecnología, mención Materiales

República Argentina

2009

Materiales funcionales multiescala basados en películas de óxidos mesoporosos

Los óxidos mesoporosos son materiales nanoestructurados que presentan poros monodispersos organizados, con tamaños entre 2 y 50 nm, y una elevada área específica (100 - 1000 m²/g). El método de obtención de estos materiales se basa en la combinación de reacciones sol-gel, que dan lugar al material inorgánico, y el autoensamblado de moléculas anfifílicas, que actúan como molde de los poros. La síntesis de films delgados de óxidos mesoporosos (FDMP) es un campo que ha avanzado significativamente en los últimos años, por su potencial para producir recubrimientos avanzados con nuevas aplicaciones ópticas, optoelectrónicas y catalíticas. Sin embargo, muchas características fundamentales para aplicaciones industriales, tales como el espesor, la porosidad, el índice de refracción, la interconexión entre poros y las propiedades de sorción de moléculas no se conocen en profundidad. La determinación de estas propiedades para diferentes óxidos mesoporosos es fundamental para utilizar estos materiales como bloques de construcción de estructuras más complejas.

En la primera parte de esta tesis se estudió sistemáticamente el rol de las variables de síntesis y procesamiento en el espesor, volumen poroso y tamaño de poro para FDMP de SiO₂, TiO₂ y en menor medida, de ZrO₂. Los materiales obtenidos se caracterizaron mediante diferentes técnicas: MET, MEB, XRR, 2D-SAXS, y PEA. Estas películas porosas se modificaron mediante la inclusión de grupos funcionales orgánicos en la superficie de los poros, o nanopartículas de plata en el interior de los poros, obteniéndose films híbridos orgánico-inorgánicos o materiales nanocompuestos metal@óxido, respectivamente. Luego, se estudiaron las propiedades ópticas y de sorción de los óxidos modificados sintetizados. De esta manera, se obtuvo un abanico de FDMP funcionales bien caracterizados que pueden utilizarse para diseñar y construir materiales avanzados a partir del conocimiento de las propiedades particulares de cada capa.

En la segunda parte, se desarrollaron los métodos de síntesis y procesamiento necesarios para formar arreglos bicapa y multicapa utilizando FDMP. Se estudiaron sus propiedades ópticas, así como la sorción de vapores, y la reactividad selectiva frente a la post-funcionalización y reducción de iones metálicos. El conocimiento adquirido en films monocapa se utilizó para modificar selectivamente las capas de TiO₂ en estructuras de dos o más capas de sílice y titania, de manera de obtener sistemas con funciones orgánicas y/o nano-objetos precisamente localizados en el espacio. La síntesis de multicapas formadas por óxidos alternados permitió obtener cristales fotónicos unidimensionales mesoporosos, con propiedades ópticas sensibles al entorno.

Las bicapas y multicapas poseen características propias de las capas individuales que las componen (tamaño y orden de los mesoporos, porosidad, índice de refracción), pero también ocurre una sinergia entre las capas, principalmente en relación a las propiedades de sorción de bicapas y multicapas formadas por films con diferentes tamaños de poro. Las capas con poros más pequeños regulan las propiedades de sorción-desorción de todo el sistema multicapa.

El control del orden en diferentes escalas (grupos funcionales superficiales, mesoporos ordenados, índice de refracción periódico en multicapas) implica el control de las características derivadas de la escala: propiedades de sorción, localización de nano-objetos en el espacio, y difracción de luz visible debido a la periodicidad en la macroescala. Los materiales sintetizados encuentran potenciales aplicaciones como recubrimientos antirreflectantes, sustratos para catálisis y para SERS y sensores basados en cristales fotónicos porosos, entre otras.

Multiscale functional materials based on mesoporous oxide thin films

Mesoporous oxides are nanostructured materials with high specific surface ($100 - 1000 \text{ m}^2/\text{g}$) and highly ordered monodisperse pores (pore size between 2 and 50 nm). These materials are synthesized by the combination of two processes: sol gel reactions that lead to the inorganic framework, and the self assembly of amphiphilic molecules, which act as a pore template. The synthesis of mesoporous oxide thin films (MOFT) has been studied due to their potential in the field of advanced coatings, with novel applications in (photo)catalysis, optical devices and sensors.

Nevertheless, some fundamental characteristics for the industrial applications of these materials, such as thickness, porosity, refractive index, pore interconnection and sorption properties are not well determined. The study of these properties for different mesoporous oxides is fundamental for the utilization of MOFT as building blocks for more complex structures.

In the first part of this work, a systematic study of the influence of the synthesis and processing parameters on thickness, porous volume and pore size was done for SiO_2 , TiO_2 and ZrO_2 . The obtained materials were characterized using different techniques: TEM, SEM, XRR, 2D-SAXS, and EEP. Porous films were modified with functional groups in the pore surface or metallic nanoparticles inside the mesopores, and the sorption and optical properties of the obtained nanocomposites films obtained were studied. The library of well-characterized functional MOFT could then be used in order to design and build advanced materials, taking advantage of the individual properties of each layer.

In the second part, the synthesis and processing method for the construction of bilayers and multilayers based on MOFT were developed. Multilayered systems characteristics like optical properties, vapor sorption response, post-functionalization selective reactivity and metal ions reduction were studied. Alternated stacks of SiO_2 and TiO_2 MOFT were built, to obtain the first example of sol-gel derived mesoporous Bragg Reflectors with ordered pores in the mesoscale and optical properties sensitive to the environment.

Each layer in bilayered and multilayered structures retains its own characteristics (pore size, mesopores order, porosity, refractive index) but a synergy between the layers also occurs. This behavior is reflected mainly in the sorption properties of multilayers built using alternated MOFT with different pore sizes. Smaller pore layers determine the adsorption-desorption properties of the whole multilayered stack.

The control of order in different length-scales (superficial functional groups, ordered mesopores, periodic variation of refractive index in multilayers) implies control of scale-derived properties: sorption, nano-objects spatial localization and light diffraction due to the macroscale periodicity. Synthesized materials find potential applications as antireflective coatings, catalysis and SERS substrates and sensors based on photonic crystals, among others.

Agradecimientos

En primer lugar, quiero agradecer a la Educación Pública, que me brindó una excelente formación desde la secundaria, en el Colegio Nacional A. U. Illia, luego en la Universidad Nacional de Mar del Plata, y finalmente en el Instituto Sabato y la Universidad Nacional de San Martín. Agradezco también al CONICET, por la beca de doctorado, y a la UNSaM y el Instituto Sabato, por la beca de maestría.

A continuación, quiero mencionar y agradecer a toda la gente que ha colaborado a lo largo de estos 4 años para que esta tesis sea posible.

En CNEA:

- × A Galo, por haber dirigido esta tesis, por su apoyo y su generosidad, por enseñarme muchísimas cosas, por sus ideas geniales y su buena onda. Y a su familia, Astrid, Daphne y Eugenia, porque son divinas.
- × A Paula Angelomé, por todo: por su ayuda desde el primer día hasta hoy, por haber leído y corregido esta tesis, por las charlas científicas y de las otras, por los experimentos que hizo por mí y los que planificamos juntas, y por haber estado siempre.
- × A todos mis compañeros de laboratorio y oficina: Pau C, Pau Z, Aleka, Andy, Edu, Martín M, Martín B, Ale W, Paulita, Ianina, Leticia, Guido, Diego, Mariela, Glenda, Gonzalo y Saša por la buena onda, y la ayuda siempre que la necesité.
- × A Alberto Regazzoni, por las largas charlas, de ciencia y muchas otras cosas, y por su confianza.
- × A Pedro Morando, por los almuerzos compartidos, por sus escritos y anécdotas, y por su buena onda.
- × A Paula Araujo, por su sincera disposición a ayudar siempre que alguien la necesite, por ser tan generosa y escucharme en los malos momentos.
- × A Aleka, por su empuje, sus ganas de mejorar las cosas y su apoyo durante la escritura de la tesis y en muchas ocasiones más. Y por las meriendas con chocolatada.
- × A Martín M., por todos los experimentos que planeamos e hicimos juntos y por haber corregido esta tesis.
- × A Alejandro W., por sus ideas sobre incorporación de nanopartículas en los films, que resultaron en una parte importante de esta tesis.
- × A Andy Z., por sus chistes y las ideas y teorías que tiene siempre, para todo.
- × A Paula S., por las medidas de adsorción de Azul de Metileno.
- × A Guido, por las charlas de música, y porque lo extrañamos mucho.
- × A Saša, por la alegría que trajo de Eslovenia.
- × A Diego Passarella, por ser un amigo y por todos los desarrollos que hizo (y todos usamos) en films mesoporosos de sílice. Y también por la fuente del dip coater.
- × A Paula Longinotti, por las charlas de pasillo, por escuchar mis penas y por su amistad.

- × A Laura Japas, porque es de primera. Por toda la ayuda que me brinda en muchísimas cosas, y por todo lo relacionado con la docencia.
- × A Gabriela Leyva, por los análisis térmicos, y también por su ayuda en relación a la docencia.
- × A Hugo Bianchi, por todos los arreglos experimentales que desarrolló, e hicieron posibles muchas de las medidas de esta tesis.
- × A Victor Luca, que es un maestro y, además, se llevó muestras a Australia para adelgazarlas, y medirlas por MET y EDS.
- × A Mariana Rosenbusch, por las fotos de MEB y los EDS de muchísimas muestras, tanto para la tesis de maestría como para el doctorado, siempre con muy buena onda.
- × A Patricia Bozzano, por las medidas de MET.
- × A Horacio Troiani y Mara Granada, por las fotos de MET. En especial, a Horacio por sus charlas y su pasión por lo que hace.
- × A Ramón Castillo Guerra, por prestarme los microscopios ópticos y la cámara digital para tomar muchas de las fotos de esta tesis.
- × A Graciela Abuin, por el viscosímetro.
- × A Alcira, que simplificaba todos los trámites.
- × A Darío y Martín, por los chistes y los sandwiches de lomito.
- × Y a toda la gente de la CNEA que me ayudó de alguna forma.

En la FCEyN, UBA:

- × A la gente del CMA: Lía Pietrasanta, Silvio Ludueña y Natalio de Vincenzo. Especialmente a Natalio, por las excelentes fotos de MET y por las anécdotas.
- × A Claudia Marchi, por la infinidad de fotos de MEB-EC que ha tomado de mis muestras en estos años, por haber adelgazado multicapas para ver en sección transversal y por su paciencia y dedicación.
- × A Matías J., por alguna que otra charla científica, y por las visitas a CNEA.
- × A Coco, por las medidas de elipsometría.
- × A Sara, por las charlas sobre sol-gel y plasmones.
- × A María Luz, por su gran ayuda con las ecuaciones de plasmones y cristales fotónicos.

En el ICMS, Sevilla:

- × A Hernán Miguez, por sus ideas que dieron lugar a una parte importante de esta tesis y por haberme recibido tan bien en su laboratorio.
- × A Silvia Colodrero, por su ayuda en las medidas de las multicapas en función de la presión, y por su buenísima onda.
- × A Gabriel Lozano y Javier López Alcaraz, por el desarrollo del programa para simular los espectros de las multicapas. En particular, a Gabri, por toda su ayuda.
- × A Agustín Mihi, por los tantísimos intentos de que salieran los cristales coloidales.

En el LNLS, Campinas:

- ✖ Al LNLS; por permitirnos ir a medir en muchas ocasiones, lo cual hizo posible obtener gran parte de los resultados de esta tesis.
- ✖ En particular, a Guinter, de la línea XRD2, por su gran ayuda en las medidas de XRR y a Tomás, Fernando e Iris, de las líneas SAXS1 y 2.
- ✖ A Charly Figueroa y Vero, por recibirnos tan bien en Campinas, y llevarnos a comer a lugares espectaculares.

Fuera del trabajo, quiero agradecer a toda la gente que me brindó su apoyo y su confianza:

- ✖ A Marce, porque a pesar de que nos vemos poco, conservamos el mismo cariño desde que nos conocimos, el primer día de clases, hace ya 19 años.
- ✖ A Andrea, por acompañarme a lo largo de tantos años compartiendo muchísimas cosas. Y a su hija, Julia Ema, porque es preciosa y la extraño mucho.
- ✖ A Hernán, por ser un gran amigo, y por poder hablar de todo.
- ✖ A Azu, por ser tan buena amiga y por creer mucho en mí.
- ✖ A Anita, gracias por todo el apoyo siempre, por las charlas y la risa, y por tu amistad. Y a Pablo, por sus historias y su buena onda.
- ✖ A Josefina, por su alegría y dedicación, y por las medidas de nanoindentación.
- ✖ A Cacho P. L., por su apoyo desde que era estudiante de Ingeniería, por haberme llevado a mi primer congreso, y por ser un gran amigo.
- ✖ A los integrantes de las *cenar de los jueves*: Pau, Diego, Romi, Luifa y, algunas veces, Anita y Pablo, por la buena comida y las charlas. Se los extraño mucho por acá.
- ✖ A mi familia política: Carmen, Horacio, Rina, Marisa, Daniel y Alejandro, por recibirme tan bien siempre, y por haberme aceptado en su familia desde el primer día.
- ✖ A mis sobrinos, Ángel, Gabi, Nacho y Agus, por ser tan dulces y alegrarme tanto cada vez que los veo.
- ✖ A Julia María, por darme una mano tan grande cuando vine a vivir a Buenos Aires, y por los asados en el campo.
- ✖ A mis abuelos Irma y Alejandro, por su cariño y por cuidarme tanto.
- ✖ A mi tía Adriana y a Miguel, porque son geniales. ¡Gracias tía por los cuadros!
- ✖ A mis hermanos, Pau, Mer y el Cholo. Porque confían mucho en mí, por el cariño que nos tenemos, y porque siempre me apoyaron. También por las críticas y por todo lo que me hicieron crecer, cada uno a su manera. Y a Pablo, Topi y Vicky, por acompañarlos.
- ✖ A mis papás, María y Daniel. Gracias por todo, por cuidarme y quererme tanto, por su apoyo incondicional, por dejarme hacer todo lo que quise y por confiar tanto en mí.
- ✖ Y a Martín. Por estar a mi lado, por escucharme, ayudarme, cuidarme y amarme tanto. Por haber soportado las cosas buenas y malas de la tesis y de la vida. Gracias, mi amor, por hacer que cada día sea tan lindo y por tratar de que las cosas difíciles sean mucho más simples.

A mi familia
A Martín

ÍNDICE

Capítulo I. Introducción

1) Materiales mesoporosos	1
1.1) <i>Desarrollo histórico de los materiales mesoporosos</i>	2
1.2) <i>Síntesis de óxidos mesoporosos</i>	3
2) Métodos de síntesis de materiales mesoporosos	7
2.1) <i>Precipitación</i>	7
2.2) <i>Moldeado verdadero por cristales líquidos</i>	7
2.3) <i>Autoensamblado Inducido por Evaporación (AEIE)</i>	8
3) Materiales mesoporosos funcionales	10
3.1) <i>Reducción de metales en matrices mesoporosas</i>	11
3.2) <i>Multicapas mesoporosas</i>	14
4) Objetivos de este trabajo de tesis	20

Capítulo II. Materiales y métodos

1) Esquema general de la síntesis de films mesoporosos	27
2) Preparación de las soluciones precursoras	27
2.1) <i>Precursores inorgánicos</i>	28
2.2) <i>Agentes moldeantes</i>	28
2.3) <i>Composición de los soles</i>	29
2.4) <i>Caracterización de los soles</i>	30
3) Síntesis de films y xerogeles	30
3.1) <i>Preparación de xerogeles mesoporosos</i>	30
3.2) <i>Preparación de films mesoporosos</i>	30
4) Modificación superficial con moléculas orgánicas	34
5) Síntesis de materiales mesoporosos compuestos metal@óxido	35
6) Caracterización de los materiales obtenidos	36
6.1) <i>Técnicas de microscopía</i>	36
6.2) <i>Técnicas de rayos X</i>	38
6.3) <i>Técnicas espectroscópicas</i>	47
6.4) <i>Análisis térmico</i>	48
6.5) <i>Determinación de propiedades de sorción y caracterización mecánica</i>	48

Capítulo III. Films mesoporosos

1) Introducción	57
-----------------	----

2) Caracterización estructural de films mesoporosos	57
2.1) Estructura de los arreglos de mesoporos y distancias interporo	58
2.2) Determinación del espesor de films delgados mesoporosos	61
2.3) Determinación de porosidad e índice de refracción de films mesoporosos	69
3) Propiedades de sorción de films mesoporosos	72
4) Conclusiones	77

Capítulo IV. Films mesoporosos modificados

1) Introducción	81
2) Funcionalización de films mesoporosos	81
2.1) Estudios de accesibilidad. Adsorción de azul de metileno	82
2.2) Estudios de selectividad. El caso del dihexadecilfosfato	84
3) Síntesis de materiales nano-compuestos metal@óxido	86
3.1) Síntesis de NP de plata en films no mesoporosos	87
3.2) Síntesis de NP de plata en films mesoporosos de TiO_2	90
3.3) Síntesis de NP de plata en films mesoporosos de SiO_2	109
3.4) Síntesis de NP de plata en films mesoporosos de ZrO_2	115
3.5) Síntesis de NP de plata en films mesoporosos de óxidos mixtos	116
4) Conclusiones	121

Capítulo V. Bicapas mesoporosas

1) Introducción	125
2) Síntesis de bicapas mesoporosas	126
3) Caracterización estructural de bicapas mesoporosas	130
3.1) Estudios de SAXS con detección bidimensional	130
3.2) Estudios de microscopía electrónica	132
3.3) Estudios de reflectometría de RX	134
4) Propiedades de sorción de bicapas mesoporosas	138
4.1) Bicapas con SC y TF	139
4.2) Bicapas con SC y TB	141
5) Funcionalización de bicapas mesoporosas	143
6) Síntesis de nanopartículas metálicas en bicapas mesoporosas	146
7) Conclusiones	155

Capítulo VI. Multicapas mesoporosas

1) Introducción	159
2) Propiedades ópticas de cristales fotónicos unidimensionales	160

3) Diseño y construcción de cristales fotónicos unidimensionales	161
3.1) <i>Síntesis de estructuras multicapa</i>	161
3.2) <i>Caracterización estructural de multicapas</i>	164
3.3) <i>Propiedades ópticas de RBM</i>	169
4) Propiedades de sorción de multicapas mesoporosas	178
4.1) <i>Estudios generales</i>	179
4.2) <i>Propiedades de sorción de RBM</i>	182
5) Funcionalización de multicapas mesoporosas	189
5.1) <i>Modificación de multicapas por post-funcionalización</i>	189
5.2) <i>Efecto de la funcionalización en las propiedades ópticas de RBM</i>	191
6) Síntesis de nanopartículas metálicas en multicapas mesoporosas	193
6.1) <i>Síntesis de NP en tricapas</i>	194
6.2) <i>Síntesis de NP en RBM</i>	196
7) Conclusiones	200
 Conclusiones generales y perspectivas	 203
 Publicaciones derivadas del presente trabajo de tesis	 207

Abreviaturas utilizadas en esta tesis

- 2D-SAXS:** Dispersión de Rayos X a bajo ángulo, con detección bidimensional (del inglés *Small Angle X-ray Scattering*)
- AEIE:** Autoensamblado Inducido por Evaporación
- ATD:** Análisis Térmico Diferencial
- ATG:** Análisis termogravimétrico
- CF:** Cristal fotónico
- DRX:** Difracción de Rayos X
- EDS:** Espectroscopia dispersiva en energía (del inglés *Energy Dispersive Spectroscopy*)
- FWHM:** ancho del pico a la mitad de la intensidad máxima (del inglés *Full-Width at Half Maximum*)
- FTIR:** Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (del inglés *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*)
- HR:** Humedad Relativa
- MEB:** Microscopía Electrónica de Barrido
- MEB-EC:** Microscopía Electrónica de Barrido por Emisión de Campo
- MET:** Microscopía Electrónica de Transmisión
- NP:** Nanopartículas
- PEA:** Porosimetría Elipsométrica Ambiental
- RB:** reflector de Bragg
- RBM:** reflector de Bragg mesoporoso
- RX:** Rayos X
- T:** Temperatura
- TEOS:** Tetraetóxido de silicio
- UV-Vis:** Ultravioleta-visible
- V:** Velocidad de *dip coating*
- XRR:** Reflectometría de rayos X (del inglés *X Ray Reflectometry*)

Capítulo I

Introducción

En este capítulo se describirán las principales características y propiedades de los films de óxidos mesoporosos. Además, se describirán las aplicaciones en plasmónica y fotónica de materiales complejos derivados de estos óxidos. Finalmente, se presentarán los objetivos del presente trabajo de tesis.

1) Materiales mesoporosos

Los nanomateriales exhiben propiedades físicas y químicas diferentes a las de los materiales tradicionales debido a que poseen al menos una dimensión en el rango 1-100 nm. Existe una gran variedad de propiedades como el punto de fusión, la conductividad o las propiedades ópticas de un material que poseen una fuerte dependencia con el tamaño en la escala nanométrica. Estas propiedades han convertido a la nanotecnología en una de las áreas de mayor desarrollo del siglo XXI¹.

Cualquier material tradicional puede procesarse como nanomaterial mediante dos caminos, conocidos como *top down* (de arriba hacia abajo) y *bottom up* (de abajo hacia arriba). En el primer caso, se reduce el tamaño del material hasta que alguna de las dimensiones sea del orden del nm y en el segundo caso se generan, a partir de precursores moleculares, objetos con tamaño controlado, o arreglos periódicos en la escala nanométrica¹.

Si bien una gran parte de los esfuerzos en la producción de nanomateriales ha sido dirigido hacia la producción de nanopartículas, un campo novedoso que está en plena expansión es el de los materiales nanoporosos, que presentan cavidades con tamaño controlado en la escala nanométrica. La presencia de nanoporos trae aparejadas nuevas propiedades ligadas fundamentalmente a dos aspectos. Por un lado, estos materiales poseen una elevada área superficial siempre disponible dentro de una matriz robusta, ya que no presentan los problemas asociados al sinterizado o a la agregación, típicos de las nanopartículas. Por otro lado, presentan propiedades derivadas del confinamiento de materia en poros monodispersos y pueden utilizarse como nanorreactores para generar objetos o nanocompuestos.

Según la definición de la IUPAC, los materiales porosos se dividen en tres categorías de acuerdo al diámetro de poro (d) que presentan: microporosos ($d < 2$ nm), mesoporosos ($2 < d < 50$ nm) y macroporosos ($d > 50$ nm). De acuerdo a esta definición, los materiales texturados a escala mesoscópica son nanomateriales.² Los avances tecnológicos en múltiples campos como adsorción, separación, catálisis, liberación controlada de drogas, sensores, fotónica, etc., requieren del desarrollo de materiales porosos con estructura controlada y una arquitectura de poros diseñada a medida según la aplicación. Si bien los materiales microporosos satisfacen muchas de estas demandas, el tamaño de sus poros es demasiado pequeño para algunos de los usos. Esta situación, sumada a la aparición de nuevos fenómenos en la escala mesoscópica (condensación capilar, nanofluidica, etc.) explican el gran avance que presentan actualmente los materiales mesoporosos³. Además, este desarrollo provee no sólo una serie de materiales novedosos que poseen poros de tamaño uniforme altamente ordenados y una gran superficie

específica sino la posibilidad de generar arreglos periódicos de compuestos orgánico-inorgánicos, o sistemas de una o más capas modificadas con nanopartículas, permitiendo el diseño de nuevas propiedades derivadas de estos materiales⁴.

1.1) Desarrollo histórico de los materiales mesoporosos

Hasta principios de los años 90, los materiales porosos más ampliamente estudiados eran la familia de aluminosilicatos cristalinos conocidos como zeolitas⁵, preparados utilizando moléculas como moldes. Las posibles aplicaciones de este tipo de materiales son limitadas debido al tamaño de poro que presentan (diámetro menor a 2 nm). En 1992, un grupo de la Mobil Oil Corporation reportó la síntesis de los primeros materiales mesoporosos ordenados: la familia de sílices M41S (MCM-41, MCM-48, etc.)⁶. La síntesis de estos materiales se realiza en medio acuoso por precipitación e involucra la hidrólisis-condensación de un precursor inorgánico en presencia de un surfactante catiónico, que actúa como agente moldeante. Este último se organiza en arreglos supramoleculares por lo que los sólidos así obtenidos presentan alta área específica ($\approx 1000 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) con poros monodispersos de tamaño mayor al de las zeolitas: entre 2 y 10 nm, de acuerdo a las condiciones de síntesis.

Poco después, se realizaron estudios de los mecanismos involucrados en la formación de estos materiales⁷⁻⁹ y se sumaron los primeros ejemplos de óxidos diferentes a SiO_2 ¹⁰. Más tarde, se reportaron los primeros ejemplos de óxidos mesoporosos de metales de transición¹¹⁻¹³ y finalmente, se presentó la síntesis de óxidos mixtos mesoporosos, que comenzó a partir del trabajo fundacional de síntesis de óxidos mixtos de Si y Al⁶.

A los surfactantes catiónicos utilizados en las primeras síntesis se sumaron moldes aniónicos¹⁰ y no iónicos, como aminas¹⁴, copolímeros dibloque^{15,16} y copolímeros tribloque^{15,17} basados en polióxido de etileno. Algunos de los materiales obtenidos presentaron poros altamente ordenados; entre estos, se encuentra la sílice SBA-15, desarrollada por investigadores de la Universidad de Santa Bárbara utilizando como molde el copolímero tribloque Pluronic P123¹⁷. Este material presentaba un tamaño de poro y espesor de pared significativamente mayor que los obtenidos hasta el momento, por lo que el estudio de sistemas similares y de sus posibles aplicaciones se expandió rápidamente.

Además, se desarrollaron nuevas formas de procesamiento: monolitos¹⁶, fibras^{18,19}, esferas¹⁸ y estructuras jerárquicas²⁰. Sin embargo, la obtención de materiales mesoporosos en forma de films delgados es uno de los ejemplos de procesamiento más interesantes, ya que permiten ampliar significativamente el rango de posibles aplicaciones de estos sistemas. Los primeros films mesoporosos se obtuvieron a partir de la evaporación de las mismas soluciones que daban lugar a los polvos mediante *spin coating*^{21,22} o en las interfaces agua-sustrato^{23,24} y agua-aire²⁵. Más adelante, se obtuvieron films mediante técnicas de evaporación controlada²⁶ y *dip coating*²⁷⁻²⁹. Esta última técnica permitió el desarrollo del Autoensamblado Inducido por Evaporación (AEIE)³⁰, que facilitó la obtención de films delgados mesoporosos de manera reproducible.

Desde fines de los noventa hasta la actualidad, la variedad de materiales mesoporosos reportados ha aumentado considerablemente. Si bien el mayor desarrollo se ha dado en la producción de SiO_2 mesoporoso, es posible obtener óxidos de metales de transición y mixtos, carbón y metales mesoporosos con diversos arreglos de poros. Además, se han obtenido óxidos híbridos mesoporosos conteniendo grupos funcionales orgánicos. En todos los casos, los materiales pueden obtenerse procesados de las más diversas maneras: partículas

monodispersas, fibras, films, monolitos, etc. En recientes trabajos de revisión se puede consultar el grado de avance en relación a la síntesis, caracterización y potenciales aplicaciones de estos materiales^{2,31-35}.

1.2) Síntesis de óxidos mesoporosos

La síntesis de óxidos mesoporosos combina el autoensamblado de surfactantes (que son los agentes moldeantes) con las reacciones de tipo sol-gel, es decir, la hidrólisis y condensación de precursores inorgánicos (en general, cloruros o alcóxidos del metal de interés). Un esquema de los pasos involucrados en la síntesis de estos materiales se muestra en la Figura 1.1.

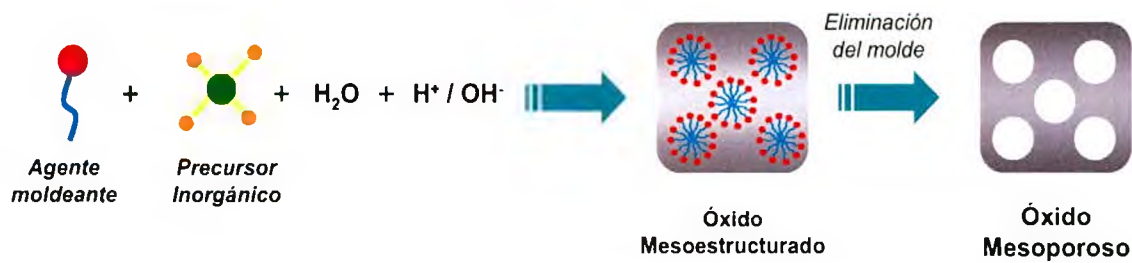


Figura 1.1 Esquema del procedimiento de obtención de óxidos mesoporosos.

A continuación se describirán brevemente cada uno de estos procesos y se discutirán las diferentes alternativas sintéticas propuestas para obtener óxidos mesoporosos.

1.2.1) Precursores y reacciones sol-gel³⁶⁻³⁸

Un sol es una suspensión coloidal de partículas en un líquido y un gel es una estructura tridimensional continua de sólido interconectada con una fase líquida también continua. El proceso sol-gel se define como una ruta coloidal que permite obtener un cerámico mediante una etapa intermedia que incluye los estados sol y/o gel. Este tipo de síntesis se realiza a temperaturas moderadas y en solventes acuosos u orgánicos. Estas condiciones de preparación de materiales hacen posible la obtención de fases amorfas o cristalinas metaestables, la incorporación de moléculas orgánicas o biológicas y el procesamiento de los materiales obtenidos de muy diversas maneras, indicadas en la Figura 1.2.

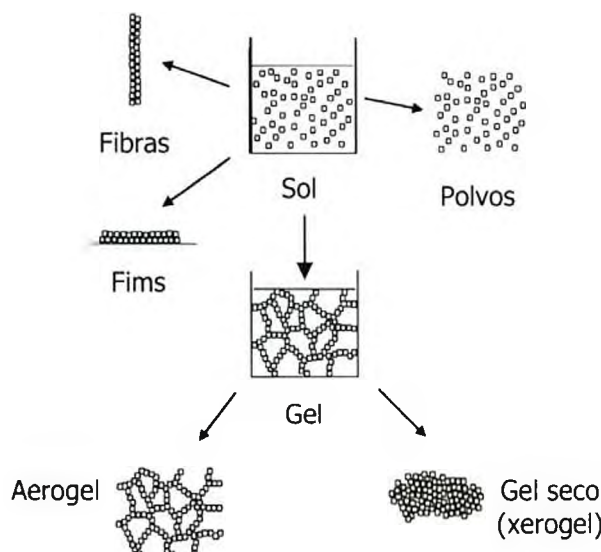


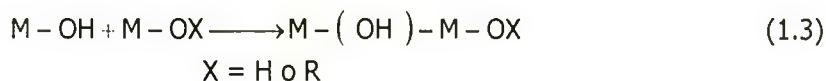
Figura 1.2 Procesamiento de materiales obtenido por el método sol-gel. Adaptado de la referencia 37. La utilización de esta técnica permite obtener óxidos, materiales híbridos orgánico-inorgánicos y otros compuestos procesados como films, polvos, fibras, etc. La combinación de las distintas características de este método de síntesis explica la gran cantidad de usos y aplicaciones que presentan los productos obtenidos.

La formación de un óxido por el método sol-gel implica conectar centros metálicos mediante puentes oxo o hidroxilo para generar (hidroxilo)polímeros de metal en solución. Para ello, se hace reaccionar un precursor MX_4 con agua, donde M es el elemento del cual se quiere obtener el óxido y X es un anión inorgánico o un grupo $-OR$.

El primer paso es la hidrólisis de un grupo alcóxido (o de un anión) para dar lugar a un hidroxocompuesto, tal como se ejemplifica en la ecuación (1.1) para el caso de un alcóxido:



Luego, la especie hidroxilada puede reaccionar con otros centros metálicos, dando lugar a la condensación, cuyos productos son oligómeros y, eventualmente, partículas de óxido. La condensación puede dar lugar a un puente oxo, tal como se muestra en la ecuación (1.2) (reacción llamada oxolación) o un puente hidroxilo, tal como se observa en (1.3) (reacción denominada olación).



En el caso de los alcóxidos de Si la hidrólisis es lenta y se puede catalizar en medio ácido o básico; la velocidad de condensación se minimiza a valores de pH entre 1 y 3. Para precursores de metales de transición, ambas reacciones son procesos rápidos y se requieren medios extremadamente ácidos ($pH < 1$ para M^{IV}) o la presencia de complejantes para evitar la condensación extendida. Estas diferencias en las condiciones de reacción entre el Si y los metales de transición deben ser tenidas en cuenta en el momento de realizar síntesis de óxidos mixtos. Además, es necesario tener en cuenta que, en el caso de utilizar precursores híbridos, que contienen una función orgánica unida al Si mediante un enlace covalente Si-C, las velocidades de hidrólisis y condensación pueden verse modificadas.

La velocidad de las reacciones de hidrólisis-condensación puede controlarse mediante el ajuste de algunas de las siguientes condiciones: tipo de precursor (la velocidad de la hidrólisis depende de la estructura del mismo), solvente y pH del medio, incorporación de complejantes o catalizadores, concentraciones de las distintas especies presentes en solución. Un control preciso de estas variables permite definir el tamaño, la forma y la química superficial de los polímeros inorgánicos que se forman, facilitando el control de las propiedades del material final. Además, es importante tener en cuenta que en las reacciones sol-gel la cinética juega un papel fundamental, resultando posible obtener de manera sencilla, por ejemplo, fases metaestables y materiales amorfos.

1.2.2) Surfactantes y autoensamblado

Algunas de las familias de agentes moldeantes más utilizadas para obtener óxidos mesoporosos se muestran en la Tabla 1.1³.

Tabla 1.1 Principales familias de agentes moldeantes utilizadas para la obtener óxidos mesoporosos³.

Nombre (nombre comercial)	Estructura
Sales de alquil amonio cuaternarias	
Surfactantes Gemini	
Surfactantes aniónicos	
Copolímeros tribloque (Pluronic y otros)	
Alquilpoli(óxidos de etileno) (Brij)	

Las moléculas presentadas en la Tabla 1.1 son anfífilas, es decir, presentan uno o más dominios hidrofóbicos y uno o más dominios hidrofílicos. En baja concentración, estos compuestos se encuentran solubilizados en el medio, sin presentar interacción entre ellos. Al aumentar su concentración en un medio polar, las moléculas comienzan a interactuar buscando formas más estables en la nueva condición más concentrada: las secciones hidrofóbicas se repliegan entre sí solubilizándose mutuamente y dejando expuestas a las secciones hidrofílicas. Esta nueva configuración se denomina micela y la concentración a la cual estas entidades supramoleculares aparecen se conoce como concentración micelar crítica (cmc). A medida que la concentración aumenta, las micelas comienzan a interactuar entre ellas, dando lugar a uno o más arreglos regulares, conocidos como cristales líquidos liotrópicos. Este proceso (Figura 1.3) se denomina autoensamblado y puede definirse como el ordenamiento de moléculas sin influencia externa.

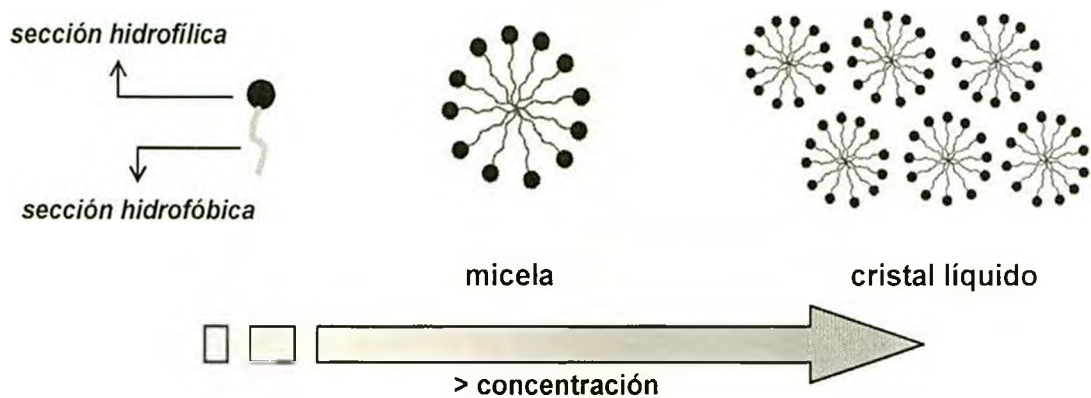


Figura 1.3 Esquema del proceso de autoensamblado. Extraído de la referencia 39.

En la Figura 1.4 puede observarse, a modo de ejemplo, el diagrama de fases para el surfactante catiónico CTAB en agua. Se observa que, dependiendo de la temperatura y la concentración de surfactante, pueden obtenerse soluciones de moléculas, soluciones micelares y arreglos micelares (cristales líquidos) hexagonales, cúbicos y lamelares.

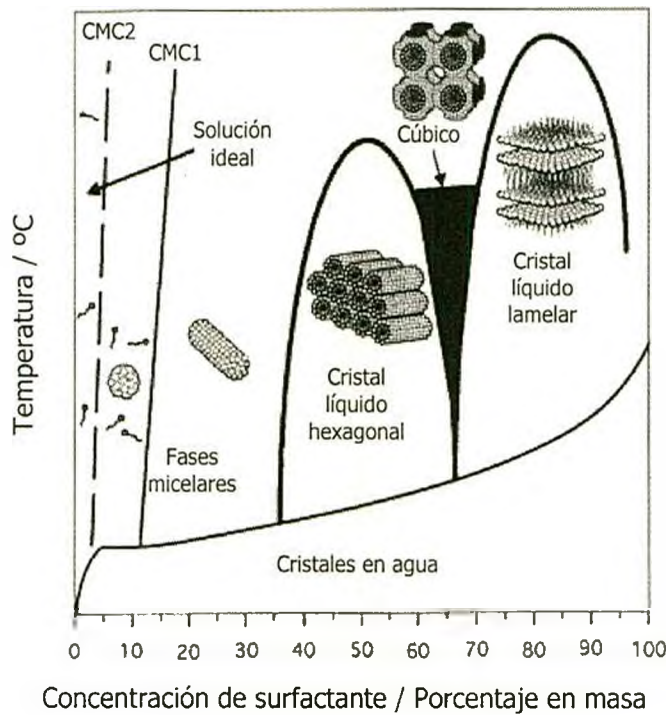


Figura 1.4 Diagrama de fases para el surfactante CTAB en agua, adaptado de la referencia 30.

Por último, es importante destacar que, gracias a los estudios realizados por los polimeristas, en la actualidad se conoce una gran variedad de moléculas que dan lugar a arreglos supramoleculares. Para una descripción más profunda de estos sistemas pueden consultarse las referencias 40-42.

2) Métodos de síntesis de materiales mesoporosos

En los apartados anteriores se describió la base de la síntesis de materiales mesoporosos: las reacciones sol-gel y el autoensamblado de moléculas anfifílicas. Para obtener un material mesoporoso ordenado es necesario que ambos procesos ocurran de manera concertada y que ambos bloques de construcción (micelas y óxido en formación) interactúen de manera adecuada.

Todos los estudios mecanísticos sobre la formación de materiales mesoporosos indican que la interacción entre el precursor inorgánico y el molde es fundamental para controlar el material final obtenido. Esto se debe a que ambos componentes están en contacto a lo largo de una interfaz híbrida, que es del orden de entre algunos cientos y mil m² por gramo. Por lo tanto, una fracción importante de la energía de estabilización de los materiales mesoporosos proviene de la interacción favorable entre la región orgánica y la inorgánica³⁵.

Las distintas formas de interacción entre el molde y la pared inorgánica en formación fueron estudiadas por Huo y colaboradores¹⁰ para el caso de surfactantes cargados y ampliada para el caso de moldes no iónicos por el grupo de Pinnavaia⁴³. El conocimiento sobre este tipo de interacciones permite diseñar el material a obtener mediante la variación de los parámetros de síntesis: precursor, agente moldeante, pH, etc.

La descripción anterior sólo considera la termodinámica del sistema. Sin embargo, la cinética de la reacción es determinante sobre el tipo de material obtenido y depende del método de preparación elegido. A continuación se presentan brevemente los métodos de síntesis de óxidos mesoporosos más difundidos en la literatura y se discuten sus posibilidades, ventajas y desventajas.

2.1) Precipitación

La precipitación fue el primer método desarrollado y se lo utilizó para obtener polvos de óxidos mesoporosos⁶. Actualmente es el método de obtención más difundido para síntesis de polvos, principalmente MCM-41 y SBA-15, las dos sílices mesoporosas más utilizadas. El material se obtiene por mezcla directa del agente moldeante y el precursor, utilizando agua como solvente, a pH regulado.

El método es sencillo y algunas de las síntesis son reproducibles (MCM-41, SBA-15, etc.). Sin embargo, muchas otras son difíciles de reproducir, probablemente debido a la influencia de factores del proceso que no han sido especificados en las publicaciones. Además, no es posible controlar finamente la estructura porosa ni la composición final del material (en el caso de óxidos mixtos) debido a que el producto obtenido es el cinéticamente más estable.

A pesar de que fue desarrollado para obtener polvos, este método puede extenderse a films delgados modificando las condiciones de síntesis de manera de lograr una precipitación controlada sobre un sustrato o en la interfaz agua-aire²³⁻²⁵. Sin embargo, este tipo de síntesis consume mucho tiempo y la obtención de un film homogéneo a escala micrométrica es muy difícil³⁰.

2.2) Moldeado verdadero por cristales líquidos

En 1995, Attard y colaboradores¹⁶ desarrollaron una alternativa a los métodos de precipitación existentes hasta el momento: el *True Liquid Crystalline Templating* o Moldeado verdadero por cristales líquidos. En este método se prepara primero una dada fase de cristal líquido, y se

infiltra luego con el precursor inorgánico. De esta manera, la fase obtenida puede seleccionarse de acuerdo al diagrama de fases del molde utilizado. Controlando las condiciones de la reacción, pueden obtenerse monolitos mesoporosos. Estos monolitos son una réplica del cristal líquido utilizado como molde. Este método se desarrolló para óxidos y se extendió luego a nanopartículas semiconductoras y metálicas. Una revisión de estos resultados puede encontrarse en la referencia 44.

Esta síntesis es excelente en cuanto a la predicción del material que se obtendrá, pero es alta la probabilidad de obtener un material inhomogéneo, debido a la difusión inadecuada del precursor inorgánico y/o a la separación de fases debido a que la polimerización tiene lugar en una fase viscosa³³.

2.3) Autoensamblado Inducido por Evaporación (AEIE)

En 1997, el grupo de Brinker presentó la síntesis de films delgados mesoporosos mediante *dip coating*, a partir de soluciones diluidas de un agente moldeante, un precursor y agua en un solvente volátil^{27,30}. Este método, que se denominó Autoensamblado Inducido por Evaporación fue, a partir de ese momento, el más utilizado para obtener films delgados mesoporosos de las más diversas composiciones y estructuras. Además, puede utilizarse para obtener xerogeles, micropartículas y monolitos⁴⁵, lo cual lo convierte en el método más versátil de los tres descriptos. Un esquema de lo que ocurre durante el AEIE puede observarse en la Figura 1.5.

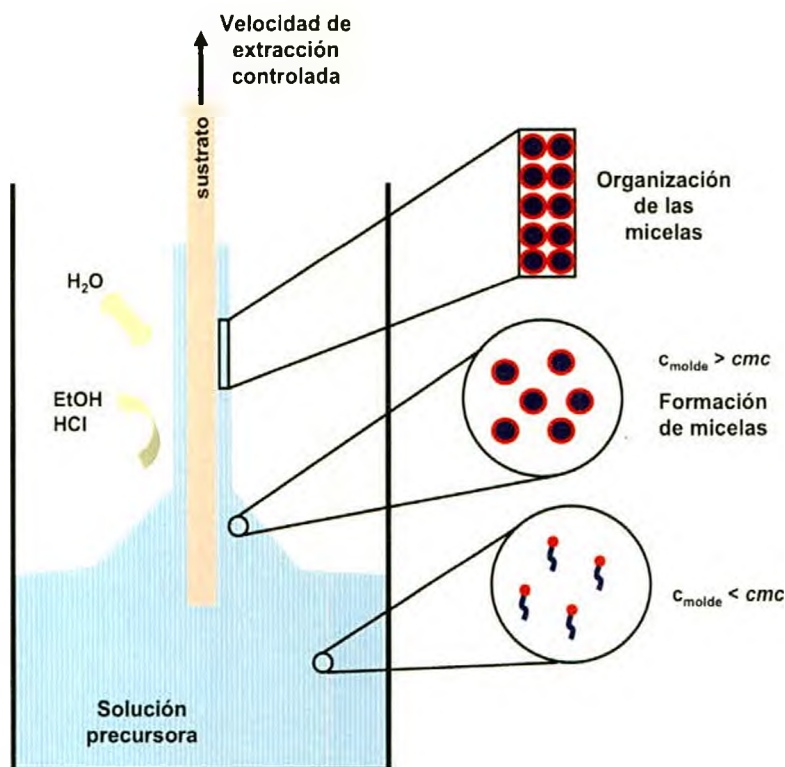


Figura 1.5 Esquema del proceso de obtención de films mesoporosos mediante Autoensamblado Inducido por Evaporación. c_{molde} : concentración de surfactante en la solución precursora; cmc : concentración micelar crítica. Extraído de la referencia 39.

Para preparar un óxido mediante AEIE se parte de una solución de un precursor inorgánico y un agente moldeante en una mezcla agua/alcohol (u otro solvente volátil), en la cual la

concentración del molde es menor a la *cmc*. Es decir, la solución de partida es homogénea y no posee micelas. A medida que el solvente se evapora (en el caso de *dip coating*, al extraer el sustrato a una velocidad controlada), la concentración del agente moldeante aumenta en forma progresiva hasta que comienza el autoensamblado en micelas y, a mayores concentraciones, en cristales líquidos.

Para que el material obtenido resulte homogéneo es fundamental suprimir la condensación extendida del precursor inorgánico durante la etapa de evaporación. Esto se logra manteniendo el pH del medio controlado ($[H^+] \approx 0.01$ M para Si y $[H^+]/[M] \approx 1-4$ para metales de transición). Una vez que se ha alcanzado el orden, el material se comporta como un cristal líquido e, idealmente, en ese momento debería comenzar la condensación extendida para dar lugar al óxido.

Se han realizado una gran cantidad de estudios para determinar cómo ocurre el AEIE y cuáles son los factores que afectan el tipo de material obtenido. Este tipo de estudios se efectuó mediante diversas técnicas que permiten seguir *in situ* la evolución del sistema. Los primeros estudios se realizaron por interferometría y fluorescencia^{27,46} y permitieron determinar que la fase ordenada aparecía una vez alcanzado el espesor final del film. Trabajos posteriores realizados por 2D-SAXS o GISAXS acoplado con medidas de espesor arrojaron resultados similares⁴⁷⁻⁵³. En particular, se observó para varios sistemas diferentes (TiO_2 y SiO_2 moldeados con surfactantes catiónicos y no iónicos) que una vez alcanzado espesor final aparece una fase desordenada, y luego de unos segundos evoluciona para dar lugar a la fase final ordenada. Esta transición desorden-orden se ha observado también para xerogeles y films gruesos preparados con la misma técnica⁵⁴.

Además, se han realizado determinaciones de la concentración de agua en el film durante todo el proceso, mediante elipsometría-IR y FTIR acoplado a 2D-SAXS. Se ha demostrado, utilizando estas técnicas, que el film puede absorber o eliminar agua de acuerdo a la humedad ambiente⁵³ y que el contenido de agua está, además, relacionado con las reacciones de condensación del precursor inorgánico⁵⁵⁻⁵⁷.

Las medidas *in situ* permiten afirmar que la formación de una dada fase ordenada o no depende de muchas variables, entre ellas:

- × el precursor y su grado de condensación (en el caso de SiO_2),
- × el agente moldeante,
- × la concentración de las especies en solución y el espesor final del film que ésta determina,
- × la velocidad de evaporación del solvente,
- × la humedad ambiente.

Estas variables afectan tanto la termodinámica como la cinética de la reacción, que en conjunto definen el producto final. Se ha establecido claramente que es necesario que ocurra la separación de fases y la organización de las micelas antes de que el medio se vuelva demasiado rígido (debido a la condensación y el aumento de la viscosidad por evaporación) como para que la transición desorden-orden tenga lugar³⁵. Por lo tanto, la formación de óxidos mesoporosos mediante AEIE implica la interrelación de los procesos que se describen a continuación³⁵.

- 1) Química sol-gel: forma, tamaño, hidrofiliidad y conectividad de los bloques de construcción inorgánicos.
- 2) Autoensamblado del agente moldeante para dar lugar a micelas y cristales líquidos.

- 3) Competencia entre la formación de una fase cristal líquido ordenada y la del gel inorgánico.
- 4) Transporte de masa, que controla la homogeneidad del proceso (y, en consecuencia, la mesoestructura) a lo largo del espesor del material formado.

Para comprender qué estructura se espera para una dada condición de síntesis es necesario conocer cómo se ven afectados cada uno de los procesos 1-4 por las variables detalladas más arriba. Esto demuestra que, si bien las condiciones para obtener óxidos mesoporosos mediante AEIE son relativamente amplias, comprender cabalmente todos los procesos que dan lugar a su formación resulta mucho más complejo.

Hasta el momento, la descripción del método de obtención de óxidos mesoporosos se limitó al efecto de las condiciones de síntesis, sin considerar los efectos de los tratamientos post-síntesis. Existen algunos trabajos en los que se analizan las consecuencias de estos parámetros sobre el material obtenido por AEIE^{4,39,51,58,59}; sin embargo, éste continúa siendo un campo poco explorado.

En particular, al comienzo del desarrollo de esta tesis, no había ningún ejemplo de las condiciones de síntesis y post-tratamiento necesarias para construir estructuras formadas por más de un film mesoporosos utilizando AEIE. Durante el desarrollo de este trabajo, aparecieron sólo dos publicaciones relacionadas con este tema, a pesar de la potencialidad que presentan las estructuras de más de una capa. Un trabajo se relaciona con la posibilidad de obtener estructuras altamente ordenadas de dos capas⁶⁰, y el otro es el primer ejemplo de la aplicación de estructuras multicapa alternadas formadas por diferentes óxidos, con aplicaciones en fotónica⁶¹. Este aspecto es uno de los ejes centrales de esta tesis.

3) Materiales mesoporosos funcionales

El control de muchas de las características de los films mesoporosos luego de la síntesis es posible gracias a la accesibilidad del arreglo de poros. Este hecho permite modificar las películas para así extender sus aplicaciones a diversos campos, entre los cuales uno de los más importantes es la óptica, por la posibilidad de integrar films delgados en dispositivos o utilizarlos como recubrimientos inteligentes.

En esta tesis se estudiarán las propiedades funcionales derivadas de la modificación y/o la síntesis integrativa de films de óxidos mesoporosos. Estos estudios se dividen en dos grandes grupos, en función de las propiedades estudiadas. Por un lado, la incorporación de nanopartículas metálicas dentro de los poros hace posible el diseño de propiedades plasmónicas modulables en función la cantidad de nanopartículas, su tamaño y la interacción con la matriz dieléctrica. Por otra parte, la construcción de estructuras multicapa formadas por films mesoporosos modificados o no, permite obtener estructuras fotónicas porosas, con propiedades ópticas sensibles al entorno y controlables mediante el espesor y el índice de refracción de los films que los forman. La modificación de las superficies de los óxidos con grupos orgánicos permite además controlar esta respuesta óptica frente a sustancias de diferente polaridad.

Las características de los films mesoporosos que deben conocerse en profundidad para poder diseñar y construir materiales funcionales se muestran en la Figura 1.6. El control final del material se produce en diferentes escalas: control superficial en la escala molecular, control de las características de los poros en la escala mesoscópica y control de la periodicidad de índices de refracción en la macroescala.

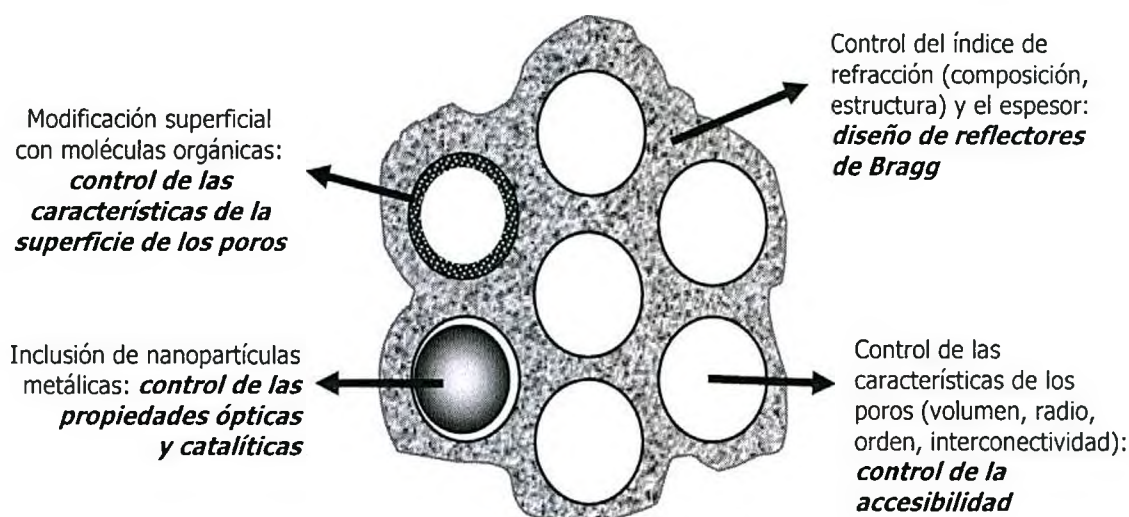


Figura 1.6 Características de un material mesoporoso funcional: control a diferentes escalas.

La mayoría de las aplicaciones de los materiales mesoporosos se basan en la misma propiedad: la gran área específica que presentan, lo cual hace posible la utilización de pequeñas cantidades de material para producir efectos significativos. Las aplicaciones más tradicionales se encuentran en campos como catálisis^{32,62-66} y fotocatalisis^{4,67}, en diversas aplicaciones ópticas^{4,34,61} y como sensores⁴ (ópticos⁶⁵ y de gases^{2,68}). También se utilizan en separación y adsorción^{32,63,64}, y se están estudiando posibles aplicaciones de films mesoporosos de TiO_2 en celdas solares³² y de ZrO_2 en celdas de combustible⁶⁷.

Si bien existe una gran cantidad de métodos para sintetizar films de diversos óxidos y con poros ordenados de manera reproducible³², en muchos casos no se conoce aun cómo pueden controlarse características como el espesor, el tamaño de poros y cuellos entre poros, la porosidad, el índice de refracción del material y su accesibilidad, en función de los parámetros de síntesis y pos-tratamiento. Encontrar tendencias que relacionen parámetros de síntesis con propiedades de films mesoporosos de SiO_2 , TiO_2 y ZrO_2 es uno de los objetivos del Capítulo III. Una vez establecidas las condiciones de síntesis necesarias para obtener las propiedades buscadas y determinadas las principales características de cada sistema mesoporoso, se puede comenzar a vislumbrar la utilización de estos films como bloques de construcción de estructuras más complejas.

3.1) Reducción de metales en matrices mesoporosas

La síntesis controlada de materiales nanocompuestos formados por nanopartículas (NP) metálicas incluidas en una matriz dieléctrica constituye uno de los campos más activos de investigación en la actualidad, debido a las novedosas propiedades ópticas que exhiben estas partículas gracias a la influencia de la matriz. El diseño racional de estos materiales promete aplicaciones variadas, desde componentes ópticos hasta sensores o matrices para bio-detección^{69,70}.

Recientemente, se han utilizado diversas matrices para confinar inclusiones metálicas, con aplicaciones fundamentalmente en electrocatálisis⁷¹ y SERS⁷⁰ (del inglés *Surface-Enhanced Raman Scattering*). En particular, los materiales mesoporosos proveen ambientes químicos muy

controlados debido al tamaño monodisperso de los poros, constituyendo matrices ideales para la inclusión de NP.

Además de la influencia de la matriz dieléctrica sobre las propiedades ópticas del material nanocompuesto, en muchos casos este soporte protege a las NP metálicas de la oxidación. Otro método para proteger a las NP que se encuentran en una matriz o están aisladas, consiste en recubrir las partículas con agentes estabilizantes, como surfactantes, polímeros o dendrímeros⁷². Con esta técnica se protege a las NP tanto de la oxidación como de la agregación.

Los métodos de síntesis de NP dentro de materiales mesoporosos más utilizados se pueden agrupar en cuatro categorías⁷³. La primera, involucra la impregnación de los mesoporos con una sal del metal de interés y la posterior reducción (térmica, química o fotoquímica) o reacción con un reactivo apropiado, para producir NP o nanocables metálicos o semiconductores. El segundo método implica la adición de una sal metálica o un reactivo organometálico durante la síntesis del material mesoporoso; la formación de las NP en el interior de los poros o paredes de la matriz ocurre luego por reducción química o por los tratamientos térmicos. El tercer método se basa en la encapsulación de NP pre-fabricadas durante la síntesis del material mesoporoso. Por último, si se funcionalizan las paredes de los óxidos mesoporosos con ciertos grupos orgánicos (como tioles y aminos), la interacción química de estas moléculas con compuestos metálicos es la fuerza impulsora para la incorporación de especies metálicas dentro de los poros. Información más detallada sobre las técnicas de síntesis de NP dentro de matrices mesoporosas puede encontrarse en la referencia 74.

Los arreglos de mesoporos funcionan como nanorreactores, debido al confinamiento de un pequeño número de moléculas u objetos de tamaño nanométrico. Las propiedades eléctricas, ópticas y catalíticas que surgen del confinamiento de nanopartículas metálicas, junto con la posibilidad de utilizar la matriz porosa para proteger estas NP, hacen que estos materiales compuestos sean investigados de manera muy activa^{74,75}.

Diferentes NP metálicas o semiconductoras han sido incluidas en matrices mesoporosas, la mayoría preparadas como polvos⁷⁶. Por otra parte, los materiales mesoporosos en forma de films delgados representan matrices muy interesante para la inclusión de NP aisladas o interactuantes ya que permiten explotar sus propiedades en un dispositivo integrado. Las NP metálicas incluidas en films mesoporosos tienen potenciales aplicaciones en catálisis^{76,77}, dispositivos electrónicos y ópticos⁷⁸ y sensores⁷⁹.

El control preciso de los efectos plasmónicos derivados de los materiales con NP metálicas embebidas en matrices dieléctricas, como la resonancia de plasmones superficiales, el incremento de la fluorescencia de una sustancia y de la dispersión Raman de ciertas moléculas, depende fuertemente de la obtención de NP espacialmente localizadas y con un tamaño controlado. El origen de las propiedades plasmónicas de estos materiales se describirá brevemente a continuación.

Las partículas metálicas presentan propiedades diferentes a las del material macroscópico debido a su pequeño tamaño. Para NP metálicas de tamaño >2 nm, se observa una banda intensa y ancha de absorción en la región UV-Visible. Estas resonancias ópticas son oscilaciones colectivas de los electrones de conducción (ver Figura 1.7), denominadas plasmones superficiales (PS). Esta absorción también se denomina resonancia de Mie, debido a las importantes contribuciones de este científico al desarrollo de estas teorías⁸⁰.

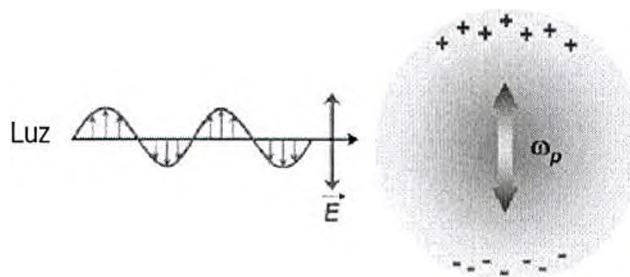


Figura 1.7 Esquema de la oscilación plasmónica de una nanoesfera metálica. La interacción del metal con la onda electromagnética produce la oscilación coherente de los electrones libres a la frecuencia del plasmón (ω_p). Extraído de la referencia 70.

El campo eléctrico de la radiación electromagnética que incide sobre el metal desplaza a los electrones de las partículas del equilibrio y, de manera alternada, produce una fuerza restauradora que resulta en el movimiento oscilatorio de los electrones con una frecuencia característica, ω_p . Al mismo tiempo, los electrones oscilantes inducen una polarización en dirección opuesta en el medio que rodea las partículas, y esta polarización reduce la fuerza restauradora sobre los electrones, produciéndose como resultado un desplazamiento de ω_p hacia menores frecuencias⁸⁰. Por lo tanto, mediante el control de la constante dieléctrica del medio que rodea las NP metálicas, la longitud de onda de resonancia del plasmón puede controlarse a voluntad en el rango visible (Figura 1.8).

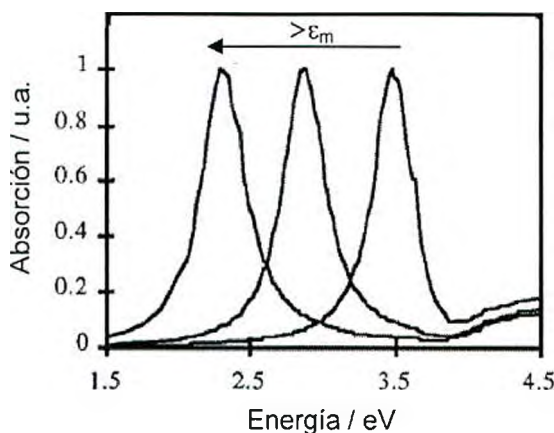


Figura 1.8 Espectros de absorción simulados de partículas de Ag de 4 nm rodeadas por medios dieléctricos continuos con diferentes valores de ϵ_m (1, 3 y 6). Se observa el desplazamiento del plasmón hacia menores energías (o mayores longitudes de onda) a medida que se incrementa la constante dieléctrica del medio que las rodea. Extraído de la referencia 81.

Si las NP son mucho más pequeñas que la longitud de onda de la luz, el campo electromagnético es uniforme a través de cada partícula y, por lo tanto, todos los electrones de conducción se mueven en fase, produciendo sólo oscilaciones de tipo dipolar*. En este caso, la banda plasmónica se manifiesta como una única banda angosta, como las mostradas en la Figura 1.8. A medida que el tamaño de las NP aumenta, el campo a través de las mismas se torna no uniforme, y este retraso en la fase ensancha la resonancia dipolar y excita resonancias multipolares, lo cual conduce a la obtención de varias bandas en el espectro.

* La hipótesis anterior, para la cual todos los electrones confinados en la NP ven el mismo campo eléctrico a un dado tiempo, se denomina aproximación cuasi-estática⁸⁰.

El modelo más simple para localizar la posición de la banda plasmónica de NP metálicas incluidas en un medio dieléctrico está asociado al modo dipolar, para el cual la máxima absorción se localiza a una frecuencia ω_p (o una longitud de onda λ_p) tal que se debe cumplir la condición de Fröhlich:

$$\varepsilon'(\omega) = -2 \varepsilon_m \quad (1.4)$$

donde $\varepsilon'(\omega)$ es la parte real de la función dieléctrica del metal y ε_m es la constante dieléctrica del medio (isotrópico y no absorbente) que rodea las NP. La condición de Fröhlich se cumple si la parte imaginaria de $\varepsilon(\omega)$ es pequeña o varía poco alrededor de λ_p . Brevemente, esta teoría se basa en la aparición del PS cuando coinciden las fases de la polarización de la partícula y el campo incidente, para partículas muy pequeñas (<10 nm). Los detalles se pueden encontrar en la referencia 80.

Entre las nanopartículas metálicas, la serie Au-Ag-Cu presenta PS muy intensos en la región visible del espectro, lo cual permite crear estructuras intensamente coloreadas. Entre estos metales, la plata es el que exhibe la mayor eficiencia de excitación del plasmón. Además, esta excitación óptica de la resonancia del plasmón en NP de Ag es el mecanismo más eficiente mediante el cual la luz interactúa con la materia. Finalmente, la plata es el único material cuya resonancia plasmónica puede modularse en todo el espectro visible⁷². Por estas razones, junto con la simplicidad de la síntesis, es, junto con el oro, uno de los metales más utilizados en la generación de materiales nanoestructurados para aplicaciones en plasmónica.

3.2) Multicapas mesoporosas

Muchas aplicaciones relacionadas con propiedades ópticas, como recubrimientos antirreflectantes y reflectores de Bragg⁸² requieren la construcción de materiales formados por más de una película. Desde hace más de 20 años, se han publicado diversos trabajos referidos a la síntesis de este tipo de estructuras obtenidas por el método sol-gel⁸³⁻⁹¹, debido a la versatilidad que presenta para sintetizar diferentes tipos de materiales y a la posibilidad de controlar el espesor y el índice de refracción. Los materiales más utilizados son SiO₂ y TiO₂ y, en algunos casos, ZrO₂. Sin embargo, unas de las principales aplicaciones de estas multicapas es en el campo de los sensores ópticos, y la escasa porosidad de los materiales sintetizados por esta vía impide que puedan ser utilizados en estas aplicaciones. Luego, el desarrollo de cristales fotónicos formados por films mesoporosos promete incrementar el campo de aplicación de estos dispositivos ópticos.

A pesar del gran desarrollo de materiales fotónicos “densos” desarrollados por sol-gel, las condiciones de síntesis y pos-tratamiento necesarias para obtener este tipo de estructuras multicapa utilizando films mesoporosos no se habían estudiado en literatura al comenzar este trabajo de tesis. Como se mencionó en la sección anterior, recientemente se han publicado sólo dos trabajos al respecto^{60,61}.

En los capítulos siguientes se presentará el diseño y construcción de estructuras de dos o más capas mesoporosas, con el objetivo final de desarrollar cristales fotónicos unidimensionales sensibles al entorno. En las próximas secciones se discutirán brevemente las características de los cristales fotónicos, los materiales que se han utilizado para construirlos y las aplicaciones que poseen.

3.2.1) Cristales fotónicos. Generalidades.

Las estructuras fotónicas han sido objeto de mucho interés por parte de la comunidad de ciencia de materiales desde hace ya muchos años. La inspiración proviene de estructuras naturales, como las alas de las mariposas (*Morphorhetenor*, Figura 1.9), los caparazones de algunas especies de escarabajos y ciertas plantas (*Parides Sesostris*, Figura 1.10), entre otras^{92,93}. La combinación de las propiedades fotónicas de estas arquitecturas con los avances en la síntesis de materiales resulta en el diseño de estructuras con colores variables para un amplio rango de aplicaciones, que incluyen telecomunicaciones, amplificación de celdas solares, sensores y fotocatalisis^{82,94-106}.

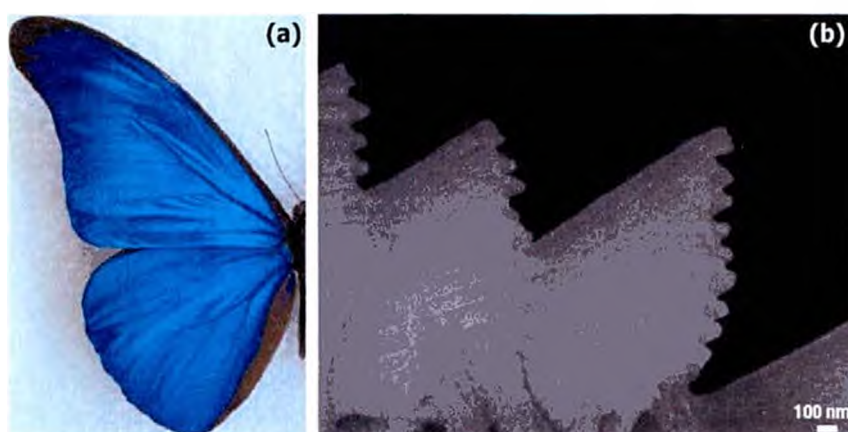


Figura 1.9 Ala iridiscente de la mariposa *Morpho*. (a) La compleja nanoarquitectura que se encuentra en estas alas producen el distintivo color azul. (b) Micrografía de MEB de las estructuras que reflejan la luz azul. Extraído de la referencia 93.

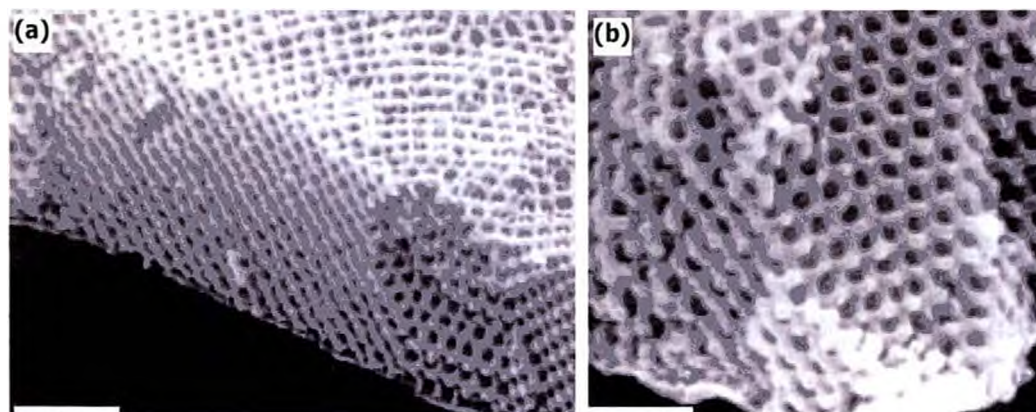


Figura 1.10 El color verde de la especie *Parides sesostris* es creado por un cristal fotónico. (a,b) Micrografías de MEB de la estructura tridimensional de dicho cristal. La barra en (a) indica 1.2 μm , y en (b), 750 nm. Extraído de la referencia 92.

La definición y propiedades de los cristales fotónicos (en adelante, CF) se puede encontrar en el libro de Joannopoulos, Meade y Winn¹⁰⁷, que es una fuente bibliográfica muy completa y actualizada. Brevemente, los CF son medios electromagnéticos periódicamente estructurados que generalmente poseen *band gaps* fotónicos: rangos de frecuencias en los cuales la luz no puede propagarse a través del material debido a fenómenos de interferencia. Esta periodicidad, en una escala proporcional a la longitud de onda de la luz en el *band gap*, es el análogo

electromagnético de un arreglo cristalino de átomos, el cual actúa sobre la función de onda de los electrones para producir los *band gaps* típicos de la física del estado sólido. La periodicidad de la función dieléctrica puede ocurrir en una, dos o en las tres direcciones del espacio, como se esquematiza en la Figura 1.11. La propagación de ondas electromagnéticas en medios periódicos en una dimensión fue estudiada por primera vez por Lord Rayleigh en 1887. A pesar de que durante el siglo siguiente estos materiales multicapa se estudiaron intensamente, recién 100 años después, en 1987, Yablonovitch¹⁰⁸ y John¹⁰⁹ unieron las herramientas del electromagnetismo clásico y la física del estado sólido para describir los conceptos de *band gap* fotónico en 2 y 3 dimensiones.

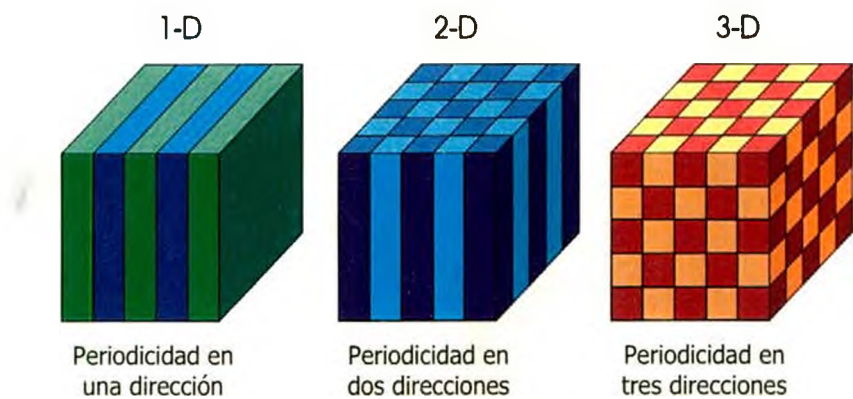


Figura 1.11 Descripción esquemática de CF con periodicidad en una, dos y tres dimensiones. La periodicidad se encuentra en la estructura dieléctrica del material.

Los sistemas 1D, muy utilizados en aplicaciones ópticas, son los denominados reflectores de Bragg (RB), y consisten en apilamientos de capas transparentes alternadas de alto y bajo índice de refracción (Figura 1.12).

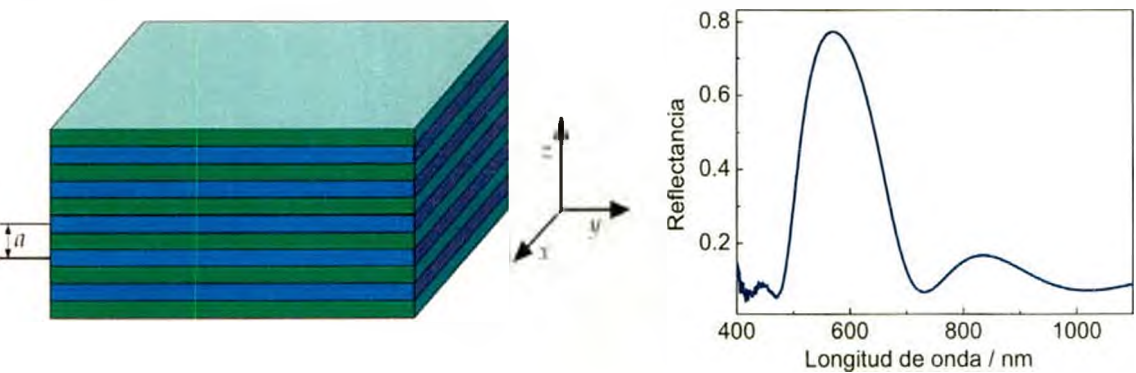


Figura 1.12 Cristal fotónico unidimensional. La función dieléctrica es periódica sólo en la dirección z , perpendicular a las capas, de período a . El sistema está formado por capas alternadas de materiales con diferentes constantes dieléctricas. Extraído de la referencia 107. A la derecha, se muestra un espectro de reflectancia de una estructura de 8 capas alternadas de sílice y titania, sintetizada el método por sol-gel.

La luz que incide sobre el material es reflejada en cada interfase entre las capas. Para un rango particular de energías, se produce interferencia constructiva de la luz reflejada y pueden observarse muy altos valores de reflectancia (Figura 1.12). En el caso particular de la luz visible, este fenómeno de difracción genera colores muy intensos debido a la estructura periódica del material. Estas multicapas son superiores a los espejos metálicos debido a que poseen alta reflectancia sin disipación.

Las propiedades ópticas y las ecuaciones básicas que describen a los RB se presentarán en el Capítulo VI. Estas ecuaciones sencillas se utilizarán para diseñar y construir reflectores de Bragg basados en films de óxidos mesoporosos.

Por otra parte, si se interrumpe la periodicidad de la constante dieléctrica en una estructura multicapa, se pueden generar estados permitidos para la propagación de la luz dentro del *gap* fotónico. La síntesis controlada de defectos en estructuras periódicas multicapa es un área muy estudiada dentro del campo de los CF-1D. En particular, se ha reportado la incorporación de defectos de volumen o de superficie en multicapas densas sintetizadas por el método sol-gel¹¹⁰⁻¹¹³. Estos defectos rompen la periodicidad de la constante dieléctrica del material multicapa, lo cual se traduce en una recuperación de la transmitancia en un estrecho rango de longitudes de onda dentro de la banda prohibida del cristal fotónico unidimensional (Figura 1.13).

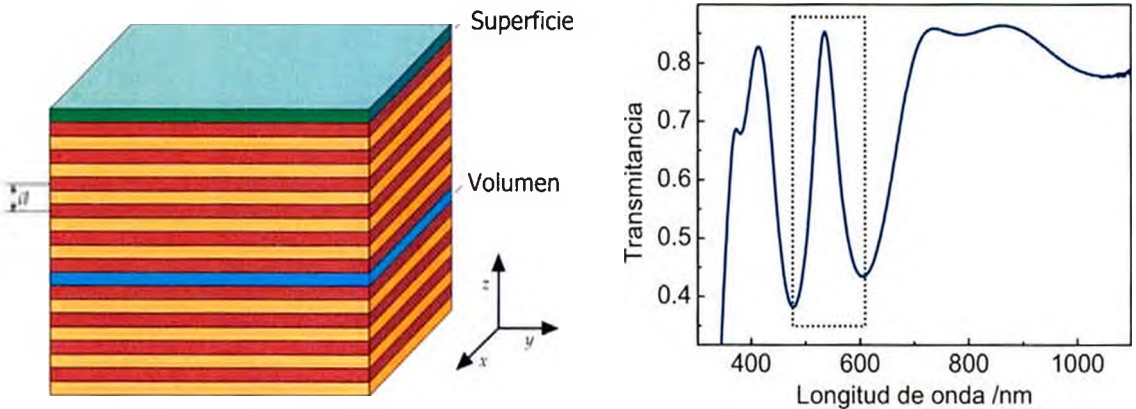


Figura 1.13 Ilustración esquemática de los sitios posibles para colocar estados localizados en un CF-1D. En azul, defecto de volumen. En verde, defecto de superficie. Estos defectos rompen la periodicidad de la estructura multicapa, generando estados permitidos. A la derecha, se muestra el espectro obtenido para una estructura de 12 capas alternadas con un defecto de volumen. Se indica el estado permitido dentro del *gap* con la línea de puntos.

Otro tipo de CF, los sistemas 2D, son cada vez más utilizados en aplicaciones en micro-fotónica y consisten en la repetición de objetos en arreglos bidimensionales. La estructura fotónica 2D más común es el arreglo periódico de varillas paralelas entre sí (Figura 1.14).

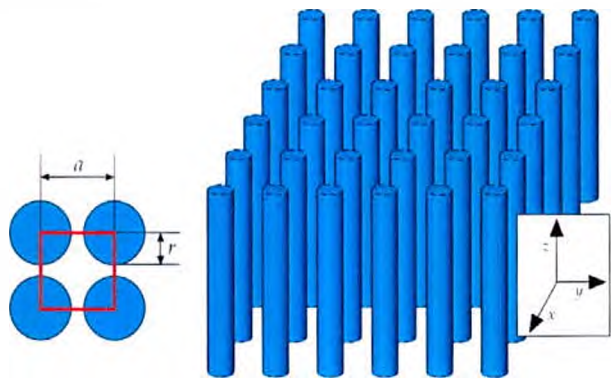


Figura 1.14 Cristal fotónico bidimensional. Este material es una red cuadrada de columnas dieléctricas de radio r . El material es inhomogéneo en z , y periódico en el plano x - y , con una constante de red a . Extraído de la referencia 107.

En este caso, la función dieléctrica varía periódicamente en el plano perpendicular a los ejes de las varillas. Estos materiales ya están disponibles en el mercado, y encuentran aplicaciones en fibras ópticas¹¹⁴.

Los cristales fotónicos 3D presentan una modulación de la función dieléctrica en las tres direcciones espaciales, como por ejemplo, en un arreglo de esferas. En la Figura 1.15 se muestran dos estructuras de este tipo. Otros casos de síntesis de estructuras que poseen las propiedades de CF-3D se pueden encontrar en la referencia 115 y las propiedades particulares para este tipo de CF se describieron recientemente en un completo trabajo de revisión¹¹⁶.

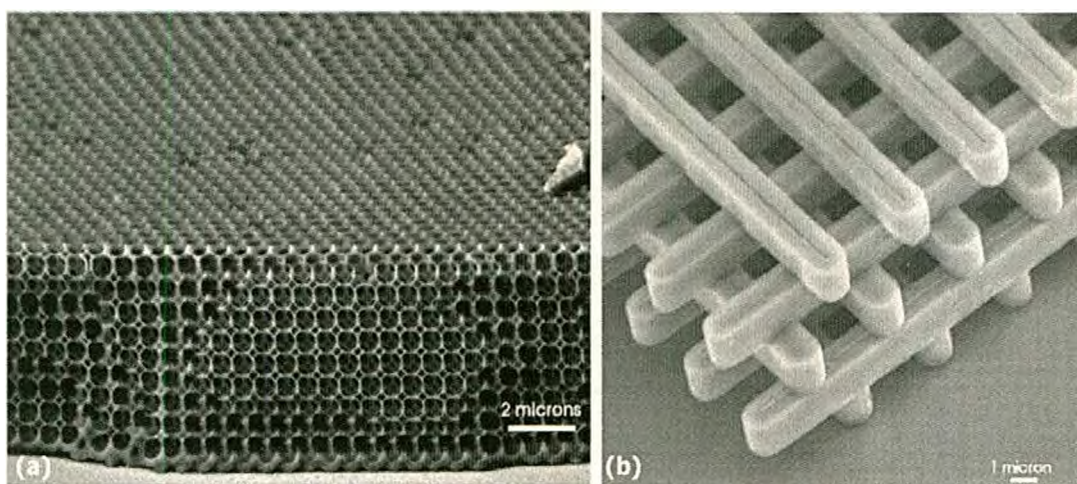


Figura 1.15 Imágenes de MEB de CF-3D. (a) Estructura de un ópalo inverso, con un *band gap* centrado en $\lambda=1.3 \mu\text{m}$. Es una red fcc de huecos en una matriz de silicio. (b) CF con estructura tipo *pila de leña*, construido en silicio. Posee un *band gap* en $\lambda=12 \mu\text{m}$. Imágenes extraídas de la referencia 107.

La ciencia de materiales se ha enfocado en los desarrollos concernientes a estructuras fotónicas 2D y 3D, principalmente debido al gran desarrollo de técnicas microlitográficas y el perfeccionamiento de métodos de construcción de ópalos de alta calidad y estructuras de ópalos inversos^{82,117-120}. Por otra parte, la síntesis de estructuras fotónicas 1D ha sido menos estudiada a pesar de que sus propiedades ópticas se conocen hace muchas décadas, son las estructuras más simples de diseñar y cuyo comportamiento óptico es más sencillo de predecir. La combinación de la física relativamente simple detrás de los CF-1D y los avances en la síntesis de diferentes tipos de nanomateriales hacen posible el desarrollo de estos dispositivos ópticos, con un gran potencial para generar nuevas tecnologías en base a ellos¹²¹.

3.2.2) Cristales fotónicos unidimensionales

En esta sección se describirán brevemente los antecedentes en la síntesis de CF-1D, ya que uno de los objetivos de esta tesis es diseñar y construir RB utilizando films mesoporosos. Primero, se presentarán las multicapas sintetizadas por el método sol-gel, que son la base del diseño de los cristales fotónicos mesoporosos. Luego, se comentarán la síntesis y propiedades de RB de silicio poroso, dada la similitud como sensores que poseen estas multicapas a las formadas por óxidos mesoporosos. Finalmente, se presentarán novedosos sistemas unidimensionales formados por nanopartículas, polímeros y arcillas, entre otros.

a) Reflectores de Bragg obtenidos por el método sol-gel

Las técnicas de fabricación comúnmente utilizadas para sintetizar micro-componentes en estado sólido son aptas para áreas pequeñas, del tamaño de una oblea de silicio. Si se necesita depositar láminas delgadas en áreas de mayor tamaño, las técnicas de sol-gel presentan grandes ventajas: es un método simple que permite depositar una amplia variedad de materiales (óxidos, semiconductores, piezoeléctricos, ferroeléctricos, etc.) en forma de films delgados sobre sustratos diversos (polímeros, cerámicos, metales, etc.).

Los RB son los cristales fotónicos que han alcanzado mayor desarrollo por el método sol-gel. Utilizando este método de síntesis, pueden obtenerse RB por spin-coating^{83,89,122} o por dip-coating^{87,88,123}. La diferencia entre los valores de índices de refracción de los materiales que se utilicen y el número de capas son los parámetros más importantes en el diseño de las propiedades ópticas de estos cristales. Al aumentar la diferencia entre los índices de refracción de las capas y al incrementarse el número de capas, es mayor la reflectividad del *band gap* fotónico. En general, se utilizan SiO₂, TiO₂ y ZrO₂ por la facilidad con que pueden obtenerse estos materiales en forma de films delgados por el método sol-gel y la importante diferencia entre sus índices de refracción, que permite obtener altas reflectividades con pocas capas.

Existen problemas asociados a la estabilidad estructural de estos materiales si las capas son gruesas (>200-300 nm, según el óxido) o el número de películas apiladas es importante. Estas desventajas, y algunos métodos para solucionarlas, se evaluarán en el Capítulo VI.

Por otra parte, además de las propiedades “estáticas” de estos espejos de Bragg, existe un objetivo muy importante en el campo de investigación de los CF: la generación de estructuras con color estructural variable en función de las condiciones externas. Es por ello que la síntesis de multicapas por sol-gel que además posean una mesoporosidad accesible y controlada, es un paso muy interesante en función de las potenciales aplicaciones de estos materiales^{61,121}.

b) Reflectores de Bragg de silicio poroso

La posibilidad de producir apilamientos de capas de silicio poroso (pSi) de diferente porosidad permite obtener por el método *top-down* estructuras con un perfil de índices de refracción predeterminado, lo cual resulta en un RB. El índice de refracción de cada capa se diseña en función de su porosidad, la cual se obtiene por disolución electroquímica de obleas de silicio monocristalino en una solución etanólica de ácido fluorhídrico. Además de la porosidad, también pueden controlarse el espesor, y, por lo tanto, las propiedades ópticas, ajustando las condiciones de síntesis como la concentración del ácido, la densidad de corriente y el tiempo de disolución¹²⁴.

Las multicapas de pSi son interesantes por su elevada superficie específica (del orden de los 200 m².cm⁻³), que puede utilizarse para coleccionar y concentrar especies moleculares, y por los cambios considerables que sufren sus propiedades ópticas y eléctricas cuando interaccionan con gases y fluidos. Una ventaja adicional de los sistemas porosos de silicio es que su superficie puede ser modificada químicamente con funciones para reconocimiento específico o no específico¹²⁵. Las características antes mencionadas hacen que estos materiales sean muy buenos candidatos para su utilización como sensores químicos y bio-químicos¹²⁶.

La utilización de este método de síntesis permite obtener un gran número de capas sin los problemas de integridad estructural que poseen los films multicapa obtenidos por sol-gel, y puede controlarse de manera muy precisa el espesor y la porosidad de cada capa. El problema

principal de estos materiales es su estabilidad. La inestabilidad de las superficies altamente porosas de Si cuando se exponen al aire fue estudiada en relación a la variación de la fotoluminiscencia que presentan estos materiales a temperatura ambiente¹²⁷. La aplicación de los RB de pSi en aire o medios acuosos genera óxido en la superficie en pocas horas, alterando la estructura y capacidad de detección de estos materiales, por lo cual deben modificarse químicamente para aumentar su resistencia a la oxidación^{126b}.

c) Reflectores de Bragg formados por otros materiales

Los RB pueden utilizarse como una plataforma versátil para diseñar dispositivos ópticos diversos mediante la incorporación de una amplia variedad de materiales en las estructuras fotónicas. Hasta ahora, los esfuerzos en el diseño de RB se han concentrado en sistemas basados en óxidos densos de $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ debido al gran contraste de índices de refracción, como se comentó previamente. Sin embargo, a medida que las potenciales aplicaciones de los RB se tornan más diversas, el diseño de las propiedades de los materiales gana importancia, desplazando el foco de la síntesis de materiales fotónicos “inteligentes” hacia las características morfológicas, la estructura y el diseño de la superficie de dichos materiales¹²¹.

La gran versatilidad de los CF unidimensionales se ha demostrado recientemente con el desarrollo de estructuras multicapa formadas por nanopartículas de SiO_2 y TiO_2 ¹²⁸. Colodrero y colaboradores^{104,129} desarrollaron este tipo de multicapas utilizando *spin coating*, y estudiaron la respuesta óptica de estos materiales frente a diferentes solventes. En el mismo grupo, desarrollaron un interesante concepto, basado en el principio de construcción de los RB de pSi: sintetizaron multicapas utilizando películas formadas por nanopartículas de TiO_2 cristalinas de diferentes tamaños, que permiten obtener el contraste de índices de refracción y, además, muestran propiedades fotoconductoras¹³⁰.

Muy recientemente, Ozin y colaboradores¹³¹ propusieron un nuevo tipo de RB, que llamaron “arcillas fotónicas”, formado por capas intercaladas de TiO_2 mesoporoso y arcillas porosas. El objetivo de este desarrollo es obtener una variación del color del material cuando las capas de arcilla interactúan con ciertos analitos. Una vez cargadas con el analito, las arcillas que forman el RB pueden regenerarse al ser expuestas en soluciones de NaCl y pueden ser cicladas ópticamente.

Existen algunos otros ejemplos que provienen del campo de los polímeros. Recientemente, se han fabricado geles fotónicos responsivos basados en copolímeros en bloque, cuyas propiedades ópticas pueden modificarse a través del aumento de espesor de las capas hidrofílicas debido al ingreso de solvente¹³². El potencial de multicapas formadas por polielectrolitos que exhiben nanoporosidad controlada por el pH y su aplicación como espejos dieléctricos para sensado de vapores ha sido demostrado por Rubner y colaboradores¹³³. Finalmente, un ejemplo de reflector de Bragg orgánico-inorgánico ha sido fabricado mediante deposición química desde la fase vapor alternando capas de TiO_2 y poli(2-hidroxietil metacrilato)¹³⁴.

4) Objetivos de este trabajo de tesis

En base a la descripción realizada en las secciones anteriores de este capítulo, se observa que la síntesis de films delgados mesoporosos se encuentra bien desarrollada, con métodos de

síntesis reproducibles para dar lugar a diferentes óxidos utilizando moldes variados. Sin embargo, muchas propiedades importantes de estos sistemas como el espesor, el índice de refracción, la accesibilidad y las propiedades de sorción del sistema poroso no se encuentran bien caracterizados, sino que la información es dispersa y fragmentada para sólo algunas condiciones de síntesis. Estas propiedades son fundamentales en la utilización de los films mesoporosos para construir estructuras más complejas, con propiedades diseñadas a medida.

Por esta razón, el primer objetivo de esta tesis es la determinación de la variación de estas características de los films para distintas condiciones de síntesis, de manera de obtener un abanico de diferentes sistemas porosos para poder diseñar y construir materiales avanzados a partir del conocimiento de las propiedades particulares de cada capa. Este desarrollo se presentará en el Capítulo III.

Una vez determinadas las características de las capas individuales, es posible funcionalizarlas con moléculas orgánicas con el objetivo de modificar las características superficiales de las películas. De esta manera, se obtiene una herramienta adicional de diseño mediante la variación de las propiedades de la superficie de los poros. Por otra parte, la modificación de los films con una molécula bifuncional que, por un lado, pueda anclarse a la superficie del óxido y, por otro, posea una función detectable por técnicas espectroscópicas permitirá determinar un aspecto fundamental para muchas de las aplicaciones de estos materiales: la accesibilidad del sistema poroso. Este aspecto se mostrará en el Capítulo IV.

El conocimiento de las características de las matrices porosas permite diseñar y construir materiales nanocompuestos metal@óxido, como se mostrará en la segunda parte del Capítulo IV. El objetivo es determinar las propiedades ópticas de estos novedosos materiales complejos y entender cómo varían dichas propiedades en función de diversas condiciones de síntesis de las NP, utilizando matrices de óxidos diferentes y con tamaños de poros variables entre 3 y 10 nm. Los resultados encontrados permitirán extender las condiciones de síntesis para sistemas de más de una capa, con el objetivo final de localizar nano-objetos en el espacio.

Otro aspecto a desarrollar en esta tesis es la construcción de estructuras de más de una capa. El objetivo es entonces encontrar las condiciones de síntesis y pos-tratamiento necesarias para apilar films de dos capas, para luego poder extender el procedimiento a estructuras de más capas. Este desarrollo se mostrará en el Capítulo V.

Las estructuras bicapas poseerán algunas características propias de las capas individuales que las componen, pero también podría ocurrir una sinergia entre las capas, fenómeno que también será mostrado en el Capítulo V, en relación a las propiedades de sorción de las bicapas, y en el Capítulo VI, para multicapas alternadas formando cristales fotónicos.

Es sabido que diferentes óxidos presentan distintos comportamientos frente a la adsorción de las mismas moléculas. La formación de nanopartículas metálicas también podría ser variable en función de la matriz porosa. La determinación de las similitudes y diferencias en los comportamientos de los distintos óxidos frente a la adsorción de moléculas y a la reducción de cationes metálicos es otro de los objetivos de la tesis. Los resultados hallados se aplicarán en la modificación de bicapas y multicapas, en los capítulos V y VI, respectivamente.

El objetivo final es conocer y controlar las condiciones de síntesis y de modificación de films mesoporosos de una y más capas, para finalmente poder diseñar y construir complejos materiales estructurados en función de las propiedades buscadas.

- ¹ G. A. Ozin, A. Arsenault, *Nanochemistry. A chemical approach to nanomaterials*, RSC Publishing Group, 1^{era} edición, **2005**.
- ² M. Antonietti, G. A. Ozin, *Chem. Eur. J.*, **2004**, *10*, 28.
- ³ Y. Wan, D. Zhao, *Chem. Rev.*, **2007**, *107*, 2821.
- ⁴ C. Sanchez, C. Boissière, D. Grosso, C. Laberty, L. Nicole, *Chem. Mater.*, **2008**, *20*, 682.
- ⁵ G. J. A. A. Soler Illia, C. Sánchez, B. Lebeau, J. Patarin, *Chem. Rev.*, **2002**, *102*, 4093.
- ⁶ a) C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, J. S. Beck, *Nature*, **1992**, *359*, 710. b) J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. Kresge, K. D. Schmitt, C. T.-W. Chu, D. H. Olson, E. W. Sheppard, S. B. McCullen, J. B. Higgins, J. L. Schlenker, *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, *114*, 10834.
- ⁷ C. Y. Chen, S. L. Burkett, H. X. Li, M. E. Davis, *Microp. Mater.*, **1993**, *2*, 27.
- ⁸ A. Monnier, F. Schüth, Q. Huo, D. Kumar, D. Margolese, R. S. Maxwell, G. D. Stucky, M. Krishnamurty, P. Petroff, A. Firouzi, M. Janicke, B. F. Chmelka, *Science*, **1993**, *261*, 1299.
- ⁹ J. S. Beck, J. C. Vartuli, G. J. Kennedy, C. T. Kresge, W. J. Roth, S. E. Schramm, *Chem. Mater.*, **1994**, *6*, 1816.
- ¹⁰ a) Q. Huo, D. I. Margolese, U. Ciesla, P. Feng, T. E. Gier, P. Sieger, R. Leon, P. M. Petroff, F. Schüth, G. D. Stucky, *Nature*, **1994**, *368*, 317. b) Q. Huo, D. I. Margolese, U. Ciesla, D. G. Demuth, P. Feng, T. E. Gier, P. Sieger, A. Firouzi, B. D. Chmelka, F. Schüth, G. D. Stucky, *Chem. Mater.*, **1994**, *6*, 1176.
- ¹¹ D. M. Antonelli, J. Y. Ying, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1995**, *34*, 2014.
- ¹² N. Ulapaggan, C. N. R. Rao, *Chem. Commun.*, **1996**, 1685.
- ¹³ U. Ciesla, S. Schacht, G. D. Stucky, K. K. Unger, F. Schüth, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1996**, *35*, 541.
- ¹⁴ P. Tanev, T. J. Pinnavaia, *Science*, **1995**, *267*, 865.
- ¹⁵ S. A. Bagshaw, E. Prouzet, T. J. Pinnavaia, *Science*, **1995**, *269*, 1242.
- ¹⁶ G. S. Attard, J. C. Glyde, C. G. Göltner, *Nature*, **1995**, *378*, 366.
- ¹⁷ a) D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G. H. Fredrickson, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, *Science*, **1998**, *279*, 548. b) D. Zhao, Q. Huo, J. Feng, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, *120*, 6024.
- ¹⁸ P. J. Bruinsma, A. Y. Kim, J. Liu, S. Baskaran, *Chem. Mater.*, **1997**, *9*, 2507.
- ¹⁹ P. Yang, D. Zhao, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, *Chem. Mater.*, **1998**, *10*, 2033.
- ²⁰ P. Yang, T. Deng, D. Zhao, P. Feng, D. Pine, B. F. Chmelka, G. M. Withesides, G. D. Stucky, *Science*, **1998**, *282*, 2244.
- ²¹ M. Ogawa, *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, *116*, 7941.
- ²² M. Ogawa, *Chem. Commun.*, **1996**, 1149.
- ²³ H. Yang, A. Kupperman, N. Coombs, S. Mamiche-Afara, G. A. Ozin, *Nature*, **1996**, *379*, 703.
- ²⁴ I. A. Aksay, M. Trau, S. Manne, I. Honma, N. Yao, L. Zhou, P. Fenter, P. M. Eisenberger, S. M. Gruner, *Science*, **1996**, *273*, 892.
- ²⁵ H. Yang, N. Coombs, I. Sokolov, G. A. Ozin, *Nature*, **1996**, *381*, 589.
- ²⁶ H. W. Hillhouse, T. Okubo, J. W. van Egmond, M. Tsapatsis, *Chem. Mater.*, **1997**, *9*, 1505.
- ²⁷ Y. Lu, R. Ganguli, C. A. Drewien, M. T. Anderson, C. J. Brinker, W. Gong, Y. Guo, H. Soye, B. Dunn, M. H. Huang, J. I. Zink, *Nature*, **1997**, *389*, 364.
- ²⁸ D. Zhao, P. Yang, D. I. Margolese, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, *Chem. Commun.*, **1998**, 2499.
- ²⁹ D. Zhao, P. Yang, N. Melosh, J. Feng, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, *Adv. Mater.*, **1998**, *10*, 1380.
- ³⁰ C. J. Brinker, Y. Lu, A. Sellinger, H. Fan, *Adv. Mater.*, **1999**, *11*, 579.
- ³¹ M. Antonietti, G. A. Ozin, *Chem. Eur. J.*, **2004**, *10*, 28.
- ³² J. Y. Ying, C. P. Mehnert, M. S. Wong, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1999**, *38*, 56.
- ³³ G. J. A. A. Soler Illia, E. L. Crepaldi, D. Grosso, C. Sánchez, *Curr. Opin. Coll. Interf. Sci.*, **2003**, *8*, 109.
- ³⁴ K. J. Chao, P. H. Liu, K. Y. Huang, *C. R. Chimie*, **2005**, *8*, 727.
- ³⁵ G. J. A. A. Soler Illia, P. Innocenzi, *Chem. Eur. J.*, **2006**, *12*, 4478.
- ³⁶ J. Livage, M. Henry, C. Sánchez, *Prog. Solid. St. Chem.*, **1988**, *18*, 259.
- ³⁷ C. J. Brinker, G. W. Scherer, *Sol Gel Science. The Physics and Chemistry of Sol Gel Processing*, Academic Press, **1990**.
- ³⁸ A. C. Pierre, *Introduction to Sol Gel Processing*, 1^{era} edición, Kluwer Publishers, **1998**.
- ³⁹ P. C. Angelomé, *Films delgados mesoporosos de óxidos metálicos, mixtos e híbridos. Hacia un diseño racional de nanomateriales funcionales*, Tesis de Doctorado, DQIAQF-FCEYN-UBA, **2008**.
- ⁴⁰ J. N. Israelachvili, *Intermolecular and Surface Forces*, 2^{da} edición, Academic Press, **1992**.
- ⁴¹ P. Alexandridis y B. Lindman (Eds.), *Amphiphilic Block Copolymers. Self Assembly and Applications*, 1^{era} edición, Elsevier, **2000**.
- ⁴² Número especial de *Current Opinion on Colloid and Interface Science*, **1999**, *4*, 379-461.
- ⁴³ P. Tanev, T. J. Pinnavaia, *Science*, **1995**, *267*, 865.
- ⁴⁴ C. G. Göltner, M. Antonietti, *Adv. Mater.*, **1997**, *9*, 431.
- ⁴⁵ a) P. Yang, D. Zhao, D. I. Margolese, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, *Nature*, **1998**, *396*, 152. b) P. Yang, D. Zhao, D. I. Margolese, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 2813.
- ⁴⁶ a) M. H. Huang, B. S. Dunn, H. Soye, J. I. Zink, *Langmuir*, **1998**, *14*, 7331. b) M. H. Huang, B. S. Dunn, J. I. Zink, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, *122*, 3739.

- ⁴⁷ D. Grosso, A. R. Balkenende, P. A. Albouy, A. Ayral, H. Amenitsch, F. Babonneau, *Chem. Mater.*, **2001**, *13*, 1848.
- ⁴⁸ F. Cagnol, D. Grosso, G. J. A. A. Soler-Illia, E. L. Crepaldi, F. Babonneau, H. Amenitsch, C. Sanchez, *J. Mater. Chem.*, **2003**, *13*, 61.
- ⁴⁹ D. Grosso, F. Babonneau, C. Sánchez, G. J. A. A. Soler Illia, E. L. Crepaldi, P. A. Albouy, H. Amenitsch, A. R. Balkenende, A. Brunet-Bruneau, *J. Sol Gel Sci. Technol.*, **2003**, *26*, 561.
- ⁵⁰ D. A. Doshi, A. Gibaud, V. Goletto, M. Lu, H. Gerung, B. Ocko, S.M. Han, C. J. Brinker, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*, 11646.
- ⁵¹ E. L. Crepaldi, G. J. A. A. Soler-Illia, D. Grosso, F. Cagnol, F. Ribot, C. Sanchez, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*, 9770.
- ⁵² D. Grosso, F. Babonneau, P. A. Albouy, H. Amenitsch, A. R. Balkenende, A. Brunet-Bruneau, J. Rivory, *Chem. Mater.*, **2002**, *2*, 931.
- ⁵³ D. Grosso, F. Cagnol, G. J. A. A. Soler-Illia, E. L. Crepaldi, H. Amenitsch, A. Brunet-Bruneau, A. Bourgeois, C. Sanchez, *Adv. Funct. Mater.*, **2004**, *14*, 309.
- ⁵⁴ N. Yao, A. Y. Ku, N. Nakagawa, T. Lee, D. A. Saville, I. A. Aksay, *Chem. Mater.*, **2000**, *12*, 1536.
- ⁵⁵ P. Innocenzi, L. Malfatti, T. Kidchob, P. Falcro, M. Cestelli Guidi, M. Piccinini, A. Marcelli, *Chem. Commun.*, **2005**, 2384.
- ⁵⁶ P. Innocenzi, T. Kidchob, J. Mio Bertolo, M. Piccinini, M. Cestelli Guido, C. Marcelli, *J. Phys. Chem. B*, **2006**, *110*, 10837.
- ⁵⁷ P. Innocenzi, L. Malfatti, T. Kidchob, S. Costacurta, P. Falcro, M. Piccinini, A. Marcelli, P. Moroni, D. Sali, H. Amenitsch, *J. Phys. Chem. C*, **2007**, *111*, 5345.
- ⁵⁸ P. Innocenzi, P. Falcro, D. Grosso, F. Babonneau, *J. Phys. Chem. B*, **2003**, *107*, 4711.
- ⁵⁹ V. N. Urade, H. W. Hillhouse, *J. Phys. Chem. B*, **2005**, *109*, 10538.
- ⁶⁰ T. Brezesinski, M. Antonietti, B. Smarsly, *Adv. Mater.*, **2007**, *19*, 1074.
- ⁶¹ S. Y. Choi, M. Mamak, G. von Freymann, N. Chopra, G. A. Ozin, *Nano Lett.*, **2006**, *6*, 2456.
- ⁶² G. Kickelbick, *Hybrid Materials. Synthesis, Characterization and Applications*, 1^{era} edición, Wiley-VCH, **2007**.
- ⁶³ A. Sayari, S. Hamoudi, *Chem. Mater.*, **2001**, *13*, 3151.
- ⁶⁴ A. Stein, B. Melde, R. C. Schroden, *Adv. Mater.*, **2000**, *12*, 1403.
- ⁶⁵ L. Nicole, C. Boissière, D. Grosso, A. Quach, C. Sánchez, *J. Mater. Chem.*, **2005**, *15*, 3598.
- ⁶⁶ F. Goettmann, C. Sánchez, *J. Mater. Chem.*, **2007**, *17*, 24.
- ⁶⁷ X. He, D. Antonelli, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2002**, *41*, 214.
- ⁶⁸ P. Innocenzi, P. Falcro, J. Mio Bertolo, A. Bearzotti, H. Amenitsch, *J. Non-Cryst. Solids*, **2005**, *351*, 1980.
- ⁶⁹ M. E. Stexart, C. R. Anderton, L. B. Thompson, J. Maria, S. K. Gray, J. A. Rogers, R. G. Nuzzo, *Chem. Rev.*, **2008**, *108*, 494.
- ⁷⁰ H. Ko, S. Singamaneni, V. Tsukruk, *Small*, **2008**, *4*, 1576.
- ⁷¹ L. Zhang, Y. H. Shen, A. J. Xie, S. K. Li, C. Wang, *J. Mater. Chem.*, **2008**, *18*, 1196.
- ⁷² D. D. Evanoff, G. Chumanov, *ChemPhysChem*, **2005**, *6*, 1221.
- ⁷³ T. Asefa, R. B. Lennox, *Chem. Mater.*, **2005**, *17*, 2481.
- ⁷⁴ L. M. Bronstein, *Top. Curr. Chem.*, **2003**, *226*, 55.
- ⁷⁵ J. R. Lakowicz, *Anal. Biochem.*, **2005**, *337*, 171.
- ⁷⁶ a) S. Besson, T. Gacoin, C. Ricolleau, C. Jacquiod, J.-P. Boilot, *Nano Lett.*, **2002**, *2*, 409. b) D. Buso, P. Falcro, S. Costacurta, M. Guglielmi, A. Martucci, P. Innocenzi, L. Malfatti, V. Bello, G. Mattei, C. Sada, H. Amenitsch, I. Gerdova, A. Haché, *Chem. Mater.*, **2005**, *17*, 4965. c) Y. P. Hsieh, J. W. Chen, C. T. Liang, Y. F. Chen, A. Q. Wang, C. Y. Mou, *J. Luminesc.*, **2008**, *128*, 553. d) A. Fukuoka, J. I. Kimura, T. Oshio, Y. Sakamoto, M. Ichikawa, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, *129*, 10120. e) H. W. Wang, H. C. Lin, C. H. Kuo, Y. L. Cheng, Y. C. Yeh, *J. Phys. Chem. Solids*, **2008**, *69*, 633. f) L. C. Wang, C. Y. Huang, C. Y. Chang, W. C. Lin, K. J. Chao, *Microporous Mesoporous Mater.*, **2008**, *110*, 451. g) S. B. Zhang, J. K. Wang, H. T. Liu, X. L. Wang, *Catal. Commun.*, **2008**, *9*, 995.
- ⁷⁷ a) G. Cortial, M. Siutkowski, F. Goettmann, A. Moores, C. Boissière, D. Grosso, P. Le Floch, C. Sanchez, *Small*, **2006**, *2*, 1042. b) Y. Zhang, A. H. Yuwono, J. Li, J. Wang, *Microporous Mesoporous Mater.*, **2008**, *110*, 242.
- ⁷⁸ a) H. Y. Fan, K. Yang, D. M. Boye, T. Sigmon, K. J. Malloy, H. F. Xu, G. P. Lopez, C. J. Brinker, *Science*, **2004**, *304*, 567. 13. b) D. A. Doshi, N. K. Huesing, M. C. Lu, H. Y. Fan, Y. F. Lu, K. Simmons-Potter, B. G. Potter, A. J. Hurd, C. J. Brinker, *Science*, **2000**, *290*, 107. c) J. L. Gu, J. L. Shi, G. J. You, L. M. Xiong, S. X. Qian, Z. L. Hua, H. R. Chen, *Adv. Mater.*, **2005**, *17*, 557.
- ⁷⁹ M. D. Pérez, E. Otal, S. A. Bilmes, G. J. A. A. Soler-Illia, E. L. Crepaldi, D. Grosso and C. Sanchez, *Langmuir*, **2004**, *20*, 6879.
- ⁸⁰ S. A. Maier, *Plasmonics: Fundamentals and Applications*, Springer, New York, **2007**.
- ⁸¹ A. Taleb, C. Petit, M. P. Pileni, *J. Phys. Chem. B*, **1998**, *102*, 2214.
- ⁸² C. López, *Adv. Mater.*, **2003**, *15*, 1679.
- ⁸³ P. Biswas, D. Kundu and D. Ganguli, *J. Mater. Sci. Letters*, **1987**, *6*, 1481.

- ⁸⁴ D. Kundu, P. K. Biswas, D. Ganguli, *J. Non-Cryst. Solids*, **1989**, *110*, 13.
- ⁸⁵ C.C. Trapalis, M.A. Karakassides, G. Kordas, X. Aslanoglou, *Mater. Lett.*, **1995**, *25*, 265.
- ⁸⁶ D. Chen, *Sol. Energ. Mat. Sol. C.*, **2001**, *68*, 313.
- ⁸⁷ Q. Zhang, X. Li, J. Shen, G. Wu, J. Wang, L. Chen, *Mater. Lett.*, **2000**, *45*, 311.
- ⁸⁸ S. Rabaste, J. Bellessa, A. Brioude, C. Bovier, J. C. Plenet, R. Brenier, O. Marty, J. Mugnier, J. Dumas, *Thin Solid Films*, **2002**, *416*, 242.
- ⁸⁹ R. M. Almeida, S. Portal, *Curr. Opin. Solid St. M.*, **2003**, *7*, 151.
- ⁹⁰ R. M. Almeida, M. C. Gonçalves, S. Portal, *J. Non-Cryst. Solids*, **2004**, *345*, 562.
- ⁹¹ D. S. Hinczewski, M. Hinczewski, F.Z. Tepehan, G.G. Tepehan, *Sol. Energ. Mat. Sol. C.*, **2005**, *87*, 181.
- ⁹² P. Vukusic, J. R. Sambles, *Nature*, **2003**, *424*, 6950.
- ⁹³ A. R. Parker, H. E. Townley, *Nature Nanotech*, **2007**, *2*, 347.
- ⁹⁴ A. Blanco, E. Chomski, S. Grabtchak, M. Ibisate, S. John, S. W. Leonard, C. Lopez, F. Meseguer, H. Miguez, J. P. Mondia, G. A. Ozin, O. Toader, H. M. van Driel, *Nature*, **2000**, *405*, 437.
- ⁹⁵ M.Z. Shvarts, O.I. Chosta, I.V. Kochnev, V.M. Lantratov, V.M. Andreev, *Sol. Energ. Mat. Sol. C.*, **2001**, *68*, 105.
- ⁹⁶ B. Temelkuran, S. D. Hart, G. Benoit, J. D. Joannopoulos, Y. Fink, *Nature*, **2002**, *420*, 650.
- ⁹⁷ R. L. Nelson, J. W. Haus, *Appl. Phys. Lett.*, **2003**, *83*, 2003.
- ⁹⁸ J.R. Link, M. J. Sailor, *PNAS*, **2003**, *100*, 10607.
- ⁹⁹ A. Arsenault, S. B. Fournier-Bidoz, B. Hatton, H. Miguez, N. Tetrault, E. Vekris, S. Wong, S. M. Yang, V. Kitaev, G. A. Ozin, *J. Mater. Chem.*, **2004**, *14*, 781.
- ¹⁰⁰ C. L. Huisman, J. Schoonman, A. Goossens, *Sol. Energ. Mat. Sol. C.*, **2005**, *85*, 15.
- ¹⁰¹ J. I. L. Chen, G. von Freymann, S. Y. Choi, V. Kitaev, G. A. Ozin, *Adv. Mater.*, **2006**, *18*, 1915.
- ¹⁰² J. I. L. Chen, G. von Freymann, S. Y. Choi, V. Kitaev, G. A. Ozin, *J. Mater. Chem.*, **2008**, *18*, 369.
- ¹⁰³ P. G. O'Brien, N. P. Kherani, A. Chutinan, G. A. Ozin, S. John, S. Zukotynski, *Adv. Mater.*, **2008**, *20*, 1577.
- ¹⁰⁴ S. Colodrero, A. Mihi, L. Haggman, M. Ocaña, G. Boschloo, A. Hagfeldt, H. Míguez, *Adv. Mater.*, **2008**, *20*, 1.
- ¹⁰⁵ D. P. Puzzo, A. C. Arsenault, I. Manners, G. A. Ozin, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2009**, *48*, 943.
- ¹⁰⁶ T. Suezaki, P. G. O'Brien, J. I. L. Chen, E. Loso, N. P. Kherani, G. A. Ozin, *Adv. Mater.*, **2009**, *21*, 559.
- ¹⁰⁷ J. D. Joannopoulos, R. D. Meade, J. N. Winn, *Photonic crystals. Molding the flow of light*, Princeton University Press, New Jersey, **2008**.
- ¹⁰⁸ E. Yablonovitch, *Phys. Rev. Lett.*, **1987**, *58*, 2059.
- ¹⁰⁹ S. John, *Phys. Rev. Lett.*, **1987**, *58*, 2486.
- ¹¹⁰ R. M. Almeida, A. S. Rodrigues, *J. Non-Cryst. Solids*, **2003**, *326*, 405.
- ¹¹¹ R. M. Almeida, M. C. Gonçalves, S. Portal, *J. Non-Cryst. Solids*, **2004**, *345*, 562.
- ¹¹² J. Bellessa, S. Rabaste, J. C. Plenet, J. Dumas, R. Brenier, J. Mugnier, O. Marty, *Appl. Phys. Lett.*, **2001**, *79*, 2142.
- ¹¹³ S. Rabaste, J. Bellessa, A. Brioude, C. Bovier, J. C. Plenet, R. Brenier, O. Marty, J. Mugnier, J. Dumas, *Thin Solid Films*, **2002**, *416*, 242.
- ¹¹⁴ Ver, por ejemplo, en <www.crystal-fibre.com>. Página consultada el 28 de febrero de 2009.
- ¹¹⁵ J. D. Joannopoulos, P. R. Villeneuve, S. Fan, *Nature*, **1997**, *386*, 143.
- ¹¹⁶ C. López, *J. Opt. A: Pure Appl. Opt.*, **2006**, *8*, R1.
- ¹¹⁷ P. Jiang, J. F. Bertone, K. S. Hwang, V. L. Colvin, *Chem. Mater.*, **1999**, *11*, 2132.
- ¹¹⁸ S. Wong, V. Kitaev, G. A. Ozin, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*, 15589.
- ¹¹⁹ N. Tetreault, H. Miguez, G. A. Ozin, *Adv. Mater.*, **2004**, *16*, 1471.
- ¹²⁰ F. Meseguer, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, **2005**, *270*, 1.
- ¹²¹ L. D. Bonifacio, B. V. Lotsch, D. P. Puzzo, F. Scotognella, G. A. Ozin, *Adv. Mater.*, **2009**, *21*, 1
- ¹²² R. M. Almeida, A. S. Rodrigues, *J. Non-Cryst. Solids*, **2003**, *326*, 405.
- ¹²³ K. M. Chen, A. W. Sparks, H. C. Luan, D. R. Lim, K. Wada, L. C. Kimerling, *Appl. Phys. Lett.*, **1999**, *75*, 3805.
- ¹²⁴ a) K. Kordás, A. E. Pap, S. Beke, S. Leppävuori, *Optical Mater.*, **2004**, *25*, 251. b) K. Kordás, A. E. Pap, S. Beke, S. Leppävuori, *Optical Mater.*, **2004**, *25*, 257.
- ¹²⁵ a) M. Arroyo-Hernández, R. J. Martín-Palma, J. Pérez-Rigueiro, J. P. García-Ruiz, J. L. García-Fierro, J. M. Martínez-Duart, *Mater. Sci. Eng. C*, **2003**, *23*, 697. b) V. S. -Y. Lin, K. Motesharei, K. -P. S. Dancil, M. J. Sailor, M. R. Ghadiri, *Science*, **1997**, *278*, 840.
- ¹²⁶ a) V. Torres-Costa, F. Agulló-Rueda, R. J. Martín-Palma, J.M. Martínez-Duart, *Optical Mater.*, **2005**, *27*, 1084. b) T. Gao, J. Gao, M. J. Sailor, *Langmuir*, **2002**, *18*, 9953. c) P. A. Snow, E. K. Squire, P. S. J. Russell, L. T. Canham, *J. Appl. Phys.*, **1999**, *86*, 1781. d) V. S.-Y. Lin, K. Motesharei, K. -P. S. Dancil, M. J. Sailor, M. R. Ghadiri, *Science*, **1997**, *278*, 840.
- ¹²⁷ A) R. R. Koropecski, R. D. Arce, J. A. Schmidt, *Phys. Rev. B*, **2004**, *69*, 2053171. b) R. D. Arce, R. R. Koropecski, G. Olmos, A. M. Gennaro, J. A. Schmidt, *Thin Solid Films*, **2006**, *510*, 169.

- ¹²⁸ a) D. Lee, M. F. Rubner, R. E. Cohen, *Nano Lett.*, **2006**, *6*, 2305. b) Z. Wu, D. Lee, M. F. Rubner, R. E. Cohen, *Small*, **2007**, *3*, 1445. c) D. Lee, L. D. Omolade, R. E. Cohen, M. F. Rubner, *Chem. Mater.*, **2007**, *19*, 1427.
- ¹²⁹ a) S. Colodrero, M. Ocaña, H. Míguez, *Langmuir*, **2008**, *24*, 4430. b) S. Colodrero, M. Ocaña, A. R. González-Elípe, H. Míguez, *Langmuir*, **2008**, *24*, 9135. c) M. E. Calvo, O. Sánchez-Sobrado, S. Colodrero, H. Míguez, *Langmuir*, **2009**, *25*, 2443.
- ¹³⁰ M. E. Calvo, S. Colodrero, T. C. Rojas, J. A. Anta, M. Ocaña, H. Míguez, *Adv. Funct. Mater.*, **2008**, *18*, 2708.
- ¹³¹ a) B. V. Lotsch, G. A. Ozin, *Adv. Mater.*, **2008**, *20*, 4079. b) B. V. Lotsch, G. A. Ozin, *ACS Nano*, **2008**, *2*, 2065.
- ¹³² Y. Kang, J. J. Walish, T. Gorishnyy, E. L. Thomas, *Nat. Mater.*, **2007**, *6*, 957.
- ¹³³ L. Zhai, A. J. Nolte, R. E. Cohen, M. F. Rubner, *Macromolecules*, **2004**, *37*, 6113.
- ¹³⁴ M. Karaman, S. E. Kooi, K. K. Gleason, *Chem. Mater.*, **2008**, *20*, 2262.

Capítulo II

Materiales y métodos

En este capítulo se describirá la síntesis de films mesoporosos de una o más capas. Además, se comentarán los métodos de modificación de films con moléculas orgánicas y con nanopartículas metálicas. Finalmente, se presentarán las técnicas de caracterización de los materiales obtenidos utilizadas en esta tesis.

1) Esquema general de la síntesis de films mesoporosos

La síntesis de films mesoporosos se realiza mediante un procedimiento en varias etapas según se describe a continuación.

- a) Se prepara la solución precursora, que contiene el precursor del óxido, el agente moldeante, el solvente y agua. Para la síntesis de sílice, debe agregarse también un ácido para catalizar la reacción de hidrólisis. La solución así preparada es un *sol* y se utiliza directamente para preparar films de óxidos de metales de transición o se envejece a temperatura ambiente durante 2 ó 3 días para sintetizar films mesoporosos ordenados de sílice.
- b) Se limpian los sustratos sobre los cuales se depositarán las películas. El sustrato se coloca en el soporte del *dip coater*, se sumerge en la solución precursora y se extrae a velocidad controlada, entre 0.5 y 4 mm.s⁻¹.
- c) El film fresco se somete a un tratamiento de estabilización y consolidación. Se obtiene un film mesoestructurado.
- d) El film mesoestructurado se somete a un proceso de extracción del surfactante con un solvente adecuado, o a calcinación a temperaturas moderadas.
- e) Los films así obtenidos se pueden modificar con moléculas orgánicas o con nanopartículas metálicas.
- f) Los materiales obtenidos se caracterizan por las diferentes técnicas descriptas más adelante.

Los detalles relacionados con cada paso de este procedimiento se describirán en las secciones siguientes.

2) Preparación de las soluciones precursoras

Los soles se prepararon utilizando diversos precursores, como alcóxidos o cloruros, y diferentes surfactantes. Sin embargo, la composición de todos los soles incluyó siempre:

- × un precursor del metal que formará el óxido,
- × un agente moldeante, que originará el arreglo poroso,
- × un solvente volátil, generalmente un alcohol,
- × agua, que actúa como reactivo para la formación del óxido.

En las soluciones precursoras de sílice se adicionó, además, un ácido.

Todos los reactivos utilizados fueron de calidad pro análisis o superior y se usaron tal como se recibieron. El agua se obtuvo a partir de un equipo *E-pure* (Millipore) y presentó una resistividad de $18 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}^{-1}$. Las cantidades de reactivos a incorporar en la solución precursora se midieron mediante pesada en balanza analítica, para minimizar los errores debidos a la dificultad de medir con exactitud pequeños volúmenes.

Los soles se prepararon mezclando, bajo agitación continua, el precursor con el solvente; luego se agregó el agente moldeante y finalmente el agua. A partir del agregado de agua pueden comenzar las reacciones de hidrólisis y condensación del precursor del óxido.

Los soles se mantuvieron a -18°C durante toda su vida útil, llevándose a temperatura ambiente únicamente para la preparación de los films. De esta manera, se minimizan las velocidades de las reacciones de hidrólisis y condensación de los precursores durante el almacenamiento.

A continuación se detallan los reactivos y procedimientos empleados para cada tipo específico de sol preparado en este trabajo.

2.1) Precursores inorgánicos

Se utilizaron dos tipos de precursores: alcóxidos y cloruros. Los más utilizados fueron TiCl_4 (*Merck*), ZrCl_4 (*Riedel de Haën*), tetraetóxido de silicio (TEOS, *Merck*) y metil-trietóxido de silicio (MTES, *Aldrich*). Los tres últimos reactivos son relativamente estables y no reaccionan con la humedad ambiente. El TiCl_4 , en cambio, reacciona muy rápidamente, hidrolizándose al entrar en contacto con la humedad ambiente, emitiendo aerosol de TiO_2 y vapores irritantes de HCl. Por esta razón, se tomaron precauciones adicionales para su manejo.

- ✖ Se midió la cantidad de TiCl_4 mediante jeringa, para minimizar el contacto con el aire.
- ✖ Se preparó una solución *stock* de TiCl_4 en etanol, de composición molar 1:40. Esta solución fue la fuente de TiCl_4 utilizada para preparar todos los soles que contengan Ti como metal ya que es menos reactiva que el TiCl_4 puro y puede almacenarse durante varios meses.
- ✖ La solución de stock se preparó bajo campana, extremando las medidas de seguridad.

Los soles de metales de transición pueden utilizarse luego de su preparación. Sin embargo, como se describió en el Capítulo I, las reacciones de hidrólisis y condensación de los alcóxidos de silicio son lentas. Es por ello que se preparó una solución base, en adelante llamada prehidrólisis, de composición molar TEOS 1: EtOH 3: HCl $5\cdot 10^{-5}$: H_2O 1. Esta solución se mantuvo a reflujo durante una hora, para que se produzcan las reacciones de hidrólisis. Los soles de base sílice, preparados a partir de la prehidrólisis, etanol, surfactante y HCl, se dejaron envejecer entre 2 y 3 días bajo agitación continua, a temperatura ambiente. En estas condiciones, se obtienen films con mesoestructuras ordenadas.

En todos los soles se utilizó etanol absoluto (*Merck*) como solvente y para las soluciones precursoras de sílice se utilizó HCl (*Merck*) como catalizador.

2.2) Agentes moldeantes

Los agentes moldeantes utilizados fueron el copolímero tribloque Pluronic F127 (*Sigma*), los copolímeros dibloque Brij 58 y Brij 56 (*Merck*) y el surfactante catiónico bromuro de cetil-trimetilamonio (CTAB, *Sigma*). Las estructuras y pesos moleculares de los mismos se muestran en la Tabla 2.1.

Tabla 2.1 Agentes moldeantes utilizados en este trabajo. PM: peso molecular.

Agente moldeante	Estructura molecular	PM/g.mol ⁻¹
F127		13800
Brij 56		682
Brij 58		1124
CTAB		365

2.3) Composición de los soles

Cada surfactante genera estructuras ordenadas sólo para ciertos óxidos. Los sistemas óxido-molde que se prepararon en ese trabajo, junto con el nombre con el cual se los identifica y la composición de la solución, se presentan en la Tabla 2.2. En la última columna se muestran las referencias bibliográficas consultadas para preparar cada sistema.

Tabla 2.2 Proporciones molares de los soles de óxidos puros más utilizados en este trabajo.

Sistema	Precursor inorgánico	Agente moldeante	Etanol	H ₂ O	HCl	Ref.
TF	TiCl ₄ : 1	F127: 0.005	40	10	-	1
TB	TiCl ₄ : 1	Brij 58: 0.05	40	10	-	1
ZF	ZrCl ₄ : 1	F127: 0.005	40	20	-	2
SF	TEOS: 1	F127: 0.005	40	18	0.008	3
SF ₇₅	TEOS: 1	F127: 0.0075	40	18	0.008	-
SB58*	TEOS: 1	Brij 58: 0.05	40	10	0.008	4,5
SB56	TEOS: 1	Brij 56: 0.1	40	10	0.008	4,5
SC	TEOS: 1	CTAB: 0.1	20	5	0.004	6,7

Para algunos estudios, se modificaron las cantidades de surfactante y/o alcohol. Estas variaciones se comentarán en los capítulos correspondientes.

En muchas ocasiones se comparan las propiedades de los films mesoporosos con las de films sintetizados a partir de los mismos soles, pero sin el surfactante. Estos soles, no mesoporosos, se denominan TNM, SNM y ZNM según sean de óxido de Ti, Si o Zr, respectivamente.

También se prepararon soles para sintetizar films de óxidos mixtos de Si y Ti y films híbridos de Si, con grupos metilo. Las composiciones de estas soluciones se presentan en la Tabla 2.3.

* En algunas ocasiones se utiliza simplemente **SB** para nombrar este sistema con Brij58.

Tabla 2.3 Proporciones molares de los soles de óxidos mixtos e híbridos utilizados en este trabajo.

Sistema	Precursor 1	Precursor 2	F127	Etanol	H ₂ O	HCl	Ref.
TS19	TiCl ₄ : 0.1	TEOS: 0.9	0.005	40	10	-	8,9
TS28	TiCl ₄ : 0.2	TEOS: 0.8	0.005	40	10	-	8,9
TS55	TiCl ₄ : 0.5	TEOS: 0.5	0.005	40	10	-	8,9
SMeF	MTES: 0.5	TEOS: 1	0.0075	40	15	0.1	10

Los soles de óxidos mixtos se utilizaron sin envejecer. Por otra parte, el sol con MTES y TEOS fue envejecido a temperatura ambiente durante una semana bajo agitación antes de utilizarlo para depositar films con porosidad ordenada.

2.4) Caracterización de los soles

Se determinó la densidad y viscosidad de los soles, con el objetivo de relacionar estas características con el espesor de los films sintetizados por *dip coating*.

La densidad de los soles se obtuvo pesando un volumen conocido (500 µl), medido con pipeta automática, en una balanza analítica. Todas las determinaciones se realizaron por quintuplicado.

La viscosidad de los soles se determinó utilizando un viscosímetro Cannon Feske. Para controlar la temperatura, el viscosímetro se colocó dentro de un baño termostático. También estas medidas se realizaron por quintuplicado.

3) Síntesis de films y xerogeles

3.1) Preparación de xerogeles mesoporosos

Se prepararon xerogeles a partir de los soles antes descriptos para las mediciones de análisis térmico, que necesitan varios miligramos de los óxidos sintetizados. Se tomaron 5 ml de cada sol y se los depositó en cápsulas de Petri. Los soles se dejaron secar durante 48 hs a temperatura ambiente y luego se estabilizaron durante 4 días a 60°C. De esta manera, se eliminó la mayor parte de los ácidos y alcoholes residuales sin eliminar el surfactante.

Se obtuvieron xerogeles de TF, TB, SC, SF y SB58, los cuales se molieron y se estudiaron por análisis térmico. Los nombres de los xerogeles corresponden a los nombres de los soles que les dieron origen.

3.2) Preparación de films mesoporosos

En esta sección se detallarán los pasos necesarios para obtener un film mesoporoso: el acondicionamiento de los sustratos, la síntesis por *dip coating* y los tratamientos post síntesis. La nomenclatura utilizada para nombrar los films es la siguiente:

- a) Monocapas: llevan el nombre del sol a partir del cual se sintetizaron.
- b) Bicapas: cada película que forma la bicapa conserva el nombre de la monocapa. El orden de síntesis es el siguiente: primero, se nombra la capa en contacto con el sustrato, y luego la capa en contacto con el aire. Ejemplo: una bicapa *sustrato/TF/SC* se llamará TF/SC. Lo mismo se cumple para las tricapas.

c) Multicapas (más de 3 capas): en general, las multicapas se construyeron alternando óxidos de sílice y titanía. Entonces, se indica el número de bicapas que forman la multicapa, y luego se nombra el “bloque de construcción”, que es la bicapa. Ejemplo: una multicapa *sustrato/TF/SC/TF/SC* se llamará 2x(TF/SC); una multicapa *sustrato/SF/TB/SF/TB/SF/TB/SF/TB* se llamará 4x(SF/TB).

3.2.1) Descripción de los sustratos

Para la preparación de los films se utilizaron los siguientes sustratos:

- × portaobjetos de vidrio (75 x 25 x 1 mm),
- × cubreobjetos de vidrio (24 x 60 x 0.15 mm),
- × obleas de Si (*University Wafers*, diámetro 150 mm),
- × Pyrex 7740 (*University Wafers*, diámetro 100 mm).

Los sustratos de vidrio se lavaron con detergente y agua corriente, luego se enjuagaron con agua destilada y finalmente con agua *E-pure*. Luego, fueron secados al aire o en estufa. Inmediatamente antes de preparar los films se los limpió con acetona (*Cicarelli*).

Las obleas de Si fueron cortadas del tamaño apropiado para su inmersión en la solución precursora (aproximadamente 20 x 50 mm) y enjuagadas con etanol momentos antes de ser utilizadas.

Los sustratos se manipularon utilizando pinzas y/o guantes, para evitar la contaminación por el contacto con la piel.

3.2.2) Síntesis de films por dip coating

La técnica de *dip coating* consiste en la inmersión del sustrato a recubrir en una solución precursora, la extracción de dicho sustrato a velocidad controlada y la posterior evaporación del solvente para que se genere el recubrimiento por medio de la reacción de las especies presentes en la solución. Las diferentes etapas de dicho proceso se muestran en la Figura 2.1.

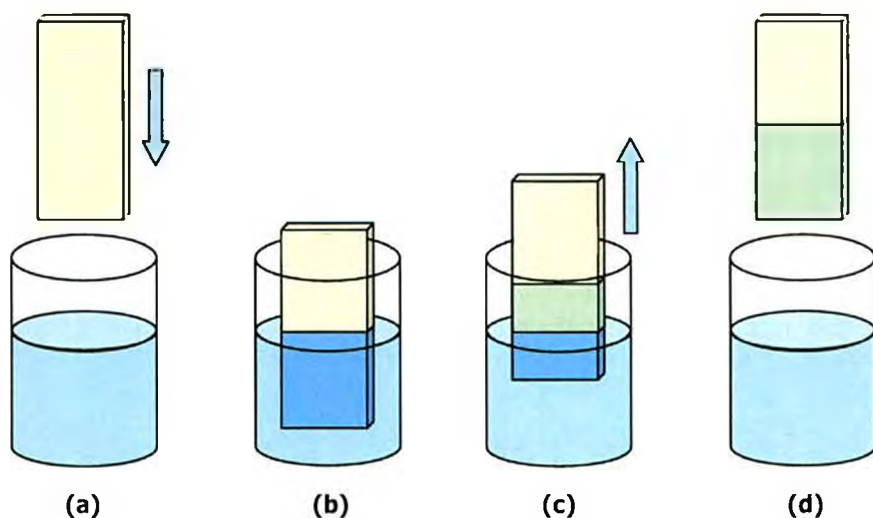


Figura 2.1 Esquema del proceso de *dip coating*. (a) Inmersión en la solución. (b) La zona a recubrir queda inmersa en la solución. (c) Extracción del sustrato a velocidad controlada. (d) El recubrimiento se forma por evaporación del solvente y reacción de las especies presentes en la solución.

La velocidad de extracción del sustrato y la humedad relativa del ambiente son factores que determinan tanto el tipo de mesoestructura obtenida como el espesor del film; por lo tanto, deben ser controlados.

El equipo para la fabricación de los films, llamado *dip coater* (Figura 2.2), se construyó en los talleres de tornería del INQUIMAE (FCEyN-UBA). Está formado por un marco metálico con cabezal móvil ascendente-descendente, dirigido por un tornillo movilizado mediante un motor eléctrico de corriente continua. La velocidad del motor es regulada por medio de una fuente de tensión variable construida especialmente para tal fin. El equipo permite realizar films a velocidad constante y controlada entre 0.2 y 4 mm.s^{-1} .

El *dip coater* se ubica dentro de una caja de acrílico, lo cual permite modificar la humedad en la que se realizan los films y eliminar las corrientes de aire. La humedad dentro de la caja se controla mediante el ingreso de un flujo de aire seco presurizado, para disminuir la humedad relativa (HR), o bien con vapor de agua, para aumentarla. Se utiliza un sensor de humedad dentro de la cámara para controlar el valor de HR al momento de realizar el *dip coating*.

Para la preparación del film, el sustrato se fija al cabezal móvil mediante una pinza y debajo del mismo se coloca un vaso de precipitado con la solución precursora del óxido (Figura 2.2). Para obtener un film, el sustrato se sumerge en la solución precursora y se eleva con una velocidad controlada. Se deja evaporar el solvente durante unos minutos dentro de la cámara y luego el sistema sustrato/film se somete a tratamientos de estabilización y calcinación. Estos tratamientos post síntesis se describirán en la próxima sección.

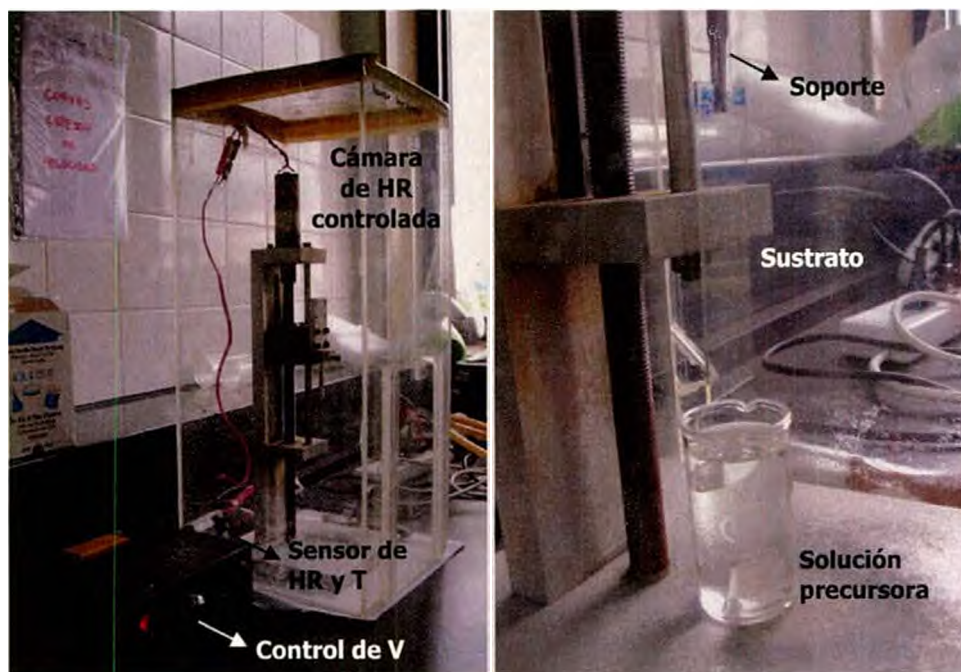


Figura 2.2 Equipo utilizado para la síntesis de films por *dip coating*. A la derecha, se muestra un detalle del sustrato antes de la inmersión en la solución precursora.

Cada tipo de film preparado requiere condiciones particulares de humedad, temperatura de la solución precursora y velocidad de síntesis, y en trabajos previos se estudió el efecto de estas variables sobre la estructura final de las películas^{5,9}.

En general, los films sintetizados a lo largo de esta tesis se prepararon a temperatura ambiente y humedades controladas entre 40 y 60%. En estas condiciones se obtienen films homogéneos y con mesoporos ordenados en la mayoría de los casos.

En particular, la preparación de películas de ZrO_2 se realizó mediante un tratamiento de dos etapas: en primer lugar, se depositó el film a 20% de HR y una vez seco se lo expuso por unos segundos a vapor de agua. Con el tratamiento con vapor se promueve la difusión de agua en el film, permitiendo la reorganización de la estructura y obteniéndose un material de aspecto homogéneo y transparente, con mesoporos ordenados^{8,11}.

Finalmente, en el caso de TiO_2 moldeados con F127, para obtener films de buena calidad óptica fue necesario calentar el sol ($T \sim 35\text{-}40^\circ\text{C}$), para disminuir su viscosidad y obtener películas homogéneas.

3.2.3) *Tratamientos post síntesis*

Una vez realizado el depósito, se obtiene un material híbrido *óxido-surfactante*, en el cual el surfactante se encuentra formando micelas. Las micelas se autoensamblan en un arreglo ordenado que dará lugar a la estructura mesoporosa, después de extraer el material orgánico. Los films así obtenidos se sometieron a diferentes tratamientos en función de su posterior aplicación.

1) *Estabilización*. Para estabilizar la estructura generada por las micelas y evitar su deterioro durante la eliminación del agente moldeante, es necesario exponer a los films a un tratamiento de estabilización antes de la calcinación. Este tratamiento permite eliminar gradualmente el etanol y el ácido que contienen los films, aumentando el grado de polimerización de la red inorgánica, al mismo tiempo que se optimiza la separación de fases entre el agente moldeante y el óxido^{1,2}.

En primer lugar, se colocaron los films en una cámara de humedad fija en 50% (controlada por una solución acuosa saturada de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$, Merck)¹² y se mantuvieron allí durante 24 hs. Luego, los films se trasladaron a una estufa a 60°C por otras 24 hs y, finalmente, se colocaron por 24 hs en una estufa a 130°C . En estos dos últimos casos, los films pueden permanecer a las temperaturas indicadas por más de 24 hs, con resultados equivalentes.

2) *Consolidación*. Este tratamiento se realiza después de la estabilización. Consiste en colocar los films durante 2 hs a 200°C en una estufa. Esta temperatura se eligió ya que, por un lado, no degrada completamente el surfactante y, por otro, consolida la red inorgánica (por el incremento de la condensación metal-oxo) lo suficiente como para evitar su disolución durante la inmersión en una segunda solución precursora. Se utiliza para realizar films de más de una capa. El desarrollo y la aplicación de este tratamiento se estudiarán en detalle en el Capítulo V.

3) *Calcinación*. Este tratamiento térmico se realiza también después de la estabilización. El objetivo es la eliminación del surfactante con el mínimo deterioro de la estructura mesoporosa. Las calcinaciones se realizaron en un horno tubular abierto ORL o en un horno Indef 332, ambos provistos de un controlador de temperatura, con una rampa de calentamiento de $1^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ hasta la temperatura deseada, manteniendo ésta constante durante dos horas. El enfriamiento se realizó por convección natural dentro del horno. Las temperaturas de

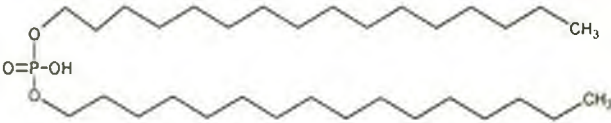
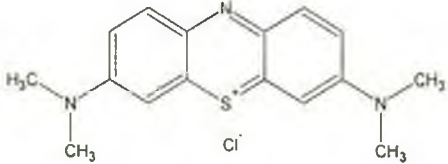
calcinación más utilizadas se encontraron en el rango 300-350°C y en algunos casos se llevó hasta 500°C.

4) Modificación superficial con moléculas orgánicas

La modificación superficial con moléculas orgánicas se realizó utilizando moléculas modelo, que tuvieran uno o más grupos de anclaje y un grupo funcional orgánico. Este grupo funcional le confiere al material obtenido una propiedad particular como hidrofiliidad, hidrofobicidad, capacidad adsorbente, etc.

Se prepararon soluciones en el rango 0.001-0.01 M de la molécula de interés en un solvente adecuado. En la Tabla 2.4 se muestran las estructuras de las moléculas que se utilizaron en este trabajo y los solventes en los cuales fueron solubilizadas.

Tabla 2.4 Moléculas utilizadas como funcionalizantes y solventes en los que se prepararon las correspondientes soluciones.

Estructura	Nombre (marca) Abreviatura	PM/ g.mol ⁻¹	Solvent e
	Dihexadecilfosfato (Fluka) DHDP	546.86	THF (Merck)
	Azul de Metileno (Riedel de Haën) AM	319.15	H ₂ O

Se utilizaron dos moléculas como funcionalizantes.

- * Un fosfato de cadena larga (dihexadecilfosfato, en adelante DHDP), que forma un complejo con los centros metálicos de Ti mediante el grupo fosfato. La adsorción de esta molécula puede estudiarse por espectroscopia IR en transmisión, evaluando el incremento del área de las bandas correspondientes a la vibración ν_{CH} de las cadenas carbonadas con el tiempo de inmersión.
- * Un colorante (azul de metileno, AM), que se adsorbe de forma inespecífica, por interacción electrostática, a la superficie del SiO₂ y del TiO₂¹³. Esta molécula se utilizó para estudiar la accesibilidad de films mesoporosos de sílice y titania, a partir del estudio del aumento de la intensidad del color del film, medido en transmisión, utilizando espectroscopia UV-Visible.

El estudio de la adsorción y/o desorción de la molécula funcionalizante se realizó en films de una o más capas, y sobre diferentes óxidos. Para ello, se sumergieron films mono o multicapa calcinados en la solución del funcionalizante, bajo agitación y durante tiempos variables entre 5 min y varios días. Una vez cumplido el tiempo, se los retiró y enjuagó con el solvente adecuado y se los dejó secar al aire. El enjuague debe realizarse cuidadosamente, para eliminar los restos

de moléculas orgánicas que se encuentren en la superficie del film adheridos en forma no específica.

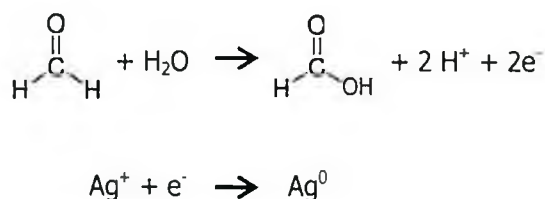
5) Síntesis de materiales mesoporosos compuestos metal@óxido

En el Capítulo I se describieron los métodos de síntesis de NP metálicas más utilizados en la literatura. En este trabajo de tesis se utilizó la reducción química *electroless*, que permite obtener NP a partir de una solución de una sal y un agente reductor. Para más detalles de esta técnica de síntesis se puede consultar la referencia 14.

Para la síntesis de NP de plata dentro de films mesoporosos de una o más capas se utilizó una solución precursora que contiene:

- × solución acuosa de AgNO_3 de concentraciones molares variables entre 0.005 y 0.2 M[†]
- × solución acuosa de formaldehído (FA) al 7% p/p
- × etanol

Las reacciones de óxido-reducción que dan origen a las nanopartículas de plata a partir de los reactivos utilizados son las siguientes:



Para generar NP de plata *in situ* dentro de los films, se colocaron 2 g de solución de AgNO_3 y 2 g de etanol en un recipiente plástico (Figura 2.3.a). La solución se dejó en agitación durante unos minutos para homogeneizarla. Los films mesoporosos (depositados sobre silicio, portaobjetos de vidrio o cubreobjetos de vidrio) se cortaron de aproximadamente 10 x 25 mm, y se sumergieron en la solución precursora del metal, junto con 0.8 g de solución de FA. Al agregar el FA, se empieza a contar el tiempo de reacción. Los films se infiltraron en la solución precursora de las NP de plata durante diferentes tiempos y se limpiaron luego con etanol. En las muestras que sufrieron la formación de un espejo de plata superficial (para tiempos de reacción largos o en soluciones concentradas), la limpieza suave con un papel embebido en etanol produjo la eliminación de dicho depósito, dejando limpia la superficie del film infiltrado (Figura 2.3.b y c).

Los materiales compuestos así obtenidos se estudiaron por diferentes técnicas que permitieron:

- × cuantificar la cantidad de plata generada y la accesibilidad remanente de los materiales luego de la síntesis,
- × analizar la formación localizada de NP en multicapas de diferentes óxidos y
- × caracterizar las propiedades ópticas de estos novedosos materiales.

[†] La solución de Ag^+ debe utilizarse rápidamente luego de su preparación, debido a que el catión se reduce si es expuesto a luz ambiente durante tiempos prolongados.

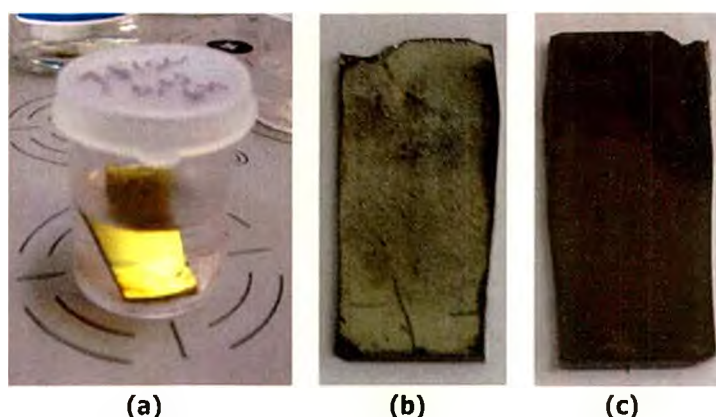


Figura 2.3 (a) Film mesoporoso sumergido en la solución precursora de las NP. Se observa la coloración típica de NP de plata dentro del film, para tiempos cortos de reacción. (b) Formación de un espejo de plata superficial sobre el film, y (c) film infiltrado luego de la limpieza superficial.

6) Caracterización de los materiales obtenidos

En esta sección se presentarán las técnicas de caracterización utilizadas para estudiar los materiales obtenidos y se describirá la preparación de las muestras requerida en cada caso. El equipamiento utilizado se encuentra en su mayoría en los centros atómicos Constituyentes (CAC) y Bariloche (CAB) de la CNEA, en el Centro de Microscopías Avanzadas (CMA, FCEyN-UBA) y en el Laboratorio Nacional de Luz Sincrotrón (LNLS, Campinas, San Pablo, Brasil).

En particular, se presentarán con mayor detalle las siguientes técnicas, de gran importancia durante el desarrollo de esta tesis: dispersión de rayos X a bajo ángulo con detección bidimensional, reflectometría de rayos X y porosimetría elipsométrica ambiental.

6.1) Técnicas de microscopía

Las microscopías se utilizaron ampliamente a lo largo de esta tesis para estudiar características estructurales de films de una y más capas. Se determinó el orden de la estructura porosa, el espesor de los films y las características de las interfases en sistemas de más de una capa. A continuación se detallan los microscopios utilizados y la preparación de las muestras para su observación en cada caso.

6.1.1) Microscopía óptica

Se utilizó la microscopía óptica en modo reflexión para observar la textura macroscópica de los films y la variación de color de cristales fotónicos sometidos a vapores de diversos solventes. Los films, depositados sobre vidrio o silicio, se observaron sin tratamientos previos. Se utilizaron microscopios Olympus, pertenecientes a la Gerencia de Materiales (GM, CAC-CNEA) y el microscopio del Bruker IFS-66 FTIR del Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla (ICMSE, CSIC, Sevilla, España). Se utilizaron cámaras digitales para obtener las fotografías de los films en reflexión.

6.1.2) Microscopía electrónica de barrido

Con microscopía electrónica de barrido (MEB) se estudiaron films de una y más capas para determinar espesores, arreglos de poros en la superficie y composición del material mediante espectroscopia dispersiva en energía (EDS). Las muestras se seccionaron en pequeños fragmentos de aproximadamente 2 mm x 10 mm y fueron observadas de frente y de perfil.

Las medidas de MEB se llevaron a cabo en dos microscopios:

- × Philips 515 equipado con EDAX® (Gerencia de Química (GQ), CAC-CNEA),
- × Field Emission ZEISS LEO 982 GEMINI equipado con EDS Oxford Instruments (CMA).

Se obtuvieron micrografías de muestras soportadas sobre silicio y, en menor medida, sobre vidrio. En la mayoría de los casos se evitó la metalización de las muestras para obtener una mejor imagen de la superficie.

Con el primer equipo, se realizaron análisis de EDS. Las muestras se prepararon desprendiendo una pequeña sección del film con un bisturí, la cual se depositó sobre una cinta conductora de carbón adherida a un soporte de aluminio para microscopía.

Gracias a la mayor resolución del equipo de MEB-EC ZEISS, se obtuvieron imágenes de los arreglos de poros en la superficie y se determinaron los espesores de films de una o más capas. Para ello, las muestras se montaron de canto sobre el soporte de aluminio utilizando cinta conductora.

Las micrografías obtenidas fueron analizadas con el programa *ImageJ*¹⁵.

6.1.3) Microscopía electrónica de transmisión

Las medidas de microscopía electrónica de transmisión (MET) se utilizaron en esta tesis para estudiar diversas características de los materiales sintetizados. Entre ellas, se encuentran:

- × estructura del arreglo poroso,
- × nanopartículas metálicas dentro de los poros,
- × espesores y características de las interfases entre capas en bicapas y multicapas.

En los primeros dos casos, las muestras se prepararon desprendiendo fragmentos de film con un bisturí y depositándolos sobre una gota de etanol suspendida en una grilla para microscopía. Se utilizaron grillas de cobre recubiertas con carbón. Una vez evaporado el etanol, la muestra está lista para ser estudiada.

Para la observación de la sección transversal de los films, que permite el estudio de espesores e interfases, las muestras para microscopía se obtuvieron mediante un proceso secuencial de adelgazamiento que incluye un pulido mecánico y un posterior bombardeo con argón. De esta forma se obtuvieron grandes secciones transparentes para ser observadas por MET. Esta preparación de las muestras se realizó en el LNLS y en ANSTO (Australia).

Las medidas de MET se realizaron en cinco microscopios:

- × Philips EM 301 operado a 60 kV (CMA),
- × Philips CM 200 Super Twin operado a 200 kV y equipado con EDAX® (GM),
- × Philips CM 200 Super Twin de alta resolución operado a 200 kV (CAB),
- × JEM 3010 URP de alta resolución operado a 300 kV (LME/LNLS),
- × JEOL 2000fxII operado a 100 kV (ANSTO).

Los primeros dos microscopios se utilizaron para observaciones de rutina. La mayor tensión de aceleración del microscopio Philips CM 200 permite observar estructuras de poros de menor tamaño y, al atravesar muestras más gruesas, es útil para estudiar la sección transversal de bicapas y multicapas adelgazadas.

Los microscopios de alta resolución del CAB y del LNLS se utilizaron para observar la sección transversal de bicapas y multicapas. Además, el microscopio CM 200 del CAB se utilizó para estudiar cristalinidad mediante imágenes de campo oscuro. Las nanopartículas de plata dentro de los poros también se observaron con este microscopio.

Finalmente, con el JEOL 2000fxII se realizaron fotos y mapas elementales de multicapas mediante EDS.

Los negativos de las micrografías obtenidas fueron digitalizados mediante un scanner para negativos (Genius Color Page HR8). Las micrografías fueron analizadas con el programa *ImageJ*.

6.2) Técnicas de rayos X

El estudio de materiales con rayos X (en adelante, RX) brinda información fundamental acerca de la cristalinidad, el ordenamiento de los poros, el espesor y la densidad de las muestras sintetizadas en esta tesis. En la mayoría de los casos se utilizaron técnicas de radiación sincrotrón, ya que la fuente de RX es muy intensa y permite realizar medidas más rápidas que con equipos convencionales. Además, las líneas del LNLS utilizadas para las mediciones de reflectometría y difracción a bajo ángulo, poseen arreglos experimentales especialmente diseñados para dichas mediciones, facilitando el estudio de películas delgadas.

6.2.1) Difracción de rayos X

La estructura ordenada de poros que presentan los óxidos mesoporosos difractan rayos X de manera equivalente a como lo hacen los planos atómicos de un cristal, debido a la diferencia de densidad electrónica entre las paredes (óxido) y los poros (aire). Como las distancias entre los planos de poros son del orden de los nanómetros, los picos de difracción aparecen a bajos ángulos, típicamente entre 0.5 y $4^\circ 2\theta$.

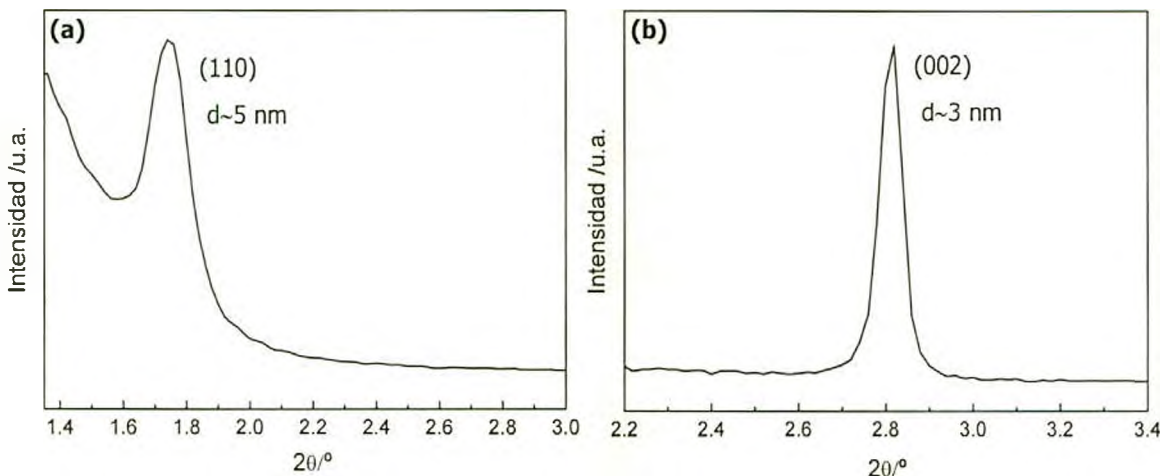


Figura 2.4 Difractogramas de films calcinados. (a) $\text{TiO}_2\text{-F127}$, estructura $Im\bar{3}m$; (b) $\text{SiO}_2\text{-CTAB}$, estructura $p6_3/mmc$. Se indica en cada caso la familia de planos de poros correspondiente y la distancia d entre los planos, paralelos al sustrato.

Los films mesoporosos se midieron en el modo $0-2\theta$ entre 1 y $40^\circ 2\theta$ para la observación de la difracción proveniente del *crystal de poros*. Se detecta sólo la difracción debida a los planos paralelos al sustrato. En la Figura 2.4 se muestran ejemplos de resultados obtenidos para dos films mesoporosos con diferentes distancias interporo y mesoestructuras.

Por otra parte, la incorporación de nanopartículas dentro de los films mesoporosos se estudió con incidencia rasante a altos ángulos, para detectar la difracción proveniente de las nanopartículas metálicas. En esta modalidad, el sustrato se encuentra fijo a un dado ángulo (en este caso, 3°) y únicamente rota el detector. De esta forma, el haz irradia una zona más amplia de la muestra y penetra en el film sin impactar sobre el sustrato, maximizando la señal que llega al detector¹⁶.

Las medidas se realizaron en un equipo Siemens D5000 perteneciente al INQUIMAE. Los films, sobre sustratos de vidrio, se colocaron directamente en el equipo para su análisis. Los difractogramas se tomaron con un tubo de cobre (radiación Cu-K α , $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$).

A partir de los difractogramas obtenidos para las NP metálicas dentro de los films, se estimó el tamaño de cristalita (L) mediante la ecuación de Scherrer¹⁷ (2.1).

$$L = \frac{0.9\lambda}{(B^2 - b^2)^{1/2} \cos \theta_B} \quad (2.1)$$

L : tamaño de cristalita

θ_B : ángulo que satisface la ley de Bragg

B : ancho a la mitad de la altura del pico correspondiente a θ_B (en radianes)

b : ancho instrumental, $\sim 0.03^\circ$, medido contra un patrón de Si monocristalino (en radianes)

λ : longitud de onda del haz de RX

6.2.2) Dispersión de rayos X a bajo ángulo

Los materiales mesoporosos pueden presentar diferentes ordenamientos del sistema poroso en función de la composición y las condiciones de síntesis y, por ende, es necesario distinguir la estructura y orientación de cada fase para poder caracterizar el material.

En el caso de polvos mesoporosos, la caracterización completa es posible con técnicas de DRX convencionales (geometría Bragg-Brentano $0-2\theta$), ya que los arreglos de poros están orientados al azar y en un único difractograma se pueden observar todos los picos en posiciones características para cada una de las posibles estructuras porosas. En cambio, en el caso de films mesoporosos los dominios se encuentran orientados al azar en el plano del sustrato (xy) y orientados en forma específica en la dirección paralela al sustrato (z). Cuando se presentan este tipo de texturas, utilizando DRX convencional sólo puede detectarse la presencia de un único pico (ver Figura 2.4) y eventualmente sus armónicos, correspondientes a la distancias entre los planos paralelos al sustrato. Por esta razón, esta técnica no puede utilizarse inequívocamente para determinar el tipo de arreglo poroso, aunque sí es útil como caracterización de rutina para determinar la presencia de un arreglo ordenado de poros.

Para realizar una caracterización completa de films mesoestructurados es necesario utilizar un detector bidimensional, que permita obtener una proyección de la red correspondiente a la estructura del arreglo de poros en una única medida¹⁸. Esta técnica, denominada dispersión de RX a bajos ángulos con detección bidimensional (2D-SAXS, del inglés *Small Angle X Ray*

Scattering) fue desarrollada para la determinación de la estructura tridimensional de cristales líquidos y otros sistemas estructurados a distancias cercanas a los nanómetros y fue adaptada luego para la medición de materiales mesoporosos^{18,19}. Esta técnica se utiliza en general para estudiar la *dispersión* generada por materiales con estructuras nanométricas desordenadas o con dispersión de tamaños. Sin embargo, para el caso particular de los materiales sintetizados en esta tesis, con SAXS se observan puntos de *difracción* ya que existe un arreglo ordenado en la mesoescala.

Las medidas de 2D-SAXS pueden realizarse en un equipo convencional, adaptado para bajos ángulos, o en un sincrotrón, utilizando en ambos casos un detector bidimensional. Como se comentó anteriormente, las medidas realizadas con luz sincrotrón son mucho más rápidas, debido a la intensidad de la fuente de RX.

A lo largo de este trabajo, se realizaron estudios de 2D-SAXS en las líneas SAXS1 y SAXS2 del LNLS. Se utilizó un rango de longitudes de onda entre 1.5 y 1.6 Å y el detector (cámara CCD) se colocó a una distancia D variable entre 600 y 800 mm de la muestra. Los films se prepararon sobre cubreobjetos de vidrio para minimizar la absorción de RX por parte del sustrato. En la Figura 2.5 pueden observarse fotografías de la línea de luz utilizada.

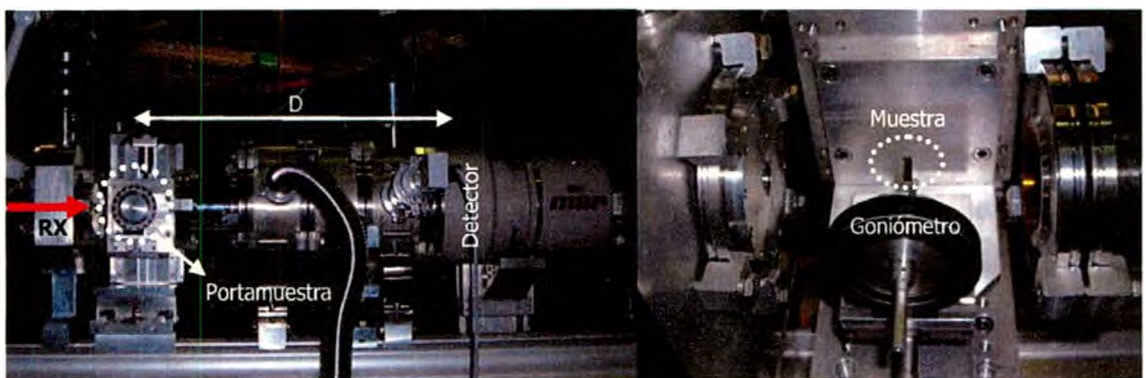


Figura 2.5 Fotografía de la línea SAXS2 del LNLS acondicionada para realizar medidas de 2D-SAXS. A la derecha se muestra un detalle del montaje de la muestra.

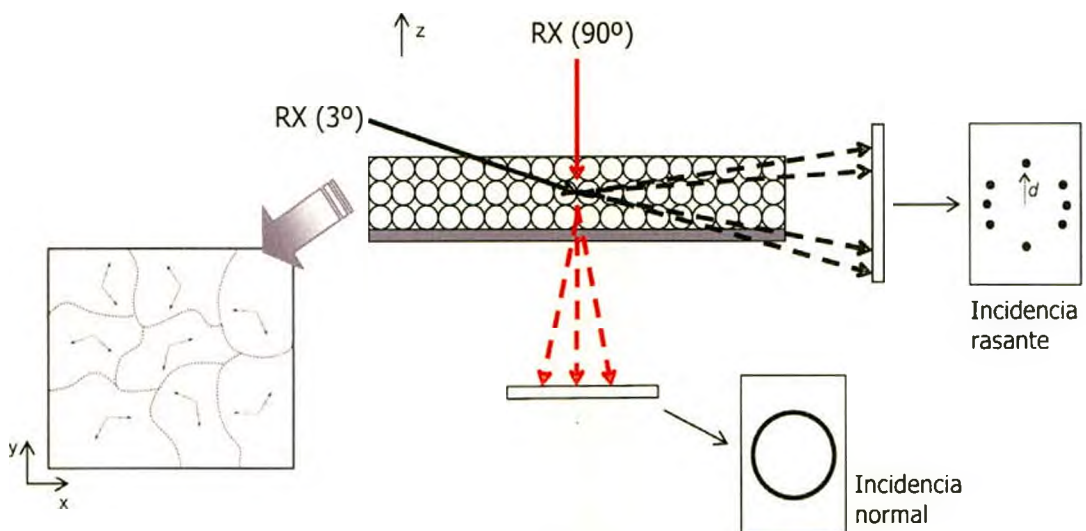


Figura 2.6 Esquema de un film mesoestructurado y de los resultados obtenidos mediante 2D-SAXS en función del ángulo de incidencia de los RX. Adaptado de la referencia 9.

A continuación, se detalla cómo se interpretan los resultados y qué tipo de información puede obtenerse a partir de ellos.

En la Figura 2.6 se muestra un esquema de la orientación de los planos de un film mesoestructurado, así como también los resultados típicos obtenidos en 2D-SAXS para diferentes ángulos de incidencia: normal al sustrato (90°) y rasante (3°).

En los films mesoporosos, los dominios de poros ordenados se encuentran orientados al azar en el plano del sustrato (xy) y orientados en forma específica en la dirección paralela al sustrato (z). Para una estructura poliorientada en xy, se observa la proyección de la red recíproca como un conjunto de puntos, en tanto que para una estructura mono-orientada, como ocurre en z, la proyección de la red recíproca es un conjunto de anillos.

Dado que para cada tipo particular de estructura y orientación tridimensional de un film mesoporoso el arreglo de puntos observado será diferente, a partir del diagrama de difracción pueden indexarse cada uno de los puntos obtenidos y determinar la estructura del arreglo de poros. Sin embargo, para los materiales estudiados en este trabajo, no fue necesaria la determinación de la estructura ya que todas las fases encontradas se habían descripto e indexado previamente en la literatura²⁰. En la Figura 2.7 se muestran los arreglos porosos encontrados en este trabajo junto al correspondiente esquema de su diagrama de difracción indexado para la primera zona de puntos.

Las medidas realizadas en un equipo de DRX convencional presentan únicamente los picos que corresponden a los planos paralelos al sustrato. Estos planos dan lugar a los puntos que aparecen en la parte superior e inferior en los patrones de difracción mostrados en la Figura 2.7 y corresponden a los planos (110) para la $Im\bar{3}m$ (Figura 2.4.a), (002) para la $p6_3/mmc$ (Figura 2.4.b), (01) para la fase $p6mm$, y (111) para la $Fm\bar{3}m$.

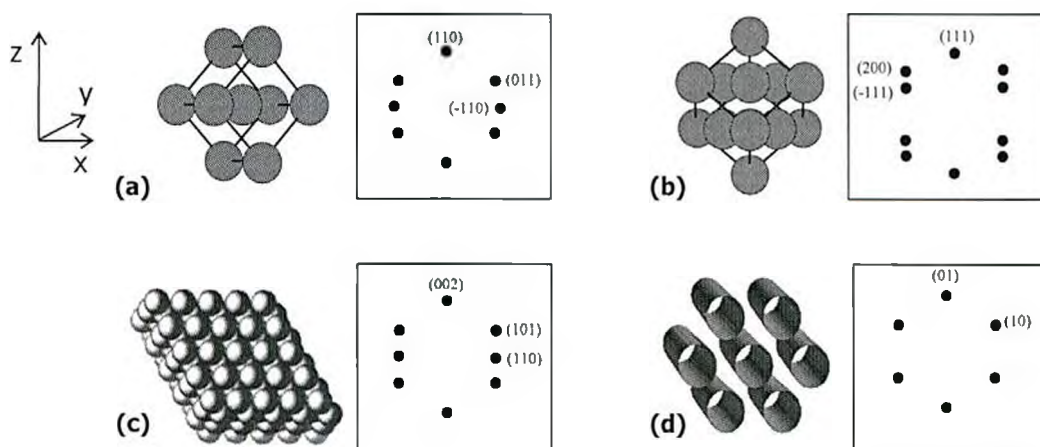


Figura 2.7 Arreglos de poros encontrados a lo largo de este trabajo y esquema de sus diagramas de difracción indexados. (a) Cúbica $Im\bar{3}m$. (b) Cúbica $Fm\bar{3}m$. (c). Hexagonal tridimensional $p6_3/mmc$. (d) Hexagonal bidimensional $p6mm$.

Además, debe considerarse que las estructuras tridimensionales presentadas en la Figura 2.7 se deforman durante el tratamiento térmico y/o de estabilización, debido a la contracción uniaxial que sufren los films porosos a lo largo del eje z.

Un esquema de las consecuencias de la contracción sobre el film, la estructura cristalina y el difractograma obtenido se presenta en la Figura 2.8, para la estructura $Im\bar{3}m$. Antes de la contracción, los puntos de difracción se ubican sobre un círculo. Como consecuencia de la

contracción, los puntos del difractograma bidimensional resultan inscriptos sobre una elipse cuyo radio menor es coincidente con el radio del círculo, y cuyo radio mayor varía según el grado de contracción de la mesoestructura. La contracción uniaxial c que sufre el film se puede estimar como $c=1-d'_{110}/d_{110}$. En DRX convencional se observa el corrimiento del pico observado hacia mayores ángulos, es decir, menores distancias interplanares.

Luego de los tratamientos térmicos, las estructuras porosas cambian a estructuras más contraídas. Por ejemplo, la cúbica $Im\bar{3}m$ se transforma en una triclínica $P1$. Sin embargo, la asignación de los planos y la comprensión visual de la estructura es más sencilla manteniendo la nomenclatura de las estructuras no contraídas, por lo que ésta es la que se utilizará a lo largo de la tesis.

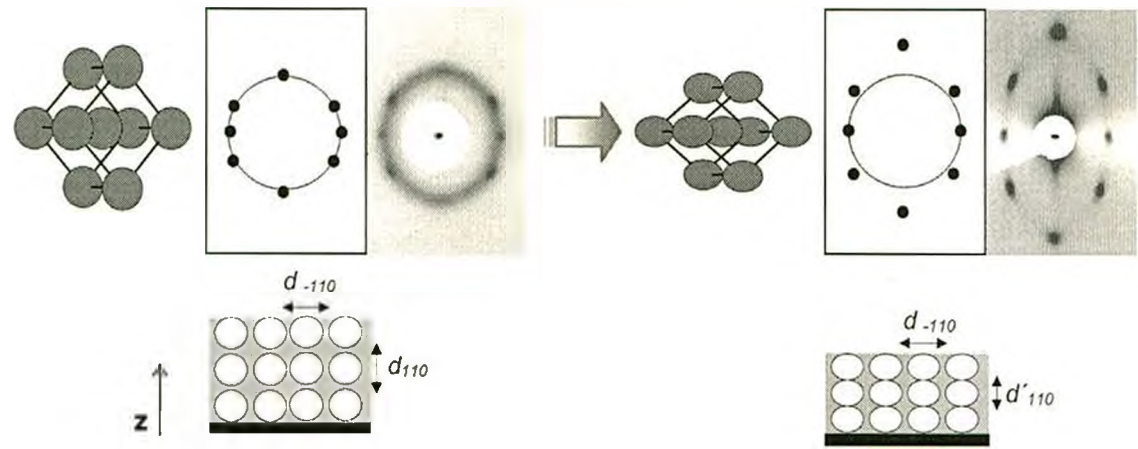


Figura 2.8 Efecto de la contracción uniaxial sobre el film, la estructura tridimensional de los poros y el diagrama de 2D-SAXS.

Es importante destacar que, dado que las medidas de 2D-SAXS presentadas en este trabajo fueron realizadas sobre films tratados térmicamente, todos los difractogramas que se presentan están deformados respecto de las estructuras de los films recién depositados presentados en la Figura 2.7.

Los diagramas de 2D-SAXS también brindan información acerca de las distancias interplanares, utilizando la ley de Bragg (ecuación 2.2) y consideraciones trigonométricas (ecuación 2.3). Para ello, es necesario conocer con exactitud la distancia muestra-detector D (ver Figura 2.5) para cada medida y aplicar las siguientes ecuaciones:

$$\frac{d}{D} = \tan(2\theta) \tag{2.2}$$

$$2d_{hkl}\sin\theta = \lambda \tag{2.3}$$

d : distancia del punto de difracción correspondiente a la familia $[hkl]$ al centro (ver Figura 2.6)
 d_{hkl} : distancia interplanar de la familia $[hkl]$
 λ : longitud de onda del haz de RX

El valor exacto de D se obtiene midiendo el diagrama de difracción de un patrón que posea distancias interplanares conocidas (en este caso: behenato de plata, $d_{100} = 58.38 \text{ \AA}$). En el caso de las medidas realizadas por DRX convencional, las distancias interplanares se obtienen sólo utilizando la ecuación (2.3).

6.2.3) Reflectometría de rayos X

La reflectometría de rayos X (XRR) es una técnica no destructiva que permite determinar densidad, espesor y rugosidad de films delgados de una o más capas depositados sobre sustratos planos. Se basa en la reflexión total de los RX en superficies e interfaces y puede usarse en materiales amorfos, cristalinos y en líquidos, cuyos espesores varíen entre 5 Å y 500 nm y posean rugosidades bajas, hasta 2 nm. No se requiere conocimiento previo de la composición del material estudiado, por lo tanto es una técnica muy útil para determinar variaciones de composición a lo largo del espesor de una película o para estudiar interfaces entre diferentes materiales.

Las medidas presentadas en esta tesis se realizaron en films preparados sobre vidrio o silicio en la línea XRD2 del LNLS utilizando un difractómetro de 4+2 círculos marca HUBER (Figura 2.9). La energía de los fotones se fijó en 8 keV ($\lambda = 1.5498 \text{ Å}$).



Figura 2.9 Difractómetro de 4+2 círculos de la línea XRD2 del LNLS. A la derecha se muestra un detalle del montaje de la muestra en el difractómetro.

Cuando los RX inciden sobre una superficie plana en modo rasante, ocurre reflexión total para un cierto ángulo crítico y por debajo de él (Figura 2.10.a). Si el sustrato está cubierto por un material cuya densidad electrónica sea diferente, los RX reflejados a partir de las interfaces sustrato/film y film/aire, interferirán constructiva y destructivamente (Figura 2.10.b). Luego, el perfil de densidades electrónicas puede obtenerse a partir de la intensidad reflejada mientras que el espesor del film y la rugosidad pueden calcularse a partir del patrón de interferencia.

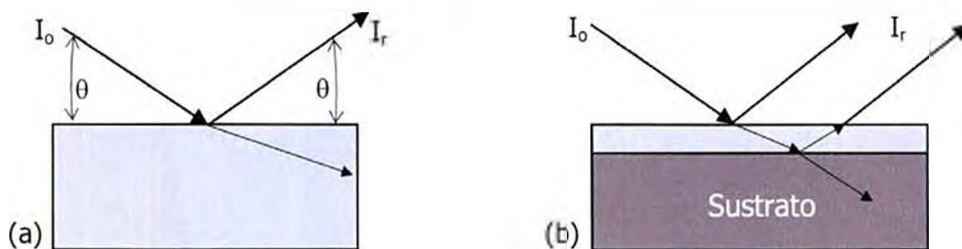


Figura 2.10 Esquema de la reflectividad especular de (a) material *bulk*, (b) film delgado sobre un sustrato plano.

Los films mesoporosos preparados a lo largo de esta tesis pueden ser estudiados por XRR debido a que presentan espesores variables entre 30 y 300 nm y bajas rugosidades. En la Figura 2.11 se muestran dos ejemplos de las medidas de reflectividad realizadas sobre un film no mesoporoso de ZrO_2 y un film mesoporoso de SiO_2 , moldeado con Brij58. De estas medidas se obtienen dos parámetros: el $\Delta\theta$ entre los máximos o mínimos de reflexión y el ángulo crítico de reflexión total (θ_c), definido como el ángulo para el cual la intensidad reflejada es la mitad de la intensidad máxima. En algunos casos se observa también el pico de difracción de Bragg generado por el arreglo ordenado de mesoporos (Figura 2.11.b).

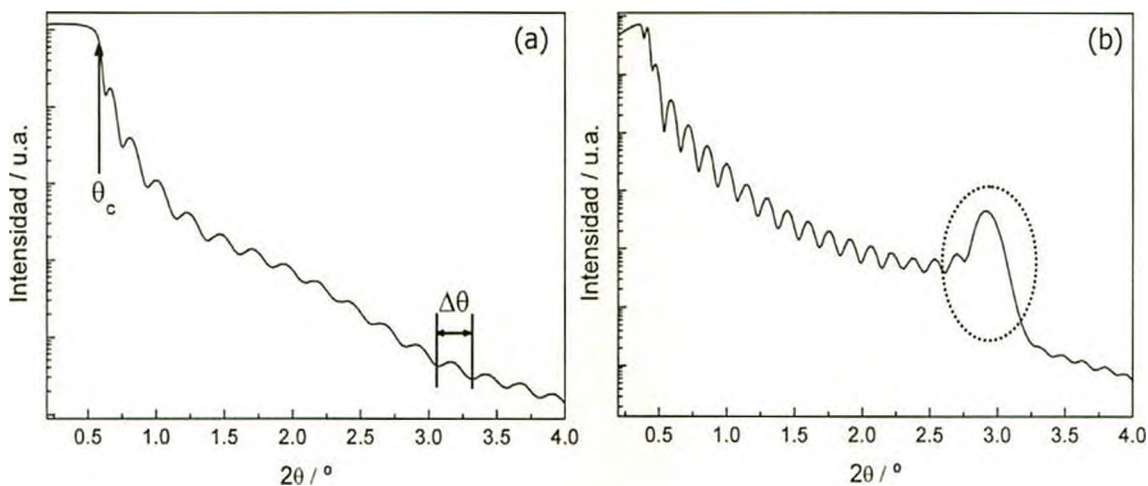


Figura 2.11 Medidas de reflectividad de films. (a) ZrO_2 no mesoporoso (35 nm de espesor); (b) SiO_2 moldeado con Brij58 (57 nm de espesor). Se destaca la zona correspondiente a la difracción producida por la mesoporosidad ordenada.

Los espesores (t) de los films se obtienen fácilmente a partir de la siguiente expresión: $t = \lambda / 2\Delta\theta$ (para $\theta > 40\theta_c$), donde λ es longitud de onda de los RX.

Además, midiendo el θ_c , se pueden obtener las densidades electrónica (ρ_e) y másica (δ_m) del material utilizando las ecuaciones (2.4) y (2.5). Se observa que la densidad es directamente proporcional a θ_c^2 .

$$\rho_e = \frac{\pi}{\lambda^2 r_0} \theta_c^2 \quad (2.4)$$

$$\delta_m = \frac{\pi}{N_A \lambda^2 r_0} \theta_c^2 \frac{\sum c_j A_j}{\sum c_j Z_j} \quad (2.5)$$

N_A : número de Avogadro

r_0 : radio clásico del electrón

c_j : fracción de la especie j en la fórmula del compuesto

Z_j : número atómico del elemento j

A_j : masa atómica del elemento j

La deducción de estas ecuaciones puede consultarse en las referencias 21 y 22.

Para films porosos, la porosidad puede calcularse comparando las densidades medidas por XRR de un film denso (sin surfactante) y un film mesoporoso, preparado en condiciones similares pero con el surfactante polimérico. La ecuación (2.6) relaciona ambas densidades para obtener una estimación de la porosidad (P) del film debida a los mesoporos.

$$P = \left(1 - \frac{\rho_m}{\rho_{nm}} \right) \times 100 \quad (2.6)$$

En esta ecuación, ρ_m es la densidad del film mesoporoso y ρ_{nm} es la correspondiente al film sin surfactante (no mesoporoso). La ecuación (2.6) considera al film poroso como un material compuesto, en el cual las paredes tienen la densidad del material no poroso y los poros, la densidad del aire. Para obtener la porosidad, también se pueden relacionar las densidades máscas de los films con y sin mesoporos.

Es conveniente determinar la porosidad a partir de mediciones de reflectividad realizadas en atmósfera de baja humedad (HR<20%), para evitar condensación de agua dentro de los poros, que modifiquen la densidad electrónica del film^{23,24}. Para ello, se diseñó y construyó una cámara que sirve tanto para introducir aire seco (flujo de N₂) como para saturar la atmósfera en vapor de agua (alcanzando HR mayores a 90%). La cámara que contiene la muestra se presenta en la Figura 2.12, junto con el burbujeador con agua utilizado para realizar medidas de reflectividad en alta humedad. La humedad se determinó con un medidor localizado cerca de la muestra.

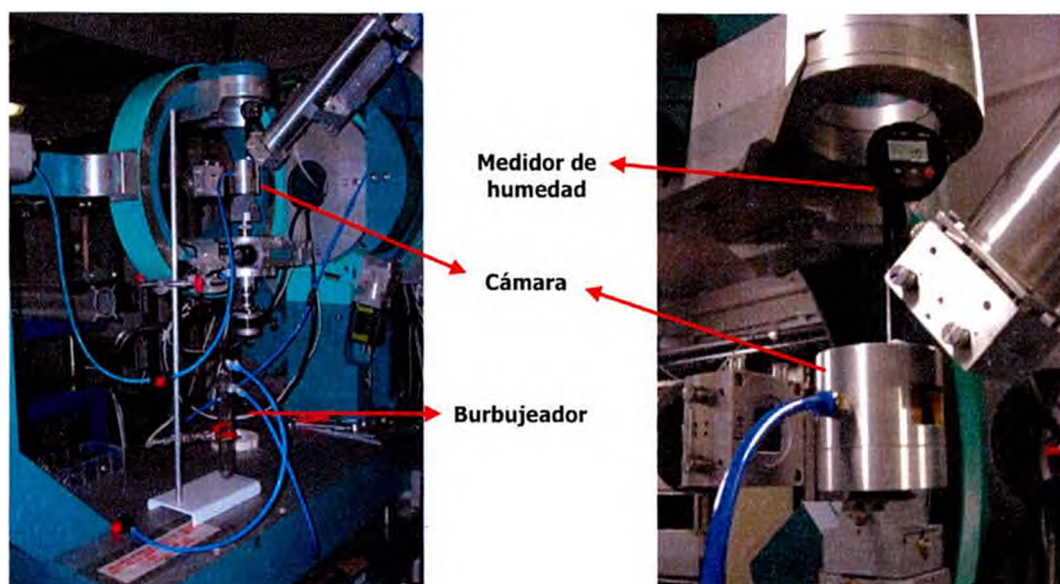


Figura 2.12 Montaje de la cámara para control de humedad en el difractómetro. Se muestra el medidor de humedad y el burbujeador utilizado. A la derecha, detalle de la cámara montada sobre el portamuestra.

A partir de los valores de porosidad de los films medidos con esta técnica, y conociendo el índice de refracción de la pared, es posible obtener el índice de refracción del film poroso (n) utilizando una aproximación de medio efectivo. Las dos aproximaciones más utilizadas son las de Bruggeman²⁵ y la de Maxwell-Garnett²⁶, que son simplificaciones de la ecuación más general de Lorentz-Lorentz²⁷.

La aproximación de Bruggeman considera dos componentes mezclados al azar (aire y óxido en este caso), cuyas fracciones en volumen (f_i) y constantes dieléctricas ($\epsilon_i = n^2$) deben cumplir la relación (2.7).

$$f_1 \left[\frac{\epsilon_1 - \epsilon_e}{\epsilon_1 + 2\epsilon_e} \right] + f_2 \left[\frac{\epsilon_2 - \epsilon_e}{\epsilon_2 + 2\epsilon_e} \right] = 0 \quad (2.7)$$

ϵ_e es la constante dieléctrica del material compuesto óxido-aire. Las fracciones en volumen de aire y óxido se determinan por XRR.

La aproximación de Maxwell-Garnett considera al material compuesto por al menos dos especies, una de las cuales es una matriz y la otra es una inclusión. En el caso de óxidos porosos, la matriz es el óxido y la inclusión, los poros (aire). En este caso, las ecuaciones que deben satisfacerse son (2.8) y (2.9).

$$f_1 \left[\frac{\epsilon_1 - \epsilon_2}{\epsilon_1 + 2\epsilon_2} \right] - \left[\frac{\epsilon_e - \epsilon_2}{\epsilon_e + 2\epsilon_2} \right] = 0 \quad (2.8)$$

$$f_2 \left[\frac{\epsilon_2 - \epsilon_1}{\epsilon_2 + 2\epsilon_1} \right] - \left[\frac{\epsilon_e - \epsilon_1}{\epsilon_e + 2\epsilon_1} \right] = 0 \quad (2.9)$$

Para el caso de films mesoporosos, ambas aproximaciones dan resultados equivalentes (en los rangos de porosidad estudiados) y por ende pueden utilizarse en forma indistinta.

La reflectometría de RX también es una técnica apropiada para determinar la cantidad de un solvente o de un sólido generado dentro de una matriz porosa. Esto es posible debido a la sensibilidad que presenta el ángulo crítico de reflexión total a pequeños cambios en la densidad electrónica de un film delgado. A lo largo de este trabajo de tesis, la reflectometría se utiliza para cuantificar la cantidad de plata generada dentro de los films mesoporosos, y la cantidad de agua condensada antes o después de la generación de las NP.

La condensación de agua dentro de los poros puede utilizarse para determinar la porosidad accesible de un film poroso. Además, el seguimiento de la fracción en volumen ocupada por agua (u otro solvente) a medida que aumenta su presión de vapor permite construir isothermas de adsorción^{23,24,28-30}. Recientemente, también se ha reportado la aplicación de esta técnica para la determinación de la fracción en volumen de oro en matrices cerámicas³¹.

Las ecuaciones que se utilizarán para calcular la fracción en volumen de agua ($F_{V_{H_2O}}$) y plata ($F_{V_{Ag}}$) dentro de films mesoporosos a partir de mediciones de XRR son las siguientes:

$$F_{V_{Ag}} = \frac{\rho_{(film+Ag)} - \rho_{film}}{\rho_{Ag}} \quad (2.10)$$

$$F_{V_{H_2O}} = \frac{\rho_{(H_2O+film)} - \rho_{film}}{\rho_{H_2O}} \quad (2.11)$$

donde ρ_{film} es la densidad electrónica del film sin plata, medido a 0% HR, $\rho_{(\text{film}+\text{Ag})}$ es la correspondiente al film con Ag y ρ_{Ag} es la densidad electrónica de la plata[†]. Análogamente, para el agua, ρ_{film} es la densidad electrónica del film, con o sin plata, medido a 0% HR, $\rho_{(\text{H}_2\text{O}+\text{film})}$ es la correspondiente al film medido a HR>90% y $\rho_{\text{H}_2\text{O}}$ es la densidad electrónica del agua[§]. Estas ecuaciones permiten estimar fracciones volumétricas de un sólido (en esta tesis, Ag), de un solvente (agua en la mayoría de los casos) que sufre condensación capilar dentro de los poros vacíos, y también permite calcular la cantidad de agua que puede condensar en la porosidad remanente de un film que tiene NP en su interior.

Finalmente, una vez determinada la porosidad de un film y la fracción volumétrica de un sólido (Ag) o líquido (H₂O) dentro de los poros, se puede estimar el factor de llenado (Fp) según:

$$Fp_{\text{Ag}} = \frac{Fv_{\text{Ag}}}{P} \quad (2.12)$$

$$Fp_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{Fv_{\text{H}_2\text{O}}}{P} \quad (2.13)$$

siendo Fp_{Ag} el factor de llenado de los poros con Ag y $Fp_{\text{H}_2\text{O}}$ el factor de llenado de los poros con agua. Estas ecuaciones se utilizarán en los Capítulos IV y V para calcular el llenado con plata y/o agua en mono y bicapas mesoporosas.

6.3) Técnicas espectroscópicas

6.3.1) Espectroscopia ultravioleta-visible

Se utilizó la espectroscopia UV-Visible para estudiar:

- × la funcionalización de monocapas con azul de metileno,
- × el comportamiento óptico de cristales fotónicos,
- × las propiedades ópticas de films con nanopartículas metálicas dentro de los poros.

Las medidas de espectroscopia UV-Visible se realizaron en un espectrofotómetro Hewlett Packard 8453, perteneciente a la GQ. Los films, depositados sobre vidrio o cuarzo, se colocaron directamente en el contenedor de la muestra y se midieron en modo transmisión, con incidencia normal. Los cristales fotónicos y los films con NP de plata también se midieron a diferentes ángulos. Se utilizaron como blancos el aire u otro film de similares características al estudiado cuando fue necesario evitar efectos de interferencia debidos al espesor del film.

Además se realizaron medidas de reflectancia especular de films depositados sobre vidrio y silicio en un equipo Bruker IFS-66 FTIR, perteneciente al ICMSE.

6.3.2) Espectroscopia infrarroja

[†] La densidad electrónica se calcula como $\rho_{\text{Ag}} = \delta_{\text{Ag}} n_{\text{Ag}} N_A / Ar_{\text{Ag}}$, donde $\delta_{\text{Ag}} = 10.49 \text{ g.cm}^{-3}$ es la densidad másica de la plata, n_{Ag} es el número atómico del Ag, Ar_{Ag} es la masa atómica de la plata y N_A es el número de Avogadro. Se obtiene un valor de $\rho_{\text{Ag}} = 2.474 \times 10^{24} \text{ e.cm}^{-3}$.

[§] La densidad electrónica del agua es $\rho_{\text{H}_2\text{O}} = 3.34556 \times 10^{23} \text{ e.cm}^{-3}$.

Las medidas de espectroscopia infrarroja permiten determinar la presencia de grupos funcionales orgánicos e inorgánicos. En esta tesis se utilizó espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier en modo transmisión para detectar grupos funcionales del agente moldeante y de diversas moléculas orgánicas.

Se utilizó un equipo NICOLET Magna 560, equipado con un detector MCT-A refrigerado con nitrógeno líquido, perteneciente a la GQ. Este equipo permite obtener espectros entre 4000 y 650 cm^{-1} . Se utilizaron como blancos el aire u otro film de similares características al estudiado en función del tipo de medición realizada.

Se midieron en transmisión films soportados sobre vidrio o silicio transparente a IR, antes y después de los tratamientos térmicos y a diferentes tiempos de funcionalización con moléculas orgánicas. Para ello se siguieron las bandas de vibración de las cadenas hidrocarbonadas³² entre 2800 y 3000 cm^{-1} . Se comentarán en detalle los estudios realizados en las secciones de funcionalización de mono y multicapas, en los Capítulos IV, V y VI.

6.3.3) Espectroscopia dispersiva en energía

Como se comentó brevemente en la sección de microscopía electrónica, se utilizó espectroscopia dispersiva en energía (EDS) para estudiar dos aspectos presentados a lo largo de esta tesis:

- ✱ la composición elemental de multicapas; en particular, la difusión de elementos provenientes del sustrato y la interpenetración de óxidos dentro de la multicapa,
- ✱ la relación plata/titanio en films mono y bicapa infiltrados en soluciones precursoras de plata metálica durante diferentes tiempos,
- ✱ la presencia de plata en cada uno de los óxidos que forman una bicapa sílice-titania infiltrada en soluciones precursoras de plata metálica.

En el primer caso, se utilizó un detector de RX acoplado a un MET JEOL 2000fxII (ANSTO), con el cual se realizaron mapas de elementos directamente sobre muestras adelgazadas.

En el segundo caso, se estudiaron materiales mesoporosos con y sin plata en el interior de los poros. Las muestras para EDS se obtuvieron desprendiendo fragmentos de film con un bisturí, los cuales se depositaron sobre cinta conductora adherida a un soporte de aluminio. Las muestras se estudiaron sin metalización. Se utilizó un detector de RX EDAX acoplado al microscopio de barrido Philips 515 de la GQ.

En el tercer caso, se utilizó una máscara para crear una interfase entre los dos óxidos que forman la bicapa y se estudió directamente la bicapa sometida al tratamiento de reducción, sin metalizar. El procedimiento se describe en detalle en el Capítulo V. En este caso, se analizaron zonas puntuales de la muestra con un detector Oxford acoplado al MEB-EC ZEISS LEO 982 GEMINI (CMA).

6.4) Análisis térmico

Las medidas de análisis térmico realizadas permitieron determinar el rango de temperatura de eliminación de los diversos agentes moldeantes utilizados en esta tesis. La presencia de agente moldeante es fundamental en la síntesis de films de más de una capa, como se presentará en

los Capítulos V y VI. Además, se estudió con esta técnica la cristalización de los óxidos de titanio sintetizados por el método sol-gel.

Se realizaron medidas de análisis térmico diferencial (ATD) y análisis termogravimétrico (ATG) a polvos obtenidos a partir de xerogeles de TF, TB, SC, SF y SB58. Se empleó una rampa de calentamiento de $1^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$, desde 25 hasta 500°C . El equipo utilizado fue un Shimadzu DTG-50, perteneciente a la GF (CAC-CNEA).

6.5) Determinación de propiedades de sorción y caracterización mecánica

6.5.1) Porosimetría elipsométrica

La porosimetría elipsométrica (PE) es una novedosa técnica no destructiva que permite determinar la porosidad, la distribución de tamaños de poros, el espesor y el módulo elástico de un film delgado poroso. La técnica se basa en medir los cambios de las propiedades ópticas de films porosos durante la adsorción y desorción de un solvente orgánico³³ o agua³⁴, a temperatura ambiente. La PE presenta grandes ventajas frente a métodos convencionales de determinación de isothermas de adsorción ya que permite medir directamente sobre films y, además, de manera rápida. Una ventaja adicional es la posibilidad de estudiar propiedades de transporte en sistemas porosos de más de una capa.

La PE combina la elipsometría espectroscópica tradicional con una cámara de sorción especialmente diseñada para contener un film delgado soportado sobre un sustrato. Esta técnica es similar a los clásicos experimentos de adsorción que involucran la introducción de un gas a presiones controladas dentro de la cámara que contiene la muestra, con la ventaja de la realización de medidas elipsométricas muy rápidas para cada intervalo de presión. Con esta técnica puede obtenerse información morfológica de los films como porosidad, distribución de tamaños de poros, gradientes de porosidad, etc., con una alta sensibilidad.

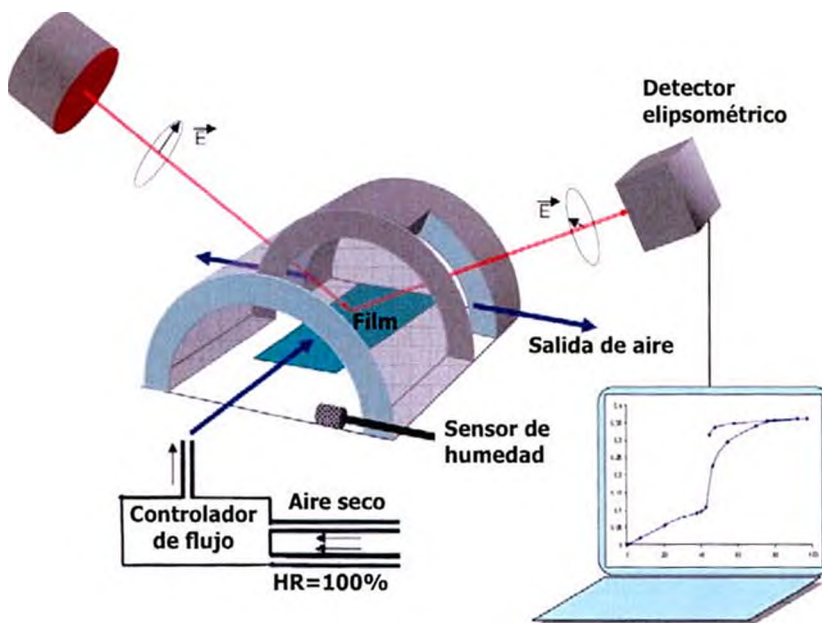


Figura 2.13 Esquema del equipo de porosimetría elipsométrica ambiental. Adaptado de la referencia 34.

Las mediciones de porosimetría pueden realizarse con dos tipos de equipos. El primero, denominado simplemente porosimetría elipsométrica, consiste en un elipsómetro

espectroscópico en el cual se fija una cámara de vacío. Se hace circular un gas de manera controlada sobre el film, para generar fisisorción a distintas presiones parciales del gas, en forma similar a una porosimetría por adsorción de nitrógeno. El segundo arreglo experimental, denominado porosimetría elipsométrica ambiental (PEA), se desarrolló recientemente por Sánchez y colaboradores y fue el arreglo utilizado en este trabajo de tesis. Un esquema del equipo utilizado se presenta en la Figura 2.13. En este caso, el análisis se realiza a presión atmosférica aplicando sobre el film un flujo dinámico de aire que contiene una presión relativa controlada de un gas, usualmente vapor de agua. Con este procedimiento se elimina el efecto de volumen muerto en la cámara de análisis, el cual se encuentra siempre presente en los métodos presurizados. Además, el flujo dinámico permite alcanzar rápidamente el equilibrio a bajas presiones relativas al incrementar la convección del gas.

a) Desarrollo experimental

Las curvas de adsorción de gas se midieron por PEA para films mesoporosos mono y bicapa depositados sobre silicio, en un equipo desarrollado para tal fin por el grupo del Dr. Clément Sánchez, del Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée, Université Pierre et Marie Curie, París, Francia. Se utilizó vapor de agua como adsorbato dada la afinidad de esta sustancia con superficies de sílice y titanía. Las mediciones elipsométricas se realizaron con un elipsómetro espectroscópico ($\lambda = 240\text{-}1000\text{ nm}$) de ángulo variable (Woolam) y el análisis de los datos fue realizado utilizando el programa WVase32. La temperatura dentro de la cámara se fijó en 25°C . Un flujo continuo de aire con una cantidad fija de vapor de agua se introdujo dentro de la cámara a $2.5\text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ directamente sobre el film a analizar. El tiempo necesario para alcanzar el equilibrio a cada valor de presión parcial fue del orden de segundos a minutos. Los valores de índice de refracción $n=n(\text{HR})$ y espesor $e=e(\text{HR})$ de los films se calcularon a partir de los parámetros elipsométricos ψ y Δ para cada valor de humedad relativa dentro de la cámara^{27,35}.

b) Cálculo de las isotermas de adsorción. Estimación de la distribución de tamaños de poros

A partir del estudio de la fisisorción del gas dentro de la red de poros, se puede obtener información sobre las propiedades de sorción del film poroso. En primer lugar, se mide la isoterma correspondiente a la variación del índice de refracción en función de la presión relativa del gas durante el experimento de adsorción/desorción. El volumen de gas adsorbido dentro de los poros se determina luego a partir de dicha variación utilizando aproximaciones de medio efectivo como la de Bruggeman (BEMA, del inglés *Bruggeman Effective Medium Approximation*) presentada previamente (ecuación 2.7) o la de Lorentz-Lorentz.

El volumen total ocupado por los poros, V_p , y el volumen de agua adsorbido para cada HR, V_{ads} , se calcularon aplicando BEMA a las constantes dieléctricas medidas del film seco y lleno de agua, luego de la condensación capilar. Para más detalles de los cálculos realizados, se pueden consultar las referencias 34 y 36.

De manera análoga a las medidas de adsorción realizadas con otras técnicas, los tamaños de poro se pueden calcular a partir de la rama de adsorción de la isoterma utilizando la ecuación de Kelvin, que describe el equilibrio entre las fases líquido-vapor considerando el tamaño de poro y la energía superficial:

$$RT \ln \frac{P}{P_s} = -\gamma V_L \cos \theta \frac{dS}{dV} \quad (2.14)$$

donde R es la constante de los gases, T es la temperatura, P es la presión de vapor luego de la condensación capilar, P_s es la presión de vapor de saturación, γ es la tensión superficial del líquido, V_L es el volumen molar del líquido y θ es el ángulo de contacto sólido-líquido. El tamaño de los poros y su forma está incluido en la relación entre la superficie interfacial S y el volumen líquido V y depende de la geometría de los poros.

Además, algunos autores han planteado que de la rama de desorción se pueden estimar los tamaños de los cuellos que se forman entre los poros durante la contracción uniaxial que sufren los films durante el secado y el tratamiento térmico³⁵⁻³⁷.

En la Figura 2.14.a se muestra un ejemplo de una isoterma medida por PEA, para un film de SC calcinado a 350°C. Se presenta la variación del índice de refracción y del volumen adsorbido, V_{ads} , en función de la presión de vapor normalizada a la presión de saturación del vapor de agua, P/P_s . La isoterma es de tipo IV; el ciclo de histéresis indica la presencia de mesoporos, cuyo llenado se produce por condensación capilar³⁸. La aplicación de la ecuación de Kelvin conduce a la obtención de las distribuciones de tamaños de poros, según se muestra en la Figura 2.14.b. Esta determinación está fuertemente ligada al ángulo de contacto líquido-sólido, que para estos óxidos mesoporosos se determinó en $\sim 30^\circ$, y a la contracción en el espesor que sufre el material durante los tratamientos térmicos, lo cual determina la anisotropía de los poros. Los valores típicos de contracción de films mesoporosos hallados son 40% para films de SiO_2 y 50-60% para TiO_2 según se estimó analizando la contracción uniaxial de los sistemas de poros en los diagramas SAXS-2D de muestras tratadas a diferentes temperaturas. Para ello, se midió el desplazamiento de la señal correspondiente a los planos (110) paralelos al sustrato con respecto a los planos perpendiculares.

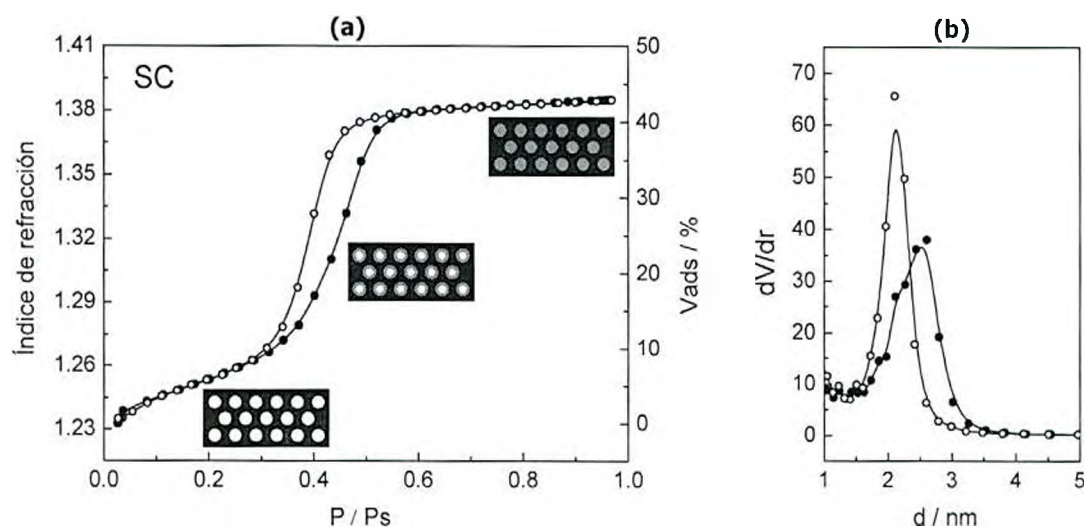


Figura 2.14 (a) Isotherma de adsorción-desorción obtenida por PEA para un film de SC a 350°C. Los puntos negros corresponden a la rama de adsorción y los blancos a la desorción. Insets: Esquemas de la ocupación de los poros con el solvente al aumentar la presión relativa. (b) Distribución de tamaños de poros y cuellos para el mismo sistema.

c) Determinación del módulo elástico de los films porosos

Existen pocas técnicas que permiten medir el módulo elástico de un film delgado; entre ellas, la más utilizada es la nanoindentación. Esta técnica es destructiva; el valor de módulo que se obtiene para films está sobreestimado debido a la influencia del sustrato^{39,40} y no puede aplicarse para films con espesores menores a los 300 nm.

Con PEA se puede determinar el módulo de un film delgado poroso sin dañar la muestra a partir de variaciones de espesor durante el experimento de adsorción-desorción⁴¹. Cuando se produce la condensación capilar del gas dentro de los poros, ocurre una pequeña contracción del espesor del film (ver Figura 2.15). La respuesta elástica del material frente a las fuerzas capilares depende del módulo de Young del material, en dirección perpendicular al sustrato. Mediante el acoplamiento de las ecuaciones de Kelvin y de Young-Laplace, se obtiene un modelo que describe la evolución del espesor del film cuando las tensiones capilares contraen el film de manera reversible y lo deforman elásticamente. A partir de este modelo, se puede calcular el módulo elástico del film independientemente de su espesor, según la ecuación

$$E = \frac{eRT}{V_L \cos \theta} \frac{1}{k} \tag{2.15}$$

donde e es el espesor del film, R es la constante de los gases, T es la temperatura, V_L es el volumen molar del líquido, θ es el ángulo de contacto sólido-líquido y k es la variación del espesor del film en función del logaritmo de la presión parcial relativa durante la relajación de la tensión capilar.

En la Figura 2.15 se muestra a modo de ejemplo la variación del espesor, en función de la presión relativa, de un film poroso de SC medido por PEA. La isoterma de adsorción de este film es la presentada en la Figura 2.14.a.

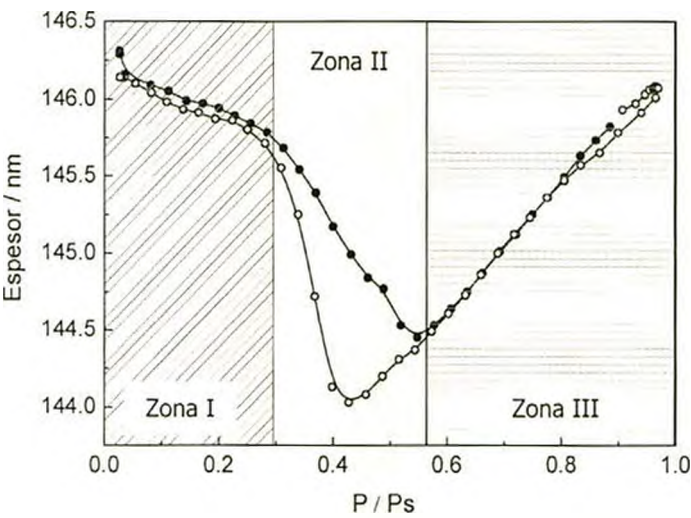


Figura 2.15 Variación del espesor, en función de la presión relativa, de un film poroso de SC. Los puntos negros corresponden a la rama de adsorción y los blancos a la desorción.

El cambio en el espesor presenta tres zonas claramente definidas:

1) para bajas presiones, antes de la condensación capilar, la Zona I muestra una variación monótona del espesor;

- 2) durante la condensación capilar, en la Zona II, se produce una marcada disminución del espesor correspondiente al llenado (o vaciado, para la curva de desorción) de los mesoporos;
- 3) al aumentar la presión relativa, en la Zona III, se produce la relajación de las tensiones capilares sobre el film.

En los resultados presentados en el Capítulo III, se consideró la variación del espesor obtenida en la Zona III para determinar el módulo de los films mesoporosos.

d) Aplicación de PEA al estudio de bicapas

Para el estudio de bicapas, presentado en el Capítulo V, se realizó una única medida a partir de la cual se obtuvieron por separado los índices de refracción en función de la HR para cada capa. Este cálculo se realizó ajustando punto a punto los dos valores de $n=n(HR)$. De esta manera, se pudieron separar las isothermas correspondientes a cada capa dentro de la bicapa y estudiar las propiedades de transporte en estos sistemas complejos. Los espesores que se utilizaron como dato de entrada para realizar los cálculos se determinaron a partir de mediciones elipsométricas para la bicapa seca (1% HR) y saturada de agua (98% HR), y se compararon con los valores observados por MEB-EC.

6.5.2) Estudio de propiedades de sorción de cristales fotónicos

Como se describió en el Capítulo I, los cristales fotónicos reflejan la luz visible para cierto rango de longitudes de onda, funcionando como filtros interferenciales. Las propiedades ópticas de los cristales fotónicos porosos sintetizados en este trabajo de tesis son muy sensibles a pequeñas variaciones de los índices de refracción de las capas que componen la estructura alternada multicapa. Esta sensibilidad puede utilizarse para estudiar las propiedades de sorción de multicapas sometidas a diferentes vapores que, al condensar dentro de los poros, modifican el índice de refracción de las capas y, por lo tanto, sus propiedades ópticas.

La intensidad y longitud de onda de la luz reflejada depende de varios factores, entre los cuales se encuentra el contraste de índices de refracción de las capas y el índice efectivo de la multicapa. En primera aproximación, al aumentar el índice efectivo, el máximo de la reflexión de Bragg se desplaza hacia mayores longitudes de onda; mientras que un aumento en el contraste de los índices incrementa la intensidad reflejada y una disminución del contraste produce el efecto opuesto sobre la reflectancia. Luego, el estudio de los cambios en los espectros de reflexión de multicapas sometidas a la condensación de vapores brinda información acerca de las propiedades de sorción de cada capa en la multicapa.

El procedimiento utilizado para estudiar sorción en films con arquitecturas periódicas complejas fue desarrollado en colaboración con los grupos de los doctores Hernán Miguez y Agustín González-Elipe, del ICMSE. El equipamiento utilizado se presenta en la Figura 2.16.

Se estudiaron las propiedades de sorción de multicapas mesoporosas alternadas utilizando tres solventes: agua, isopropanol y tolueno. Se analizó la variación de la reflectancia que ocurre cuando cambia la presión de vapor de los solventes sobre la multicapa. Los films se colocaron dentro de una cámara en la cual se varió la presión P de los solventes entre $P/P_s = 0$ a 1, siendo P_s la presión de saturación del solvente a 25°C ($P_s=23.77$ torr para agua; 28.5 torr para tolueno y 45.75 torr para isopropanol). La cámara posee una ventana de cuarzo a través de la

cual se midieron los espectros de reflectancia especular utilizando un espectrofotómetro Bruker IFS-66 FTIR del ICMSE. El espectrofotómetro permite adosar una cámara digital para fotografiar las muestras estudiadas, para cada intervalo de presión. La presión dentro de la cámara portamuestra se reguló con una bomba de vacío y los vapores de cada solvente se ingresaron a partir del líquido contenido dentro de un bulbo de vidrio conectado al sistema mediante una serie de válvulas. Se utilizó una cinta calefactora con un controlador de temperatura para mantener constante la temperatura a lo largo del circuito. La presión se midió con un sensor MKS Baratron. Luego de fijar el valor de P/Ps deseado, se dejó estabilizar la muestra dentro de la cámara durante al menos 30 min antes de realizar la medición del espectro correspondiente.



Figura 2.16 Fotografías del equipamiento utilizado para la determinación de las propiedades de sorción de multicapas mesoporosas.

Se tomaron espectros de la multicapa para valores de P/Ps entre 0 y 1. Luego, los espectros se ajustaron utilizando un programa realizado en el grupo de Nanomateriales Ópticos del ICMSE por G. Lozano y F. J. López-Alcaraz, basado en el método de la matriz de transferencia y empleando una aproximación de ondas escalares⁴². El objetivo de estos ajustes es obtener los índices de refracción de cada óxido a medida que se incrementa la cantidad de solvente dentro de la multicapa. El ajuste óptimo se eligió mediante la comparación con el espectro experimental, aplicando el método de cuadrados mínimos.

El procedimiento utilizado para obtener las isothermas de adsorción de cada capa a partir de la medición de los espectros se detalla a continuación.

- 1) Se midieron los espesores de cada capa a partir de fotografías de MEB-EC de la misma muestra infiltrada con los vapores; los espesores obtenidos se utilizaron como datos de entrada para ajustar los índices de refracción de cada tipo de capa (SiO_2 y TiO_2).
- 2) Se ingresaron los rangos de índices de refracción posibles para cada óxido y se ajustó el espectro de la multicapa medida en vacío dejando oscilar los espesores de las capas un 10%. A partir del ajuste del espectro de reflectancia (entre 400 y 1000 nm), se obtuvieron los índices de refracción en vacío de cada óxido y los espesores de cada capa. Estos espesores se dejaron constantes para ajustar los espectros medidos a distintas presiones de vapor.
- 3) Se ajustaron los espectros medidos a diferentes presiones de vapor, dejando variar sólo los índices de refracción de cada tipo de capa (2 variables). De esta manera, se obtuvo la variación

de n_{SiO_2} y n_{TiO_2} a medida que se condensaba el solvente dentro de la estructura de poros de cada óxido.

4) Una vez obtenida la variación de los índices de ambos óxidos en función de la presión de vapor, se calculó el volumen adsorbido a cada P/Ps utilizando la aproximación de medio efectivo de Bruggeman para tres componentes: óxido-solvente-aire. Finalmente, se pudo construir la isoterma de adsorción Vads/Vp en función de P/Ps para cada tipo de óxido dentro de la multicapa.

- ¹ E. L. Crepaldi, G. J. A. A. Soler-Illia, D. Grosso, F. Ribot, F. Cagnol, C. Sanchez, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*, 9770.
- ² E. L. Crepaldi, G. J. A. A. Soler Illia, D. Grosso, C. Sánchez, *New J. Chem.*, **2003**, *27*, 9.
- ³ D. Zhao, P. Yang, N. Melosh, J. Feng, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, *Adv.Mater.*, **1998**, *10*, 1380.
- ⁴ E. L. Crepaldi, D. Grosso, G. J. A. A. Soler-Illia, P. A. Albouy, H. Amenitsch, C. Sanchez, *Chem. Mater.*, **2002**, *14*, 3316.
- ⁵ D. N. Passarella, *Films delgados mesoestructurados: síntesis de óxidos con cavidades controladas y sus posibilidades como nanorreactores*, Trabajo Final de Ingeniería en Materiales, IT-UNSAM-CNEA, **2004**.
- ⁶ S. Besson, T. Gacoin, C. Jacquiod, C. Ricolleau, D. Babonneau, J. P. Boilot, *J. Mater. Chem.*, **2000**, *10*, 1331.
- ⁷ D. Grosso, A. R. Balkenende, P. A. Albouy, M. Lavergne, L. Mazerolles, F. Babonneau, *J. Mater. Chem.*, **2000**, *10*, 2085.
- ⁸ G. J. A. A. Soler-Illia, E. L. Crepaldi, D. Grosso, C. Sanchez, *J. Mater. Chem.*, **2004**, *14*, 1879.
- ⁹ P. C. Angelomé, *Films delgados mesoporosos de óxidos metálicos, mixtos e híbridos. Hacia un diseño racional de nanomateriales funcionales*, Tesis de Doctorado, DQIAQF-FCEyN-UBA, **2008**.
- ¹⁰ P. Falcaro, S. Costacurta, G. Mattei, H. Amenish, A. Marcelli, M. Cestelli Guidi, M. Piccinini, A. Nucara, L. Malfatti, T. Kidchob, P. Innocenzi, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 3838.
- ¹¹ E. L. Crepaldi, G. J. A. A. Soler-Illia, A. Bouchara, D. Durand, C. Sanchez, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2003**, *42*, 347.
- ¹² *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 73rd edition, CRC Press, **1992-1993**.
- ¹³ M. A. Carreon, S. Y. Choi, M. Mamak, N. Chopra, G. A. Ozin, *J. Mater. Chem.*, **2007**, *17*, 82.
- ¹⁴ G. O. Mallory, J. B. Hajdu, *Electroless Plating: Fundamentals and Applications*, American Electroplaters and Surface Finishers Society, Florida, **1990**.
- ¹⁵ Programa ImageJ para el procesamiento de imágenes: <<http://rsb.info.nih.gov/ij/>>. Página consultada el 28 de febrero de 2009.
- ¹⁶ P. Mandelbaum, *Películas de TiO₂ y sus interfaces: estructura y fotocatalisis*, Tesis de Doctorado, DQIAQF - FCEyN - UBA, **1999**.
- ¹⁷ B. D. Cullity, *Elements of X-Ray diffraction*, Addison-Wesley, **1978**.
- ¹⁸ M. Klotz, P. A. Albouy, A. Ayral, C. Ménager, D. Grosso, A. Van der Lee, V. Cabuil, F. Babonneau, C. Guizard, *Chem. Mater.*, **2000**, *12*, 1721.
- ¹⁹ S. H. Tolbert, A. Firouzi, G. D. Stucky, B. F. Chmelka, *Science*, **1997**, *278*, 264.
- ²⁰ C. Sanchez, C. Boissière, D. Grosso, C. Laberty, L. Nicole, *Chem. Mater.*, **2008**, *20*, 682, y referencias allí citadas.
- ²¹ A. van der Lee, *Solid State Sciences*, **2000**, *2*, 257.
- ²² A. Gibaud, S. Hazra, *Curr. Sci.*, **2000**, *78*, 1467.
- ²³ A. Gibaud, S. Dourdain, G. Vignaud, *Appl. Surf. Sci.*, **2006**, *253*, 3.
- ²⁴ S. Dourdain, A. Gibaud, *Appl. Phys. Lett.*, **2005**, *87*, 223105.
- ²⁵ D. E. Bruggeman, *Ann. Phys.*, **1935**, *24*, 636.
- ²⁶ J. C. Maxwell-Garnett, *Philos. Trans. R. Soc.*, **1906**, *203*, 385.
- ²⁷ H. G. Tompkins y W.A. McGahan, *Ellipsometry and reflectometry. A user's guide*, 1^{era} edición, Wiley, **1999**.
- ²⁸ R. C. Hedden, H. J. Lee, C. L. Soles, B. J. Bauer, *Langmuir*, **2004**, *20*, 6658.
- ²⁹ B. D. Vogt, R. A. Pai, H. J. Lee, R. C. Hedden, C. L. Soles, W. L. Wu, E. K. Lin, B. J. Bauer, J. J. Watkins, *Chem. Mater.*, **2005**, *17*, 1398.
- ³⁰ M. Klotz, V. Rouessac, D. Rebiscoul, A. Ayral and A. van der Lee, *Thin Solid Films*, **2006**, *495*, 214.
- ³¹ S. Hazra, A. Gibaud, C. Sella, *J. Appl. Phys.*, **2007**, *101*, 113532.
- ³² G. Socrates, *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies*, 3^{era} edición, Wiley, **2001**.
- ³³ M. R. Baklanov, K. P. Mogilnikov, V. G. Polovinkin, F. N. Dultsev, *J. Vac. Sci. Technol. B*, **2000**, *18*, 1385.

- ³⁴ C. Boissière, D. Grosso, S. Lepoutre, L. Nicole, A. Brunet-Bruneau, C. Sanchez, *Langmuir*, **2005**, *21*, 12362.
- ³⁵ A. Bourgeois, A. Brunet Bruneau, S. Fisson, B. Demarets, D. Grosso, F. Cagnol, C. Sanchez, J. Rivory, *Thin Solid Films*, **2004**, *447-448*, 46.
- ³⁶ Y. Sakatani, D. Grosso, L. Nicole, C. Boissière, G. J. A. A. Soler-Illia, C. Sanchez, *J. Mater. Chem.*, **2006**, *16*, 77.
- ³⁷ M. Kruk, M. Jaroniec, *Chem. Mater.*, **2003**, *15*, 2942.
- ³⁸ S. J. Gregg, K. S. W. Sing, *Adsorption, surface area and porosity*, 2nd edition, Academic Press, **1982**.
- ³⁹ A.C. Fischer-Cripps, *Vacuum*, **2000**, *58*, 569.
- ⁴⁰ H. Fan, C. Hartshorn, T. Buchheit, D. Tallant, R. Assink, R. Simpson, D. J. Kissel, D. J. Lacks, S. Torquato, C. J. Brinker, *Nature Materials*, **2007**, *6*, 418.
- ⁴¹ K. P. Mogilnikov, M. R. Baklanov, *Electrochem. Solid-State Let.*, **2002**, *5*, F29.
- ⁴² K. W. K. Shung, Y. C. Tsai, *Phys. Rev. B*, **1993**, *48*, 11265.

Capítulo III

Films mesoporosos

Estudios de espesor, porosidad y propiedades de sorción

En este capítulo se determinarán propiedades de los films como espesor, porosidad, estructura del arreglo poroso, propiedades de sorción, etc. para diversos sistemas óxido-surfactante. Además, se estudiarán las potenciales aplicaciones de estos materiales como bloques de construcción de estructuras más complejas.

1) Introducción

Los films de óxidos mesoporosos se han sintetizado combinando el método sol-gel con el autoensamblado de surfactantes desde hace más de 15 años. Son conocidas diversas composiciones y condiciones de síntesis de forma tal de obtener tamaños y arreglos de poros variables para diversos óxidos puros o mixtos, semiconductores, films híbridos con componentes orgánicos, etc¹⁻²³. La utilización de estos films mesoporosos como bloques de construcción de materiales complejos implica un conocimiento profundo de sus propiedades, las cuales deben determinarse con técnicas especialmente diseñadas para el estudio de films delgados porosos.

Por esta razón, en este trabajo de tesis se han estudiado propiedades de films mesoporosos relacionadas con las potenciales aplicaciones que poseen estas películas. Las propiedades ópticas de estos materiales dependen del espesor e índice de refracción, el cual queda determinado por la porosidad. Por otra parte, las propiedades de transporte se encuentran condicionadas por la estructura del arreglo de poros, el tamaño de los mismos y la interconectividad entre ellos, factores que determinan la accesibilidad de las películas.

El estudio de estas propiedades fue posible mediante la aplicación de técnicas novedosas de caracterización, como reflectometría de RX y porosimetría elipsométrica ambiental. La capacidad de adsorción de las diversas matrices mesoporosas permitió, mediante la utilización de estas técnicas, determinar porosidades accesibles, tamaños de poros y de cuellos entre poros, índices de refracción y propiedades de sorción, utilizando en muchos casos métodos de análisis especialmente desarrollados en esta tesis. Estos resultados se presentarán a lo largo de este capítulo.

El conocimiento de las variables que modifican características de los films como índice de refracción, porosidad y accesibilidad permitirá avanzar en el campo de la síntesis de estructuras modificadas o de varias capas basadas en films mesoporosos.

2) Caracterización estructural de films mesoporosos

En esta sección se presentan las características más importantes de los films mesoporosos estudiados. Para cada sistema, se deben conocer:

- × estructura del arreglo de poros,
- × distancia interporo,
- × espesores,
- × porosidades,
- × índices de refracción.

La determinación de estos parámetros es fundamental para el diseño racional y la construcción de sistemas complejos basados en estas películas: materiales funcionalizados, modificados con nanopartículas o sistemas de más de una capa.

A continuación se presentarán las características de los sistemas mesoporosos más comunes y luego se determinará cómo se pueden modificar algunas de sus propiedades en función de parámetros de síntesis.

2.1) Estructura de los arreglos de mesoporos y distancias interporo

La utilización de diversos surfactantes permite modificar el tamaño de los poros y la estructura del arreglo poroso. Estas características morfológicas influyen en las propiedades de sorción y en la accesibilidad de las películas, determinantes de muchas de las aplicaciones tecnológicas de estos sistemas porosos.

Las distancias interporo y los arreglos de mesoporos característicos de diferentes films mesoporosos se determinaron a partir del estudio combinado de mediciones de SAXS-2D y microscopía electrónica de barrido y transmisión. Ejemplos de micrografías de MET y MEB-EC de los sistemas más utilizados en este trabajo, junto con los patrones de difracción a bajo ángulo correspondientes, se muestran en la Figura 3.1. Además, en la Figura 3.2, se muestran imágenes de MET y patrones de 2D-SAXS de otros sistemas también estudiados. Las muestras se calcinaron a 350°C para eliminar el surfactante y, por lo tanto, las fotografías muestran la matriz de óxido y los poros libres de material orgánico. Sin embargo, los patrones de SAXS se tomaron para muestras tratadas a 200 o 350°C, según el óxido, para una mejor visualización del patrón de difracción correspondiente.

Las fotografías de MET muestran la proyección de los planos de poros, formando las imágenes en las cuales se observan los poros como regiones más claras, rodeados de zonas oscuras correspondientes a la matriz de óxido. Para poder obtener estas micrografías se toma una porción del film con un bisturí y se lo deposita en una grilla para microscopía; de esta manera, se observa la estructura porosa en transmisión.

En cambio, las medidas de MEB-EC se obtienen directamente sobre film soportado. Por lo tanto, muestran la imagen del ordenamiento de los poros en superficie. En este caso, los poros corresponden a las zonas más oscuras de la fotografía. Estas observaciones demuestran que la superficie del film posee una porosidad abierta, que permite el transporte de materia hacia el interior de la estructura porosa.

Los patrones de 2D-SAXS se obtuvieron con incidencia rasante, a 3°, sobre films tratados térmicamente a 200 o 350°C. Las estructuras tratadas a mayor temperatura se observan más contraídas, lo cual implica que los puntos correspondientes a planos paralelos al sustrato se

alejan del centro, formando una elipse, y en algunos casos esos puntos directamente no se observan.

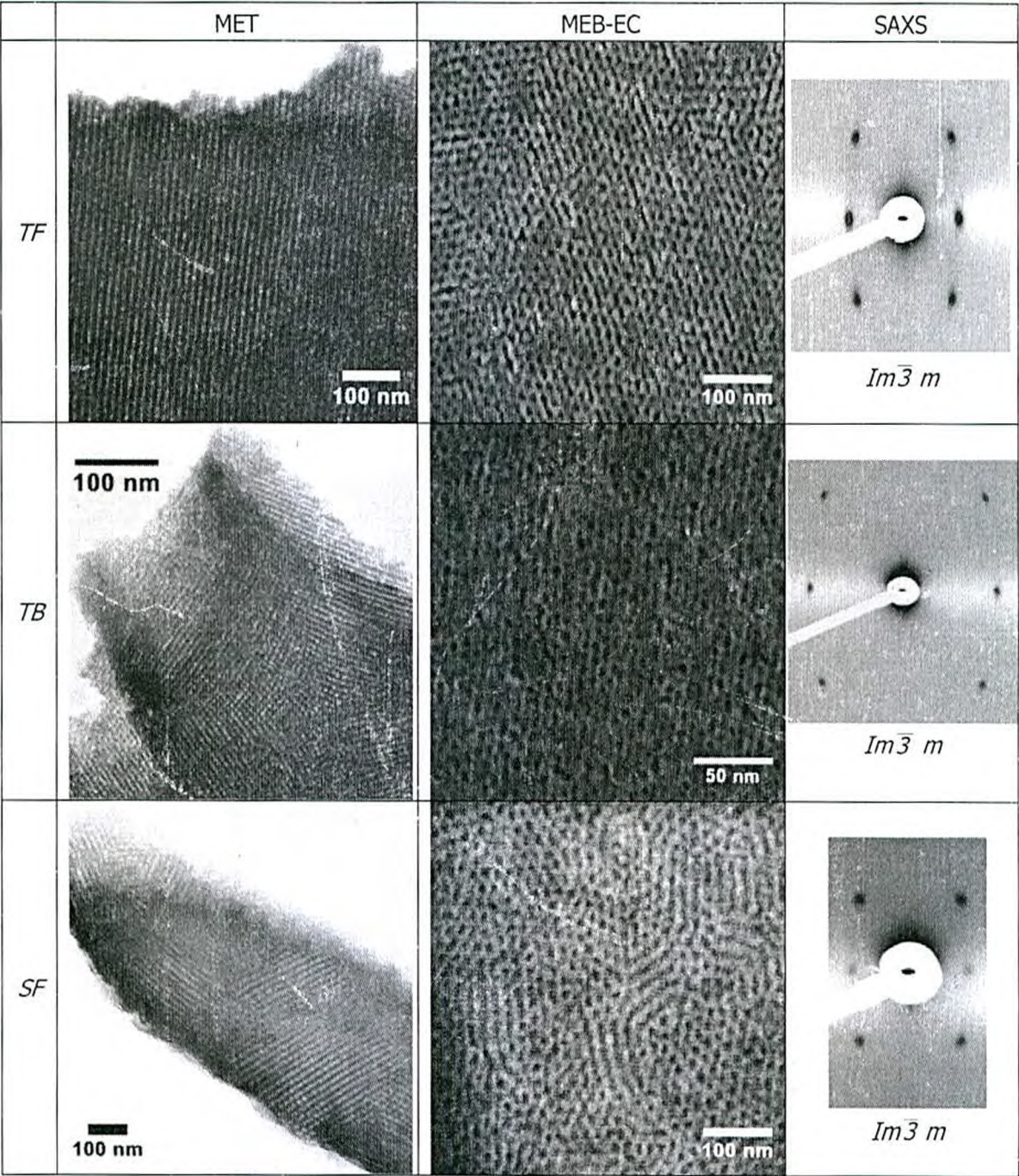


Figura 3.1 Micrografías de MET y MEB-EC y patrones de 2D-SAXS característicos de los sistemas TF, TB y SF. Se indica la estructura del arreglo de poros en cada caso. Las muestras se calcinaron a 350°C durante 2 hs.

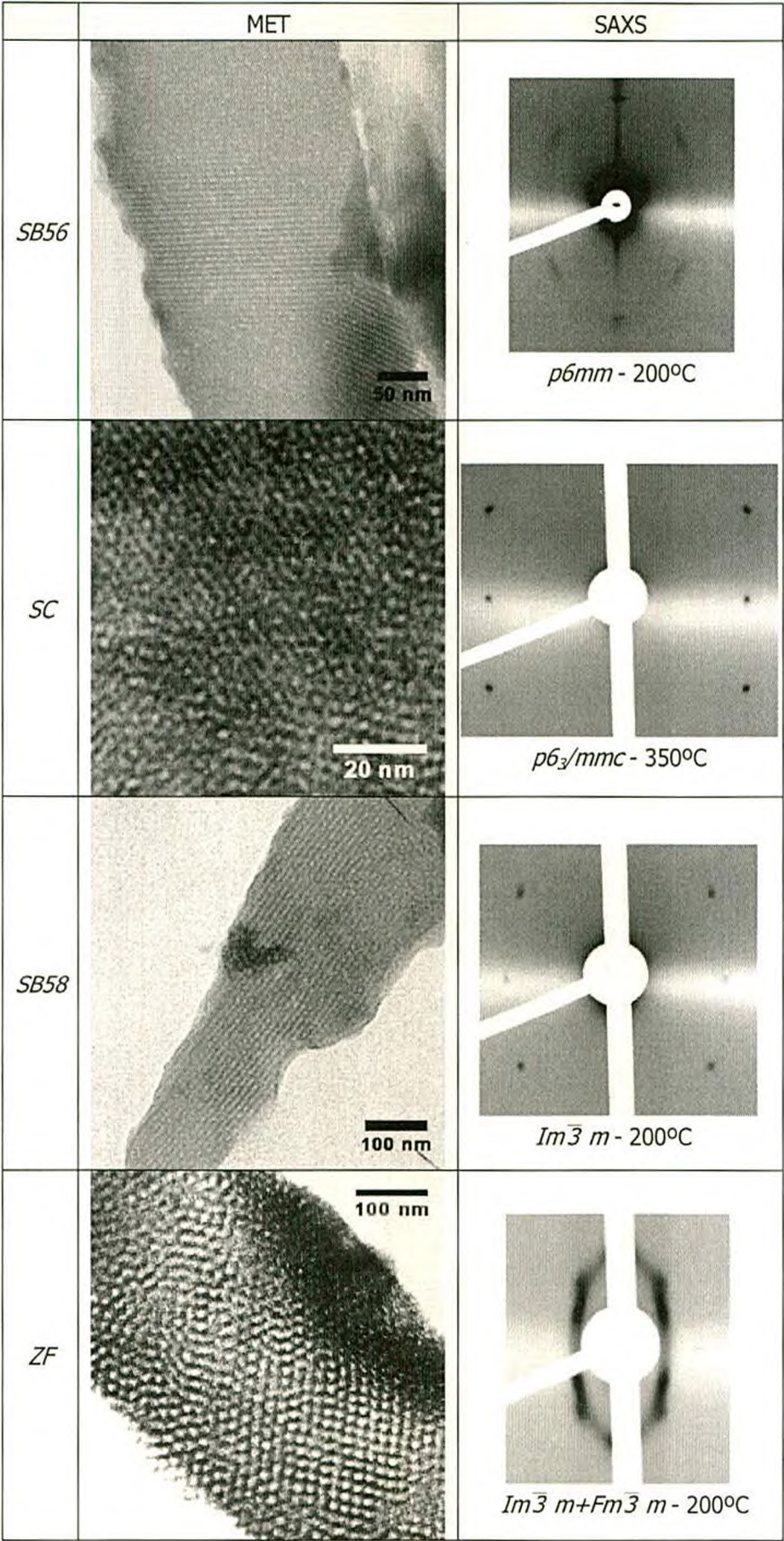


Figura 3.2 Micrografías de MET y patrones de 2D-SAXS característicos de los sistemas SC, SB56, SB58 y ZF. Se indica la estructura del arreglo de poros para cada sistema. Los SAXS se obtuvieron para films tratados a la temperatura indicada en cada caso, durante 2 hs.

En la Tabla 3.1 se presentan las distancias interporo y los arreglos de mesoporos característicos de cada sistema. Las distancias interplanares corresponden a los planos de poros perpendiculares al sustrato, que son equivalentes a los planos de la estructura no contraída luego del tratamiento térmico. Las estructuras son las que presentan los films antes de dicha contracción.

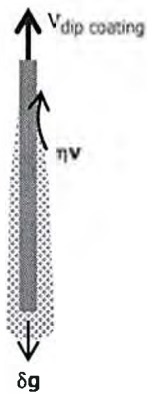
Tabla 3.1 Distancias interporo y estructuras de los arreglos de poros características de los sistemas mesoporosos estudiados. *bcc*: cúbica centrada en el cuerpo; *fcc*: cúbica centrada en las caras.

Sistema	Estructura mesoporosa	Grupo espacial	Planos de poros perpendiculares al sustrato	Distancia interplanar / nm
TF	<i>bcc</i>	<i>Im3 m</i>	(-1 1 0)	12 ± 1
TB	<i>bcc</i>	<i>Im3 m</i>	(-1 1 0)	6.4 ± 0.5
SF	<i>bcc</i>	<i>Im3 m</i>	(-1 1 0)	13 ± 1
SB58	<i>bcc</i>	<i>Im3 m</i>	(-1 1 0)	6 ± 1
SB56	Hexagonal 2D	<i>p6mm</i>	(1 0)	3 ± 1
SC	Hexagonal 3D	<i>p6₃/mmc</i>	(1 1 0)	4.6 ± 0.5
ZF	<i>bcc</i> *	<i>Im3 m</i>	(-1 1 0)	16 ± 2

2.2) Determinación del espesor de films delgados mesoporosos

Uno de los parámetros más importantes que debe conocerse y controlarse para la mayoría de las aplicaciones de films delgados es el espesor. En particular, el diseño de las propiedades ópticas de cristales fotónicos unidimensionales, construidos a partir de monocapas de dos óxidos diferentes sintetizados de manera alternada, requiere el conocimiento de los espesores e índices de refacción de los films que forman dicha multicapa. Por este motivo, es de gran importancia conocer el rango de espesores que puede obtenerse para cada sistema mesoporoso.

En la literatura⁴⁻⁶ se ha descripto que el espesor de un film delgado preparado por *dip coating* puede expresarse con leyes de potencia como las siguientes:



$$e = c_1 \left[\frac{\eta v}{\delta g} \right]^{1/2} \tag{3.1}$$

$$e = c_2 \frac{(\eta v)^{2/3}}{\gamma_{LV}^{1/6} (\delta g)^{1/2}} \tag{3.2}$$

donde:

* En este sistema, puede ocurrir la aparición de una fase *fcc*, *Fm3 m*, junto con la *Im3 m*.

e = espesor del film

δ = densidad del sol

v = velocidad de dip coating

η = viscosidad del sol

g = aceleración de la gravedad

γ_{LV} = tensión superficial líquido - vapor

c_1 y c_2 = constantes adimensionales; $c_1=0.8$ para líquidos newtonianos y $c_2=0.94$ para films poliméricos.

La ecuación (3.1), para la cual $e \propto v^{1/2}$, surge del balance entre dos fuerzas: el peso y el esfuerzo de corte; se aplica en el caso de que la viscosidad y la velocidad sean lo suficientemente altas como para disminuir la curvatura del menisco que se forma durante el proceso de extracción del sustrato.

La ecuación (3.2), para la cual $e \propto v^{2/3}$, se aplica cuando la velocidad de extracción del sustrato y la viscosidad del sol no son suficientemente altas e incluye un término que modula el esfuerzo de corte considerando la tensión superficial.

Ambos modelos indican las mismas tendencias:

- * el espesor del film aumenta al incrementar la velocidad de extracción del sustrato,
- * el espesor del film aumenta a medida que aumenta la viscosidad del sol,
- * el espesor del film aumenta al disminuir la densidad del sol.

A continuación, se determinará para sistemas elegidos la relación entre espesores de los films (sintetizados a igual velocidad) y viscosidades y densidades de los soles, para verificar el cumplimiento de las ecuaciones propuestas.

Estos modelos no consideran la contracción de los films debida a los tratamientos térmicos ni la influencia de sustrato en el espesor. Es por ello que se estudiará luego la variación del espesor con la velocidad de *dip coating* para cada sistema luego del tratamiento térmico, y se encontrarán ecuaciones empíricas que relacionen ambas variables para poder diseñar sistemas más complejos.

2.2.1) Relaciones entre propiedades de los soles y espesores de los films

La densidad y la viscosidad de los soles son dos factores relevantes que, junto con la velocidad de *dip coating*, determinan el espesor de las películas (ecuaciones 3.1 y 3.2). Es por ello que se estudiaron estas propiedades de los soles en función de la composición y, en algunos casos, de la temperatura, para obtener una herramienta de diseño y control del espesor de los films mesoporosos. Los resultados obtenidos se presentan en esta sección.

Las mediciones de densidad y viscosidad de los soles se realizaron según se describió en el Capítulo II, sobre los soles más utilizados en esta tesis: TF, TB, TNM, SC, SF, SB, SNM. Además, con el objetivo de ampliar el rango de espesores y porosidades que pueden obtenerse para los sistemas TF y SF, se modificó la proporción $a = [\text{etanol}]/[\text{metal}]$ y/o $s = [\text{surfactante}]/[\text{metal}]$, preparándose los siguientes soles para su estudio:

- * TF con $a = 40, 50, 60$ y 80 ;
- * TF con $s = 0.003, 0.005, 0.0075$ y 0.01 ;
- * SF con $s = 0.005$ y 0.0075 .

Para los soles de TF y SF modificados, se mantuvieron constantes las otras cantidades de cada reactivo, presentadas en el Capítulo II. Se debe aclarar que los films de TF sintetizados a partir de los soles modificados poseen estructuras ordenadas $Im\bar{3}m$ para $s \leq 0.005$ y son desordenados para $s > 0.005$, mientras que la porosidad de los mismos aumenta con s , entre 20% para $s = 0.003$ hasta 50% para $s = 0.0075$, según estudios previos⁷. Los soles de TF con a variable generan films ordenados ($Im\bar{3}m$) y la porosidad de éstos, medida por XRR a humedad ambiente, es aproximadamente constante (30-32%). Para el caso de los soles de SF modificados, el aumento de la cantidad de surfactante incrementa la accesibilidad de los films obtenidos, sin modificar el orden de los mesoporos⁸.

En la Tabla 3.2, se presentan los valores de densidad (δ) y viscosidad (η) de los soles de titania estudiados. Además, los resultados obtenidos para los soles de TF con a y s variable se graficaron en la Figura 3.3 en función de a y s , según corresponda, y se obtuvieron por XRR las medidas de espesor de los films obtenidos a partir de estos soles.

Tabla 3.2 Densidades y viscosidades de soles de titanio, medidas a 25°C excepto las indicadas.

Sistema	δ / g.ml ⁻¹	η / mPa.s
TNM	0.881 ± 0.007	2.53 ± 0.05
TB	0.897 ± 0.006	3.04 ± 0.04
TF $a = 40$ $s = 0.005$	0.876 ± 0.009	3.87 ± 0.07
TF $a = 50$ $s = 0.005$	0.846 ± 0.005	2.90 ± 0.05
TF $a = 60$ $s = 0.005$	0.816 ± 0.005	2.37 ± 0.04
TF $a = 80$ $s = 0.005$	0.812 ± 0.005	1.93 ± 0.04
TF $a = 40$ $s = 0.003$	0.867 ± 0.007	3.41 ± 0.06
TF $a = 40$ $s = 0.0075$	0.862 ± 0.009	4.93 ± 0.1
TF $a = 40$ $s = 0.01$	0.870 ± 0.008	6.3 ± 0.3
TF $a = 40$ $s = 0.005$ a 34°C	-	3.12 ± 0.05
TF $a = 40$ $s = 0.005$ a 40°C	-	2.55 ± 0.05

En general, para todos los soles estudiados, se observa que el espesor de los films que se obtiene por *dip coating* es mayor si la viscosidad de los soles aumenta. Esta relación es esperable según las ecuaciones (3.1) y (3.2).

En particular, se estudiaron las variaciones de los espesores obtenidos para soles de TF con mayor contenido de etanol (Figura 3.3.b) y con diferentes cantidades de surfactante (Figura 3.3.d). Se obtuvieron las siguientes conclusiones:

- * El aumento de la cantidad de etanol permite sintetizar films más delgados. Se obtuvieron espesores cercanos a 60 nm para $a = 80$ y $v = 1$ mm.s⁻¹, lo cual implica una reducción del 40% en el espesor obtenido a esta velocidad con el sol más concentrado (con $a = 40$).
- * El aumento de la cantidad de surfactante, además de incrementar la porosidad, permite obtener films con espesores variables entre 60 y 150 nm para la misma velocidad de síntesis (2 mm.s⁻¹).

En la Figura 3.3 se presentan los espesores (medidos por XRR) de los films obtenidos a partir de los soles de TF con a y s variable, a velocidad constante (1 y 2 mm.s⁻¹ respectivamente).

Con estos datos, se puede realizar un ajuste utilizando las ecuaciones (3.1) y (3.2) para verificar qué modelo físico siguen estos sistemas. Las ecuaciones se linealizaron de forma tal de obtener rectas si se cumplen los modelos propuestos:

- × para el modelo (1), se graficó e vs. $(\eta/\delta)^{1/2}$
- × para el modelo (2), se graficó e vs. $(\eta^{2/3}/\delta^{1/2})$

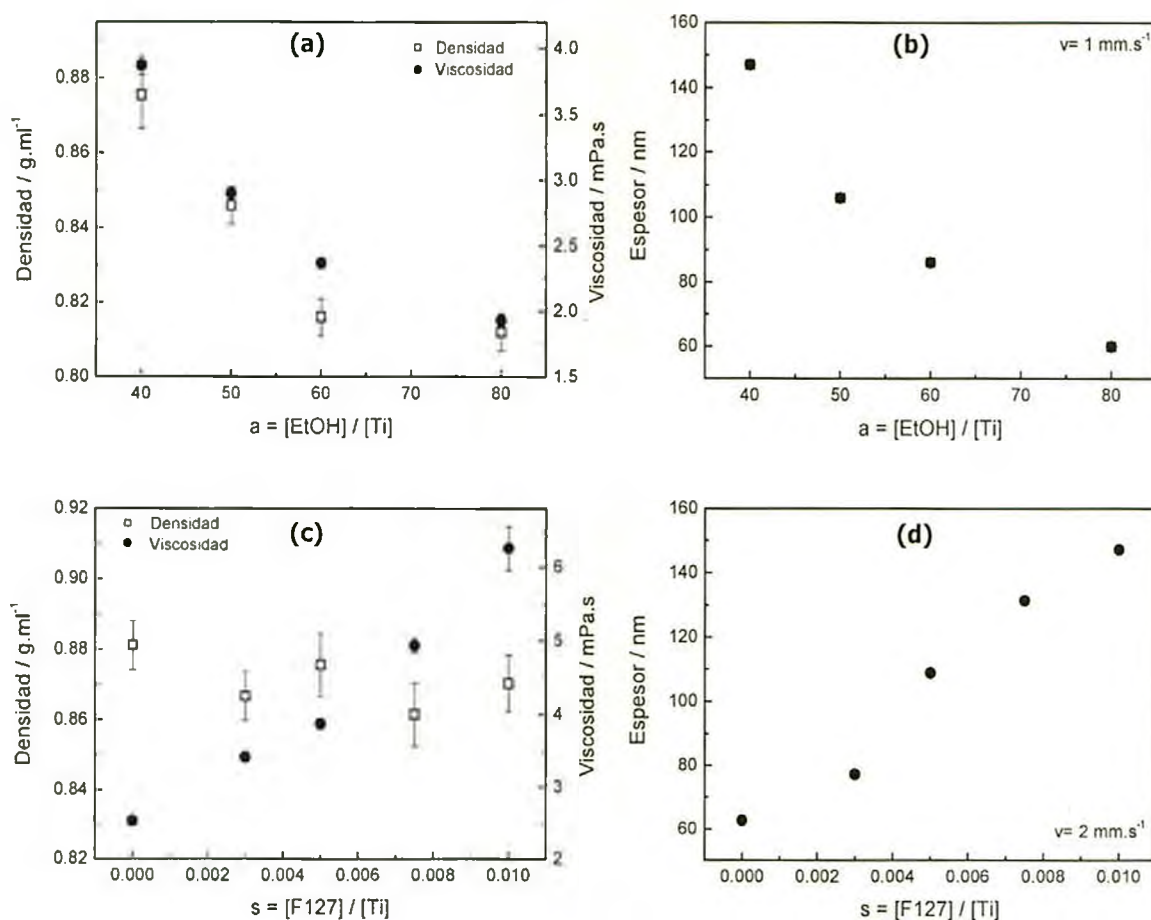


Figura 3.3 (a) Densidad y viscosidad de soles de TF con $s=0.005$ y a variable. (b) Espesores de films obtenidos a partir de soles de TF con $s=0.005$ y a variable, preparados a 1 mm.s^{-1} . (c) Densidad y viscosidad de soles de TF con $a=40$ y s variable. (d) Espesores de films obtenidos a partir de soles de TF con $a=40$ y s variable, preparados a 2 mm.s^{-1} .

Los resultados obtenidos para a variable y s variable, ajustando los dos modelos, se presentan en la Figura 3.4. Las unidades de las magnitudes medidas se expresaron en sistema internacional.

Se observa que para estos soles de TF modificados ambos modelos ajustan los datos experimentales y en los rangos de variación estudiados, pueden utilizarse indistintamente para predecir el espesor de los films.

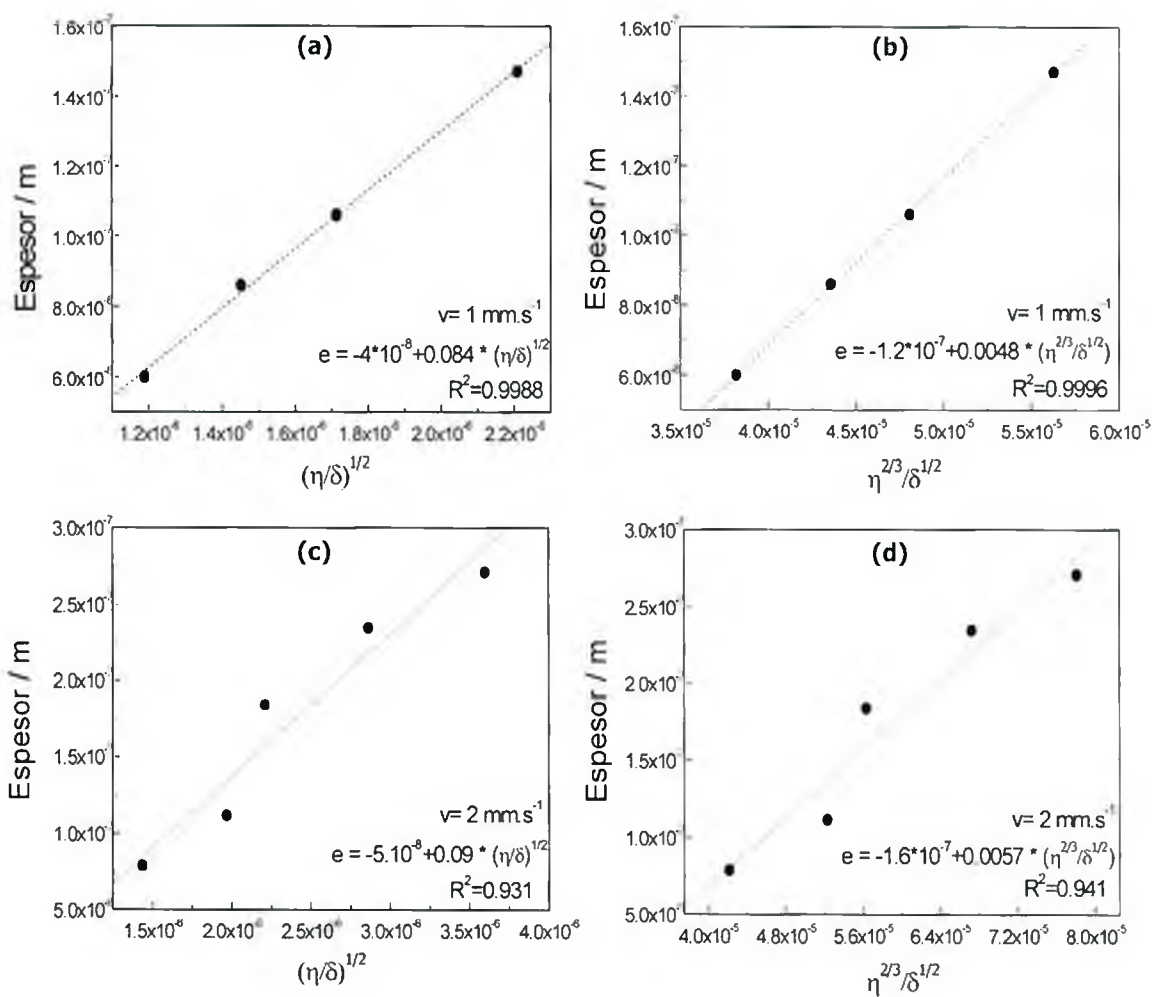


Figura 3.4 Relaciones entre espesores de los films y viscosidades y densidades de los soles para TF con *a* y *s* variables. (a) Modelo 1, TF con *a* variable. (b) Modelo 2, TF con *a* variable. (c) Modelo 1, TF con *s* variable. (d) Modelo 2, TF con *s* variable. Los films se sintetizaron a velocidad constante, indicada en el gráfico para cada sistema.

Se estudiaron además soles de base silicio y zirconio. En la Tabla 3.3, se presentan los valores de densidad y viscosidad de los soles estudiados. Además, las propiedades de los soles de SF con *s* variable se graficaron en la Figura 3.5 y se obtuvieron por XRR las medidas de espesor de los films obtenidos a partir de estos soles. Se observa que todas las soluciones de base silicio poseen aproximadamente la misma densidad, por lo cual se graficó sólo la variación del espesor de films realizados a 1 mm.s⁻¹ en función de la viscosidad.

Tabla 3.3 Densidades y viscosidades de soles de silicio y zirconio, medidas a 25°C.

Sistema	δ / g.ml ⁻¹	η / mPa.s
SNM	0.82 ± 0.01	1.26 ± 0.05
SB58	0.83 ± 0.01	1.35 ± 0.03
SF <i>s</i> = 0.005	0.824 ± 0.005	1.93 ± 0.03
SF <i>s</i> = 0.0075	0.83 ± 0.02	2.28 ± 0.09
SMeF	0.83 ± 0.01	2.88 ± 0.06
SC	0.84 ± 0.01	1.38 ± 0.08
ZNM	0.881 ± 0.007	2.31 ± 0.04
ZF	0.894 ± 0.008	4.1 ± 0.1

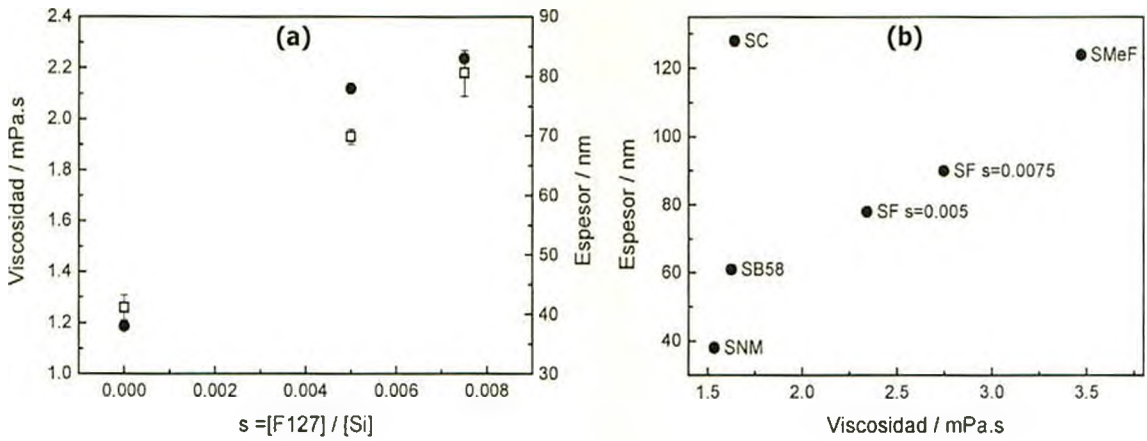


Figura 3.5 (a) Espesores de films (preparados a 1 mm.s^{-1}) y viscosidades de soles de SF con s variable. (b) Relación entre viscosidad de soles y espesor de films de sílice con diferentes surfactantes, realizados a 1 mm.s^{-1} (para $v=2 \text{ mm.s}^{-1}$ se encontraron las mismas tendencias).

Los valores de viscosidad de los soles de SF son similares a los hallados en la literatura⁹. De manera análoga a lo observado para soles de titanía, los films preparados a partir de soles de sílice son más gruesos si aumenta la viscosidad de la solución, para una velocidad de síntesis equivalente. Los sistemas SC son una excepción, ya que los soles poseen bajas viscosidades y, sin embargo, se obtienen films relativamente gruesos. Esta desviación puede deberse al surfactante, que es de tipo catiónico, muy diferente a los copolímeros de tipo Brij y Pluronic F127.

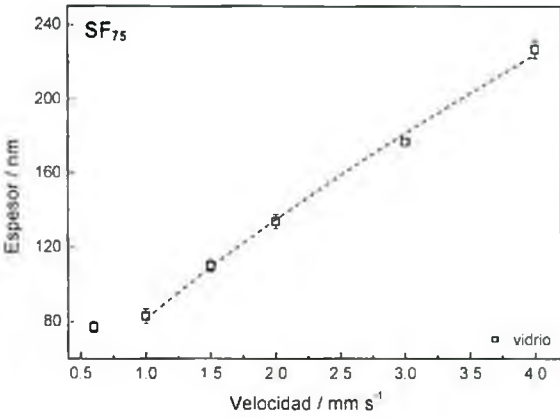
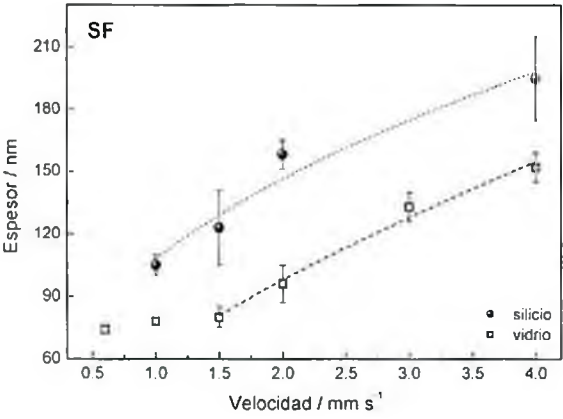
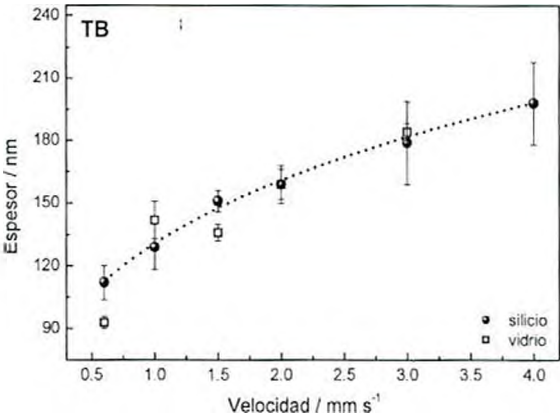
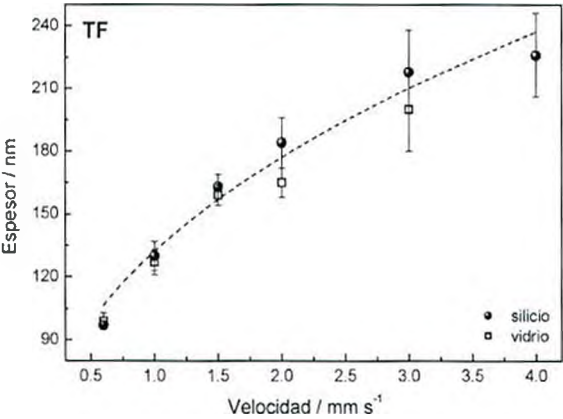
2.2.2) Relaciones entre velocidad de dip coating y espesores de los films

En esta sección se presenta el estudio de la variación del espesor con la velocidad de *dip coating* para los sistemas más utilizados en esta tesis. Los espesores que se obtienen con este método de síntesis a partir de las soluciones precursoras descritas en el Capítulo II, se encuentran entre 30 y 300 nm. Este rango de espesores, junto con la baja rugosidad superficial que presentan los films, permite utilizar la reflectometría de rayos X para la determinación de espesores y densidades de las películas sintetizadas a lo largo de este trabajo¹⁰.

Los films se sintetizaron sobre vidrio y/o silicio y los espesores se determinaron por XRR y, en algunos casos, se verificaron por MEB-EC. Cuando fue posible, se ajustaron las curvas de espesor en función de la velocidad con leyes de tipo $e=k.v^x$, considerando la velocidad en mm.s^{-1} y el espesor en nm. Esta clase de estudios se han realizado previamente en sistemas similares, de base sílice¹¹⁻¹³. El objetivo de los ajustes es hallar expresiones empíricas que funcionen como una herramienta de diseño para predecir los espesores de los films. Además, en algunos casos, se compararon los ajustes obtenidos con modelos propuestos en la literatura. Las expresiones de $e=e(v)$ para distintos sistemas se presentan en la Tabla 3.4 y en la Figura 3.6. Se destacan los rangos de velocidades y espesores para los cuales se pueden aplicar las ecuaciones obtenidas en cada caso.

Tabla 3.4 Relación entre velocidad de *dip coating* y espesor de los films para los sistemas más utilizados en esta tesis.

Sistema	Sustrato	Rango de v / mm.s ⁻¹	Rango de espesores / nm	e=k.v ^x		R ²
				k	x	
TF	Silicio y vidrio	0.6 - 4	100 - 240	132	0.42	0.971
TB	Silicio y vidrio	0.6 - 4	100 - 200	131	0.30	0.996
SF	Silicio	1 - 4	100 - 200	108	0.44	0.96
	Vidrio	1.5 - 4	80 - 150	62	0.66	0.989
SF ₇₅	Vidrio	1 - 4	80 - 230	81	0.73	0.997
SC	Silicio	0.2 - 4	150 - 300	e = 146.5 + 36 v		0.996
	Vidrio	1 - 4	125 - 300	132.5	0.57	0.991
SB56	Silicio	0.2 - 4	50 - 120	-	-	-
	Vidrio	1 - 3	60 - 120	60.5	0.65	0.995
SB58	Silicio	0.6 - 4	60 - 120	76	0.34	0.924
	Vidrio	1 - 4	50 - 120	51	0.64	0.996
SMeF	Vidrio	1.5 - 4	130 - 230	106.5	0.56	0.998
ZF	Silicio	0.2 - 2	55 - 200	131	0.57	0.994



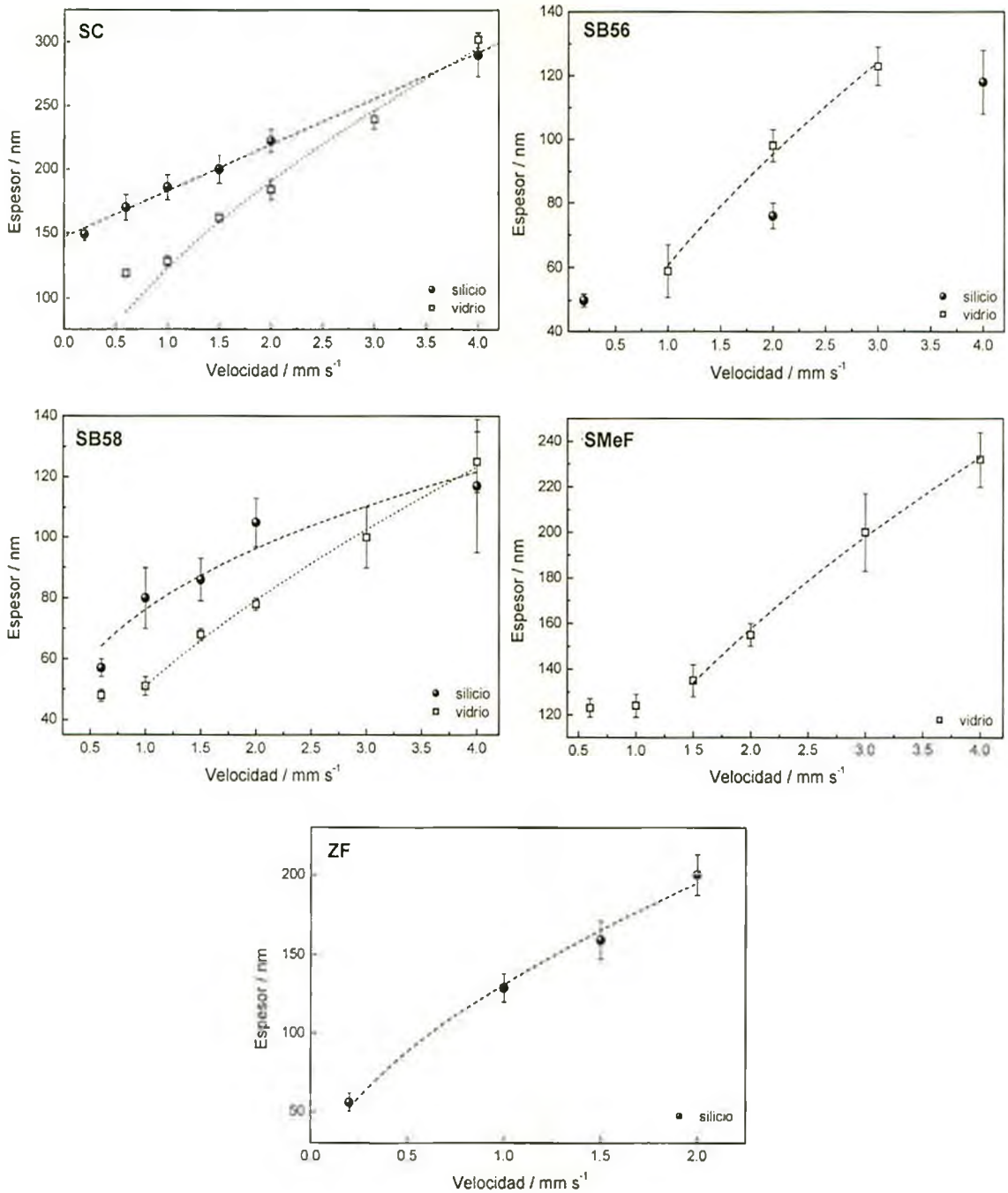


Figura 3.6 Curvas de espesor en función de la velocidad de síntesis para diversos films mesoporosos obtenidos por *dip coating*. Se indica el sustrato en cada caso.

A partir de los resultados presentados se pueden obtener las siguientes conclusiones sobre estos sistemas:

1) Los films mesoporosos de TiO₂, moldeados tanto con F127 como con Brij58, poseen las mismas relaciones entre espesor y velocidad, independientemente del sustrato. Los exponentes encontrados son bajos ($x=0.42$ para TF y $x=0.3$ para TB), lo cual indica que estos sistemas se acercan al modelo 1 ($e \propto v^{1/2}$).

2) Para films de SF, SB56 y SB58 sintetizados sobre vidrio, se encontró una relación cercana a $e \propto v^{2/3}$. Este tipo de comportamiento fue reportado por Marlow y colaboradores para films de

sílice (sintetizados a $v < 1.6 \text{ mm.s}^{-1}$ y calcinados a 400°C por 10 hs) moldeados con P123, copolímero de la familia de los Pluronic.

3) El sistema SF_{75} presenta un exponente $x=0.73$. Este valor se acerca al reportado por Naik y colaboradores para films preparados a partir de la misma solución y calcinados a 500°C durante 4hs.

4) Para los sistemas SMeF y SC, sobre vidrio, y ZF sobre silicio, se encontraron relaciones de tipo $e \propto v^{1/2}$. Este comportamiento coincide con el reportado por Tolbert y colaboradores para sistemas SiO_2 -P123, sin tratamiento térmico.

5) Las variaciones en los espesores obtenidos sobre distintos sustratos a igual velocidad de síntesis, que se observa en sistemas base sílice, pueden deberse a diferencias de mojado de los soles en las diferentes superficies. Estas variaciones se observarán también en el espesor de films formados sobre otro film mesoporoso, y se presentarán en el Capítulo V.

6) Las mediciones de espesor a bajas velocidades se apartan del comportamiento esperado para los sistemas de base sílice, obteniéndose espesores levemente superiores. Esto puede deberse a que las ecuaciones (3.1) y (3.2) asumen viscosidad newtoniana constante, ignorando los efectos de la evaporación, que son importantes para espesores muy delgados. La concentración de especies inorgánicas de mayor tamaño a medida que progresa la condensación, produce un aumento progresivo de la viscosidad del film, lo cual puede generar una película de mayor espesor al esperado. La evaporación de solvente luego de la síntesis en los sistemas de base sílice es particularmente rápida¹⁴, promoviendo este comportamiento para bajos espesores.

7) Cada sistema posee una relación velocidad-espesor particular, por lo cual es importante conocer la expresión que relaciona el parámetro de síntesis con la propiedad final para cada caso.

Muchos de los estudios presentados en literatura relacionan los parámetros de síntesis con el espesor de los films antes de los tratamientos térmicos. Sin embargo, es conocido que el espesor disminuye a medida que los films son sometidos a los tratamientos térmicos, debido a la contracción uniaxial que sufre el material altamente poroso^{7,15}. Es por ello que en este trabajo se determinó la relación de la velocidad de síntesis con el espesor final que presentarán las películas, considerando la contracción que sufren durante la estabilización y calcinación. Las relaciones encontradas entre velocidad de *dip coating* y espesor final del film para cada sistema son, por lo tanto, muy útiles desde el punto de vista de la aplicación de estos films delgados porosos.

2.3) Determinación de porosidad e índice de refracción de films mesoporosos

La porosidad y el índice de refracción de los films son, junto con el espesor, las características más importantes que deben conocerse para poder utilizar estos materiales en dispositivos ópticos y como membranas porosas. En particular, el índice de refracción es uno de los

parámetros de diseño de los cristales fotónicos sintetizados en esta tesis, como se comentó previamente.

El índice de refracción (n) de los óxidos mesoporosos depende del índice de refracción del óxido que forma la estructura inorgánica y de la porosidad. Esta última está formada por una mesoporosidad abierta o accesible, generada a partir de los mesoporos y de la interconexión entre ellos durante la contracción, y una porosidad cerrada, debida a poros aislados.

En lo que se refiere a la microporosidad, ésta es diferente según la interacción que ocurra entre el surfactante y la pared inorgánica durante la condensación del óxido. Recientemente¹⁶ se han reportado estudios de porosimetría en xerogeles de sílice moldeados con CTAB y P123 (copolímero de la familia del F127), y se ha determinado que la microporosidad accesible es muy escasa en óxidos moldeados con el surfactante catiónico y, por otro lado, puede alcanzar hasta el 10% de la porosidad total en los materiales texturados utilizando copolímeros de tipo Pluronic, en función de los tratamientos post-síntesis. Estos resultados también se han reportados para otros autores, tanto en polvos como en films mesoporosos^{2,17,18}.

La determinación de la porosidad accesible es fundamental ya que un material puede ser poroso pero poco accesible y este hecho define la posibilidad de modificación superficial de estas películas. La relación entre porosidad, accesibilidad y funcionalización se estudiará en el Capítulo IV, tanto para la modificación con moléculas orgánicas como para la infiltración con nanopartículas.

La porosidad total (p_T), que considera tanto la porosidad accesible como los poros aislados, se puede determinar directamente a partir de las densidades medidas por XRR (a 0% HR) para un film no mesoporoso y un film mesoporoso del mismo óxido, preparado en condiciones similares. La ecuación (3.3) relaciona ambas densidades para obtener una estimación de la porosidad total del film^{*}.

$$p_T = \left(1 - \frac{\delta_m}{\delta_{nm}} \right) \times 100 \quad (3.3)$$

En esta ecuación, δ_m es la densidad del film mesoporoso y δ_{nm} es la correspondiente al film sin surfactante (no mesoporoso) (se pueden utilizar las densidades máscas o las electrónicas). La ecuación (3.3) considera al film poroso como un material compuesto, en el cual las paredes tienen la densidad del material no poroso y los poros, la densidad del aire.

Por otra parte, la porosidad accesible de un film poroso (p_A) puede estimarse sometiendo una muestra a una atmósfera de baja humedad (~0% HR) y luego, a alta humedad (>90% HR), y midiendo en ambos casos por XRR la densidad electrónica del film con y sin agua dentro de los poros. La fracción volumétrica de agua que se incorpore es equivalente a la porosidad accesible, en primera aproximación, para films micro o mesoporosos.

Como se describió en el Capítulo II, la fracción en volumen de agua, $F_{V_{H_2O}}$, se puede calcular a partir de los datos obtenidos por XRR utilizando la siguiente ecuación:

* Se supone que la porosidad de los films densos preparados por sol-gel es poco significativa frente a la mesoporosidad.

$$p_A = Fv_{H_2O} = \frac{\rho_{(H_2O+film)} - \rho_{film}}{\rho_{H_2O}} \tag{3.4}$$

donde ρ_{film} es la densidad electrónica del film medido a 0% HR, $\rho_{(H_2O+film)}$ es la correspondiente al film medido a HR>90% y ρ_{H_2O} es la densidad electrónica del agua.

Luego, se deben determinar primeramente las densidades de los films no mesoporosos. Se obtuvieron por XRR las reflectividades de films no mesoporosos de TiO_2 , SiO_2 y ZrO_2 llamados respectivamente TNM, SNM y ZNM. A partir de medidas de ángulo crítico (θ_c), se calcularon los valores de δ_{nm} para cada óxido, según el procedimiento descrito en el Capítulo II. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 3.5.

Estos films se midieron a 0 y 90% HR para determinar su p_A , utilizando la ecuación (3.4). Las porosidades accesibles calculadas para estos films también se muestran en la Tabla 3.5.

Tabla 3.5 Valores de ángulos críticos (θ_c) medidos por XRR para films no mesoporosos, a partir de los cuales se calcularon las densidades (δ_{nm}) de los films. También se muestran las porosidades accesibles (p_A) determinadas por XRR.

Sistema	$\theta_c / ^\circ$	$\delta_{nm} / g.ml^{-1}$	$p_A / \%$
SNM	0.216	2.19	2
TNM	0.253	3.15	5
ZNM	0.292	4.42	6

Es necesario conocer los valores de índice de refracción (n) de los films no mesoporosos para poder obtener los correspondientes a los films mesoporosos. Se obtuvieron estos valores de bibliografía y se verificaron por medidas elipsométricas: 1.45 para SNM¹⁹, 2.18 para TNM^{20,21} y 2.19 para ZNM. Estos valores reportados fueron medidos a una longitud de onda de 600 nm, para materiales preparados por sol-gel y calcinados a 300-350°C.

Finalmente, con los datos de referencia de los films no mesoporosos y mediciones de XRR de film mesoporosos, se pueden determinar la porosidad y el índice de refracción de films mesoporosos. Todos los films medidos se estabilizaron y calcinaron a 350°C durante 2 hs. Se midieron las curvas de reflectividad de diversos films mesoporosos: SF (con $s = 0.005$ y 0.0075); SB58; SB56; SC; TF; TB y ZF.

La porosidad total de films mesoporosos se calculó con la ecuación (3.3), utilizando los valores de δ_{nm} de la Tabla 3.5. Las densidades se obtuvieron a partir de las medidas de ángulos críticos, realizadas mediante XRR a 0% HR. Por otra parte, la porosidad accesible se pudo determinar realizando mediciones adicionales de reflectividad de los film mesoporosos a HR>90% y luego utilizando la ecuación (3.4). Los valores de p_T y p_A obtenidos se muestran en la Tabla 3.6, junto con los ángulos críticos medidos a 0% HR y las densidades máscas calculadas para cada sistema.

Tabla 3.6 Valores de ángulos críticos de films mesoporosos, a partir de los cuales se calcularon las densidades, porosidades e índices de refracción para cada sistema. Las medidas se realizaron a ~0% HR, excepto para el cálculo de p_A (HR>90%).

Sistema	$\theta_c / ^\circ$	$\delta / \text{g.ml}^{-1}$	$p_T / \%$	$p_A / \%$	n
SF $s=0.005$	0.170	1.36	40	39	1.28
SF $s=0.0075$	0.166	1.30	42	39	1.26
SB58	0.184	1.60	29	28	1.32
SB56	0.189	1.68	24	21	1.34
SC	0.163	1.25	44	43	1.25
TF	0.196	1.90	41	35	1.72
TB	0.227	2.55	20	18	1.96
ZF	0.2585	3.45	22	10	1.77

Las estructuras mesoporosas sintetizadas poseen en su mayoría porosidades accesibles cercanas a su porosidad total. Sin embargo, dentro de los resultados presentados se observa la poca accesibilidad que presentan los films de ZF. La estructura del arreglo de poros de este sistema es poco reproducible, obteniéndose fases $Im\bar{3}m$ o $Fm\bar{3}m$ o la coexistencia de ambas fases en la misma muestra en algunas ocasiones. La accesibilidad de cada una de las estructuras es muy diferente, siendo el arreglo $Im\bar{3}m$ el más accesible entre ambos^{7,22}. La dificultad de obtener una única estructura impide utilizar este óxido mesoporoso para construir materiales que requieran de un diseño muy preciso.

Una vez determinadas las porosidades, es simple el cálculo del índice de refracción de los films mesoporosos utilizando una aproximación de medio efectivo. En este caso, se utilizó la aproximación de Bruggeman, descrita en el Capítulo II (ecuación 2.7). Se consideró un material compuesto por aire (constante dieléctrica $\epsilon=1$) y óxido ($\epsilon=n_{nm}^2$, siendo n_{nm} los valores de índices, presentados anteriormente en esta sección, para cada óxido). Los valores de n obtenidos para cada sistema se presentan también en la Tabla 3.6. Estos valores corresponden a $\lambda=600\text{ nm}$, ya que a esta longitud de onda se midieron los n_{nm} .

Los valores presentados en la Tabla 3.6 son representativos para cada sistema. Sin embargo, debe aclararse que para cada film realizado, el valor de porosidad obtenido puede variar del orden de un 10% en función de las condiciones de síntesis, el envejecimiento del sol, el espesor del film, el tratamiento térmico, etc., con el consecuente cambio en el índice de refracción. Por lo tanto, los valores presentados son sólo estimativos.

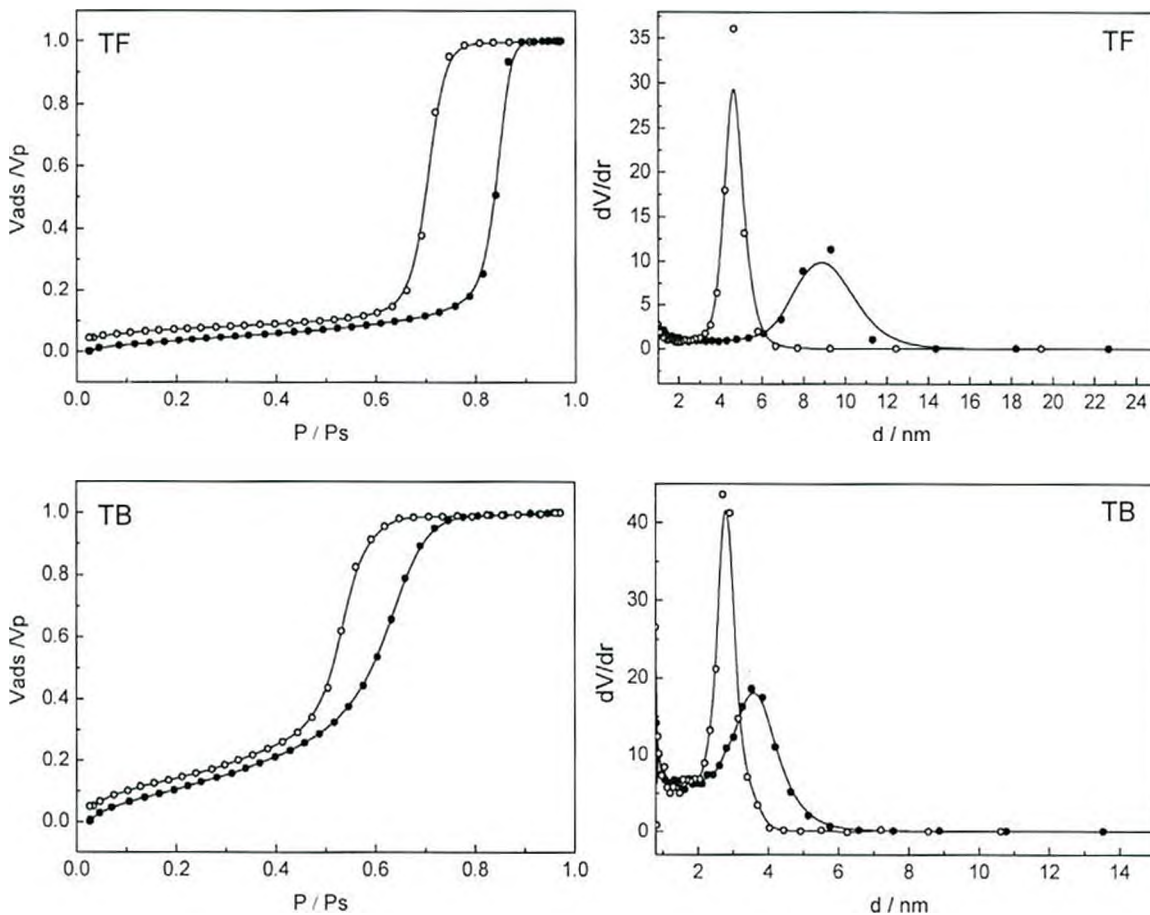
3) Propiedades de sorción de films mesoporosos

Las propiedades de sorción de films delgados porosos son difíciles de obtener por las técnicas convencionales de porosimetría dada la escasa cantidad de materia que poseen estas películas. Sin embargo, el transporte de materia en films delgados porosos condiciona muchas de las aplicaciones de estos materiales como recubrimientos o en diversos dispositivos ópticos y es por ello que la determinación de estas propiedades es fundamental para la mayoría de las aplicaciones tecnológicas. Recientemente, el desarrollo de la Porosimetría Elipsométrica Ambiental (PEA) ha hecho posible la determinación de isothermas de adsorción-desorción de

films soportados a partir de medir la variación del índice de refracción del film durante la adsorción de agua dentro de los poros.

Se midieron las isothermas de adsorción-desorción de los sistemas SC, TB y TF. Estos sistemas se eligieron por el diferente tamaño de poro que presentan y su gran accesibilidad (ver Capítulo IV). Los films se calcinaron a 350°C y también se estudiaron films de TF tratados a 500°C para evaluar los cambios en la estructura con el tratamiento térmico. Los detalles experimentales de esta técnica se presentaron en el Capítulo II. Los cálculos realizados para obtener información estructural a partir de las isothermas se basaron en el protocolo detallado en las referencias 23 y 24.

En la Figura 3.7 se muestran las isothermas de adsorción calculadas a partir de las mediciones de índices de refracción obtenidas por PEA, para films tratados a 350°C, y en la 1 se comparan las isothermas obtenidas para TF a 350 y 500°C. Se graficó la fracción de volumen poroso ocupada por agua adsorbida (V_{ads}/V_p) en función de la presión de vapor de agua relativa a la presión de saturación (P/P_s). A la derecha de las figuras, se muestran las distribuciones de tamaño de poro para los mismos sistemas. Estas distribuciones se obtuvieron a partir de las isothermas, y se extrajo información estructural tanto de la rama de adsorción como de la de desorción.



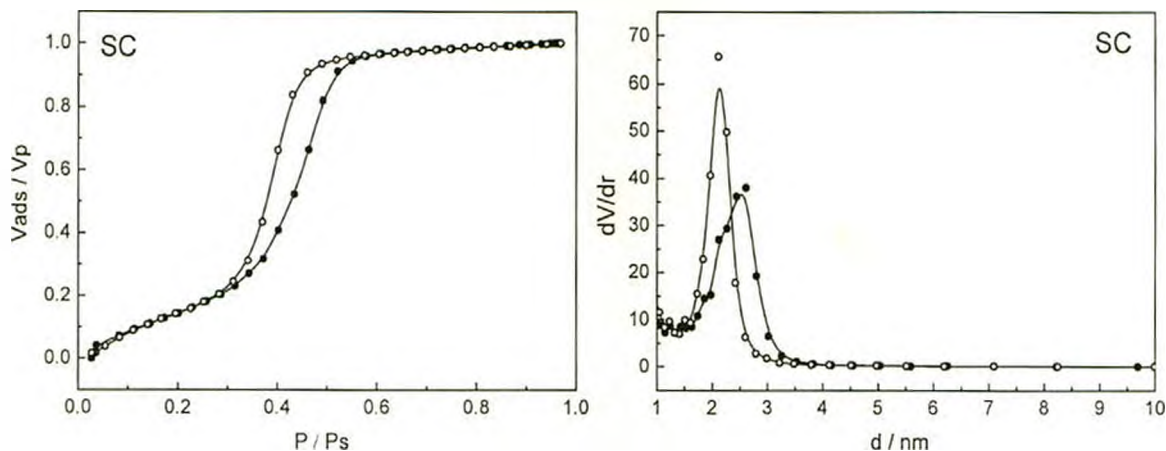
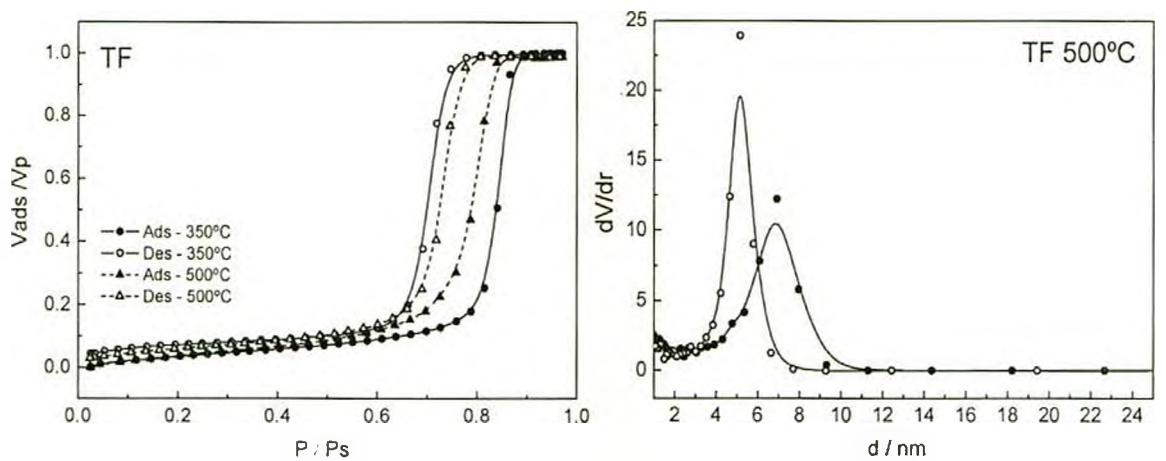


Figura 3.7 Isothermas de adsorción-desorción obtenidas por PEA para film de TF, TB, SC tratados a 350°C (izquierda). Los círculos cerrados corresponden a las ramas de adsorción y los abiertos a las de desorción. Distribuciones de tamaños de poros para los mismos sistemas (derecha).



1. Isothermas de adsorción-desorción obtenidas por PEA para film de TF tratados a 350 y 500°C (izquierda). Distribuciones de tamaños de poros para el mismo sistema tratado a 500°C (derecha). Los círculos cerrados corresponden a la rama de adsorción y los abiertos a la de desorción

Se observa que todas las isothermas son tipo IV, según la clasificación de Brunauer²⁵. Este tipo de isothermas con histéresis entre la rama de adsorción y la de desorción es característica de materiales con mesoporos. El ciclo de histéresis es de tipo H1, según la clasificación IUPAC, lo cual indica poros de tamaño uniforme.

A medida que la presión de vapor externa aumenta, la adsorción en los mesoporos se produce a través de la formación de una monocapa y luego de multicapas de moléculas de agua sobre las paredes de los poros, seguida de condensación capilar, es decir, llenado de los poros con agua líquida. La posterior disminución de la presión externa resulta en la desorción mediante evaporación capilar, vaciando el centro de los poros, seguida por la desorción de la multicapa de solvente de las paredes de los poros. La expresión cuantitativa de la condensación capilar es la ecuación de Kelvin, (ecuación 2.14), que es la base de los procedimientos de cálculo de distribución de tamaño de poro a partir de isothermas de tipo IV.

En general, para una dada geometría de poros, la presión de condensación capilar aumenta a medida que se incrementa el diámetro de los poros. En la Tabla 3.7 se presentan los valores de

P/Ps correspondientes a la adsorción y a la evaporación capilar para los sistemas estudiados, obtenidos como los puntos de inflexión de las ramas de adsorción y desorción correspondientes. Se observa una importante variación de la presión de condensación capilar para estos sistemas con poros de tamaño variable entre 3 y 10 nm.

Tabla 3.7 Propiedades medidas a partir de PEA para distintos sistemas. T_c : temperatura de calcinación; Vp: fracción en volumen de poros; P/Ps: presión correspondiente al punto de inflexión en adsorción (P/Ps ads) o desorción (P/Ps des).

Sistema	T_c / °C	Vp	P/Ps ads	P/Ps des
TF	350	0.41	0.84	0.70
TF	500	0.36	0.80	0.73
TB	350	0.43	0.63	0.53
SC	350	0.43	0.45	0.39

Las distribuciones de tamaños de poros de los sistemas estudiados son estrechas y permiten la determinación directa de las dimensiones de los poros elipsoidales a partir de la adsorción y de las restricciones a la salida del solvente (cuellos entre poros) a partir de la curva de desorción. En la Figura 3.8 se muestra un esquema de las dimensiones de poros y cuellos, y su relación con las distribuciones de tamaños halladas a partir de las isotermas.

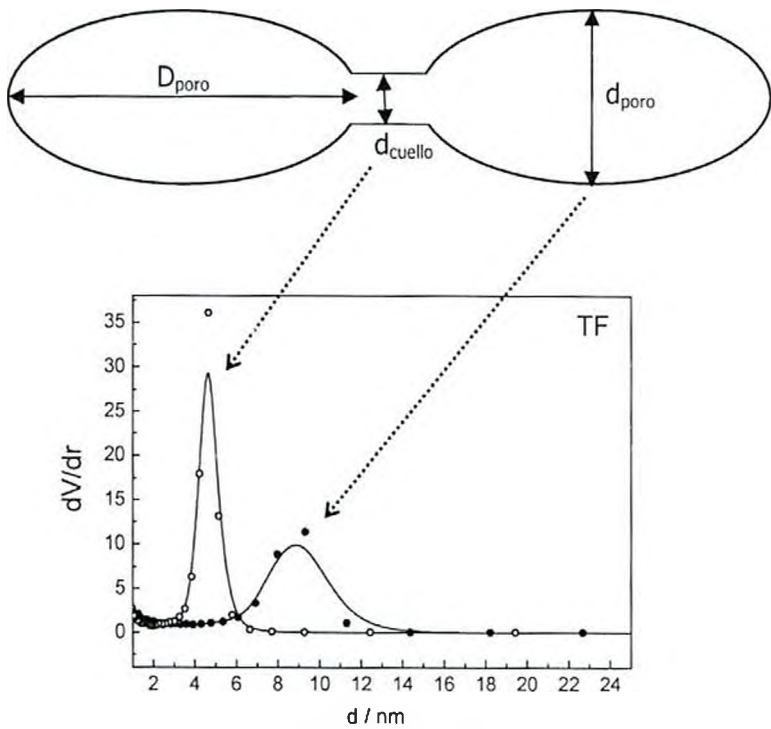


Figura 3.8 Esquema de las dimensiones de poros y cuellos, y relación con las distribuciones de tamaños halladas a partir de la adsorción (círculos cerrados) y de la desorción (círculos abiertos). El valor de D_{poro} se calcula a partir del valor de d_{poro} , considerando la contracción para cada tipo de óxido.

Por último, el módulo elástico se obtuvo como un promedio de los módulos calculados a partir de la sorción y la desorción, según se describe en la referencia 23. Las dimensiones de poros y cuellos, junto con los módulos elásticos calculados, se presentan en la Tabla 3.8.

Tabla 3.8 Propiedades calculadas a partir de las isotermas para distintos sistemas. T_c : temperatura de calcinación; D_{poro} : diámetro mayor; d_{poro} : diámetro menor; d_{cuello} : diámetro de los cuellos entre poros; E: módulo elástico.

Sistema	T_c / °C	D_{poro} / nm	d_{poro} / nm	d_{cuello} / nm	E / GPa
TF	350	16	8.8	4.6	5.7 ± 0.1
TF [‡]	450	-	6.7	5.2	4.1 ± 0.1
TF	500	12.7	6.9	5	2.7 ± 0.1
TB	350	6.6	3.6	2.8	21 ± 3
SC	350	3.5	2.6	2.2	7.8 ± 0.5

Los valores de tamaños de poros y cuellos calculados por este modelo para los sistemas de poro más pequeño, SC y TB, están en buen acuerdo con los observados por otras técnicas (MET, SAXS) y con los reportados en trabajos recientes que utilizan PEA. Bass y colaboradores²⁶ reportaron valores de d_{poro} y d_{cuello} de 6.7 y 4.2 nm respectivamente, para TF tratado a una temperatura intermedia a las estudiadas en este trabajo, 450°C. En el caso de los sistemas TF, la dimensión de D_{poro} es mayor a la observada en MET o por SAXS. Este valor ha sido calculado a partir de la rama de adsorción, que se halla desplazada a valores levemente mayores de presiones de vapor con respecto a lo reportado en la literatura. Este desplazamiento puede deberse a un gran tamaño de poro, pero también a otros aspectos relacionados al proceso de adsorción de agua y condensación capilar en el interior de los poros. Las dimensiones calculadas por el modelo de Boissière y colaboradores dependen fuertemente de la tensión interfacial agua-óxido (medida por el ángulo de contacto), además de la contracción del espesor que sufran estas películas, lo cual determina la anisotropía de los poros.

El modelo utilizado, si bien es útil, provee una explicación simplificada de un fenómeno complejo, más aún cuando se utiliza un adsorbato como el agua. Modelos más complejos de adsorción en mesoporos, desarrollados recientemente²⁷, indican que la condensación capilar en este tipo de materiales ocurre mediante un mecanismo de nucleación de gotas de solvente. Cuando los poros son pequeños, esta nucleación se ve facilitada. En materiales con poros más grandes, como ocurre en el caso del sistema TF, una dificultad en la nucleación puede traducirse en un desplazamiento de la rama de adsorción hacia mayores presiones de vapor. Debe considerarse que los modelos desarrollados para realizar los cálculos de tamaños se encuentran en permanente modificación, y muchos de los fenómenos detrás de la condensación y evaporación capilar aun no se ha elucidado por completo. Sin embargo, el modelo simple utilizado en este trabajo explica de manera válida las tendencias halladas en los tamaños de poros y cuellos, y su relación con la presión de sorción y evaporación capilar.

Por otra parte, los valores de módulo elástico hallados se encuentran dentro de los rangos presentados en la bibliografía para films mesoporosos medidos por porosimetría elipsométrica^{23,26,28,29}, y son levemente inferiores a los reportados por nanoindentación^{30,31}, probablemente debido a la influencia del sustrato en esos casos.

Los films de TF se trataron térmicamente a 500°C y se sometieron al estudio por PEA. Los resultados obtenidos se compararon con los hallados en films tratados a 350°C en la 1. Se observa que a 500°C se produce un angostamiento del ciclo de histéresis, junto con una disminución de P/Ps ads y un aumento de P/Ps des. Esto se debe posiblemente a la

[‡] Datos extraídos de la referencia 26.

sinterización que ocurre junto con la contracción al incrementar la temperatura de tratamiento térmico, lo cual conduce a un menor tamaño de poro y a un leve aumento del tamaño de los cuellos. Sin embargo, aún quedan mesoporos accesibles a pesar de la cristalización que sufre el óxido de titanio a esta temperatura. En la Figura 3.9 se esquematiza el cambio de la morfología porosa para este sistema.

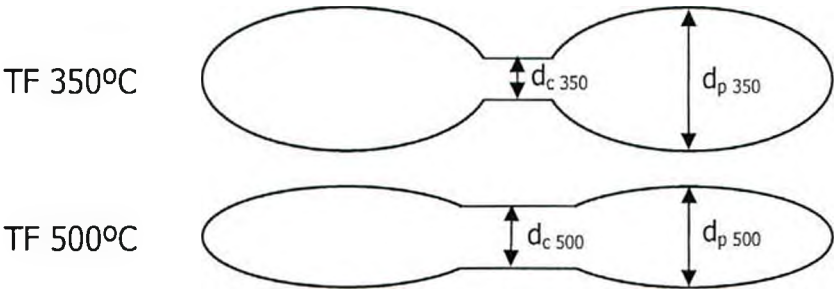


Figura 3.9 Esquema de las dimensiones de poros (d_p) y cuellos (d_c) de TF a 350 y 500°C.

Por otra parte, se observa que el aumento de la temperatura de calcinación produce una disminución del módulo de TF. Este fenómeno se ha observado previamente para un sistema similar, pero con una rampa de calentamiento hasta la temperatura de calcinación mucho mayor ($20^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$). La disminución del valor de módulo se relaciona con el avance de la cristalización del TiO_2 , que de un sólido amorfo a 350°C pasa a tener una superestructura de menor rigidez formada por dominios nanocristalinos.

En conclusión, la aplicación de modernas técnicas de estudio de films delgados porosos permite obtener un panorama de la variación de las propiedades de sorción y mecánicas de films mesoporosos en función de su estructura y tamaños de poros y de los tratamientos térmicos aplicados.

4) Conclusiones

En este capítulo se presentaron las características de los films mesoporos que definen sus propiedades ópticas y de transporte. Además, se mostró la aplicación de dos técnicas muy útiles para el estudio de films delgados porosos: XRR y PEA. Con estas técnicas, se pudieron determinar espesores, porosidades, índices de refracción y propiedades de sorción de diferentes películas de óxidos mesoporosos.

Se utilizó XRR para determinar la variación del espesor de los films en función de la velocidad de *dip coating*, para diferentes sistemas depositados sobre vidrio y silicio. Se encontraron relaciones empíricas que pueden utilizarse como una herramienta de diseño para predecir los espesores de los films en un determinado rango, según el óxido y el surfactante utilizado.

La medición de los ángulos críticos de reflexión total permitió determinar la densidad de los films y, mediante la comparación con la densidad de films no mesoporosos, se pudo estimar la porosidad en cada caso. Luego, el índice de refracción se calculó utilizando una aproximación de medio efectivo.

La alta sensibilidad que posee la técnica de XRR a pequeñas variaciones de densidad electrónica de los films se utilizó para determinar la porosidad accesible. Esto fue posible comparando las

densidades de los films medidos en atmósferas de baja y alta humedad. Se encontró que, en la mayoría de los casos estudiados, la porosidad accesible es cercana a la total, la cual se encuentra entre 20 y 45 % según el sistema.

Otra de las técnicas que permite obtener importante información estructural es la PEA. A partir de la determinación de las isothermas de adsorción-desorción de agua, se determinó para SC, TB y TF, la presión de condensación y evaporación capilar, encontrándose un comportamiento muy diferente en cuanto a la adsorción y desorción de vapores para los distintos tamaños de poros y cuellos entre poros. Estas diferencias se explotarán en los próximos capítulos para diseñar bicapas y multicapas con rangos de comportamientos variables en función del tipo de película que forma la estructura de varias capas.

La relación entre tipo de óxido, tamaño de poro y estructura del arreglo poroso, accesibilidad y reactividad de cada capa se presentará en el capítulo siguiente. El estudio de la accesibilidad a moléculas que brinden una funcionalidad a la superficie de los poros y de la reactividad frente a la modificación con ciertas moléculas o nanopartículas completará el conocimiento necesario para utilizar estos films como bloques de construcción de materiales más complejos.

¹ C. Sanchez, C. Boissière, D. Grosso, C. Laberty, L. Nicole, *Chem. Mater.*, **2008**, *20*, 682, y referencias allí citadas.

² G. J. A. A. Soler-Illia, P. Innocenzi, *Chem. Eur. J.*, **2006**, *12*, 4478, y referencias allí citadas.

³ G. J. A. A. Soler-Illia, E. L. Crepaldi, D. Grosso, C. Sanchez, *Curr. Op. Colloid. Int. Sci.*, **2003**, *8*, 109

⁴ C. J. Brinker, G. W. Scherer, *Sol Gel Science. The Physics and Chemistry of Sol Gel Processing*, Academic Press, **1990**.

⁵ I. Strawbridge, P.F. James, *J. Non-Crystal. Sol.*, **1986**, *82*, 366.

⁶ R. P. Spiers, C. V. Subbaraman, W. L. Wilkinson, *Chem. Eng. Sci.*, **1974**, *29*, 389.

⁷ P. C. Angelomé, *Films delgados mesoporosos de óxidos metálicos, mixtos e híbridos. Hacia un diseño racional de nanomateriales funcionales*, Tesis de Doctorado, DQIAQF-FCEyN-UBA, **2008**.

⁸ P. C. Angelomé, P. Steinberg, *Comunicación Personal*.

⁹ S. P. Naik, S. Yamakita, M. Ogura, T. Okubo, *Micro. Meso. Mater.*, **2004**, *75*, 51.

¹⁰ A. van der Lee, *Solid State Sciences*, **2000**, *2*, 257.

¹¹ G. L.T. Nascimento, L. M. Seara, B. R.A. Neves, N. D.S. Mohallem, *Progr. Colloid. Polym. Sci.*, **2004**, *128*, 227.

¹² L. C. Huang, E. K. Richman, B. L. Kirsch, S. H. Tolbert, *Microp. Mesop. Mater.*, **2006**, *96*, 341.

¹³ D. Konjhodzic, H. Bretinger, F. Marlow, *Thin Solid Films*, **2006**, *495*, 333.

¹⁴ D. Grosso, F. Babonneau, P.-A. Albouy, H. Amenitsch, A. R. Balkenende, A. Brunet-Bruneau, J. Rivory, *Chem. Mater.*, **2002**, *14*, 931.

¹⁵ J. D. Bass, D. Grosso, C. Boissiere, C. Sanchez, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130*, 7882.

¹⁶ A. Silvestre-Albero, E. O. Jardim, E. Bruijn, V. Meynen, P. Cool, A. Sepúlveda-Escribano, J. Silvestre-Albero, F. Rodríguez-Reinoso, *Langmuir*, **2009**, *25*, 939.

¹⁷ M. Kruk, M. Jaroniec, C. H. Ko, R. Ryoo, *Chem. Mater.*, **2000**, *12*, 1961.

¹⁸ M. Imperor-Clerc, P. Davidson, A. Davidson, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, *122*, 11925.

¹⁹ A. Bourgeois, A. Brunet Bruneau, S. Fisson, B. Demarets, D. Grosso, F. Cagnol, C. Sanchez, J. Rivory, *Thin Solid Films*, **2004**, *447*, 46.

²⁰ D. Grosso, G. J. A. A. Soler Illia, E. L. Crepaldi, F. Cagnol, C. Sinturel, A. Bourgeois, A. Brunet-Bruneau, H. Amenitsch, P. A. Albouy, C. Sánchez, *Chem. Mater.*, **2003**, *15*, 4562.

²¹ P. C. Angelome, G. J. A. A. Soler-Illia, *Chem. Mater.*, **2005**, *17*, 322.

²² T. C. Wei, H. W. Hillhouse, *Langmuir*, **2007**, *23*, 5689.

²³ C. Boissière, D. Grosso, S. Lepoutre, L. Nicole, A. Brunet-Bruneau, C. Sanchez, *Langmuir*, **2005**, *21*, 12362.

²⁴ Y. Sakatani, D. Grosso, L. Nicole, C. Boissière, G. J. A. A. Soler-Illia, C. Sanchez, *J. Mater. Chem.*, **2006**, *16*, 77.

²⁵ S. J. Gregg, K. S. W. Sing, *Adsorption, surface area and porosity*, 2^{da} edición, Academic Press, **1982**.

²⁶ J. D. Bass, D. Grosso, C. Boissiere, E. Belamie, T. Coradin, C. Sanchez, *Chem. Mater.*, **2007**, *19*, 4349.

- ²⁷ S. Lowell, J. Shields, M.A. Thomas, M. Thommes, *Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Porosity and Density*, Springer, **2004**.
- ²⁸ X. Li, L. Song, B. D. Vogt, *J. Phys. Chem. C*, **2008**, *112*, 53.
- ²⁹ E. Lancelle-Beltran, P. Prene, C. Boscher, P. Belleville, P. Buvat, S. Lambert, F. Guillet, C. Boissière, D. Grosso, C.; Sanchez, *Chem. Mater.*, **2006**, *18*, 6152.
- ³⁰ H. Fan, C. Hartshorn, T. Buchheit, D. Tallant, R. Assink, R. Simpson, D. J. Kissel, D. J. Lacks, S. Torquato, C. J. Brinker, *Nature Materials*, **2007**, *6*, 418.
- ³¹ N. Chemin, M. Klotz, V. Rouessac, A. Ayrat, E. Barthel, *Thin Solid Films*, **2006**, *495*, 210.

Capítulo IV

Films mesoporosos modificados

En este capítulo se presenta el estudio de la accesibilidad y reactividad de diferentes óxidos y mesoestructuras a la funcionalización con moléculas orgánicas y a la reducción de cationes metálicos. Además, se estudia la posibilidad de diseñar y construir materiales nano-compuestos metal-óxido, utilizando reducción química electroless, y se caracterizan las propiedades ópticas de los materiales obtenidos.

1) Introducción

En el capítulo anterior se ha descrito la biblioteca de óxidos, estructuras y tamaños de poros que se pueden sintetizar de manera simple y reproducible combinando el método sol-gel con el autoensamblado de surfactantes. Además, se ha mostrado cómo controlar características de los films a partir de variaciones en la composición o en el procesamiento. Cada uno de los materiales obtenidos puede formar parte de un sistema más complejo, formado por films modificados y/o que contenga una o más capas con porosidad controlada.

El objetivo de esta parte del trabajo de tesis es explorar las diferentes características de films mesoporosos de óxidos de Si, Ti y, en menor medida, de Zr, frente a la modificación con moléculas orgánicas y la inclusión de nanopartículas metálicas a partir de la reducción de cationes. Cada sistema posee una accesibilidad diferente, lo cual, sumado a la reactividad diferencial de cada óxido, permite obtener un abanico de matrices mesoporosas modificadas para poder diseñar y construir nuevos materiales complejos a partir de ellas.

En la primera parte de este capítulo, se determinará la accesibilidad de diferentes films de TiO_2 y SiO_2 con una molécula sonda, azul de metileno. Luego, se estudiará la adsorción de un fosfato y su comportamiento frente al lavado en un solvente.

En la segunda parte, se estudiará la modificación de matrices mesoporosas con nanopartículas de plata producidas *in situ* mediante reducción de sales de plata. Se determinará la reactividad que presentan los diferentes óxidos y estructuras porosas. Finalmente, se presentará el control de las propiedades ópticas derivadas de tener nanopartículas metálicas incluidas en matrices dieléctricas porosas.

2) Funcionalización de films mesoporosos

La síntesis de óxidos mesoporosos modificados por post funcionalización se realiza mediante la reacción del óxido con una molécula capaz de unirse a la superficie del mismo mediante alguna clase de interacción (covalente, electrostática, coordinativa, etc.).

En el primer reporte de sílice mesoporosa¹ ya se presentaba la modificación de la superficie mediante post funcionalización con trimetilclorosilano. Más adelante, se reportaron una gran cantidad de síntesis de SiO_2 funcionalizado tanto en forma de polvos² como de films³. Con el tiempo, se desarrolló la funcionalización con complejos de diversos metales⁴⁻⁶, dendrímeros⁷,

reactivos de Grignard⁸, etc. Los materiales obtenidos fueron probados como adsorbentes de metales pesados⁹, metales preciosos¹⁰ o aniones¹¹, liberadores controlados de antibióticos¹², sensores¹³⁻¹⁶, etc.

La funcionalización de sílice se realiza en general mediante una reacción de condensación entre el funcionalizante elegido (clorosilanos, organosilanos y silazanos) y un silanol de la superficie del óxido, que da lugar a una nueva unión covalente Si-O-Si. Este tipo de reacciones no puede aplicarse con facilidad para modificar óxidos mesoporosos de metales de transición debido a que el metal cataliza las reacciones de autocondensación de los compuestos de Si, siendo necesario trabajar en condiciones de extrema dilución y ausencia de agua. Sin embargo, las características químicas que poseen los óxidos de metales de transición hacen posible la modificación superficial mediante la complejación de los centros metálicos.

Los aspectos fisicoquímicos de las reacciones de complejación superficial de óxidos metálicos han sido estudiados en profundidad por diversos autores¹⁷⁻²¹. Los primeros films mesoporosos sintetizados modificando metales de transición por post funcionalización fueron películas de ZrO_2 a las cuales se les incorporó diversos fosfatos y carboxilatos²². Más adelante, se reportaron algunos ejemplos de adsorción en films delgados de TiO_2 mesoporoso de moléculas electroquímicamente activas²³⁻²⁵ o pasibles de ser degradadas^{26,27}. Un estudio completo de la adsorción y estabilidad de funciones en films de ZrO_2 y TiO_2 modificados con diversas moléculas orgánicas por complejación se puede encontrar en las referencias 28-30.

2.1) Estudios de accesibilidad. Adsorción de azul de metileno

En el capítulo anterior se describieron las estructuras y tamaños de poros obtenidos para diferentes sistemas surfactante-óxido. La posibilidad de utilizar estos films como matrices para albergar nano-objetos o funciones por post funcionalización requiere conocer cuán accesibles son las diferentes estructuras. Con el objetivo de determinar la accesibilidad se realizó la adsorción en función del tiempo de una molécula sonda (Azul de Metileno, AM), que se adsorbe de forma inespecífica, por interacción electrostática, a la superficie del SiO_2 y del TiO_2 .

En primer lugar, se estudiaron films de sílice con diferentes estructuras y tamaños de poros, según se describió en el Capítulo III: SiO_2 -Brij56 (SB56), con estructura hexagonal 2D, SiO_2 -Brij58 (SB58) y SiO_2 -F127 (SF*), con estructura cúbica centrada en el cuerpo y SiO_2 -CTAB (SC), hexagonal 3D. En segundo lugar, se estudiaron films de titania con las dos estructuras ordenadas obtenidas: TiO_2 -F127 (TF) y TiO_2 -Brij58 (TB). Ambos films poseen estructuras de tipo cúbico centrado en el cuerpo y diferente tamaño de poro. Además se realizaron las medidas en films no mesoporosos (SNM y TNM), a modo de comparación.

Los films se prepararon utilizando las soluciones precursoras descritas en el Capítulo II a 2 mm.s⁻¹ sobre vidrio, se estabilizaron y finalmente se calcinaron a 350°C por 2 hs. El orden de las estructuras obtenidas se verificó por SAXS y se determinó el espesor de los films por MEB-EC de perfil o por XRR. Para estudiar la accesibilidad de los distintos sistemas mesoporosos, los films se colocaron en una solución acuosa 0.01 M de AM (pH=8) bajo agitación continua y se midió la absorbancia de los films en función del tiempo de inmersión en el máximo de absorción del colorante (650 nm). Se tomaron como blanco las películas correspondientes, sin modificar. Los valores se corrigieron por el espesor de cada uno de los films.

* En esta sección, SF se refiere a SiO_2 moldeado con F127, con $s=0.0075$.

Los resultados para films de SiO_2 se muestran en la Figura 4.1. Se observan dos grupos de films con diferente accesibilidad al AM: los films SNM y SB56 son muy poco accesibles, mientras que la accesibilidad es mucho mayor para SB58, SC y SF. Estos tres últimos sistemas poseen arreglos de poros tridimensionales, con tamaños de poro variables. En el caso de films moldeados con Brij56, la accesibilidad es baja debido a la estructura hexagonal bidimensional, con canales poco interconectados paralelos al sustrato. La mayor accesibilidad de las estructuras 3D como la $Im\bar{3}m$ y la $p6_3/mmc$ frente a estructuras 2D ya ha sido reportada por otros autores para ZrO_2 ^{29,31}.

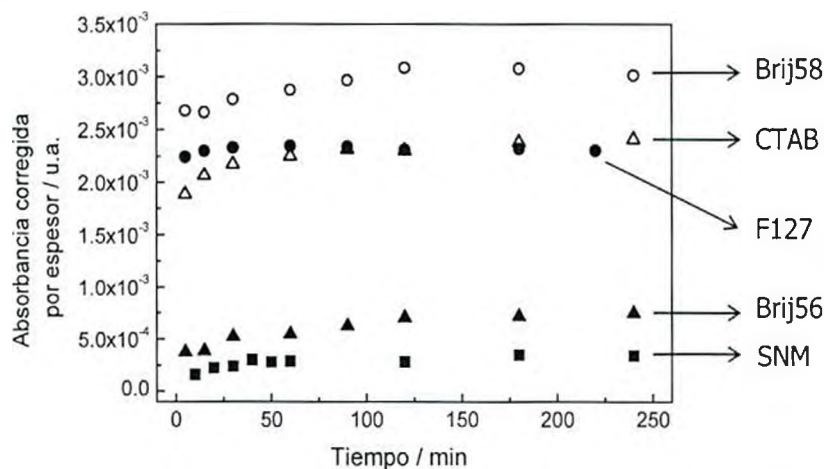


Figura 4.1 Adsorción de AM (correctada por el espesor) en función del tiempo para SiO_2 mesoporoso moldeado con F127, Brij58, Brij56 y CTAB y para SiO_2 no mesoporoso.

Los resultados de adsorción de AM sobre films de TiO_2 se muestran en la Figura 4.2. En primer lugar, se observa una gran diferencia en la incorporación de AM para el caso de los films mesoporosos respecto del no mesoporoso, de manera similar a lo observado para films de SNM respecto a los films de sílice moldeados con F127 y Brij58. Este comportamiento es el esperado, teniendo en cuenta la mayor área específica de los films mesoporosos³², que puede alcanzar los $200 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Por otro lado, se observa que la estructura $Im\bar{3}m$ obtenida con F127 es más accesible que la obtenida con Brij58. Este hecho puede deberse a que los films de TF poseen mayor tamaño de cuellos entre poros, como se observó en el capítulo anterior por PEA, lo cual facilita el transporte de materia hacia el interior del sistema poroso.

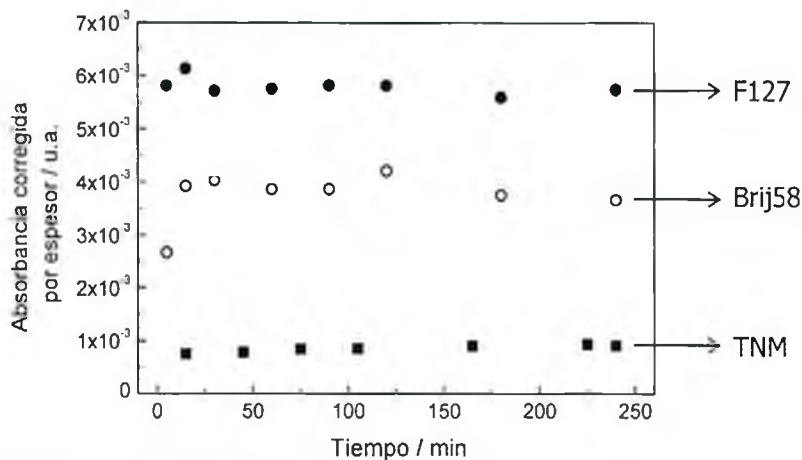


Figura 4.2 Adsorción de AM (correctada por el espesor) en función del tiempo para TiO_2 mesoporoso moldeado con F127 y con Brij58 y para TiO_2 no mesoporoso.

El efecto del espesor en la capacidad adsorbente se estudió por otros autores para films de TF modificados tanto con AM como con diversos fosfatos. Para estos sistemas, se encontró que la adsorción es independiente del espesor, dentro del rango de velocidades de dip-coating estudiado (entre 0.2 y 2 mm.s⁻¹) y por ende, todo el espesor del film es igualmente accesible a la molécula funcionalizante.

2.2) Estudios de adsorción selectiva. El caso del dihexadecilfosfato

Se comentó anteriormente que la adsorción por complejación es un proceso utilizado para post funcionalizar óxidos de metales de transición. En esta parte de la tesis, se estudiará la adsorción de un complejante en SiO₂ y en TiO₂ para verificar la selectividad que poseen los óxidos a la modificación superficial con este tipo de moléculas y la estabilidad relativa que presentan los materiales derivatizados.

Para realizar este tipo de estudios, se utilizó una molécula bifuncional, que posee un grupo de anclaje y una función que puede ser monitoreada por alguna técnica espectroscópica. Se eligió el dihexadecilfosfato (en adelante, DHDP), que compleja los centros de Ti(IV) a través del grupo fosfato, y cuyas cadenas hidrocarbonadas pueden observarse por espectroscopia IR. Adicionalmente, la adsorción de esta molécula modifica la hidrofiliidad de la superficie de los poros; se han reportado cambios en las propiedades de transporte molecular dentro de films modificados con esta molécula³³. El DHDP es una molécula voluminosa (1987 Å³)[†], por lo tanto, se eligieron para el estudio de selectividad los sistemas de mayor tamaño de poro: SiO₂ y TiO₂ moldeados con F127.

La complejación de films de TiO₂ mesoporosos con fosfatos hace posible la construcción de materiales híbridos debido a la estabilidad de la unión que se forma. Por otra parte, la interacción de los fosfatos con la superficie de la sílice es débil³⁴. En base a estas afirmaciones, se diseñaron una serie de experimentos para evaluar la adsorción de DHDP en ambos óxidos.

- 1) Adsorción sobre un film delgado de TF, de ~100 nm de espesor.
- 2) Adsorción sobre un film grueso de SF, de ~400 nm de espesor. Es necesario tener un espesor importante para obtener una señal de IR cuantificable en este sistema. Fue necesaria la deposición secuencial de cuatro capas de SF a 1.8 mm.s⁻¹ para lograr el espesor buscado.
- 3) Lavado de los films funcionalizados con THF, para evaluar la estabilidad relativa de la función en ambos óxidos.

Las medidas de adsorción de DHDP sobre los films de TF y SF, depositados sobre vidrio, se realizaron mediante la inmersión de las muestras en soluciones 0.01 M del complejante en THF, tal como se describió en el Capítulo II. En la Figura 4.3 se muestran los resultados de adsorción de DHDP en función del tiempo sobre el film de TF. A partir de estos espectros para TF y SF, se midió el área de la banda correspondiente a la vibración de los enlaces CH de las cadenas hidrocarbonadas de DHDP, ν_{CH} (centrada en 2925 cm⁻¹), que evoluciona en función del tiempo tal como se muestra en la Figura 4.3.

[†] Calculado mediante Hyperchem 8.0®, utilizando el método QSAR aplicado a moléculas con geometría optimizada.

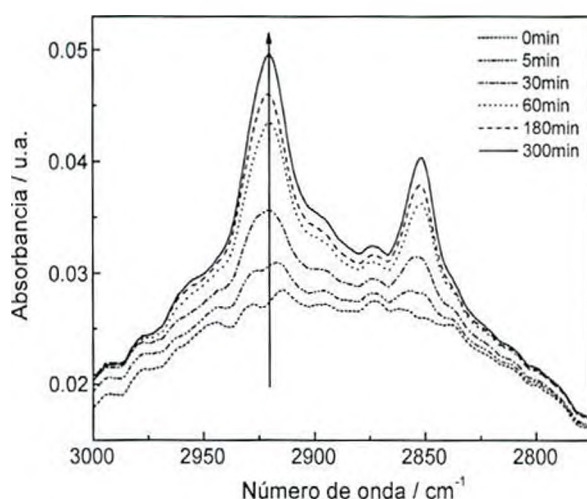


Figura 4.3 Adsorción de DHDP en función del tiempo sobre TF, seguida por IR. Evolución de las bandas correspondientes a ν_{CH} de las cadenas hidrocarbonadas de DHDP. La flecha indica aumento del tiempo de funcionalización.

El área de la banda, normalizada a la adsorción máxima alcanzada en TF a las 5 hs, se muestra en función del tiempo de inmersión en la solución de DHDP para ambos óxidos en la Figura 4.4.a. Se observa una rápida adsorción de la función sobre TF, alcanzando el 75% de la adsorción total a los 15 minutos. El DHDP también se adsorbe sobre el film grueso de SF pero en menor medida que sobre el film delgado de TF.

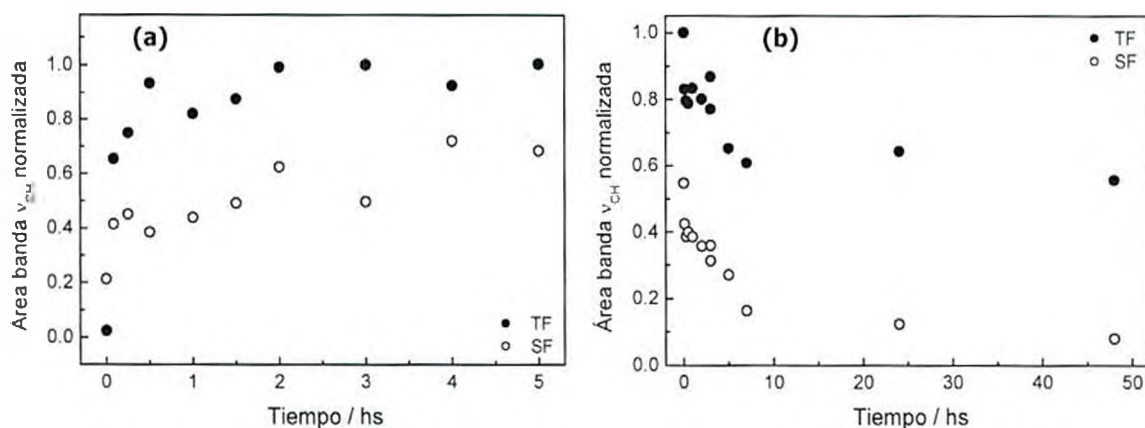


Figura 4.4 (a) Adsorción y (b) lavado de DHDP en función del tiempo para TF y SF. Áreas normalizadas a adsorción máxima en TF.

La estabilidad de los materiales funcionalizados se evaluó siguiendo el lavado de la función en THF. Para ello, se midió la disminución de la intensidad de la banda ν_{CH} durante 48 hs para ambos óxidos modificados. Los valores obtenidos en función del tiempo de lavado se muestran en la Figura 4.4.b.

Para TF, se observa que aproximadamente el 20% de la función incorporada se elimina luego de 2 hs de lavado, mientras que luego de 2 días de lavado se conserva el 60% de la función inicialmente adsorbida. En la literatura^{29,35} se discute que la función adsorbida de manera no específica se elimina fácilmente mientras que la función adsorbida firmemente por complejación se conserva a pesar del lavado del óxido modificado en el solvente. Por otra parte, el lavado del film de SF elimina cerca de la totalidad de la función orgánica, que se encuentra débilmente adsorbida.

El diferente comportamiento frente a la modificación con DHDP presentado por estos films se explotará en la funcionalización selectiva de bicapas y multicapas formadas por estos óxidos, que se presentará en los capítulos siguientes.

3) Síntesis de materiales nano-compuestos metal@óxido

La síntesis de metales dentro de matrices porosas es una de las modificaciones de films mesoporosos más interesante debido a las propiedades que presentan estos materiales compuestos metal@óxido³⁶. Entre dichas propiedades, se pueden mencionar la posibilidad de controlar índices de refracción y oscilaciones plasmónicas, y la capacidad de proteger las NP dentro de la matriz. El conocimiento de las variables que influyen en la síntesis de estos materiales nano-compuestos permite diseñar sus propiedades en función de aplicaciones en catálisis^{37,38}, sensores^{39,40}, y dispositivos ópticos⁴¹, como bactericidas⁴² y como matrices para SERS (del inglés *Surface-Enhanced Raman Spectroscopy*)^{43,44} y MEF (del inglés *Metal Enhanced Fluorescence*)⁴⁵.

La posibilidad de sintetizar nanopartículas de plata (en adelante, NP) dentro de una matriz dieléctrica mesoporosa de una manera simple y controlada se mostrará en esta sección. Las NP se producirán por reducción química. Se presentará la velocidad de generación de las NP, el control de la cantidad de plata depositada dentro de los poros, la accesibilidad del sistema poroso con NP y las propiedades ópticas los materiales obtenidos. También se presentará la gran diferencia de velocidad de reducción de Ag^+ en contacto con matrices de distintos óxidos, lo cual abre la posibilidad de diseñar y construir estructuras con NP localizadas en el espacio de manera controlada.

Existen diversos factores que influyen en la generación de nanopartículas de plata dentro de films mesoporosos. Algunos de esos factores son:

- × tipo de óxido de la matriz mesoporosa (química superficial),
- × estructura y accesibilidad del arreglo poroso,
- × concentración de la solución precursora del metal,
- × tiempo de reacción en la solución precursora del metal,
- × tiempo de conservación de los materiales híbridos metal@óxido.

Cada tipo de óxido (base silicio, metal de transición o mixto) posee una reactividad superficial diferente dada por las propiedades físico-químicas del metal. Esta característica será explotada en relación a la reactividad frente a la reducción de Ag de cada matriz. También se presentará la influencia del tipo de arreglo poroso ya que cada estructura posee una accesibilidad diferente, lo cual modifica la sorción y posterior reducción del metal. El objetivo de esta parte del trabajo es evaluar el comportamiento de diferentes films, mesoporosos o no, para ser utilizados como matrices en materiales compuestos metal@óxido. La determinación de los mecanismos físico-químicos que intervienen en los procesos de generación de las NP serán estudiados en trabajos futuros⁴⁷.

Como se describió en el Capítulo II, la generación de NP dentro de los poros se produce por inmersión de films mesoporosos en soluciones que contienen Ag^+ y un agente reductor. La solución precursora de la plata metálica está formada por etanol, formaldehído (FA, agente

reductor) y nitrato de plata. En la Figura 4.5 se muestra un esquema de la síntesis de NP dentro de un film mesoporoso. La concentración de AgNO_3 en la solución, junto con el tiempo de reacción de reducción, son dos de los factores esenciales que determinan *a priori* la cantidad de nanopartículas formadas dentro de los mesoporos. Ambos factores se estudiarán en esta sección.



Figura 4.5 Esquema de la síntesis de NP de plata dentro de un film mesoporoso. FA: formaldehído.

Finalmente, se analizará la conservación en el tiempo de los materiales nano-compuestos óxido-metal sintetizados. Para ello, se medirá la evolución temporal del plasmón de Ag en la matriz del óxido, lo cual nos indica el estado del sistema óxido-metal (crecimiento de NP, oxidación del metal, agregación de las NP, etc.)

Los materiales obtenidos se caracterizaron por diferentes técnicas:

- × *MEB y MET: determinación de la homogeneidad de los materiales obtenidos; observación directa y estimación de tamaños de las nanopartículas dentro de los mesoporos; determinación de la formación de un film superficial de Ag;*
- × *DRX: determinación de la fase de plata dentro de los films; estimación de tamaño de cristalita de la plata reducida dentro de los mesoporos;*
- × *XRR: cálculo de factores de llenado de films porosos con plata; estudio de accesibilidad de los films a vapor de agua luego de la infiltración;*
- × *EDS: determinación de la relación Ag/Ti para films de titania infiltrados;*
- × *SAXS: observación de cambios en las señales difractadas por la estructura mesoporosa ordenada al producirse la síntesis de NP dentro de los poros;*
- × *Espectroscopia UV-Visible: medición de la absorción del plasmón de plata en la matriz de óxido mesoporoso.*

A continuación se presenta el estudio de reducción de plata en matrices no mesoporosas y en films mesoporosos de óxidos de Si, Ti, Zr y mixtos Ti-Si.

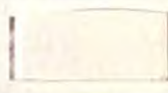
3.1) Síntesis de NP de plata en films no mesoporosos

Como se demostró previamente en el Capítulo III, los films no mesoporosos de titania (TNM) y sílice (SNM) sintetizados por sol-gel presentan cierta microporosidad accesible: 2 y 5% respectivamente. Estos volúmenes porosos son pequeños frente a la mesoporosidad de films preparados a partir de soles con surfactantes. Por lo tanto, es de esperar que la cantidad de plata que se pueda reducir en SNM y TNM sea menor que la obtenida dentro de matrices mesoporosas. No obstante, es importante determinar la reactividad de estos sistemas blanco, para comparar con lo que sucede en los sistemas mesoporosos.

Se sintetizaron films de TNM y SNM a 3 mm.s^{-1} , lo cual originó películas con espesores de $61 \pm 2 \text{ nm}$ y $74 \pm 3 \text{ nm}$ respectivamente. Los films obtenidos se sometieron al tratamiento de síntesis

de NP en solución 0.05 M de Ag^+ y FA al 7% durante 180 min. Este tratamiento de reducción es similar a los que se realizarán posteriormente en films mesoporosos. Se obtuvieron fotografías de los films luego de la infiltración, las cuales se muestran en la Tabla 4.1.

Tabla 4.1 Fotografías de films no mesoporosos antes y después de la reacción de reducción en solución 0.05 M de Ag^+ . El tiempo de reacción fue de 180 min.

	SNM	TNM
sin Ag		
con Ag		

Se observa a simple vista una gran diferencia en la coloración de los films de SiO_2 y TiO_2 infiltrados. La coloración intensa del film de titania puesto en contacto con la solución de Ag^+ indica que se ha producido plata metálica dentro o sobre este film mientras que, por el contrario, no han ocurrido cambios en el film de sílice. El film de titania con plata no presenta brillo metálico, indicando que la plata reducida no se encuentra formando un film continuo en la superficie en estas condiciones.

Las muestras infiltradas se midieron por XRR, junto con sus respectivos blancos, para determinar el llenado con plata. Se utilizaron las ecuaciones descritas en el Capítulo II, que relacionan las densidades electrónicas del film antes y después de la infiltración con la cantidad de plata generada. Las medidas de reflectividad se realizaron a humedad ambiente (40%)*; los resultados se presentan en la Figura 4.6.

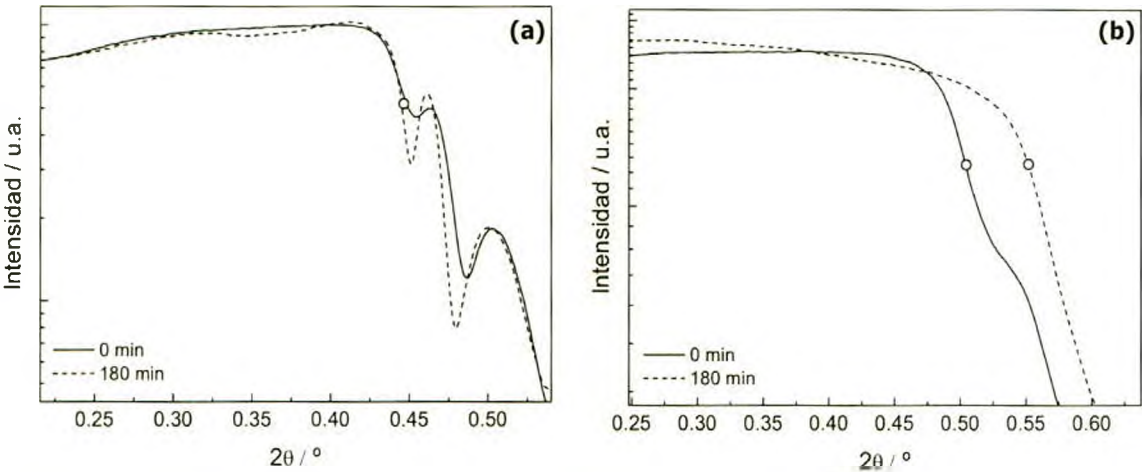


Figura 4.6 Reflectividad en la zona del ángulo crítico de films no mesoporosos infiltrados en solución 0.05 M de Ag^+ durante 0 y 180 min. (a) SNM con y sin Ag; (b) TNM con y sin Ag. Los círculos indican los ángulos críticos en cada caso.

* Las mediciones de reflectometría realizadas a 40% de HR (humedad ambiente) implican cierta adsorción de agua en la superficie y los microporos, y condensación de agua dentro de los mesoporos de radio menor a 4 nm. Sin embargo, para observar las variaciones relativas de densidades electrónicas antes y después de la reducción, se utilizó la humedad ambiente para medir algunas de las muestras por la simplicidad del arreglo experimental.

En la Figura 4.6.a se observa que, luego de la infiltración, no ha cambiado el ángulo crítico del film de SNM, indicando que no se han generado nanopartículas de plata dentro o sobre este film que pudieran modificar su densidad electrónica. Por el contrario, el film de TNM infiltrado posee un ángulo crítico mayor que el mismo film sin infiltrar (Figura 4.6.b), lo cual sugiere que en este sistema sí se forma plata metálica dentro del film. A partir del desplazamiento del θ_c , se calculó un llenado cercano al total de los microporos accesibles del TNM utilizando las ecuaciones (2.5) y (2.12) descritas en el Capítulo II.

En las condiciones exploradas no se observa a simple vista la formación de un film continuo, como se comentó previamente a partir de las fotografías. Mediante XRR también se puede determinar la formación de Ag superficial. El ángulo crítico de la plata metálica se encuentra en $2\theta \sim 0.88^\circ$. En el caso estudiado, se observa que el ángulo crítico medido se encuentra en $2\theta < 0.6^\circ$. Por lo tanto, la observación de un ángulo crítico menor al de la plata indica que este metal no se encuentra formando un film continuo, sino se presenta dentro de la matriz microporosa. No se observa un film de plata en superficie en ninguna de las muestras infiltradas estudiadas en esta tesis. También podría ocurrir la formación de islas de plata sobre la superficie; sin embargo, si la densidad de islas fuera importante, la rugosidad superficial del material se incrementaría, resultando en una importante dispersión del haz de RX, lo cual impide la medición de la reflectividad.

A partir de las medidas presentadas se puede concluir que las NP de Ag se encuentran incluidas dentro de los poros ya que la reflectividad medida por XRR corresponde a un material homogéneo, con una densidad mayor a la del TiO_2 mesoporoso.

Las muestras de films no mesoporosos infiltrados se estudiaron por espectroscopia UV-Visible para observar la presencia del plasmón de las NP de plata, que se encuentra en el visible. Se analizaron las muestras presentadas anteriormente, tomando como blancos films idénticos, sin infiltrar con Ag. Los resultados se presentan en la Figura 4.7.

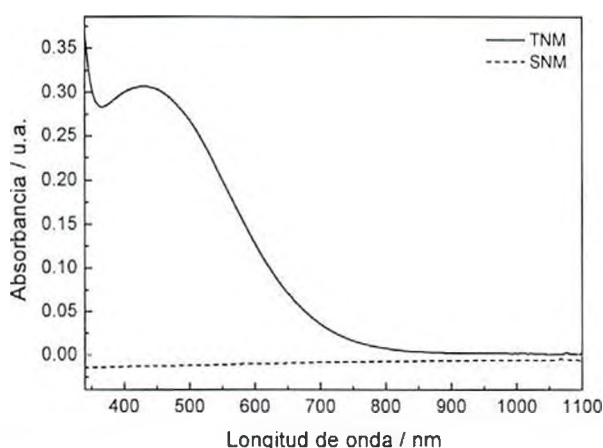


Figura 4.7 Espectros de films de TNM y SNM infiltrados en solución de Ag^+ 0.05 M durante 180 min.

Como ya se había observado por XRR, no se detecta el plasmón de Ag en films de SNM. Sin embargo, la plata reducida dentro del film de TNM genera un plasmón ancho, de poca intensidad ($A_{\text{max}}=0.3$), centrado en 430 nm. Este valor es levemente menor al esperado según la aproximación dipolar⁴⁸ para Ag@TiO_2 , el cual se encuentra en ~ 500 nm (ver ecuación 1.4, del Capítulo I). Para calcular este valor, se utilizó $\epsilon_{\text{TiO}_2}=4.75$ (obtenido de la referencia 49) y la función $\epsilon(\omega)$ para la plata se obtuvo de bibliografía^{48,50}.

Los resultados presentados hasta aquí sugieren que los films de TiO_2 catalizan la reacción de reducción; permitiendo la generación de NP de plata a partir de sales de Ag^+ en tiempos cortos. Este fenómeno ha sido reportado por otros autores para polvos de titanía preparados por sol-gel^{41,51}, en pastas de *Degussa P-25*⁵², sobre películas preparadas a partir de partículas de anatasa⁵³ y en films mesoporosos moldeados con *Pluronic P123*^{37,42}, entre otros.

En base a las diferencias encontradas para los diferentes óxidos no mesoporosos, se realizaron infiltraciones en films mesoporosos de sílice y titanía, con diferentes estructuras de poros y porosidades. Los resultados se presentan en las secciones siguientes.

3.2) Síntesis de NP de plata en films mesoporosos de TiO_2

3.2.1) Aspectos generales

En comparación con los films no mesoporosos, las películas sintetizadas utilizando surfactantes poseen mayor porosidad y superficie accesible. Este hecho se demostró para films de SiO_2 y TiO_2 mediante adsorción de AM. Luego, se espera que los films mesoporosos posean más sitios de nucleación heterogénea y una mayor reactividad para la generación de NP metálicas que los correspondientes óxidos no mesoporosos.

En particular, los films de óxido de titanio mesoporosos son matrices interesantes para la reducción de nanopartículas de plata dado que poseen

- ✱ una alta densidad de sitios de nucleación heterogénea;
- ✱ una alta reactividad superficial generada por los centros de Ti;
- ✱ un arreglo ordenado de nano-cavidades interconectadas.

Se ha mostrado previamente en este capítulo y además, reportado en la literatura, que los films de titanía moldeados con F127 son más accesibles que los films con Brij58. Estas diferencias en la accesibilidad puede generar variaciones en la cantidad de plata reducida y/o en la velocidad de reducción; este hecho se verá reflejado en variaciones de la intensidad del plasmón superficial de las NP metálicas sintetizadas. Además, se estudiará la influencia del tamaño de poro de los films en la dispersión de tamaños de las NP sintetizadas y, en consecuencia, en las características de los plasmones de plata generados.

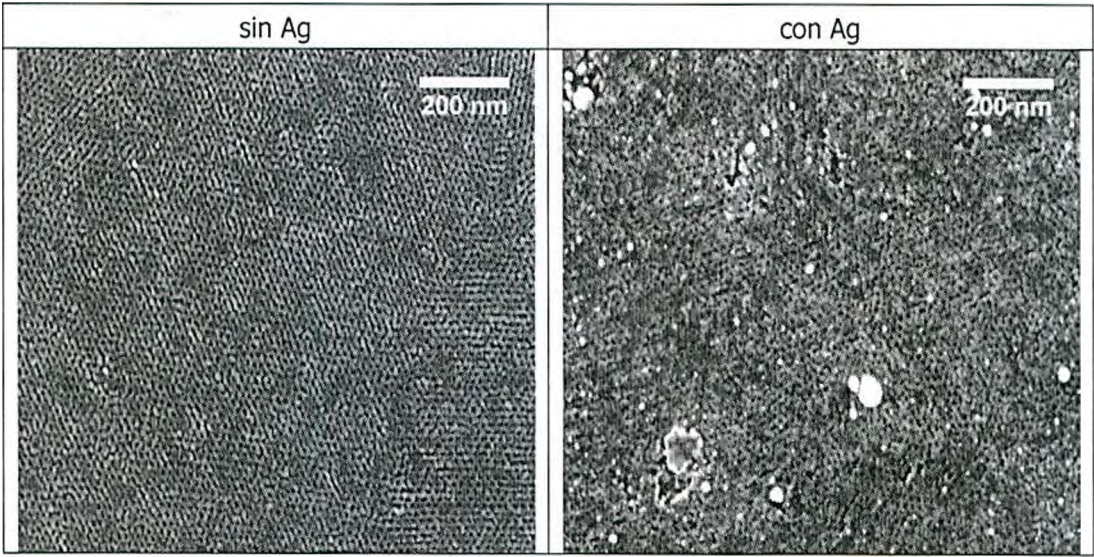
Se estudió la reducción de plata en dos sistemas de óxidos mesoporosos de titanio:

- 1) TiO_2 moldeado con F127: tamaño de poro de ~10 nm, arreglo de poros $Im\bar{3}m$
- 2) TiO_2 moldeado con Brij58: tamaño de poro de ~5 nm, arreglo de poros $Im\bar{3}m$

La síntesis de plata dentro de los films se efectuó exponiendo los films mesoporosos a soluciones de Ag^+ y FA durante diferentes tiempos. Para determinar la homogeneidad de los materiales obtenidos y la distribución de las NP dentro de las películas, los films se estudiaron antes y después de la reacción mediante microscopía electrónica de barrido y de transmisión.

Se observaron films de TF por MEB-EC ya que este sistema presenta mayor tamaño de poro y es, por lo tanto, más simple su visualización con un microscopio de barrido. Como ejemplo, un film de TF antes y después de la reacción de reducción se muestra en la Figura 4.8.

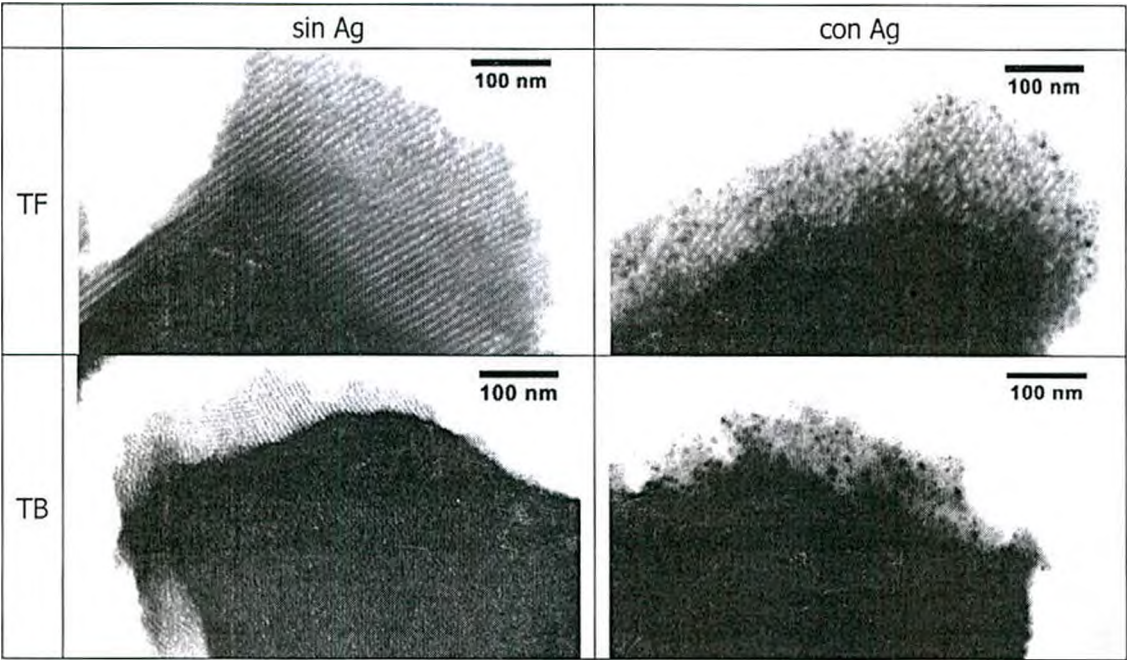
Figura 4.8 Imágenes de MEB-EC de films de TF sin NP (izquierda) y con NP de plata dentro de los poros (derecha).



En las micrografías se observa que, después de la reacción de reducción, la mesoestructura porosa se conserva y no se forma un depósito superficial continuo de plata. Se detectan pequeñas partículas más brillantes correspondientes a las NP de Ag que ocupan mesoporos superficiales y algunas partículas más grandes en superficie.

La observación directa de NP de plata dentro de films mesoporosos puede realizarse a partir de films raspados y depositados sobre una grilla para microscopía, como se describió en el Capítulo II. Se tomaron fotografías de MET de muestras de TB y TF infiltradas durante una hora en la solución reductora. Las imágenes obtenidas se comparan con los films sin nanopartículas de plata en la Tabla 4.2.

Tabla 4.2 Imágenes de MET de films de TF y TB con y sin nanopartículas de plata dentro de los poros.



En las micrografías se observa que ambos sistemas poseen poros ordenados y monodispersos. La columna derecha de la tabla muestra fotos de las NP de Ag incluidas dentro de los mesoporos; las NP se observan como partículas oscuras. Aunque es muy difícil enfocar simultáneamente matriz mesoporosa y nanopartículas, para el caso de TF se ha logrado observar la estructura de los mesoporos con las NP dentro, y se destaca la conservación de la mesoestructura luego de la reducción.

Dentro de la matriz de TF, las NP poseen un tamaño entre 8 y 10 nm, en concordancia con los diámetros de poro de films moldeados con F127 a lo largo del plano perpendicular al sustrato. Las NP generadas dentro de TB presentan en promedio tamaños menores, entre 3 y 5 nm. Por otra parte, dado que las NP se generan a partir de una reacción de nucleación y crecimiento, se pueden observar partículas más pequeñas y algunas que se encuentran fusionadas.

Es importante destacar que la matriz mesoporosa controla el tamaño máximo de las NP pero no su distribución dentro de la estructura ordenada de poros. Sin embargo, aunque las NP no se encuentren formando un arreglo ordenado, sí se encuentran distribuidas homogéneamente dentro del film mesoporoso. Este hecho será estudiado posteriormente con técnicas de difracción de rayos X a bajo ángulo.

En el Capítulo I se comentaron brevemente distintos métodos para obtener NP metálicas y protegerlas de su oxidación, tanto si se encuentran dentro de una matriz o como partículas aisladas. Las NP obtenidas dentro de films mesoporosos en esta tesis no se protegieron por ningún método luego de la síntesis, y podrían sufrir la oxidación a óxido de plata. Este fenómeno es indeseable si se quieren utilizar las propiedades ópticas que presentan las NP metálicas, en particular en lo que se refiere a plasmónica. Varios estudios se realizaron para verificar la presencia de NP metálicas en el tiempo: se estudió la difracción proveniente de la plata metálica por DRX y se siguió la evolución de la absorción del plasmón un sistema en particular luego de varios meses de realizada la síntesis. Este último estudio se presentará en la sección siguiente, para films de TB.

Las NP sintetizadas pueden existir como Ag^0 o, eventualmente, oxidarse a Ag_2O . La existencia de plata metálica se confirmó por DRX con incidencia rasante sobre films de TF y TB infiltrados, después de tres meses de envejecimiento a humedad y temperatura ambiente. Dada la escasa cantidad de muestra, se tomó el difractograma entre 32 y $45^\circ 2\theta$, con un paso de 0.1° y un tiempo de conteo en cada paso de 30 seg. De esta forma, se estudió sólo la zona de los picos de mayor intensidad de la plata y del óxido de plata, centrados en 38.1 y $32.7^\circ 2\theta$ respectivamente. Estos picos corresponden a la difracción de los planos (111) de una estructura cúbica (ICDD N° 04-0783 para Ag y 41-1104 para Ag_2O).

Los difractogramas correspondientes a TF y TB con NP se muestran en la Figura 4.9. En ambos casos se obtienen picos anchos, y se verifica la existencia de nano-estructuras de tamaño menor a los 9 nm mediante la ecuación de Scherrer⁵⁴, sin considerar el ensanchamiento de los picos de difracción debido a tensiones residuales en las nanopartículas. En la figura se indican con líneas de puntos las posiciones de los picos principales de Ag^0 (fcc) y de Ag_2O . El pico observado en ambos films se atribuye entonces a Ag^0 .

El Ag_2O tiene un pico de menor intensidad (28% del principal) centrado en $38.07^\circ 2\theta$, correspondiente a la difracción de los planos (200), que se superpone al pico de difracción de Ag, pero dado que no se observa el pico principal del óxido en $32.8^\circ 2\theta$, puede concluirse que la difracción en $38.1^\circ 2\theta$ se debe exclusivamente a la plata metálica.

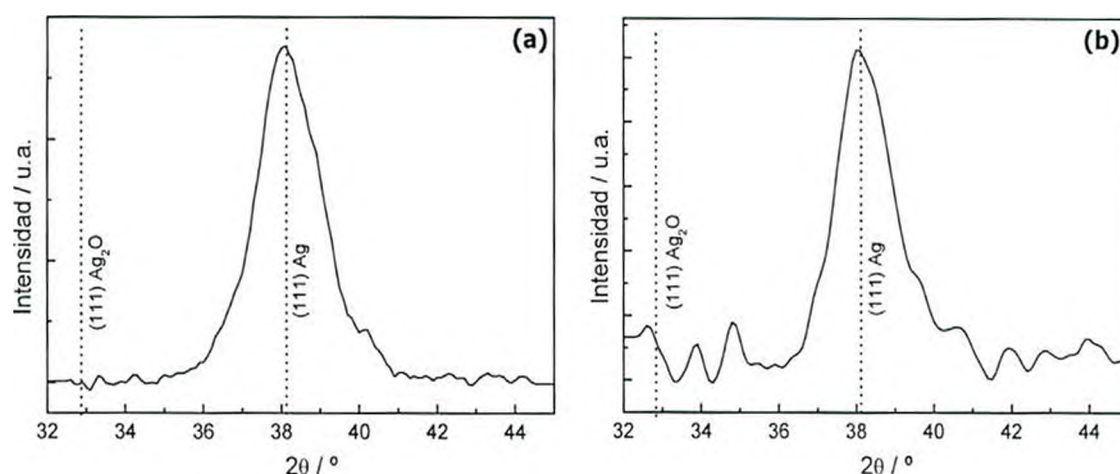


Figura 4.9 Difractogramas de films mesoporosos infiltrados con Ag. (a) Ag dentro de TF; (b) Ag dentro de TB. Las líneas de puntos indican la posición de los picos principales de Ag y Ag_2O .

Para estos mismos films se determinó la cantidad de plata dentro de los mesoporos por XRR, siguiendo el método descrito en el Capítulo II. Los valores obtenidos fueron: ~50% de llenado de los poros de TF y ~30% de llenado de los de TB.

A continuación se describirán por separado la cuantificación de las NP y las propiedades ópticas de films de TB y TF sometidos a la reacción de reducción de plata.

3.2.2) Films de TiO_2 moldeados con Brij58

Se sintetizaron films de TB a $1 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$, lo cual originó películas de 130 nm de espesor y 20% de porosidad⁵. Los films calcinados se sometieron al tratamiento de reducción en soluciones 0.005 y 0.05 M de Ag^+ y formaldehído al 7% durante tiempos variables hasta 360 min.

a) Cuantificación de NP de plata en films mesoporosos de TB

A diferencia de lo observado para films no mesoporosos, los films de TB infiltrados con solución de Ag^+ y FA se colorearon rápidamente. En la Tabla 4.3 se observa que para menos de 1 h de reacción en la solución, los film ya presentan coloración. Con el aumento del tiempo de reacción, se incrementa la intensidad de la coloración, indicando el avance de la producción de NP de Ag dentro de los films. Este hecho se relacionará con la cantidad de plata, medida por XRR, y la intensidad del plasmón desarrollado en cada caso.

⁵ El espesor y la porosidad se determinaron por XRR bajo flujo de N_2 (~0% HR).

Tabla 4.3 Fotografías de films de TB infiltrados durante diferentes tiempos en soluciones 0.005 y 0.05 M de Ag^+ .

	0 min	30 min	90 min	180 min	360 min
0.005 M					
	0 min	10 min	30 min	180 min	360 min
0.05 M					

Los films infiltrados en soluciones 0.005 M de Ag^+ se estudiaron por XRR; las mediciones se realizaron bajo flujo de N_2 (~0% de HR) para evitar la variación de la densidad electrónica del film por condensación de agua dentro de los poros. La evolución del ángulo crítico de reflexión total en estas muestras se presenta en la Figura 4.10.a.

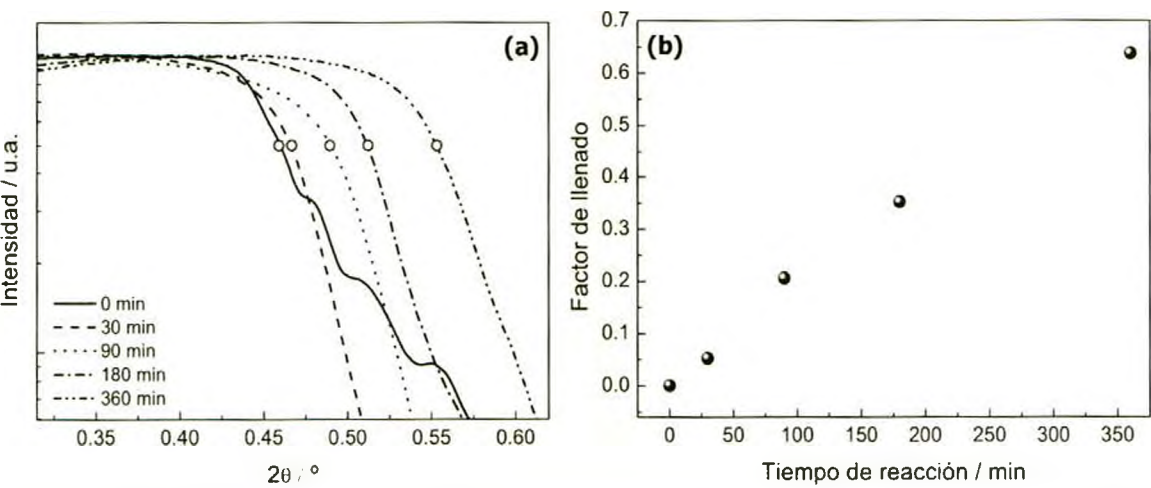


Figura 4.10 (a) Reflectividad en la zona del ángulo crítico de films de TB infiltrados con solución de Ag^+ 0.005 M durante diferentes tiempos. Los puntos sobre las curvas indican los ángulos críticos para cada tiempo de reacción. (b) Factores de llenado de films de TB con Ag en función del tiempo de reacción.

En la Figura 4.10 se observa un significativo y continuo incremento del θ_c a medida que aumenta el tiempo de reacción. Este corrimiento implica que la densidad electrónica del film de titania aumenta a medida que se reduce plata *in situ* dentro de los poros. Los valores de θ_c son cercanos a los valores correspondientes a la titania porosa, y notablemente menores a los correspondiente a plata pura ($2\theta_c \sim 0.88^\circ$), indicando que la plata no se encuentra formando un film continuo sobre la superficie del film mesoporoso. Asimismo, no se observan cambios significativos de los períodos de las oscilaciones de interferencia para $\theta > \theta_c$, lo cual indica que: a) el sistema continúa siendo de una sola capa y b) existe una distribución homogénea de plata

dentro del film. En consecuencia, se puede concluir que en las condiciones estudiadas, el aumento continuo de ρ_{film} observado refleja que el sistema mesoporoso se está llenando de manera homogénea con NP de plata.

El film sin plata (0 min) posee oscilaciones a ángulos muy bajos ($<0.5^\circ 2\theta$), cerca del θ_c del óxido, debido a la diferencia de densidades electrónicas entre el film y el sustrato (vidrio). Estos batidos desaparecen en los films con Ag a ángulos bajos, probablemente debido al leve incremento de la rugosidad superficial y/o a la mayor absorción del material compuesto metal@óxido; en estas muestras, los batidos aparecen a ángulos más altos, donde se produce mayor penetración del haz incidente. No se observan cambios en los patrones de batidos (para $\theta > 4\theta_c$) medidos luego de las infiltraciones en ninguna de las muestras estudiadas, indicando que no se producen modificaciones en el espesor del film durante la reducción de Ag^+ .

La incorporación de plata en el film se puede determinar cuantitativamente calculando el aumento de la densidad del film a medida que la plata ingresa, siguiendo el cambio en el θ_c con el tiempo de reacción. En el Capítulo II se describieron las ecuaciones que relacionan *ángulo crítico* con la cantidad de Ag incorporada al film. A partir del análisis del cambio del θ_c con el tiempo de reacción, se puede estimar el factor de llenado con NP de Ag de los poros del TB para cada tiempo de reacción y construir la curva que se muestra en la Figura 4.10.b. Se observa que para soluciones 0.005 M de Ag^+ y tiempos moderados de reacción en la solución, se obtiene un llenado de los poros de la titania mayor al 60%. Además, no se observa una saturación para tiempos largos, por lo que sería posible alcanzar llenados aun mayores para este sistema.

De forma similar al caso anterior, se siguió la evolución de la reflectividad de films de TB con el tiempo de reacción en soluciones más concentradas (0.05 M de Ag^+). Las medidas de XRR se realizaron a humedad ambiente (40%), y las curvas obtenidas se presentan en la Figura 4.11.a. A partir de los datos de XRR, se estimó también en este caso el factor de llenado con NP de Ag de los poros del TB; los resultados obtenidos se muestran en la Figura 4.11.b.

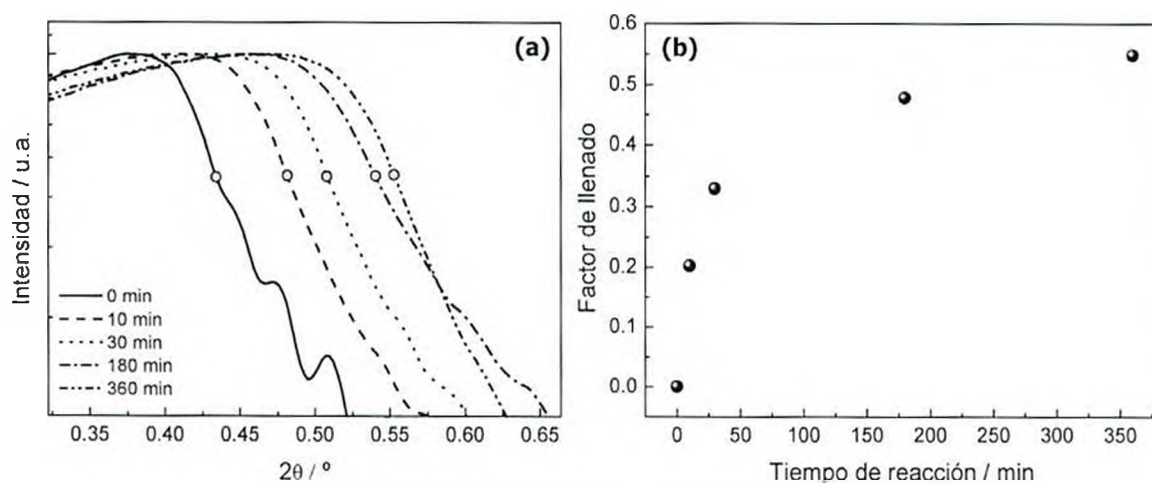


Figura 4.11 (a) Reflectividad de films de TB infiltrados con solución de Ag^+ 0.05 M durante diferentes tiempos. (b) Factores de llenado de films de TB con Ag en función del tiempo de reacción.

Se pueden superponer las curvas de llenado en función del tiempo (Figura 4.12) para comparar las velocidades de reacción obtenidas a partir de soluciones de Ag^+ de concentración diferente. Se observa que, para bajas concentraciones de Ag^+ en la solución, no se llega a saturar el

sistema de poros en los intervalos de tiempo estudiados, y para estas condiciones se podrían esperar llenados aun mayores para tiempos de reacción más prolongados. Por otro lado, para concentraciones altas de Ag^+ , la velocidad de llenado con NP es alta a tiempos cortos (<30 min), y luego disminuye a tiempos prolongados. Posiblemente, en este caso se produzca, a tiempos cortos, el llenado de los cuellos entre los poros, impidiendo la difusión de cationes Ag^+ hacia el interior de los mesoporos. En cambio, a partir de soluciones más diluidas, la velocidad de reducción es menor y se generan dentro del film pocos sitios de reducción muy dispersos, que permiten alcanzar mayores llenados con NP de menores tamaños. Es decir, los fenómenos de nucleación y crecimiento de las NP parece ser más controlados en soluciones de Ag^+ más diluidas.

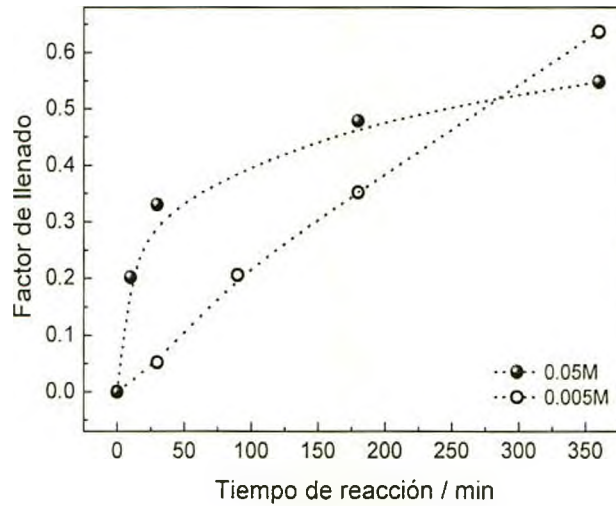


Figura 4.12 Factores de llenado de films de TB con Ag en función del tiempo de reacción, para soluciones 0.05 y 0.005 M de Ag^+ . Las líneas se agregaron como una guía para la vista.

Para validar el análisis cuantitativo presentado anteriormente, los datos obtenidos por XRR se compararon con análisis de EDS de films mesoporosos con NP de plata. Los espectros de EDS (Figura 4.13.a) se obtuvieron directamente sobre films de TB con Ag desprendidos y depositados sobre cinta de carbono conductora. La relación Ag/Ti obtenida por EDS para films de TB infiltrados en solución de Ag^+ 0.05 M se muestra en la Figura 4.13.b.

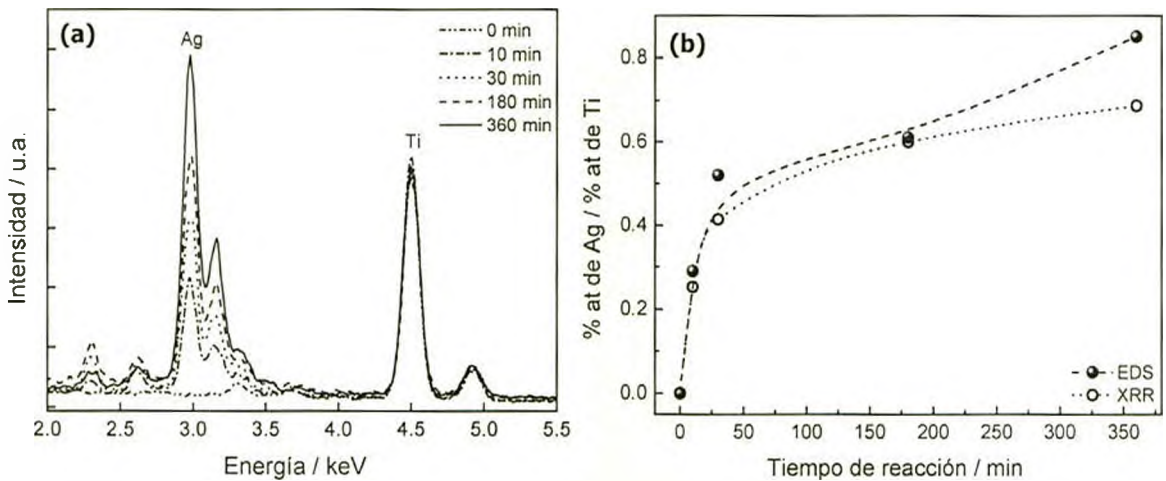


Figura 4.13 (a) Espectros de EDS de films de TB infiltrados durante diferentes tiempos de reacción en una solución de Ag^+ 0.05 M. Se indican los picos correspondientes a plata y titanio. (b) Relación Ag/Ti obtenida por EDS y por XRR para cada tiempo de reacción. Las líneas son una guía para la vista.

La relación atómica Ag/Ti puede ser también estimada a partir del análisis de las densidades electrónicas medidas por XRR, según:

$$\frac{Ag_{\text{átomos}}}{Ti_{\text{átomos}}} = \frac{Ar_{Ag} n_{TiO_2}}{Mr_{TiO_2} n_{Ag}} \frac{(\rho_{Ag+film} - \rho_{film})}{\rho_{film}}$$

donde n_{TiO_2} es el número total de electrones en una unidad de TiO_2 y Mr_{TiO_2} es el peso molecular de la titanía.

En la Figura 4.13.b se comparan los resultados obtenidos por EDS con aquellos medidos por XRR sobre films de TB con Ag. Se observa una excelente concordancia entre los resultados obtenidos por ambas técnicas, validando el método utilizado para calcular la cantidad de plata metálica dentro de los films a partir de los datos de XRR.

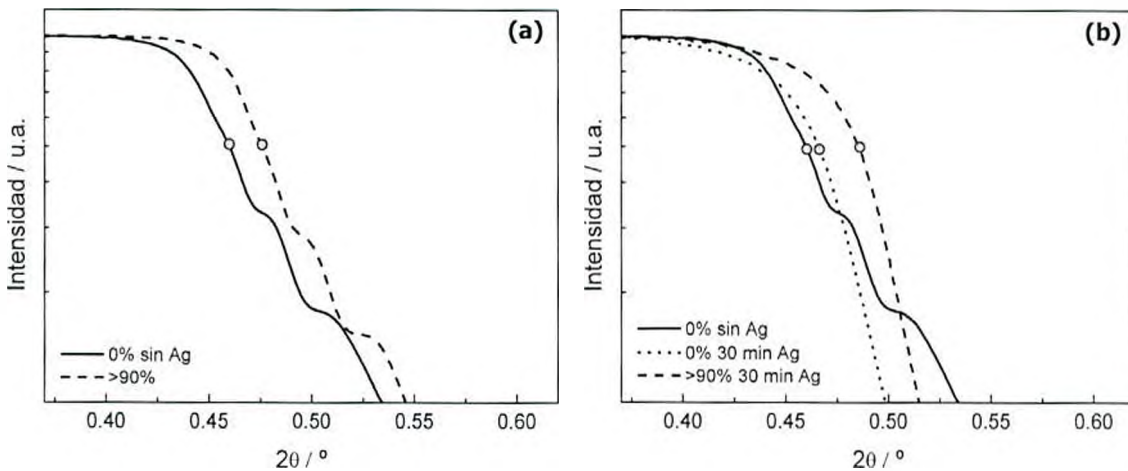
Como se comentó previamente, a lo largo de las infiltraciones, los poros podrían verse obstruidos por NP de plata en los cuellos entre poros o en la superficie. La accesibilidad remanente del sistema poroso con NP puede verificarse sometiendo a los films con plata a atmósferas de alta humedad y midiendo si se produce una variación en la reflectividad por el aumento de la densidad al condensar agua dentro de la porosidad libre de NP.

Se midieron las reflectividades de los films por XRR en las siguientes condiciones experimentales:

- 1) film sin plata, medido bajo flujo de N_2 (HR~0%),
- 2) film con plata, medido bajo flujo de N_2 (HR~0%),
- 3) film con plata, medido bajo flujo de vapor de agua (HR>90%).

A partir de los datos obtenidos en las medidas 1 y 2, se obtiene el factor de llenado de los poros con plata; con los datos obtenidos en 2 y 3, se puede calcular el volumen de poros accesible luego del llenado (parcial o total) con las NP metálicas.

Los resultados para films infiltrados durante 30, 180 y 360 min en solución 0.005 M de Ag^+ se muestran en la Figura 4.14, junto con el cambio en la reflectividad del film sin plata, al ser sometido a una atmósfera de alta humedad (HR>90%).



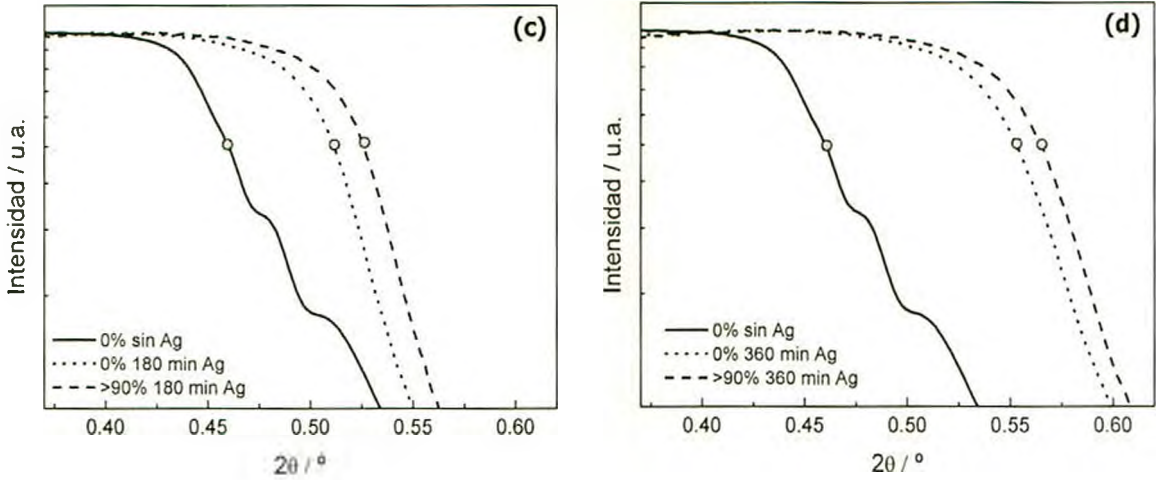


Figura 4.14 Medidas de reflectividad de films con llenado con Ag variable, a bajas (~0%) y altas (>90%) humedades. (a) 0 min; (b) 30 min; (c) 180 min; (d) 360 min de reacción en al solución de Ag^+ 0.005 M. En todos los casos, se muestra también el film sin plata (líneas sólidas). Se indican con círculos los ángulos críticos correspondientes los films con y sin Ag, a las distintas humedades.

Las nanopartículas de plata reducidas en el interior del film disminuyen el volumen mesoporoso accesible. A medida que aumenta el tiempo de reacción, mayor cantidad de plata se genera dentro de los poros, y en consecuencia, menor cantidad de agua puede condensar.

Para poder calcular el volumen accesible luego de la generación de las NP, se debe considerar que se tiene un sistema con hasta 4 componentes: matriz de óxido, plata, agua y aire. Si cada componente ocupa una fracción volumétrica F_v , se debe cumplir que:

- * para films mesoporosos (medidos en flujo de N_2 , HR~0%), $F_{v_{\text{óxido}}} + F_{v_{\text{aire}}} = 1$, donde $F_{v_{\text{aire}}} = \text{porosidad}$;
- * para films con agua (medidos en flujo de vapor de agua, HR>90%), $F_{v_{\text{óxido}}} + F_{v_{\text{H}_2\text{O}}} + F_{v_{\text{aire}}} = 1$, y además, $F_{v_{\text{H}_2\text{O}}} + F_{v_{\text{aire}}} = \text{porosidad}$; con estas ecuaciones se puede determinar la porosidad accesible, que es equivalente a $F_{v_{\text{H}_2\text{O}}}$.
- * para films con plata (medidos en flujo de N_2), $F_{v_{\text{óxido}}} + F_{v_{\text{Ag}}} + F_{v_{\text{aire}}} = 1$, y además, $F_{v_{\text{Ag}}} + F_{v_{\text{aire}}} = \text{porosidad}$,
- * para films con plata y agua (medidos en flujo de vapor de agua), $F_{v_{\text{óxido}}} + F_{v_{\text{H}_2\text{O}}} + F_{v_{\text{Ag}}} + F_{v_{\text{aire}}} = 1$, y además, $F_{v_{\text{H}_2\text{O}}} + F_{v_{\text{Ag}}} + F_{v_{\text{aire}}} = \text{porosidad}$. Con estas ecuaciones se puede determinar la porosidad accesible remanente luego de la reacción, que es equivalente a $F_{v_{\text{H}_2\text{O}}}$, y la porosidad no accesible, $F_{v_{\text{aire}}}$.

La porosidad total (accesible o no) del film mesoporoso se obtiene a partir de las densidades electrónicas del film "denso" (sin surfactante) y del film mesoporoso. La fracción en volumen de plata y agua dentro los poros se pueden cuantificar a partir de las variaciones de las densidades electrónicas medidas por XRR (Figura 4.14). La fracción volumétrica de plata, $F_{v_{\text{Ag}}}$, es:

$$F_{v_{\text{Ag}}} = \frac{\rho_{(\text{film}+\text{Ag})} - \rho_{\text{film}}}{\rho_{\text{Ag}}}$$

donde ρ_{film} es la densidad electrónica del film sin plata, medido a 0% HR, $\rho_{(\text{film}+\text{Ag})}$ es la correspondiente al film con Ag y ρ_{Ag} es la densidad electrónica de la plata. Análogamente, la fracción volumétrica de agua, $F_{v_{\text{H}_2\text{O}}}$, es:

$$Fv_{H_2O} = \frac{\rho_{(H_2O+film)} - \rho_{film}}{\rho_{H_2O}}$$

donde ρ_{film} es la densidad electrónica del film, con o sin plata, medido a 0% HR, $\rho_{(H_2O+film)}$ es la correspondiente al film medido a HR>90% y ρ_{H_2O} es la densidad electrónica del agua. Estas ecuaciones se describieron en el Capítulo II y en particular, la última se utilizó en el Capítulo III.

Una vez determinadas las fracciones volumétricas de Ag y agua para cada tiempo de reacción, se obtuvo el gráfico presentado en la Figura 4.15. Como se concluyó previamente, al aumentar la cantidad de plata en el film, disminuye la porosidad accesible y es menor la fracción de agua que condensa dentro de la estructura mesoporosa. Además, para los mayores llenados alcanzados, se observa que aun queda porosidad accesible, lo cual implica que en condiciones más suaves o tiempos más largos se podría aumentar la fracción de plata en estos sistemas. Además, las NP pueden ser accesibles a otras moléculas, lo cual es muy importante en aplicaciones de estos materiales compuestos en catálisis.

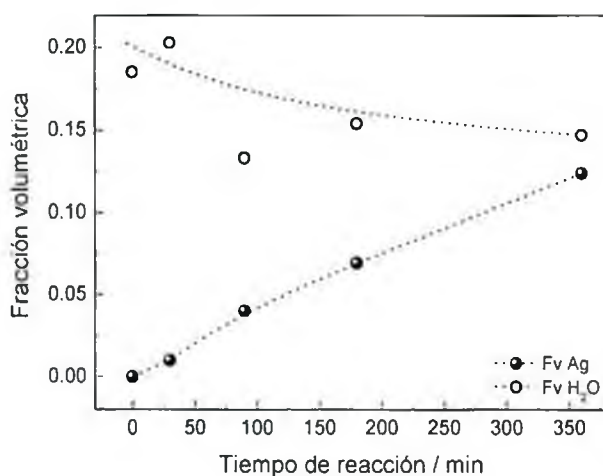
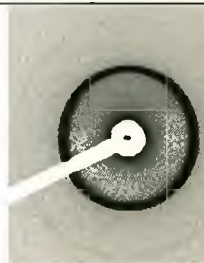
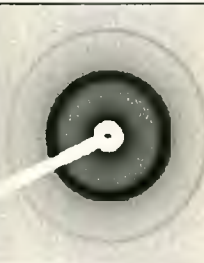


Figura 4.15 Fracciones volumétricas de plata (Fv Ag) y agua (Fv H₂O) a medida que aumenta el tiempo de reacción de reducción de plata. Las líneas son una guía para la vista.

Un estudio complementario que se realizó sobre los films infiltrados con Ag fue la observación de los patrones de difracción a bajo ángulo de los film mesoporosos antes y después del tratamiento de reducción. Se utilizó SAXS con detección bidimensional con incidencia rasante (3°) y normal (90°) a la superficie del film, depositado sobre un cubreobjeto para minimizar la absorción del substrato.

Los films analizados se sintetizaron a dos velocidades: 0.6 mm.s⁻¹, originando films de 100 nm de espesor, y 2 mm.s⁻¹, obteniéndose films de 160 nm de espesor. Las dos películas se sometieron a la reacción de reducción durante 90 min en solución 0.05 M de Ag⁺ y se estudiaron por SAXS. Los resultados se presentan en la Tabla 4.4.

Tabla 4.4 Patrones de 2D-SAXS obtenidos sobre films de TB infiltrados durante 90 min en solución 0.05 M de Ag⁺.

Espesor	100 nm		160 nm	
Incidencia	Rasante (3°)	Normal (90°)	Rasante (3°)	Normal (90°)
Sin Ag				
Con Ag				

En las fotografías de microscopia electrónica de transmisión que se presentaron previamente en este capítulo (Tabla 4.2), se observaron nanopartículas dentro de los films distribuidas de manera homogénea, pero no ordenada. A partir de ese resultado, se puede predecir que, al infiltrar un film con poros ordenados que difractan a bajo ángulo, la señal de difracción que proviene del arreglo ordenado de poros se perderá, dado que la formación de NP al azar dentro de los poros rompe con la periodicidad de densidades electrónicas de la estructura mesoporosa. Los resultados de SAXS de las muestras infiltradas confirman la hipótesis: tanto en incidencia rasante como normal, se pierde intensidad difractada luego de la infiltración (para llenados relativamente grandes), independientemente del espesor de la muestra. Además, en las muestras infiltradas se observa la dispersión de RX debida a las NP a muy bajos ángulos. Cabe aclarar que para tiempos cortos de reacción, se forman pocas NP y no se pierde la señal de difracción producida por el *crystal de poros*.

b) Estudios espectroscópicos de films de TB con NP de plata

Finalmente, los films de TB infiltrados en las condiciones reportadas anteriormente y presentados en la Tabla 4.3 se estudiaron por espectroscopia UV-Visible. Las medidas se realizaron tomando un film de TB sin infiltrar como blanco, con incidencia normal. Los resultados obtenidos para films infiltrados en soluciones 0.005 M de Ag⁺ se muestran en la Figura 4.16.a, junto con la evolución de la absorbancia del plasmón con el tiempo de reacción (Figura 4.16.b).

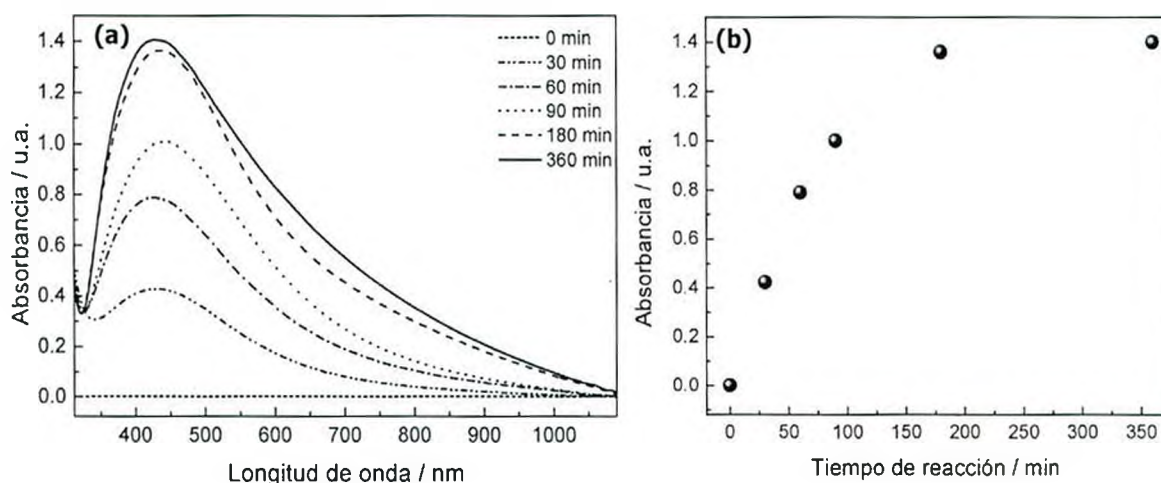


Figura 4.16 (a) Plasmones de Ag dentro de films de TB, infiltrados en una solución 0.005 M de Ag^+ . (b) Absorbancia máxima, medida a ~ 430 nm, de los plasmones de Ag para los films presentados en (a).

En la figura se observa un aumento en la intensidad del plasmón, con máximos entre 430 y 440 nm, que se debe en principio al incremento de la cantidad de NP dentro de la matriz de TiO_2 . La forma del plasmón indica que las partículas son aproximadamente esféricas, ya que no se observa el desdoblamiento del plasmón típico de partículas de plata anisotrópicas⁵⁵. Como ya se había observado para Ag@TNM , la longitud de onda del plasmón es también en este caso levemente menor al esperado según la aproximación dipolar, que permite determinar de una manera simple la frecuencia del plasmón de Ag@TiO_2 .

Para tiempos de infiltración prolongados (360 min), se observa que la intensidad no se incrementa en relación a lo medido para 180 min, aunque se determinó previamente con XRR que aumenta la cantidad de plata (ver Figura 4.10). Este hecho puede explicarse si se considera que las partículas pueden percolar a través de los cuellos entre poros si se encuentran en gran cantidad, formándose entidades de tamaños mayores y/o anisotrópicas, lo cual produce variaciones en la forma e intensidad del plasmón de plata⁵⁶. La posibilidad de sintetizar NP interactuantes en una matriz dieléctrica es muy interesante ya que se ha demostrado que la interacción electromagnética entre nanoestructuras metálicas intensifica notablemente la intensidad SERS⁵⁷.

Por otra parte, se realizaron mediciones de las muestras infiltradas a diferentes ángulos de incidencia de la luz. Los resultados obtenidos fueron equivalentes en todas las muestras estudiadas, observándose un leve incremento de la absorbancia para ángulos rasantes, el cual se debe a la mayor cantidad de muestra irradiada en estas condiciones de medición.

Las mismas muestras con NP se dejaron envejecer por 8 meses y se midieron nuevamente sus espectros. En este caso, no se observaron diferencias de intensidades respecto a las muestras medidas inmediatamente después de la reacción de reducción. Un estudio más detallado de los efectos del envejecimiento se muestra más adelante en esta sección.

La reducción se realizó también en films de TB a partir de una solución más concentrada (0.05 M) de nitrato de plata y formaldehído. Los espectros obtenidos se muestran en la Figura 4.17, junto con los valores máximos de absorbancia obtenidos para cada tiempo de reacción. La intensidad del plasmón crece monótonamente, de manera similar a la obtenida para la solución diluida hasta 90 min de reacción (Figura 4.16.b) pero con una pendiente levemente mayor. Este resultado concuerda con los valores de llenado mayores que se obtienen a tiempos cortos para la solución concentrada, presentados previamente en la Figura 4.12.

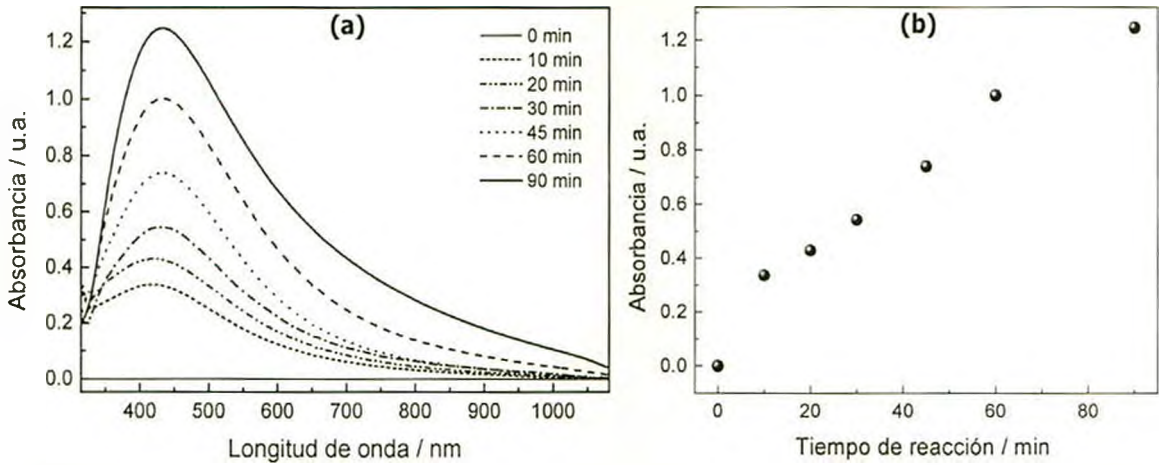


Figura 4.17 (a) Plasmones de Ag dentro de films de TB, infiltrados en una solución 0.05 M de Ag^+ . (b) Absorbancia máxima, medida a ~ 430 nm, de los plasmones de Ag para los films presentados en (a).

c) Estabilidad de los materiales compuestos metal@óxido

La utilización de los materiales nano-compuestos sintetizados en aplicaciones de interés tecnológico depende fuertemente de la estabilidad temporal de sus propiedades ópticas. Estas propiedades se manifiestan debido la presencia de NP metálicas dentro de la matriz dieléctrica. Previamente en este capítulo, en la sección (3.2), se demostró por DRX la existencia de plata metálica aun 3 meses después de la síntesis de las NP, sin detectar la presencia de óxido. La estabilidad de las NP de plata dentro del óxido poroso se estudió también por espectroscopia UV-Visible, siguiendo la evolución del plasmón durante 9 meses a partir de la síntesis de Ag en los films. Los films infiltrados se conservaron en oscuridad, a humedad y temperatura ambiente, sin post-tratamientos luego de la reacción.

Se estudiaron muestras de TB infiltradas en una solución 0.002 M de Ag^+ durante tiempos variables entre 10 y 360 min; en la Figura 4.18 se muestra la evolución de los plasmones para dos muestras y se comparan las intensidades y posiciones de los plasmones para todas las muestras estudiadas.

Para las muestras infiltradas durante distintos tiempos, en todos los casos se observa que la intensidad del plasmón se incrementa levemente a casi 2 meses de realizada la reducción y luego se estabiliza hasta, al menos, 9 meses de sintetizadas las NP. Este hecho sugiere que las NP de plata no se están oxidando y que, además, se han generado nuevas NP desde la reducción, probablemente debido a residuos de solución reductora que han quedado retenidos dentro de los poros.

También se observa, en la Figura 4.18.c, un desplazamiento del máximo del plasmón hacia el rojo al aumentar el tiempo desde la reacción. Esto puede deberse a un aumento del tamaño de las NP dentro de los poros y/o a efectos de agregación de las partículas^{55,56}.

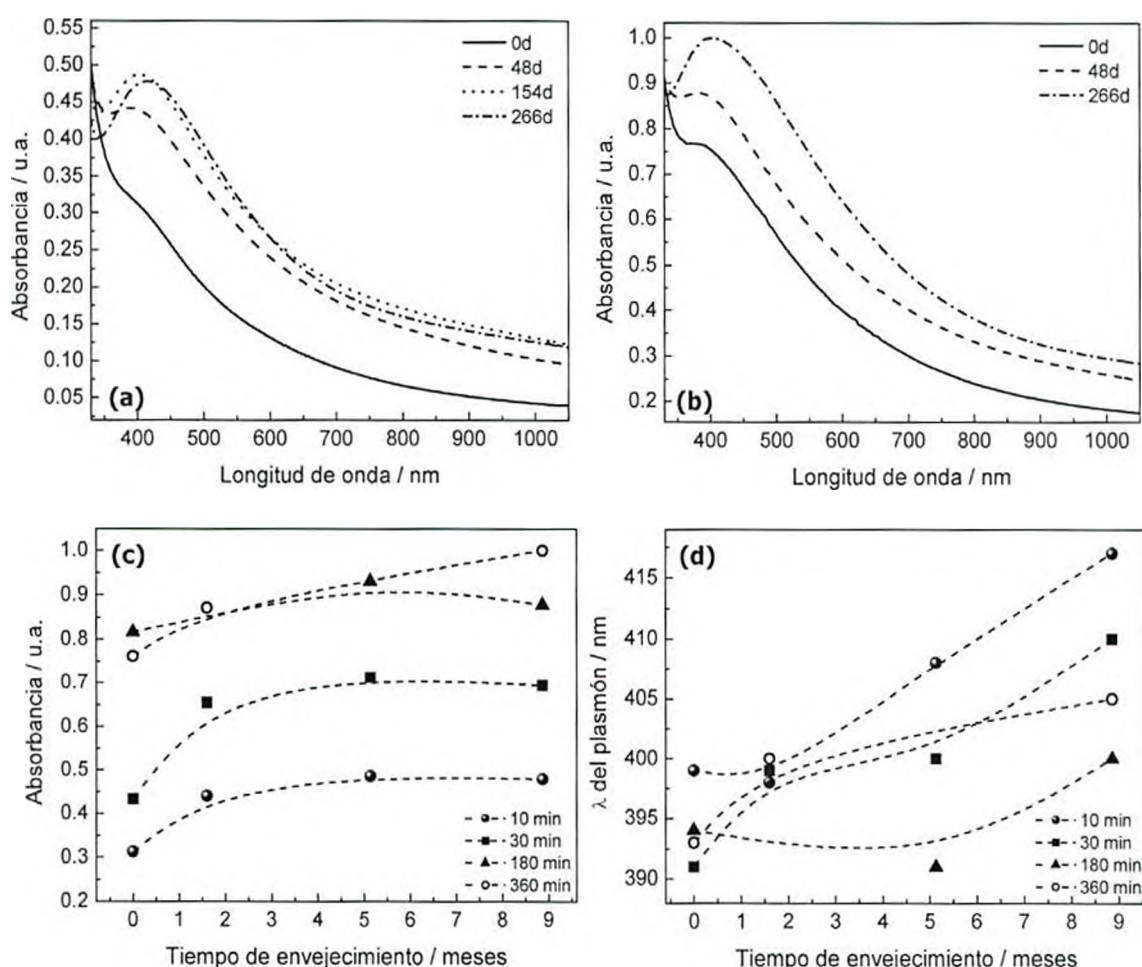


Figura 4.18 Evolución del plasmón de plata luego de la reacción (hasta 9 meses) para muestras infiltradas durante (a) 10 min y (b) 360 min. Variación de la absorbancia (c) y de la posición del plasmón (d) de las distintas muestras luego de la reacción. Las líneas se agregaron como una guía para la vista.

3.2.3) Films de TiO_2 moldeados con F127

Las estructuras de TiO_2 moldeado con F127 son más accesibles que las de TB, como se mostró previamente en este capítulo. Por lo tanto, se espera que, para condiciones de reacción similares, se obtengan velocidades de reducción más rápidas y/o mayores llenados con plata de los films de TF respecto a los de TB.

Se sintetizaron films de TF a $1 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$, lo cual originó películas de 130 nm de espesor y 40% de porosidad^{**}. Los films calcinados se sometieron al tratamiento de reducción en soluciones 0.005 y 0.05 M de Ag^+ y formaldehído al 7% durante tiempos variables hasta 360 min.

a) Cuantificación de NP de plata en films mesoporosos de TF

Los films de TF infiltrados con solución diluida (0.005 M) de Ag^+ y formaldehído se colorearon muy rápidamente. En la Tabla 4.5 se observa que, para sólo 10 min de reacción, el film ya posee coloración, y para 360 min, un espejo de plata se formó sobre la superficie (foto 360min-A). Este depósito superficial de Ag metálica se pudo limpiar fácilmente con alcohol, obteniéndose un film homogéneo (foto 360 min-B).

^{**} El espesor y la porosidad se determinaron por XRR bajo flujo de N_2 (~0% HR).

Los films de TF infiltrados con solución 0.05 M de Ag^+ y formaldehído alcanzaron tonalidades oscuras con sólo 10 min de reacción, como se esperaba a partir de los resultados obtenidos en la solución diluida. Para 30 min de reacción, ya se había formado un depósito de plata superficial, por lo que no se continuó con la reacción por más de 60 min.

Tabla 4.5 Fotografías de films de TF infiltrados durante diferentes tiempos en soluciones 0.005 y 0.05 M de Ag^+ .

	0 min	10 min	30 min	60 min	360 min-A	360 min-B
0.005 M						
0.05 M						

Para estos sistemas también se determinó el llenado de los poros con plata mediante XRR. La evolución de la reflectividad de films de TF infiltrados en soluciones 0.005 M se presenta en la Figura 4.19.a. Las medidas de XRR se realizaron bajo flujo de N_2 (0% de HR). En la Figura 4.19.b se muestra el factor de llenado de los poros con el tiempo de reacción calculado a partir de las medidas de XRR.

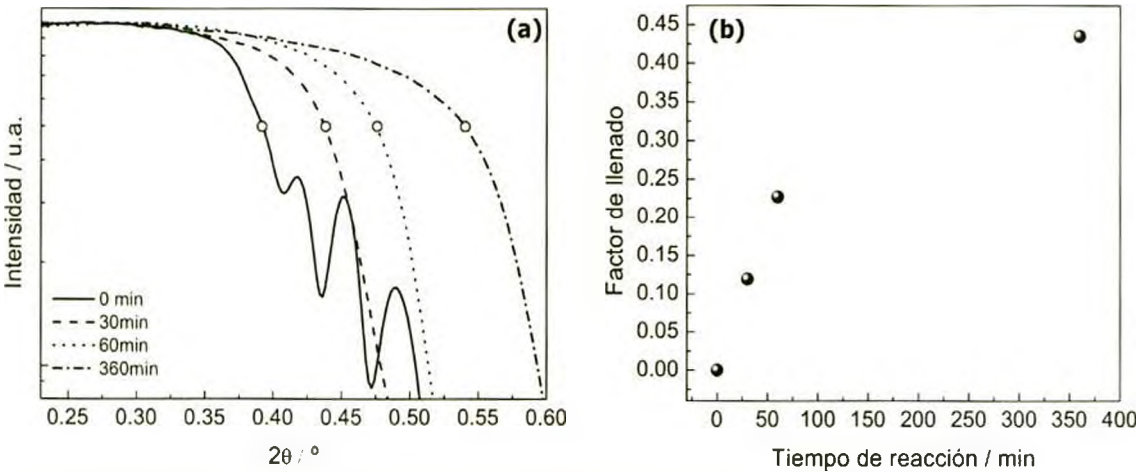


Figura 4.19 (a) Reflectividad de films de TF infiltrados con solución de Ag^+ 0.005 M durante diferentes tiempos. (b) Factores de llenado de films de TF con Ag en función del tiempo de reacción.

A partir de los datos obtenidos, se observa que para soluciones diluidas de Ag^+ y tiempos moderados, se obtiene un llenado de los poros de la titania cercano al 45%.

La accesibilidad del sistema poroso luego de las infiltraciones se verificó también para este sistema. Se midieron las reflectividades de films con plata bajo flujo de N_2 y de vapor de agua. Los resultados para films infiltrados durante 10, 60 y 360 min se muestran en la Figura 4.20, junto con el cambio en la reflectividad del film sin plata, al ser sometido a una atmósfera de alta humedad. Se observa una notable disminución del volumen accesible, indicado por la menor cantidad de agua que puede condensar dentro de la estructura porosa, al aumentar el factor de llenado en films de TF.

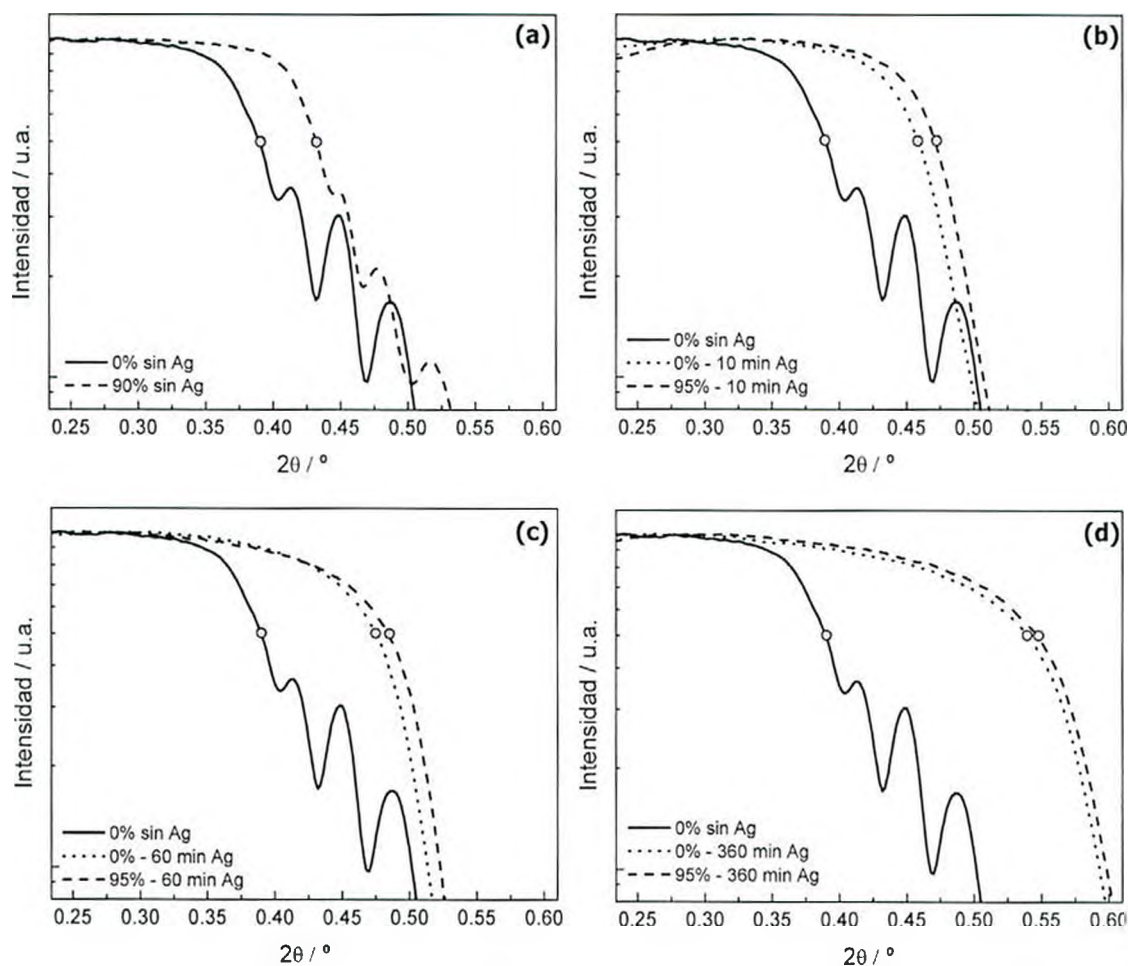


Figura 4.20 Medidas de reflectividad de films con y sin plata, a bajas ($\sim 0\%$) y altas ($>90\%$) humedades. (a) 0 min; (b) 10 min; (c) 60 min; (d) 360 min de reacción en solución de Ag^+ 0.005 M. En todos los casos, se muestra también el film sin plata, como línea sólida. Se indican con círculos los ángulos críticos correspondientes los films con y sin Ag, a las distintas humedades.

Las fracciones en volumen de plata y agua dentro los poros se calcularon a partir de las variaciones de las densidades electrónicas medidas por XRR, como se realizó previamente para films de TB. Los resultados obtenidos para este sistema se presentan en la Figura 4.21.

También se observa que al aumentar la cantidad de plata en el film, disminuye la porosidad accesible y es menor la fracción de agua que condensa dentro de la estructura mesoporosa. Sin embargo, en este caso hay diferencias respecto a films de TB infiltrados en condiciones similares: se observa en la figura que, para los mayores llenados alcanzados, es casi nula la porosidad accesible remanente, siendo el resto de la porosidad sin Ag porosidad no accesible (poros aislados).

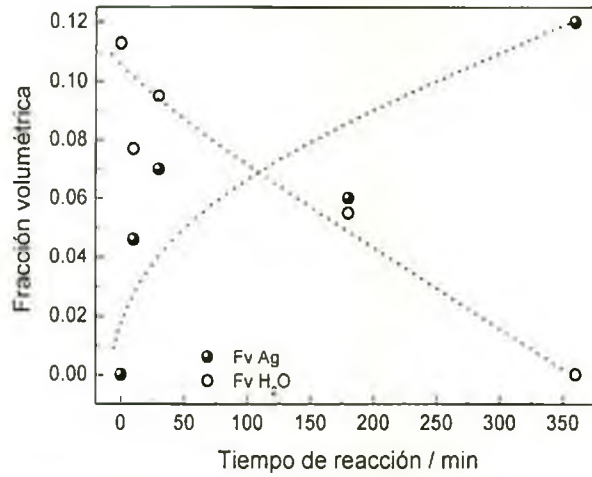


Figura 4.21 Fracciones volumétricas de plata (Fv Ag) y agua (Fv H₂O) a medida que aumenta el tiempo de reacción de reducción de plata en solución 0.005 M de Ag⁺. Las líneas son una guía para la vista.

Los films de TF infiltrados en soluciones más concentradas de Ag⁺ también se estudiaron por XRR, en atmósfera de N₂. Los resultados se muestran, junto con la curva de llenado en función del tiempo de reacción en solución 0.05 M, en la Figura 4.22.

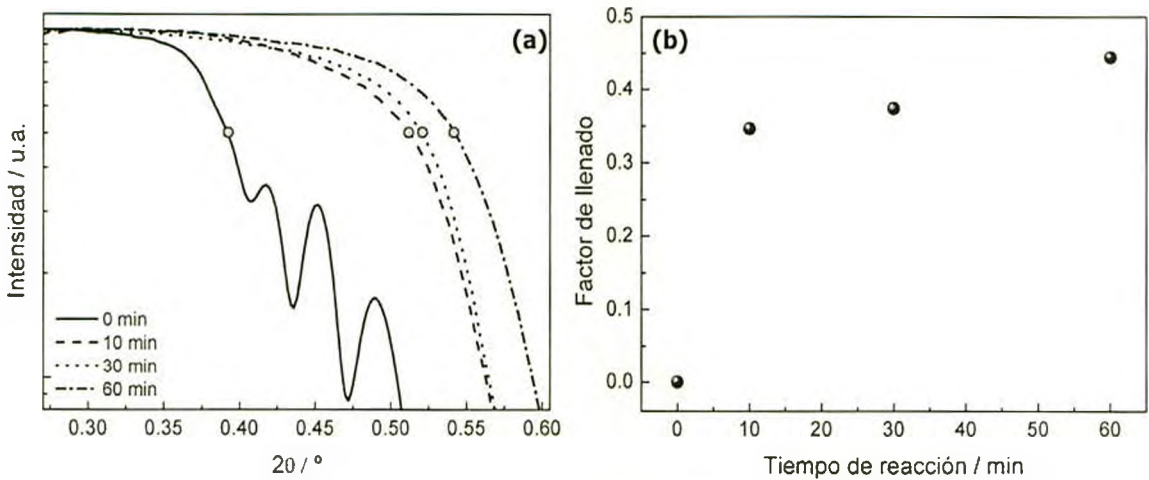


Figura 4.22 (a) Reflectividad de films de TF infiltrados con solución de Ag⁺ 0.05 M durante diferentes tiempos. (b) Factores de llenado de films de TF con Ag en función del tiempo de reacción.

En este caso, se observa que para tiempos muy cortos (10 min) se alcanza un llenado muy importante (35%), el cual no se incrementa significativamente con el tiempo de reacción. La reacción para films de TF en soluciones concentradas de Ag⁺ es más rápida que para soluciones más diluidas, pero no se alcanzan llenados mayores, probablemente debido al bloqueo de los cuellos entre los poros.

Para verificar la accesibilidad de este sistema luego del llenado máximo alcanzado, a los 60 min de reacción, se introdujo el film a altas humedades y se midió la reflectividad del material. En la Figura 4.23 se puede observar que casi no se produce desplazamiento del ángulo crítico del material al ser sometido a una HR del 93%. A partir de estas medidas, se pudo determinar la casi completa ocupación del volumen accesible de film con Ag, lo cual impide la posterior condensación de agua dentro del film.

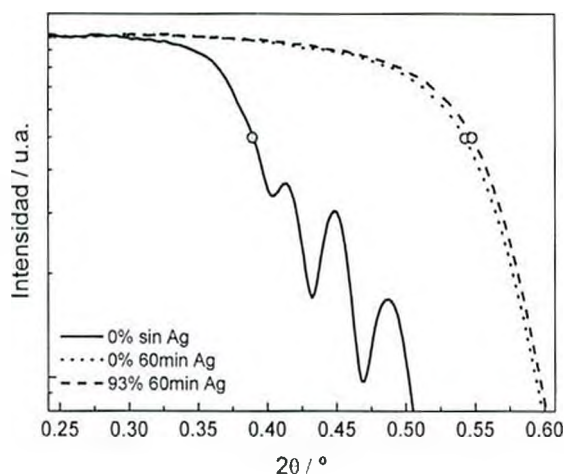


Figura 4.23 Medidas de reflectividad de films con y sin plata (60 min), a bajas (~0%) y altas (>90%) humedades.

Finalmente, para comparar la velocidad de reducción de Ag obtenida a partir de las distintas soluciones de Ag^+ en films de TF, se presentan los resultados obtenidos para ambos sistemas comparados en la Figura 4.24.

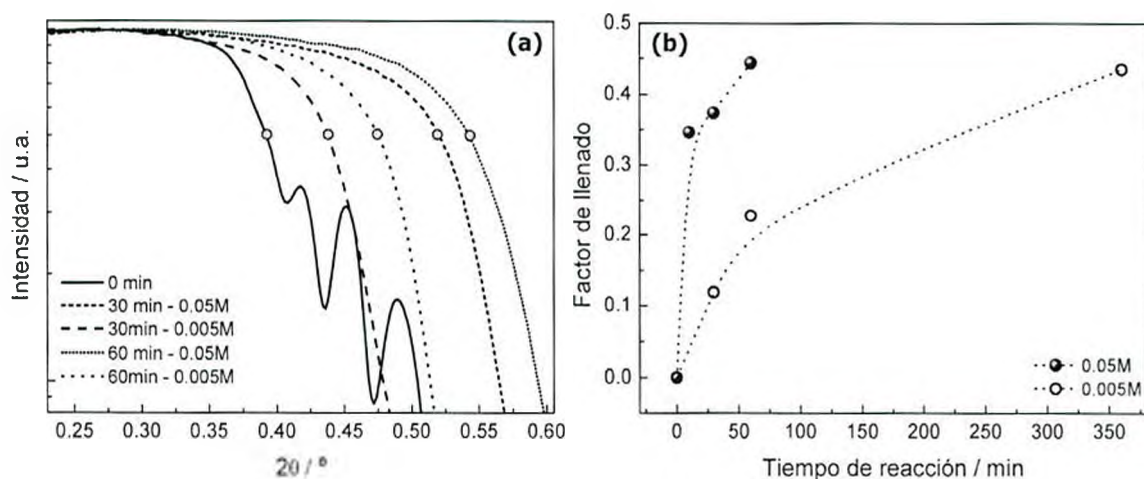


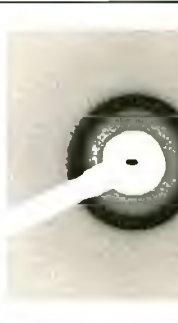
Figura 4.24 (a) Comparación entre las reflectividades para films infiltrados durante 30 y 60 min en soluciones 0.05 y 0.005 M de Ag^+ , a 0% HR. (b) Factores de llenado de films de TF con Ag en función del tiempo de reacción, para soluciones 0.05 y 0.005 M de Ag^+ . Las líneas son una guía para la vista.

Estos resultados son similares a los obtenidos para TB, presentados anteriormente en la Figura 4.12: para tiempos cortos de reacción, en soluciones concentradas se alcanzan rápidamente valores altos de llenado, mientras que la reducción de Ag en los films es más lenta si la solución es más diluida.

Para este sistema también se realizó el estudio por 2D-SAXS sobre los films infiltrados con Ag antes y después del tratamiento de reducción.

Los films analizados se sintetizaron a 0.6 mm.s^{-1} , originando films de 100 nm de espesor, y a 2 mm.s^{-1} , obteniéndose films de 170 nm de espesor. De manera análoga a lo realizado sobre TB, las dos películas se sometieron a la reacción durante 90 min en solución 0.05 M de Ag^+ y se estudiaron por SAXS. Los resultados se presentan en la Tabla 4.6.

Tabla 4.6 Patrones de 2D-SAXS obtenidos sobre films de TF infiltrados durante 90 min en solución 0.05 M de Ag⁺.

Espesor	100 nm (0.6 mm.s ⁻¹)		170 nm (2 mm.s ⁻¹)	
Incidencia	Rasante (3°)	Normal (90°)	Rasante (3°)	Normal (90°)
Sin Ag				
Con Ag				

En este caso se obtuvieron resultados similares a los presentados para el TB infiltrado: al formarse NP de Ag de manera aleatoria dentro de los poros, se rompe el orden de la estructura mesoporosa y disminuye la intensidad de la señal difractada por el *crystal de poros*. También se observa la dispersión a muy bajos ángulos debida a la formación de las nanopartículas. Cabe destacarse que para llenados bajos se mantiene la señal difractada, tanto en TB como en TF.

b) Estudios espectroscópicos de films de TF con NP de plata

Los espectros correspondientes a films de TF infiltrados en solución 0.005 M de Ag⁺ se presentan en la Figura 4.25, con el film de TF sin plata como blanco. Los plasmones observados son anchos, y sus máximos se encuentran alrededor de 460 nm para bajos tiempos de reacción, y en 510 nm para 60 min. Este desplazamiento de la longitud de onda del plasmón, junto con el ensanchamiento observado a los 60 min, pueden atribuirse al incremento del tamaño medio de las NP y/o a la interconexión de las NP a través de los cuellos entre poros (observado también por MET para llenados importantes). Los dipolos electromagnéticos interactuantes que resultan de las NP de Ag conectadas producen múltiples modos de absorción plasmónica a longitudes de onda mayores, generando el ensanchamiento observado⁵⁸. Para 360 min, la muestra absorbe intensamente y no llega señal al detector (no se muestra en el gráfico); lo mismo ocurre para films que reaccionaron sólo 10 min en la solución 0.05 M de nitrato de plata.

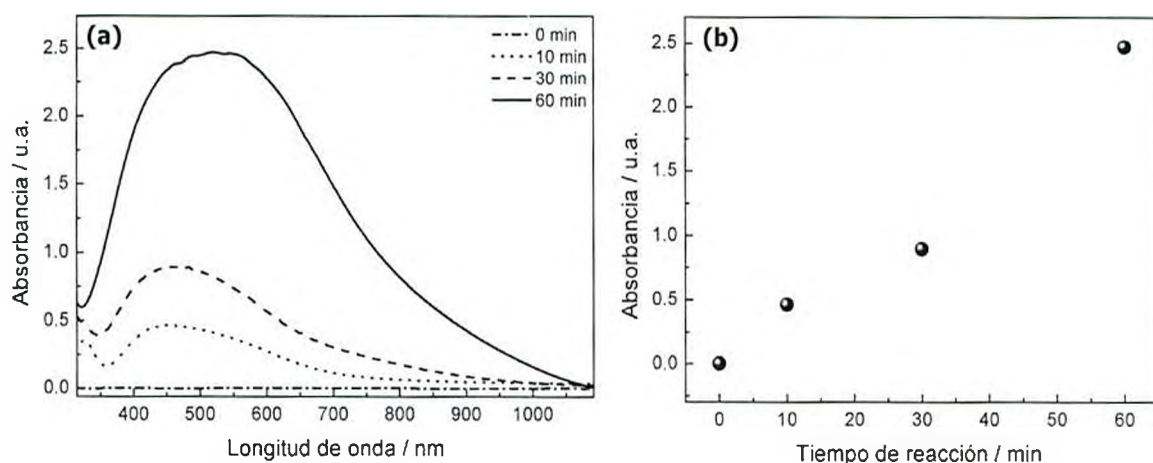


Figura 4.25 (a) Plasmones de Ag dentro de films de TF, infiltrados en una solución 0.005 M de Ag^+ . (b) Absorbancia máxima, entre 460 y 480 nm, de los plasmones de Ag para los films presentados en (a).

Si se comparan los plasmones obtenidos en films de TB y TF, se observa un comportamiento diferente: los plasmones de Ag en TB presentan una longitud de onda del máximo aproximadamente constante, mientras en films de TF los plasmones se van ensanchando y desplazándose hacia el rojo a medida que aumenta el tiempo de reacción. Este hecho puede explicarse si se considera que los films moldeados con Brij58 tienen poros y cuellos entre poros de menor tamaño que para el caso de los films moldeados por F127. Por lo tanto, es posible que las NP en films de TB alcancen rápidamente su tamaño máximo (fijando la posición del plasmón a tiempos cortos de reacción) pero el crecimiento hasta el llenado del poro sea más progresivo en films de TF.

3.3) Síntesis de NP de plata en films mesoporosos de SiO_2

En la literatura, se ha reportado que la sílice necesita una preactivación de la superficie con Sn^{+2} para que la síntesis de Ag por el método *electroless* ocurra en tiempos moderados⁵⁹.

Los films de sílice mesoporosos poseen un área superficial muy grande y, por lo tanto, un gran número de sitios de nucleación heterogénea. Es por ello que, en principio, podrían generarse NP de plata a partir de una solución de Ag^+ y formaldehído también en estos sistemas. Por lo tanto, se realizaron experimentos sobre films de sílice mesoporosa para determinar las condiciones de producción de las NP dentro de estas matrices.

De forma similar a lo realizado en titania, se aplicó el método *electroless* para sintetizar NP de plata en matrices de sílice mesoporosa sin modificar previamente este óxido[†]. Se utilizaron como matrices films de SC (arreglo de poros $p6_3/mmc$), ya que son sistemas mesoporosos muy accesibles, como se ha comprobado previamente en este capítulo y también por otros autores^{60,61}. Las infiltraciones se realizaron en soluciones diluidas de Ag^+ que presentaron altos valores de llenado en titania.

Films de SC sintetizados a 2 mm.s^{-1} (190 nm de espesor) se infiltraron en una solución 0.05 M de Ag^+ en presencia de formaldehído, durante una hora. En estas muestras no se observó la coloración típica que poseen films de titania infiltrados en condiciones equivalentes.

[†] Se realizaron estudios de infiltración en sílice mesoporosa preactivada con Sn^{+2} ; se logró reducir plata en algunos casos pero no se obtuvieron resultados reproducibles.

Los films infiltrados se estudiaron por XRR dado que esta técnica posee una alta sensibilidad a pequeños cambios en la densidad electrónica de un material depositado en forma de film delgado⁶²⁻⁶⁴. Las muestras se midieron a 40% de humedad y los resultados se presentan en la Figura 4.26.

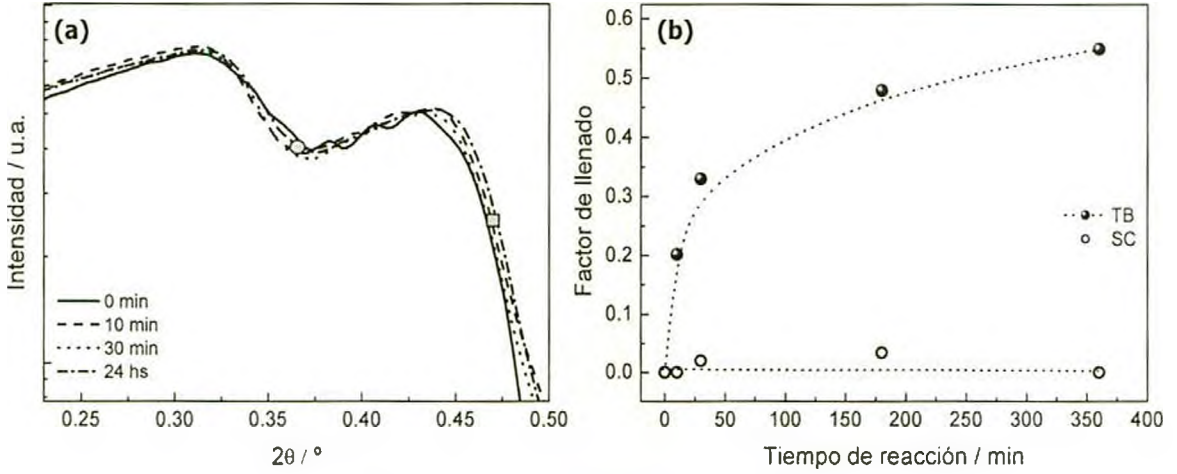


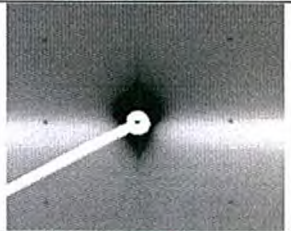
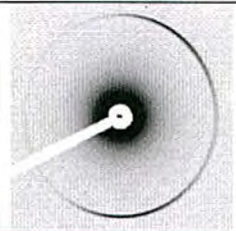
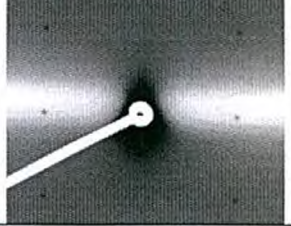
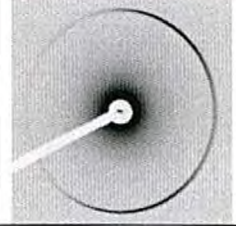
Figura 4.26 (a) Reflectividad de films de SC infiltrados en solución 0.05 M de Ag^+ durante diferentes tiempos. El círculo indica el ángulo crítico del film de SC y el cuadrado, el correspondiente al sustrato (vidrio). (b) Comparación entre los factores de llenado correspondientes a films de TB y SC infiltrados en solución 0.05 M de Ag^+ . Las líneas son una guía para la vista.

En la Figura 4.26.a se observa que, contrariamente a lo ocurrido en la titania, el ángulo crítico de la sílica mesoporosa no se desplaza significativamente hacia mayores ángulos al aumentar el tiempo de reacción del film en la solución precursora del metal. Este hecho indica que no se están generando nanopartículas de plata dentro del film de SC en estas condiciones de síntesis. También se observa en este caso el ángulo crítico correspondiente al sustrato ya que éste posee una densidad mayor al del film mesoporoso de sílice.

Para comparar la reactividad a la reducción de plata de las matrices mesoporosas de sílica y titania, se presenta en la Figura 4.26.b las curvas de llenado para films de TB y SC infiltrados en solución 0.05 M de Ag^+ . Se observa claramente que, para los mismos tiempos de reacción, en los films de titania se producen NP de plata mientras que dentro de la sílica no se generan nanopartículas en estas condiciones de síntesis.

Para este sistema también se realizó el estudio por 2D-SAXS de los films antes y después del tratamiento de deposición *electroless*. De manera análoga a lo realizado sobre films mesoporosos de titania, las películas de SC se sometieron a la reacción durante tiempos variables, hasta 24 hs, en solución 0.05 M de Ag^+ y se estudiaron por SAXS. En la Tabla 4.7 se presenta el resultado para el film de SC antes y después de 24 hs de reacción, a modo de ejemplo para este sistema.

Tabla 4.7 Patrones de 2D-SAXS obtenidos sobre films de SC infiltrados durante 24 hs en solución 0.05 M de Ag⁺.

Espesor	190 nm	
Incidencia	Rasante (3°)	Normal (90°)
Sin Ag		
Con Ag		

En este caso, no se observan cambios en las señales difractadas de manera rasante y normal al film antes y después de la infiltración. Nuevamente se verifica que, a diferencia de los sistemas de TiO₂, para la sílice no se producen NP de Ag en estas condiciones de reacción.

Cabe destacar que también se estudiaron por EDS films de sílica mesoporosa con el mismo tratamiento de reducción que los de titania y no se detectó Ag dentro de estos films, en concordancia con lo observado por XRR y SAXS. Además, films de SC infiltrados en solución 0.05 M de Ag⁺ y estudiados por espectroscopia UV-Visible no presentaron oscilaciones plasmónicas debidas a la presencia de NP de plata aun después de 24 hs de reacción.

La menor reactividad de la sílice para la reducción de Ag⁺ puede explotarse para producir NP en un determinado tipo de film dentro de una estructura multicapa sílice-titania; estas estructuras poseerán una reactividad selectiva a la infiltración que podría permitir generar de manera controlada NP de plata sólo dentro de la matriz dieléctrica de titania en presencia de films de sílice. Este fenómeno abre un amplio espectro de posibles aplicaciones de estos materiales con NP precisamente ubicadas en el espacio. La síntesis de NP dentro de estructuras de 2 o más capas mesoporosas se mostrará y discutirá en los capítulos siguientes.

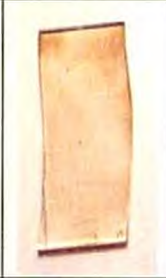
a) Cuantificación de NP de plata en films mesoporosos de SC

Los experimentos presentados demuestran que la reducción de plata en matrices de sílica mesoporosa es más lenta que en matrices de titania para soluciones de Ag⁺ de igual concentración y tiempos de reacción similares. Para soluciones diluidas de nitrato de plata (concentraciones menores a 0.05 M), no se detectó plata metálica en films de sílica aun después de 1 día de reacción. Sin embargo, es posible reducir plata dentro de sílice en condiciones más drásticas que las necesarias para sintetizar NP dentro de films de titania.

Para obtener plata metálica en sílice mesoporosa, se utilizó una solución 0.2 M de Ag⁺ durante tiempos de reacción de hasta 3 días. Los films de sílica se sintetizaron a 1 mm.s⁻¹ y también se utilizó CTAB como surfactante. Se obtuvieron films de ~130 nm de espesor y 48% de

porosidad^{††}. Se tomaron fotografías digitales de los films infiltrados durante diferentes tiempos, las cuales se muestran en la Tabla 4.8.

Tabla 4.8 Fotografías de films de sílice mesoporosa, moldeada con CTAB, infiltrados durante diferentes tiempos en solución 0.2 M de Ag⁺.

0 min	30 min	60 min	180 min	24 hs	72 hs
					

A diferencia de lo obtenido en soluciones diluidas de Ag⁺, en este sistema sí se observa la coloración típica de muestras infiltradas para tiempos largos de reacción en la solución (tiempo ≥ 24 hs).

La velocidad de reducción de plata dentro de films de sílice mesoporosa SC se estudió por XRR en ambiente de N₂ y bajo flujo de vapor de agua, de manera análoga a lo realizado para films de titanía mesoporosa.

La evolución de la reflectividad de films de SC en el tiempo de reacción bajo flujo de N₂ (0% de HR) se presenta en la Figura 4.27.a. Los batidos que aparecen para tiempos cortos de llenado se encuentran entre el ángulo crítico correspondiente al film con plata y el correspondiente al sustrato (vidrio). A partir de los datos de XRR, se puede estimar el factor de llenado de los poros del SC y construir la curva que se muestra en la Figura 4.27.b. Se observa que aun para soluciones concentradas y tiempos largos, se obtiene un llenado de los poros de la sílica menor al 25%.

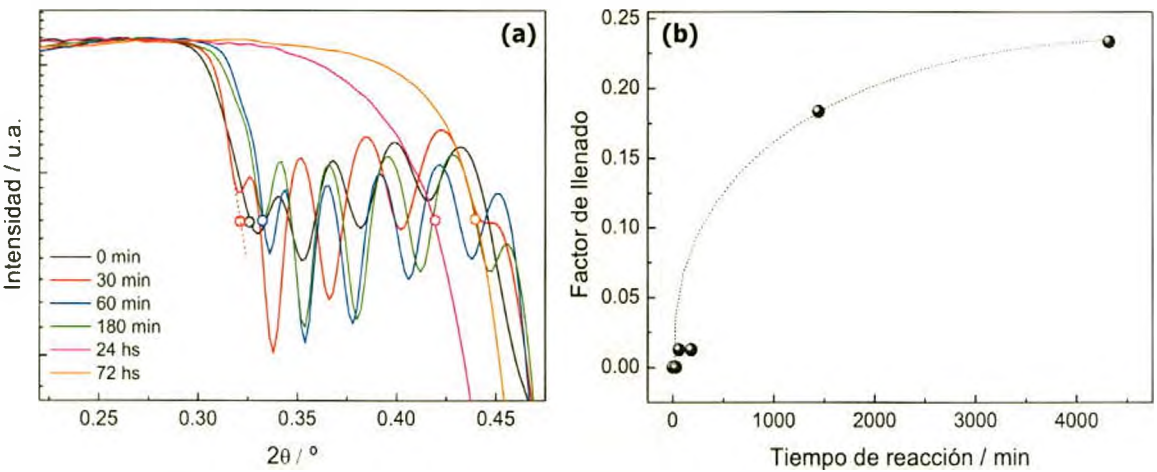


Figura 4.27 (a) Reflectividad de films de SC infiltrados con solución de Ag⁺ 0.2 M durante diferentes tiempos. (b) Factores de llenado de films de SC con Ag en función del tiempo de reacción. La línea es una guía para la vista.

^{††} El espesor y la porosidad se determinaron por XRR bajo flujo de N₂ (~0% HR).

La accesibilidad del sistema poroso luego de las infiltraciones se verificó sometiendo a los films con plata a atmósferas de alta humedad. Se midieron las reflectividades de films con plata en atmósfera de N_2 (HR~0%) y bajo flujo de vapor de agua (HR>94%). Los resultados para films infiltrados durante 60 min, 24 hs y 72 hs se muestran en la Figura 4.28, junto con el cambio en la reflectividad del film sin plata, al ser sometido a una atmósfera de alta humedad.

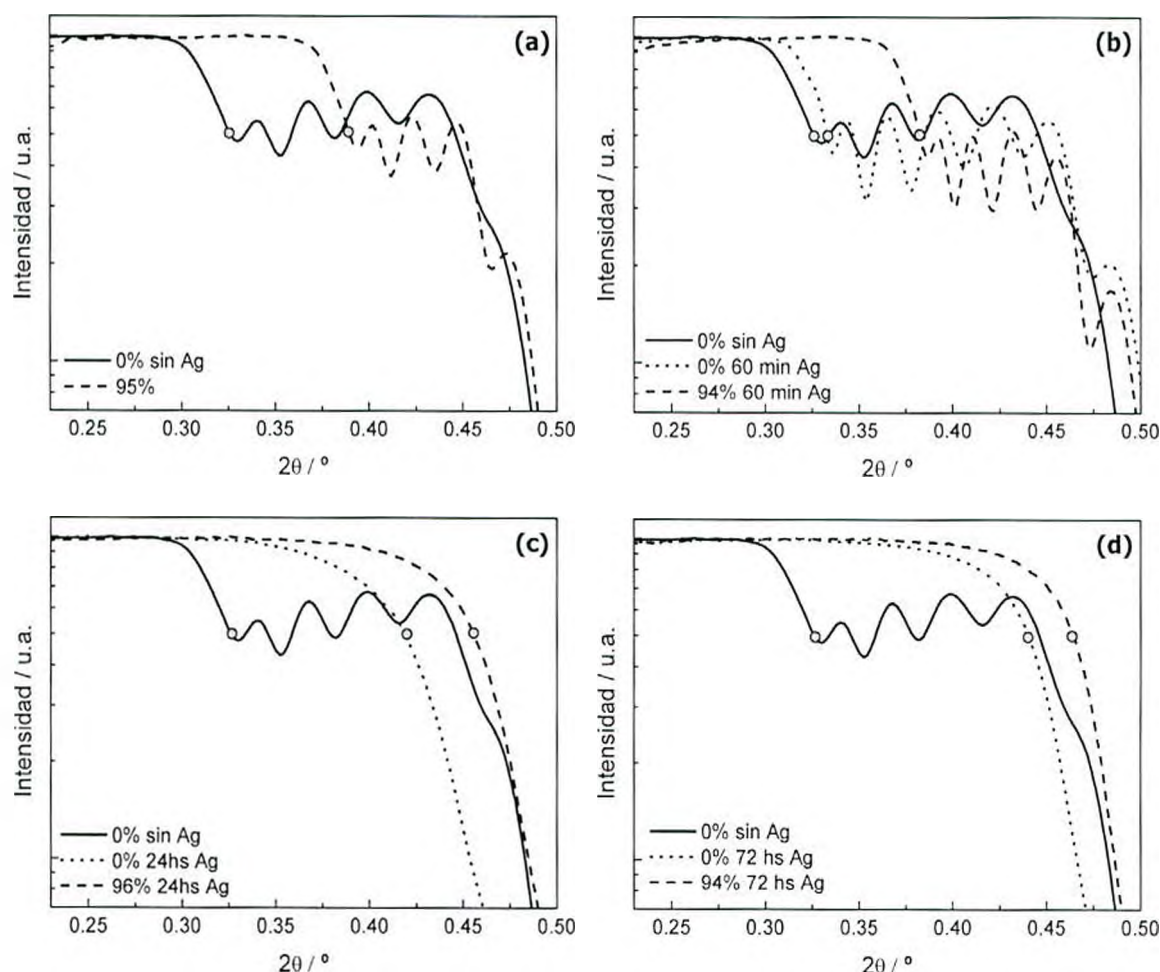


Figura 4.28 Medidas de reflectividad de films con y sin plata, a bajas (~0%) y altas (>94%) humedades, para films infiltrados durante tiempos diferentes. (a) 0 min; (b) 60 min; (c) 24 hs; (d) 72 hs de reacción en la solución de Ag^+ 0.2 M.

Como ya se comentó para el caso de titania, las nanopartículas de plata dentro de los poros disminuyen el volumen mesoporoso accesible. Se cuantificó la cantidad de agua que condensa en los poros a partir de las variaciones de las densidades electrónicas medidas por XRR (Figura 4.28). Los resultados se presentan en la Figura 4.29.

Las tendencias halladas son similares a las previamente presentadas para TB y TF con plata y agua.

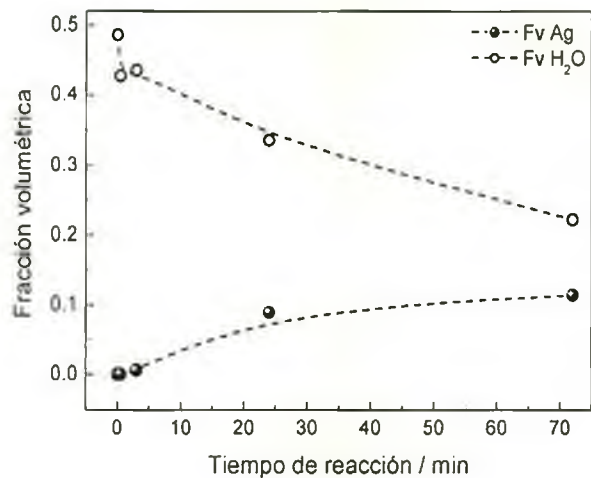


Figura 4.29 Fracciones volumétricas de plata (Fv Ag) y agua (Fv H₂O) a medida que aumenta el tiempo de reacción de reducción de plata dentro de films de SC. Las líneas son una guía para la vista.

b) Estudios espectroscópicos de films de SC con NP de plata

Finalmente, se realizó el análisis por espectroscopia UV-Visible de los films de SC infiltrados en las condiciones reportadas anteriormente. Las medidas se realizaron tomando un film de SC sin infiltrar como blanco. Los resultados se presenta en la Figura 4.30.a, junto con al progreso de la absorbancia del plasmón con el tiempo de reacción (Figura 4.30.b).

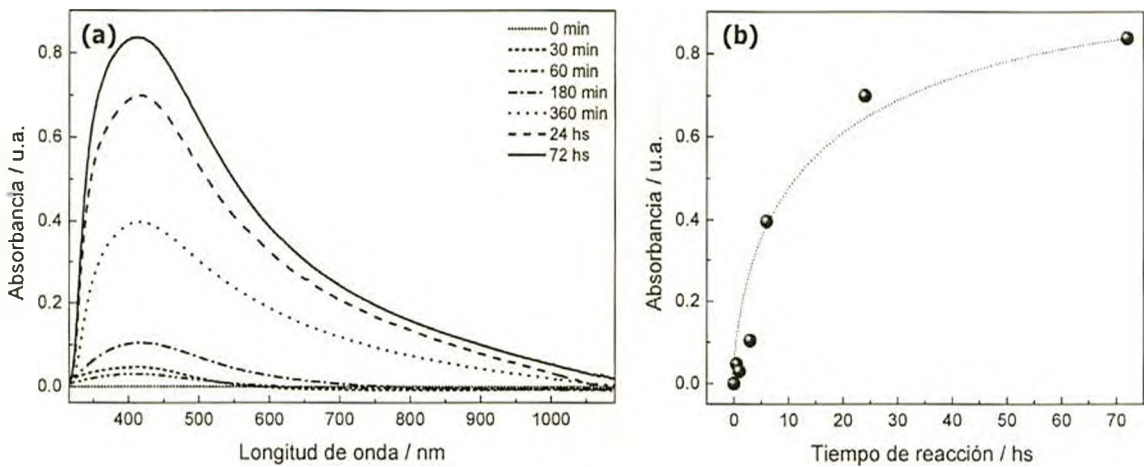


Figura 4.30 (a) Plasmones de Ag dentro de films de SC, infiltrados en una solución 0.2 M de Ag⁺. (b) Absorbancia máxima, medida a 414 nm, de los plasmones de Ag para los films presentados en (a). La línea es una guía para la vista.

Se observa un incremento de la absorbancia del plasmón, centrado en 414 nm, con el tiempo de reacción, con un desarrollo notable a partir de las 6 hs en solución de plata. Sin embargo, las intensidades máximas alcanzadas son mucho menores que las previamente presentadas en el caso de films de titania mesoporosa.

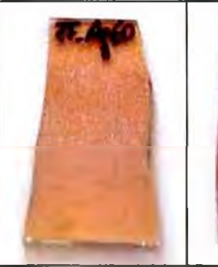
La longitud de onda del plasmón es menor a la obtenida para films de TiO₂, ya que matriz de SiO₂ posee una constante dieléctrica menor^{45,48}. Este valor es cercano al esperado según la aproximación dipolar para Ag@SiO₂, el cual se encuentra en ~400 nm. Para calcular este valor, se utilizó $\epsilon_{\text{SiO}_2} = 2.12$.

3.4) Síntesis de NP de plata en films mesoporosos de ZrO_2

A lo largo de esta tesis también se ha trabajado en síntesis de NP de plata en matrices mesoporosas de ZrO_2 (moldeado con F127). Sin embargo, dada la poca reproducibilidad que presenta la estructura de poros de este óxido (entre $Im\bar{3}m$ y $Fm\bar{3}m$, coexistiendo ambas fases en la misma muestra en algunas ocasiones), es variable la accesibilidad y, por lo tanto, la reactividad superficial que presenta^{28,65}. Es por ello que no se ha realizado un estudio exhaustivo en este sistema.

Se presenta, a modo de ejemplo, el estudio de films de ZF, sintetizados a 2 mm.s^{-1} (181 nm de espesor, 35% de porosidad, estructura $Im\bar{3}m$)⁶⁶ infiltrados en solución 0.05 M de AgNO_3 . Las fotografías de las muestras obtenidas para diferentes tiempos de reacción se presentan en la Tabla 4.9. Estas muestras poseen una coloración que indica la presencia de NP.

Tabla 4.9 Fotografías de films de zirconia mesoporosa, moldeada con F127, infiltrados durante diferentes tiempos en solución 0.05 M de Ag^+ .

0 min	10 min	30 min	60 min	180 min
				

Se midieron los espectros de estos films, tomando una película sin infiltrar como blanco. Los resultados se muestran en la Figura 4.31.a. Se observa el incremento en la intensidad del plasmón con el tiempo de reacción, pero se alcanzan valores significativamente menores que en el caso de la titania. La comparación con los films de TB infiltrados en la misma solución se muestra en la Figura 4.31.b. El máximo del plasmón se observa en 440 nm para bajos tiempos de reacción, y se desplaza levemente al rojo, hasta 450 nm, para 180 min de reacción. Como en los casos anteriores, este desplazamiento puede relacionarse con un ligero aumento en el tamaño promedio de las NP dentro de los poros al aumentar el tiempo de reacción. Para ZrO_2 , la constante dieléctrica es similar a la del TiO_2 , por lo tanto es esperable que la posición del plasmón sea aproximadamente la misma.

A partir de estos resultados, se concluye que los films de ZF presentan una reactividad intermedia entre la obtenida para óxidos de Si y Ti para la generación de NP de Ag.

Este óxido mesoporoso requiere de un estudio más sistemático para su aplicación como sustrato para NP sintetizadas a partir de reducción *electroless*. Este estudio se realizará en trabajos futuros, con énfasis en obtener films de zirconia mesoestructurados de manera reproducible.

⁶⁶ El espesor y la porosidad se determinaron por XRR a humedad ambiente (40% HR); la estructura se determinó por SAXS.

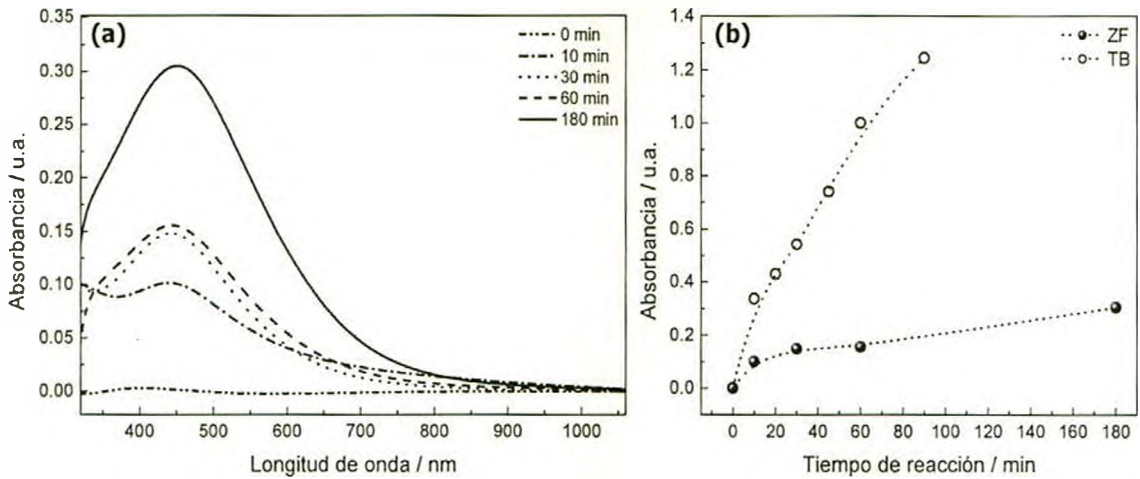


Figura 4.31 (a) Plasmones de Ag dentro de films de ZF, infiltrados en una solución 0.05 M de Ag^+ . (b) Absorbancias máximas de los plasmones de Ag para los films presentados en (a), comparadas con las obtenidas para films de TB en la misma solución de Ag^+ . Las líneas son una guía para la vista.

3.5) Síntesis de NP de plata en films mesoporosos de óxidos mixtos

La síntesis de NP dentro de matrices porosas de óxidos mixtos es particularmente interesante dada la posibilidad de controlar el índice de refracción de la matriz, lo cual modifica las propiedades ópticas del material compuesto. Además, la posibilidad de diseñar matrices catalíticas también abre nuevos horizontes en el diseño de materiales funcionales. Un ejemplo reciente de aplicación de estos materiales es la catálisis de metano utilizando NP de níquel en polvos de óxidos mixtos $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ sintetizados por sol-gel⁶⁶.

En base a las diferentes velocidades de reducción obtenidas en films de titania y sílica, se estudiaron dos sistemas para explotar las reactividades de cada óxido frente a la síntesis *electroless* de NP de plata.

- 1) Sistemas de una capa de óxidos mixtos de Si y Ti.
- 2) Sistemas bicapa y multicapa, contruidos combinando films de sílica y titania. Este punto se estudiará en los Capítulos V y VI.

Los óxidos mixtos de Si y Ti, moldeados con F127, se prepararon según se describió en el Capítulo II. Se estudió la reducción de plata en tres sistemas mixtos: TS19, TS28 y TS55, con el objeto de determinar la relación entre cantidad de plata reducida y concentración de titanio en el sistema. Los tres sistemas poseen poros ordenados en estructuras $Im\bar{3}m$ según se determinó por 2D-SAXS (Tabla 4.10).

a) Cuantificación de NP de plata en films mesoporosos de óxidos mixtos

Los films mesoporosos de óxidos mixtos se sometieron al tratamiento de reducción en solución 0.05 M de Ag^+ y formaldehído al 7% durante 180 min. Análogamente, se trataron film de óxidos puros de Si y Ti con el objeto de comparar los resultados obtenidos con los medidos

para los óxidos mixtos. Los films se sintetizaron a 1 mm.s^{-1} ; los espesores y porosidades^{***} de estas películas, medidos por XRR, se presentan en la Tabla 4.10.

Tabla 4.10 Porosidades, espesores y mesoestructura de films de óxidos mixtos.

Sistema	TS19	TS28	TS55
Espesor / nm	73 ± 3	87 ± 3	100 ± 3
Porosidad / %	27	28	35
d_{110} / nm	13	12	12
2D-SAXS			

Tabla 4.11 Fotografías de films mesoporosos de óxidos puros y mixtos, moldeados con F127, antes y después de la infiltración con solución 0.05 M de Ag^+ . El tiempo de reacción fue de 180 min. Las fotos se tomaron luego de la infiltración (180 min) y 7 meses después.

	SF	TS19	TS28	TS55	TF
sin Ag					
con Ag-180 min					
con Ag-7 meses					

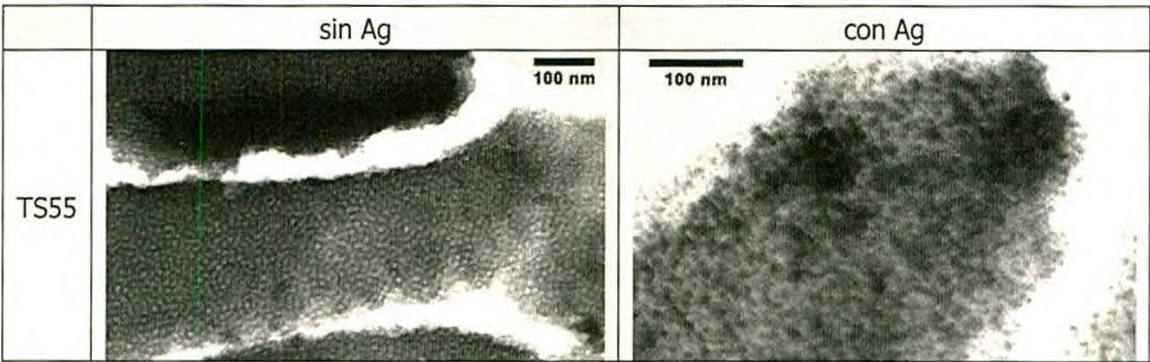
Se obtuvieron fotografías de los films luego de la infiltración, las cuales se muestran en la Tabla 4.11. Se observa claramente un aumento en la intensidad de la coloración de los films a medida que se incrementa la cantidad de titanio en el óxido, para igual tiempo de reacción en cada caso. Como se realizó previamente, este hecho se relacionará con la cantidad de plata, medida por XRR, y la intensidad del plasmón desarrollado en cada caso.

^{***} Las porosidades se calcularon a partir de mediciones de reflectometría realizadas a 40% de HR, por lo tanto, están subestimadas. Sin embargo, al ser films moldeados con F127, no se espera una importante condensación de agua dentro de los poros para esta humedad.

Las muestras también se midieron luego de 7 meses de realizada la infiltración, para observar el envejecimiento de las NP dentro de los films mixtos. Se observa también en la Tabla 4.11 que para los mixtos TS19 y TS28 se intensifica la coloración, indicando un aumento en el tamaño y/o la cantidad de NP generadas. Estos materiales se estudiarán por espectroscopia UV-Visible más adelante en esta sección.

El óxido mixto TS55 es, dentro de los óxidos mixtos estudiados, el más susceptible a presentar segregaciones de fases (presentando regiones de la muestra con SiO₂ puro o TiO₂ puro), debido a que la cantidad de titanio en el óxido es equivalente a la de silicio. En trabajos previos se reportó la formación de una estructura homogénea para este óxido y otros con menos Ti. Para verificar la homogeneidad del material obtenido, se estudió por MET el óxido TS55 infiltrado en solución 0.05 M de Ag⁺ durante 180 min. En la Tabla 4.12 se presentan imágenes de microscopía electrónica de transmisión del film antes y después de la reducción.

Tabla 4.12 Imágenes de MET de TS55 con y sin nanopartículas de plata dentro de los poros.



Las micrografías de MET muestran la homogeneidad del material tanto infiltrado como sin infiltrar. No se han producido segregaciones de TiO₂ que actúen como centros de alta reactividad, sino que las NP se forman en el volumen poroso de manera homogénea.

Los materiales infiltrados se estudiaron por XRR para determinar la cantidad de plata reducida dentro de los poros. Los ángulos críticos de film con y sin plata, para los tres óxidos mixtos estudiados, se muestran en la Figura 4.32. Además, se construyó una curva con los factores de llenados obtenidos en función del contenido de titanio en cada sistema. Se observa que, como ya se había determinado visualmente, al aumentar el contenido de titanio en el óxido, se incrementa la cantidad de plata que se reduce dentro del film, para iguales condiciones de concentración de la solución de Ag⁺ y tiempo de reacción. Si bien se reduce más cantidad de plata en TS55, hay que considerar que este film, además de contener una mayor cantidad de átomos de titanio por cada átomo de silicio, es además más poroso y más grueso que los otros dos films mixtos. El factor de llenado que se alcanza para el sistema TS55 es levemente superior al máximo llenado obtenido para óxidos mesoporosos puros de titanio. Sin embargo, este valor no se muestra en la figura ya que no fue posible medir la cantidad de plata a 180 min de infiltración en solución 0.05M de Ag⁺, ya que a 60 min se alcanza la saturación para este sistema.

Es interesante destacar que la mayor reducción que se alcanza con óxidos mixtos con más titanio indica que los centros de Ti(IV) dentro del óxido se encuentran activos y funcionan como catalizadores de la reacción de reducción.

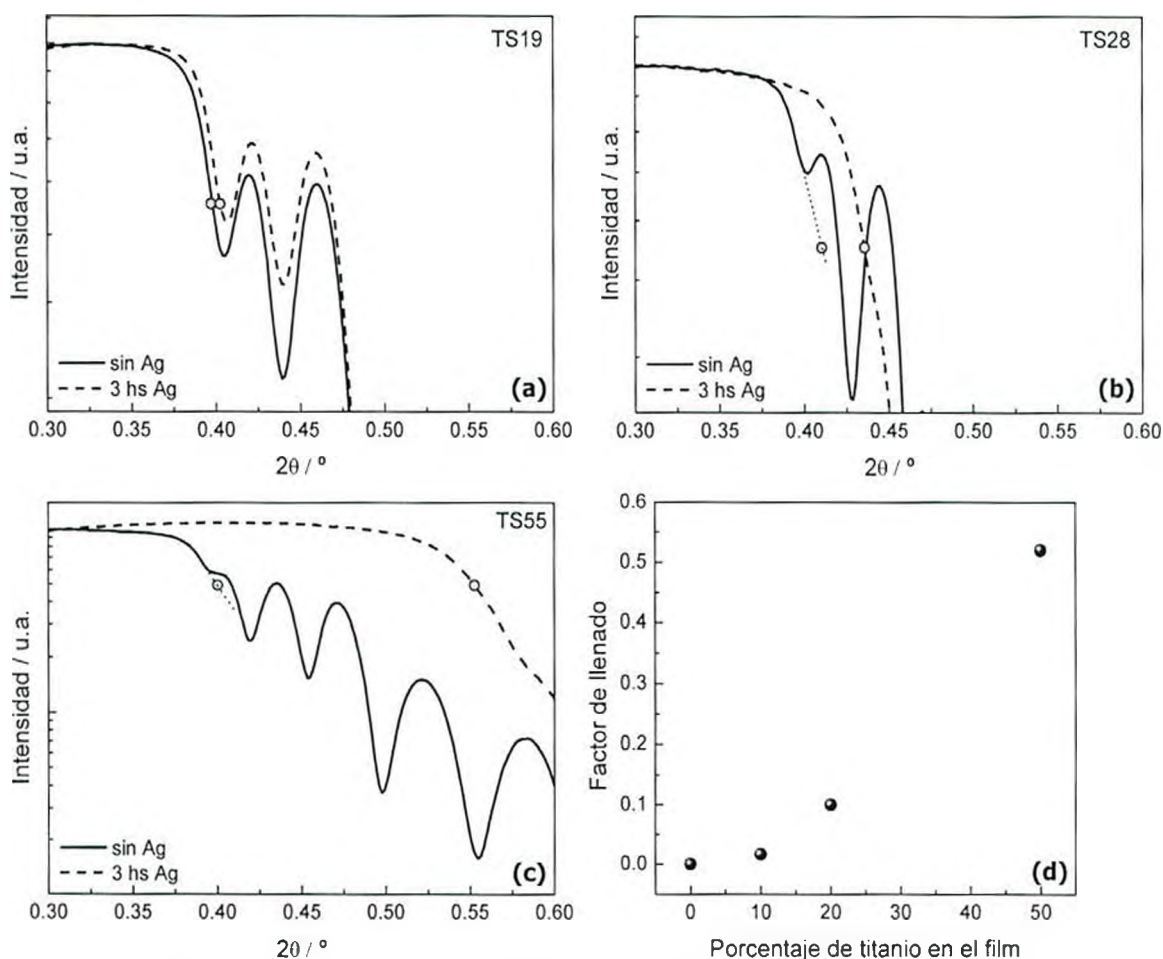


Figura 4.32 Medidas de reflectividad de films de óxidos mixtos TS19 (a), 28 (b) y 55 (c) con y sin plata, a 40% de humedad. Se indican con círculos los ángulos críticos correspondientes a cada film. Se presenta también el factor de llenado, en función del contenido de titanio en el óxido, para 180 min de reacción (d).

b) Estudios espectroscópicos de films de óxidos mixtos con NP de plata

Finalmente, se realizó el estudio por espectroscopia UV-Visible de los films mixtos infiltrados en las condiciones reportadas anteriormente, junto con los óxidos puros. Las medidas se realizaron tomando cada film sin infiltrar como blanco. Se observa en la Figura 4.33.a que el plasmón superficial de la plata se desarrolla para films mixtos a partir de un contenido de Ti del 20%, y aumenta en intensidad con el contenido de Ti (Figura 4.33.b). El cambio en la posición y la forma del plasmón para los diferentes óxidos puede deberse a la variación de tamaño de las NP, a la interconexión entre ellas y/o al cambio del índice de refracción de la matriz dieléctrica que contiene a las NP^{45,46,55}.

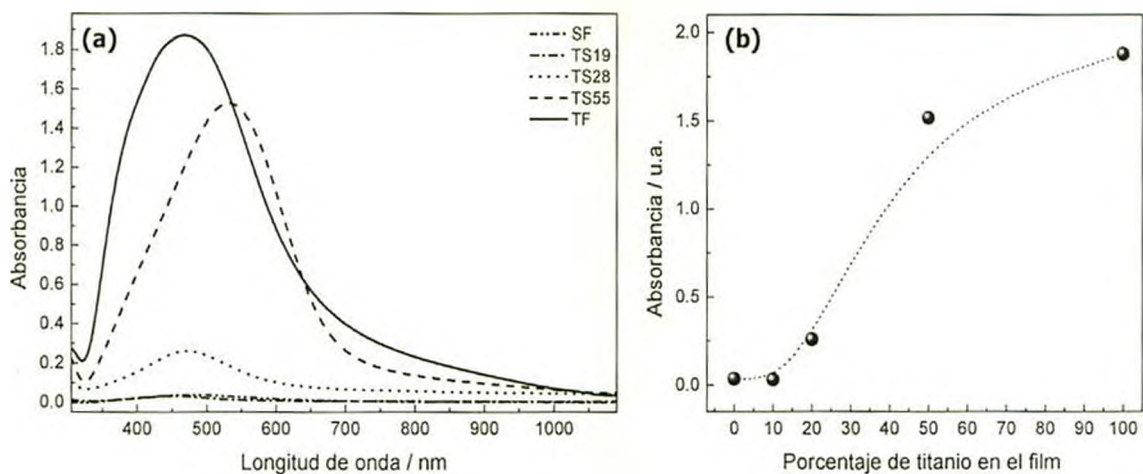


Figura 4.33 (a) Plasmones de Ag dentro de films de sílica, mixtos y titania mesoporosos, infiltrados durante 180 min en una solución 0.05 M de Ag^+ . (b) Absorbancia máxima de los plasmones de Ag para los films presentados en (a). La línea es una guía para la vista.

Estas muestras se dejaron envejecer en oscuridad a humedad y temperatura ambiente, durante 7 meses. Los espectros se muestran en la Figura 4.34.a, y la comparación de las intensidades medidas antes y después del envejecimiento se muestra en la Figura 4.34.b. Se observa un aumento importante (10 veces) de la intensidad medida para el film TS19 infiltrado, y un incremento menor (2 veces) para el film TS28 con Ag. Para el film TS55, la intensidad luego del envejecimiento es levemente superior y es invariante para el film sin titanio (SF). Es interesante notar la enorme diferencia que genera tener sólo un 10% de Ti en la matriz del óxido mixto, comparado con el film de SF.

Un dato adicional que se observa claramente para el sistema envejecido es el corrimiento del máximo hacia el rojo (desde 445 nm para TS19 hasta 525 nm para TS55) a medida que aumenta el índice de refracción de la matriz. El control de la posición del plasmón en función del óxido mixto utilizado es otra herramienta que puede utilizarse para diseñar estos materiales complejos.

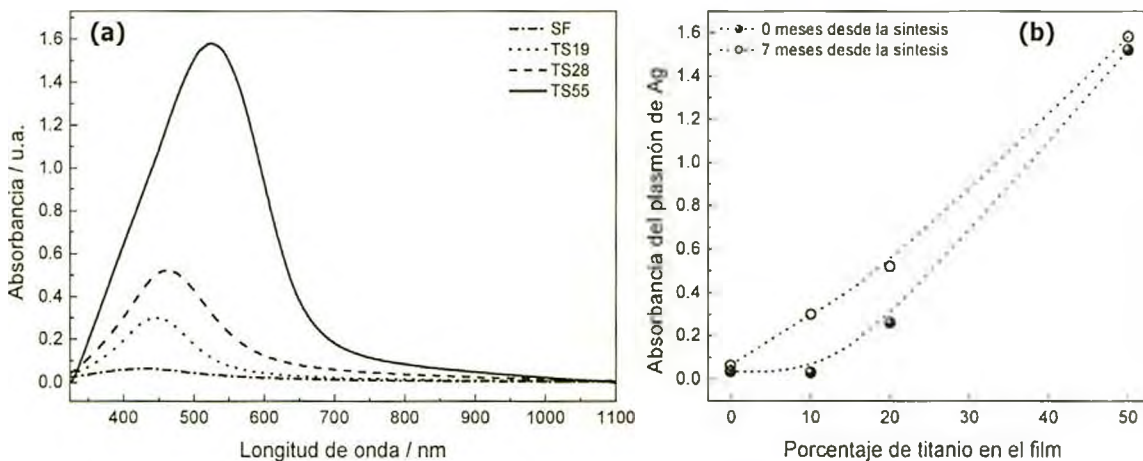


Figura 4.34 (a) Plasmones de Ag dentro de films de sílica, mixtos y titania mesoporosos, infiltrados durante 180 min en una solución 0.05 M de Ag^+ . (b) Absorbancia máxima de los plasmones de Ag para los films presentados en (a). La línea es una guía para la vista.

4) Conclusiones

En la primera parte de este capítulo, se mostró cómo se puede determinar la accesibilidad de un film mesoporoso utilizando la adsorción de un colorante. Primero, se verificó que los films mesoporosos presentan una mayor área superficial expuesta que los no mesoporosos, lo cual también se observó al infiltrar con NP films no mesoporosos de TiO_2 . Luego, se determinó que los sistemas más accesibles entre los estudiados son SB58, SF y SC, dentro de las sílices, y para las titanias se encontró que es mayor la accesibilidad de TF frente a TB. A partir de estos resultados, se eligieron los sistemas TF, TB y SC para estudiar la modificación de estos films con NP metálicas. La elección de estos sistemas permite obtener NP con diferentes tamaños, limitados por el diámetro de poro de cada matriz.

A continuación se confirmó la complejación selectiva de los grupos fosfato a la superficie de titania, mientras que se produce fisorción sobre la superficie de la sílice. Dado que la fuerza de la unión en ambos casos es muy diferente, se pudo eliminar la función del film de sílice mediante el lavado con un solvente mientras que se conservó aproximadamente el 60% de la función incorporada por complejación en la titania con el mismo lavado. El diferente comportamiento que presentan estos films se explotará en la funcionalización selectiva del óxido de titanio en bicapas que contengan SiO_2 y TiO_2 , en el capítulo siguiente.

En la segunda parte del capítulo, la modificación de films mesoporosos con NP de Ag se realizó mediante la reducción *in situ* de cationes Ag^+ dentro de los poros, utilizando FA como agente reductor. Se exploraron diferentes condiciones y matrices porosas, de manera de obtener un abanico de diferentes materiales nano-compuestos metal@óxido.

Por un lado, se modificó el tipo de óxido mesoporoso, observándose una reactividad creciente frente a la reducción de Ag^+ en el siguiente orden: $\text{SiO}_2 < \text{ZrO}_2 < \text{TiO}_2$. En particular, para TiO_2 también se estudió la influencia de la accesibilidad, obteniéndose altos valores de llenado con NP a menores tiempos de reacción para el sistema más accesible: TF. La diferencia de reactividades frente a la reducción de plata observada en matrices mesoporosas de SiO_2 y TiO_2 será explotada en capítulos siguientes para ubicar selectivamente NP en el espacio en estructuras de dos o más capas formadas por ambos óxidos.

También se estudió la influencia de la concentración de Ag^+ en la solución reductora, obteniéndose las siguientes conclusiones para matrices mesoporosas de TB y TF:

- × en soluciones de Ag^+ más concentradas se alcanzan rápidamente valores altos de llenado, pero se llega a saturación para tiempos cortos de reacción;
- × en soluciones de Ag^+ más diluidas; la reducción de NP en los films es más gradual, lo cual brinda un mayor control del llenado, y, por lo tanto, de la intensidad del plasmón.

La reducción de plata en films mesoporosos de titania se realizó en condiciones suaves y en tiempos cortos de reacción. Para obtener nanopartículas metálicas dentro de matrices de sílica se necesitaron soluciones de Ag^+ más concentradas y mayores tiempos de reacción.

Las matrices mesoporosas con NP de Ag desarrollan plasmones muy intensos en el visible, en poco tiempo de reacción y utilizando un método de síntesis sencillo y reproducible. La posibilidad de controlar el llenado de los poros en función del tiempo de reacción y el tamaño

de las NP según el surfactante utilizando para moldear el óxido, brinda herramientas muy poderosas para poder diseñar las propiedades ópticas de estos materiales.

Se observó la modificación de la longitud de onda de máxima absorción y de la forma del plasmón en función del tamaño de poro la constante dieléctrica de la matriz:

- * en films de SC (tamaño de poro ~3 nm), se obtienen plasmones relativamente angostos, centrados en 414 nm;
- * en films de TB (tamaño de poro ~5 nm), también se obtiene plasmones angostos pero debido a la mayor constante dieléctrica respecto del SC, el plasmón se desplaza a mayores longitudes de onda, entre 400 y 440 nm;
- * en films de TF (tamaño de poro ~10 nm), se obtiene plasmones muy anchos, con absorciones máximas entre 450 y 510 nm, posiblemente debido a la interconexión entre las NP a través de los cuellos entre poros o a la dispersión de tamaños de partículas.

Una herramienta adicional para el diseño de las propiedades de los plasmones es la posibilidad de controlar la intensidad absorbida en función de la cantidad de NP formadas dentro de los poros. Este control se relaciona, para un mismo sistema mesoporoso, con el tiempo de reacción y la concentración de la solución de Ag^+ .

La síntesis de NP dentro de óxidos mixtos mesoporosos permite controlar la cantidad de plata reducida en los poros en función del contenido de Ti en el óxido. Además, la variación del índice de refracción que presentan de los óxidos mixtos en función de su composición brinda una herramienta adicional para diseñar las propiedades ópticas de estos materiales. La potencial modulación de la catálisis de una reacción mediante la modificación de la composición del óxido es una de las aplicaciones más interesantes derivadas de estos sistemas nano-compuestos.

Los films mesoporosos infiltrados son excelentes matrices para SERS ya que no sólo se puede controlar el tamaño y la cantidad de NP, determinando sus propiedades ópticas, sino que además, en muchos casos, poseen porosidad accesible, permitiendo la difusión de analitos o reactivos hasta las NP metálicas.

¹ a) C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, J. S. Beck, *Nature*, **1992**, 359, 710; b) J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. Kresge, K. D. Schmitt, C. T.-W. Chu, D. H. Olson, E. W. Sheppard, S. B. McCullen, J. B. Higgins, J. L. Schlenker, *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, 114, 10834.

² a) A. Stein, B. J. Melde, R. C. Schroden, *Adv. Mater.*, **2000**, 12, 1403; b) A. Sayari, S. Hamoudi, *Chem. Mater.*, **2001**, 13, 3151; c) F. Hoffmann, M. Cornelius, J. Morell, M. Fröba, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, 45, 3216.

³ a) L. Nicole, C. Boissière, D. Grosso, A. Quach, C. Sánchez, *J. Mater. Chem.*, **2005**, 15, 3598; b) C. Sánchez, C. Boissière, D. Grosso, C. Laberty, L. Nicole, *Chem. Mater.*, **2008**, 20, 682.

⁴ P. Sutra, D. Brunel, *Chem. Commun.*, **1996**, 2485.

⁵ J. F. Díaz, K. J. Balkus, F. Bedioui, V. Kurshev, L. Kevan, *Chem. Mater.*, **1997**, 9, 61.

⁶ B. Kesanli, W. Lin, *Chem. Commun.*, **2004**, 2284.

⁷ E. J. Acosta, C. S. Carr, E. E. Simanek, D. F. Shantz, *Adv. Mater.*, **2004**, 16, 985.

⁸ J. E. Lim, C. B. Shim, J. M. Kim, B. Y. Lee, J. E. Yie, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, 43, 3839.

⁹ X. Feng, G. E. Fryxell, L. Q. Wang, A. Y. Kim, J. Liu, K. M. Kemner, *Science*, **1997**, 276, 923.

¹⁰ T. Kang, Y. Park, K. Choi, J. S. Lee, J. Yi, *J. Mater. Chem.*, **2004**, 14, 1043.

¹¹ G. E. Fryxell, J. Liu, T. A. Hauser, Z. Nie, K. F. Ferris, S. Mattigod, M. Gong, R. T. Hallen, *Chem. Mater.*, **1999**, 11, 2149.

¹² J. C. Doadrio, E. M. B. Sousa, I. Izquierdo-Barba, A. L. Doadrio, J. Pérez-Pariente, M. Vallet-Regí, *J. Mater. Chem.*, **2006**, 16, 462.

¹³ K. Domansky, J. Liu, L. Q. Wang, M. H. Engelhard, S. Baskaran, *J. Mater. Res.*, **2001**, 16, 2810.

¹⁴ W. Yantasee, Y. Lin, X. Li, G. E. Fryxell, T. S. Zemanian, V. V. Viswanathan, *Analyst*, **2003**, 128, 899.

- ¹⁵ R. Metiver, I. Leray, B. Lebeau, B. Valeur, *J. Mater. Chem.*, **2005**, *15*, 2965.
- ¹⁶ A. Palaniappan, X. Li, F. E. H. Tay, J. Li, X. Su, *Sens. Actuators B*, **2006**, *119*, 220.
- ¹⁷ U. Diebold, *Surf. Sci. Reports*, **2003**, *48*, 53.
- ¹⁸ A. D. Weisz, *Interacción de TiO₂ con carboxilatos acuosos*, Tesis de Doctorado, DQIAQF-FCEyN-UBA, **2001**.
- ¹⁹ P. Mandelbaum, *Películas de TiO₂ y sus interfaces: estructura y fotocatalisis*, Tesis de Doctorado, DQIAQF-FCEyN-UBA, **1999**.
- ²⁰ M. A. Blesa, A. D. Weisz, P. J. Morando, J. A. Salfity, G. E. Magaz, A. E. Regazzoni, *Coord. Chem. Rev.*, **2000**, *196*, 31.
- ²¹ M. E. Calvo, *Fotoelectrocatalisis con electrodos de TiO₂. El rol de la microestructura*, Tesis de Doctorado, DQIAQF-FCEyN-UBA, **2005**.
- ²² E. L. Crepaldi, G. J. A. A. Soler Illia, D. Grosso, P. A. Albouy, C. Sánchez, *Chem. Commun.*, **2001**, 1582.
- ²³ S. Y. Choi, M. Mamak, N. Coombs, N. Chopra, G. A. Ozin, *Nano Lett.*, **2004**, *4*, 1231.
- ²⁴ E. Martínez Ferrero, D. Grosso, C. Boissière, C. Sánchez, O. Oms, D. Leclercq, A. Vioux, F. Miomandre, P. Audebert, *J. Mater. Chem.*, **2006**, *16*, 3762.
- ²⁵ H. K. Jheong, Y. J. Kim, J. H. Pan, T. Y. Won, W. I. Lee, *J. Electroceram*, **2006**, *17*, 929.
- ²⁶ Y. Sakatani, D. Grosso, L. Nicole, C. Boissière, G. J. A. A. Soler Illia, C. Sánchez, *J. Mater. Chem.*, **2006**, *16*, 77.
- ²⁷ M. A. Carreon, S. Y. Choi, M. Mamak, N. Chopra, G. A. Ozin, *J. Mater. Chem.*, **2007**, *17*, 82.
- ²⁸ P. C. Angelomé, *Films delgados mesoporosos de óxidos metálicos, mixtos e híbridos. Hacia un diseño racional de nanomateriales funcionales*, Tesis de Doctorado, DQIAQF-FCEyN-UBA, **2008**.
- ²⁹ P. C. Angelomé, G. J. A. A. Soler-Illia, *Chem. Mater.*, **2005**, *17*, 322.
- ³⁰ P. C. Angelomé, S. Aldabe-Bilmes, M. E. Calvo, E. L. Crepaldi, D. Grosso, C. Sanchez, G. J. A. A. Soler-Illia, *New J. Chem.*, **2005**, *29*, 59.
- ³¹ M. Etienne, A. Quach, D. Grosso, L. Nicole, C. Sanchez, A. Walcarius, *Chem. Mater.*, **2007**, *19*, 844.
- ³² C. Sanchez, C. Boissière, D. Grosso, C. Laberty, L. Nicole, *Chem. Mater.*, **2008**, *20*, 682.
- ³³ E. H. Otal, P. C. Angelomé, S. Aldabe-Bilmes, G. J. A. A. Soler-Illia, *Adv. Mater.*, **2006**, *18*, 934.
- ³⁴ R. Michel, J. W. Lussi, G. Csucs, I. Reviakine, G. Danuser, B. Ketterer, J. A. Hubbell, M. Textor, N. D. Spencer, *Langmuir*, **2002**, *18*, 3281.
- ³⁵ P. H. Mutin, G. Guerrero, A. Vioux, *J. Mater. Chem.*, **2005**, *15*, 3761.
- ³⁶ L. M. Bronstein, *Top Curr Chem*, **2003**, *226*, 55, y referencias allí citadas.
- ³⁷ M. Andersson, H. Birkedal, N. R. Franklin, T. Ostomel, S. Boettcher, A. E. C. Palmqvist, G. D. Stucky, *Chem. Mater.*, **2005**, *17*, 1409.
- ³⁸ E. Stathatos, T. Petrova, P. Lianos, *Langmuir*, **2001**, *17*, 5025.
- ³⁹ M. E. Stewart, C. R. Anderton, L. B. Thompson, J. Maria, S. K. Gray, J. A. Rogers, R. G. Nuzzo, *Chemical Reviews*, **2008**, *108*, 494.
- ⁴⁰ E. Hutter, J. H. Fendler, *Adv. Mater.*, **2004**, *16*, 1685, y referencias allí citadas.
- ⁴¹ P. Zolotavin, E. Permenova, O. Sarkisov, V. Nadochenko, R. Azouani, P. Portes, K. Chhor, A. Kanaev, *Chem. Phys. Lett.*, **2008**, *457*, 342.
- ⁴² Y. Liu, X. Wang, F. Yang, X. Yang, *Micro. Meso. Mater.*, **2008**, *114*, 431.
- ⁴³ H. Ko, S. Singamaneni, V. V. Tsukruk, *Small*, **2008**, *4*, 1576 y referencias allí citadas.
- ⁴⁴ Nicolás G. Tognalli, *Nanoestructuras metálicas para espectroscopia SERS de sistemas biomiméticos y de sensado*, Tesis de Doctorado, IB-CAB, **2008**.
- ⁴⁵ D. D. Evanoff, G. Chumanov, *ChemPhysChem*, **2005**, *6*, 1221.
- ⁴⁶ A. Moores, F. Goettmann, *New Journal of Chemistry*, **2006**, *30*, 1121.
- ⁴⁷ E. Martínez, *Preparación y propiedades ópticas de películas delgadas nanocompuestos nanopartícula metálica-matriz mesoporosa con aplicaciones en espectroscopia SERS*, Tesis de Doctorado IT-UNSAM-CNEA, en curso.
- ⁴⁸ S. A. Maier, *Plasmonics: Fundamentals and Applications*, Springer, New York, **2007**.
- ⁴⁹ D. Grosso, G. J. A. A. Soler Illia, E. L. Crepaldi, F. Cagnol, C. Sinturel, A. Bourgeois, A. Brunet-Bruneau, H. Amenitsch, P. A. Albouy, C. Sánchez, *Chem. Mater.*, **2003**, *15*, 4562.
- ⁵⁰ P. B. Johnson, R. W. Christy, *Phys. Rev. B*, **1972**, *6*, 4370.
- ⁵¹ H. Wang, H. Lin, C. Kuo, Y. Cheng, Y. Yeh, *J. Phys. Chem. of Solids*, **2008**, *69*, 633.
- ⁵² H. Zhang, G. Wang, D. Chen, X. Lv, J. Li, *Chem. Mater.*, **2008**, *20*, 6543.
- ⁵³ K. Naoi, Y. Ohko, T. Tatsuma, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*, 3664.
- ⁵⁴ B. D. Cullity, *Elements of X-Ray diffraction*, Addison-Wesley, **1978**.
- ⁵⁵ C. F. Bohren, D. R. Huffman, *Absorption and scattering of light by small particles*, John Wiley & Sons, New York, **1983**.
- ⁵⁶ T. Ung, L. M. Liz-Marzán, P. Mulvaney, *Langmuir*, **1998**, *14*, 3740.
- ⁵⁷ H. Ko, S. Singamaneni, V. V. Tsukruk, *Small*, **2008**, *4*, No. 10, 1576.
- ⁵⁸ A. Taleb, C. Petit, M. P. Pileni, *Journal Of Physical Chemistry B*, **1998**, *102*, 2214.
- ⁵⁹ G. O. Mallory, J. B. Hajdu, *Electroless Plating: Fundamentals and Applications*, American Electroplaters and Surface Finishers Society, Florida, **1990**.

- ⁶⁰ D. N. Passarella, *Films delgados mesoestructurados: síntesis de óxidos con cavidades controladas y sus posibilidades como nanorreactores*, Trabajo Final de Ingeniería en Materiales, IT-UNSAM-CNEA, **2004**.
- ⁶¹ P. C. Angelomé, P. Steinberg, *Comunicación personal*.
- ⁶² M. Klotz, V. Rouessac, D. Rebiscoul, A. Ayrat, A. van der Lee, *Thin Solid Films*, **2006**, *495*, 214.
- ⁶³ R. C. Hedden, H. J. Lee, C. L. Soles, B. J. Bauer, *Langmuir*, **2004**, *20*, 6658.
- ⁶⁴ S. Dourdain, A. Gibaud, *Applied Physics Letters*, **2005**, *87*, 223105.
- ⁶⁵ T. C. Wei, H. W. Hillhouse, *Langmuir*, **2007**, *23*, 5689.
- ⁶⁶ S. Zhang, J. Wang, H. Liu, X. Wang, *Catal. Comm.*, **2008**, *9*, 995.

Capítulo V

Bicapas mesoporosas

En este capítulo se presentará la síntesis y caracterización de bicapas formadas por dos óxidos mesoporosos diferentes. Además, se determinarán las propiedades de sorción de cada capa que forma la estructura bicapa. Finalmente, se estudiarán las propiedades de las bicapas frente a la funcionalización y a la reducción de cationes metálicos y se presentará la construcción de materiales nano-compuestos orgánico-inorgánicos y metal-óxido en función de la reactividad de cada capa.

1) Introducción

En los capítulos anteriores, se presentaron las características más importantes que deben conocerse y considerarse al momento de utilizar los films de óxidos mesoporosos como ladrillos para construir materiales más complejos. El conocimiento adquirido permitirá, en este capítulo, comenzar a construir esos materiales avanzados, explotando las diversas características de la biblioteca de films mesoporosos estudiados. El primer paso, entonces, es construir bicapas mesoporosas y estudiar las similitudes y diferencias que puedan presentar respecto a las capas mesoporosas individuales que las componen. El objetivo final es racionalizar las propiedades observadas para poder diseñar estructuras de dos o más capas, con diversas aplicaciones funcionales, en catálisis, óptica, como membranas, etc.

Existen en la literatura algunos ejemplos de films dos o tres capas sintetizadas por el método sol-gel. La mayor parte de estos ejemplos se encuentra en el campo de los recubrimientos antirreflectantes formados por films de sílice y titania; en estos casos, el diseño del espesor de cada capa en función de sus índices de refracción es fundamental para disminuir la reflexión de la luz solar y aumentar de esta forma la eficiencia de celdas solares¹. La literatura referida a bicapas o multicapas formadas por films de óxidos mesoporosos era nula al momento de comenzar este trabajo de tesis. Recientemente, se ha publicado un trabajo mostrando la síntesis y algunas características de bicapas mesoporosas de titania-ceria².

El estudio de bicapas mesoporosas formadas por films de SiO_2 y TiO_2 es de particular importancia para el desarrollo de esta tesis ya que estas bicapas son los bloques de construcción de los cristales fotónicos unidimensionales que se presentarán en el Capítulo VI. Entender las propiedades de una bicapa de este tipo desde la síntesis hasta el comportamiento frente a diversos fenómenos (funcionalización, transporte de material, condensación capilar, reducción de cationes metálicos, etc.) implica el primer paso en el conocimiento de las variables que influyen en el diseño y la aplicación de materiales funcionales multicapa.

En este capítulo, se desarrollará un método para fabricar películas formadas por dos capas mesoporosas y se caracterizarán las bicapas obtenidas para determinar las variaciones de espesor, mesoestructura y propiedades de sorción respecto de las capas individuales. Además, se presentará la funcionalización selectiva de una capa dentro de la bicapa utilizando moléculas orgánicas o nanopartículas metálicas.

2) Síntesis de bicapas mesoporosas

La síntesis de films mesoporosos se describió en el Capítulo II. Las condiciones de preparación de la mayoría de los soles se tomaron de bibliografía y en algunos casos se modificaron para obtener rangos más amplios de propiedades de los materiales obtenidos. Como se comentó en capítulos anteriores, el tratamiento post-síntesis es una variable fundamental para obtener poros ordenados y accesibles, y materiales robustos de manera reproducible³.

El objetivo de esta parte de la tesis es desarrollar un método de síntesis de bicapas mesoporosas, que pueda luego extenderse a sistemas de más de dos capas. Este método de síntesis y post-tratamiento debe cumplir ciertos requisitos:

- a) evitar la disolución de la primera capa al depositar la segunda película por *dip coating*;
- b) minimizar la interpenetración entre los diferentes óxidos porosos de manera tal que cada capa conserve sus propiedades (índice de refracción, reactividad frente a diversas moléculas, propiedades de sorción, etc.);
- c) asegurar la interconectividad entre las capas, para facilitar el transporte de materia dentro de la estructura porosa;
- d) generar una estructura de óxidos robusta y resistente, para que el material obtenido pueda ser aplicado en diversos campos y bajo diferentes solicitaciones.

Para obtener una bicapa que cumpla estos tres requisitos, se debe desarrollar un tratamiento que consolide el esqueleto inorgánico de la primera capa depositada pero sin eliminar completamente el surfactante, de forma tal que las micelas ocupen los poros y se minimice la infiltración al depositar la segunda capa.

Los rangos de temperaturas de eliminación de los surfactantes utilizados en este trabajo son conocidas⁴. Sin embargo, para cada sistema existe un rango de temperaturas de descomposición de cada molde en función de la matriz de óxido que aloja las micelas formadas durante el AEIE. Es por ello que en esta sección se determinó la máxima temperatura de consolidación de la red inorgánica minimizando la eliminación del surfactante para los sistemas estudiados.

Por otra parte, la eliminación del surfactante de las bicapas debe realizarse mediante un tratamiento térmico muy suave, ya que las tensiones que se generan durante la contracción en estructuras de muchas capas deterioran la estabilidad estructural del material. Por lo tanto, la temperatura mínima y el tiempo de tratamiento necesario para eliminar el surfactante también es un parámetro a determinar.

Finalmente, existe un factor adicional a considerar que es la posible cristalización del óxido de titanio durante la calcinación. Para los films de titanio sintetizados por sol-gel, la temperatura de cristalización es relativamente baja, alrededor de los 350-400°C dependiendo del sustrato⁵⁻⁷. En estos films, el tratamiento térmico de calcinación debe ser suficiente para eliminar el surfactante pero debe evitarse el excesivo crecimiento de cristales de anatasa (>5-6 nm), que puede provocar el colapso de la mesoestructura porosa⁷⁻⁹. Dado que una de las propiedades más importantes de los films mesoporosos es su gran área específica, ésta debe conservarse durante el tratamiento térmico.

Los análisis térmicos necesarios para determinar las temperaturas de consolidación y calcinación se realizaron en xerogeles, debido a la dificultad de obtener la masa necesaria para realizar análisis térmico a partir de films. Luego, se aplicaron los tratamientos térmicos determinados para los xerogeles sobre películas de óxidos de titanio y silicio, y se determinó la presencia de grupos orgánicos propios de los surfactantes por espectroscopia IR.

a) Análisis térmico de xerogeles

Se realizaron análisis térmicos de xerogeles mesoestructurados en polvo de los sistemas TF, TB, SF, SB58 y SC. Los xerogeles se sintetizaron como se detalló en el Capítulo II y se estabilizaron durante 2 días a 25°C y 50% HR y luego durante 4 días a 60°C. Los estudios de ATD y ATG se realizaron en atmósfera de aire y con una rampa de 1°C.min⁻¹. Los resultados obtenidos se presentan en la Figura 5.1.

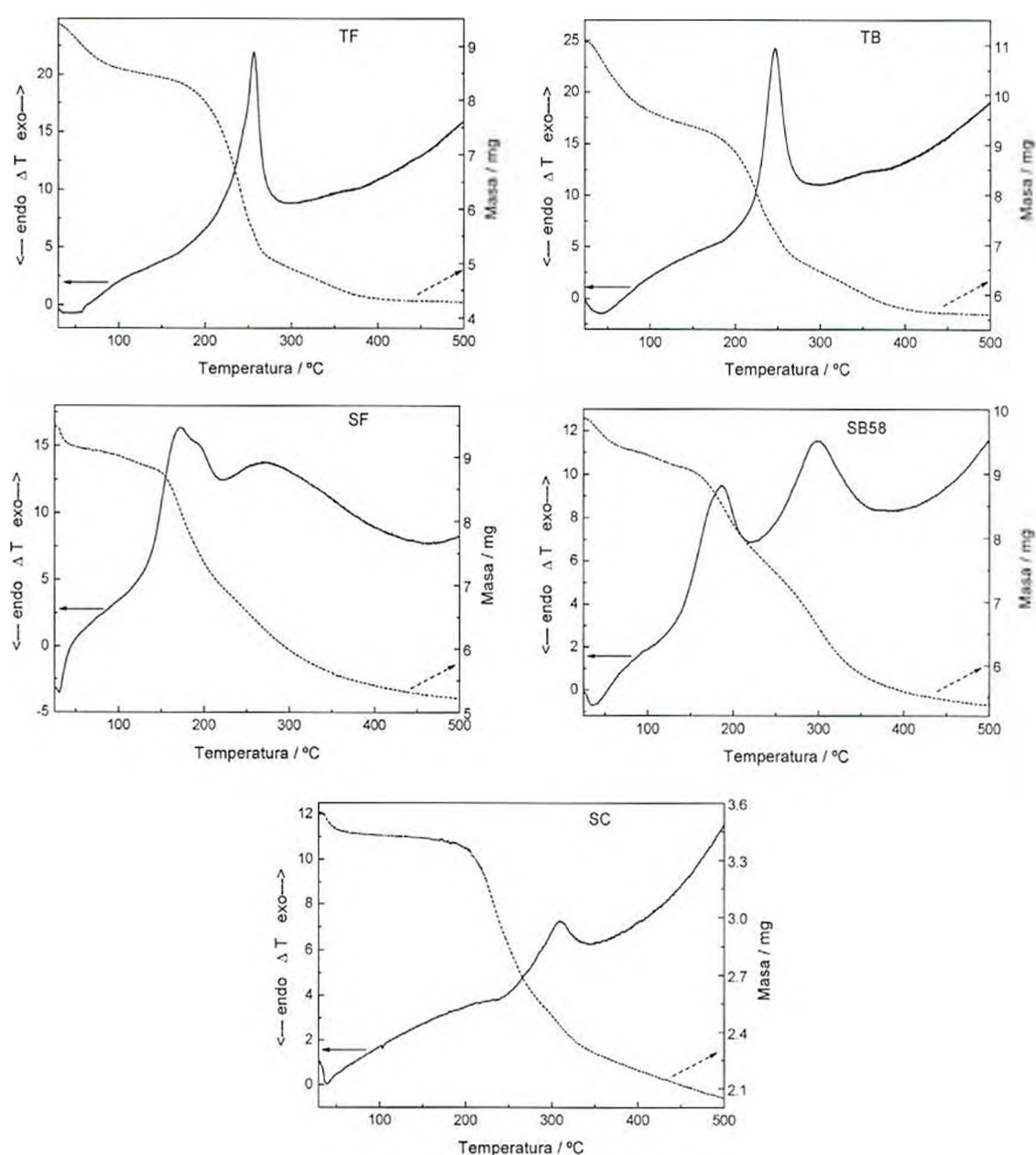


Figura 5.1 Análisis térmico de xerogeles mesoporosos de sílice y titania. Rampa: 1°C.min⁻¹. Líneas sólidas: ATD; líneas punteadas: ATG.

En la Tabla 5.1 se presentan rangos de temperaturas de descomposición para cada surfactante dentro de matrices de titanía o sílica, obtenidos a partir de los ATD de cada sistema.

Tabla 5.1 Rangos de temperaturas de descomposición de los surfactantes estudiados en esta tesis. Entre paréntesis se muestra la temperatura correspondiente al valor máximo del pico exotérmico.

Sistema	Matriz	Surfactante	Temperatura / °C
TF	TiO ₂	F127	220-275 (256)
TB	TiO ₂	Brij58	220-270 (247)
SF	SiO ₂	F127	220-330 (270)
SB58	SiO ₂	Brij58	250-350 (298)
SC	SiO ₂	CTAB 0.10	280-340 (309)

La pérdida de masa que se observa en todos los sistemas antes de los 150°C se debe a la eliminación de solvente poco ligado (etanol, agua y HCl). Los picos exotérmico en ~180°C, que se encuentran acompañados de una importante pérdida de masa en los sistemas SF y SB58, se atribuyen a la eliminación de moléculas pequeñas (ROH y ROR) debido al progreso de la condensación del SiO₂ a partir de alcóxidos de silicio.

Para el mismo surfactante, la temperatura de descomposición del surfactante es levemente menor si la matriz es de titanía, y además, los picos exotérmicos correspondientes a la degradación son más estrechos que para las matrices de sílice.

La cristalización del TiO₂ se observa en TF y TB como un pico muy pequeño y ancho en 350-360°C, calentando el material a 1°C.min⁻¹. Para obtener TiO₂ cristalino, se debería tratar térmicamente el material a T>350°C durante tiempos prolongados, aunque debe considerarse la influencia del sustrato para dicha cristalización^{6,10}.

A partir de los resultados presentados, se observa que es necesario tratar térmicamente los films al menos a 200°C antes de realizar otro depósito, para aumentar la condensación del óxido y eliminar los productos de las reacciones sol-gel (agua, etanol). Además, si se realiza un tratamiento térmico a esta temperatura, la mayor parte del surfactante no se descompone y permanece dentro del material. De esta forma, se logra consolidar el esqueleto inorgánico, sin eliminar el molde, posibilitando la construcción de estructuras multicapa.

Finalmente, para eliminar por completo el molde orgánico y evitar la cristalización extensiva de los óxidos de titanio, se deben calcinar las mono y multicapas sintetizadas al menos a 350°C.

b) Aplicación de los tratamientos térmicos sobre films mesoporosos

El tratamiento térmico de calcinación a 350°C se aplicó sobre films mesoporosos de sílice y titanía moldeados con F127 (TF y SF, respectivamente), depositados sobre silicio (transparente a IR) a 3.6 mm.s⁻¹. Los films se estabilizaron por 24 hs a 130°C y luego se calcinaron a 350°C por 2 hs, a 1°C.min⁻¹ y enfriamiento libre dentro del horno. El material se estudió por espectroscopia IR antes y después de la calcinación para verificar la descomposición del surfactante con el tratamiento térmico. También se estudiaron films de cada óxido sin surfactante (TNM y SNM) como referencia a 130°C. Las mediciones se realizaron tomando un sustrato de silicio como blanco.

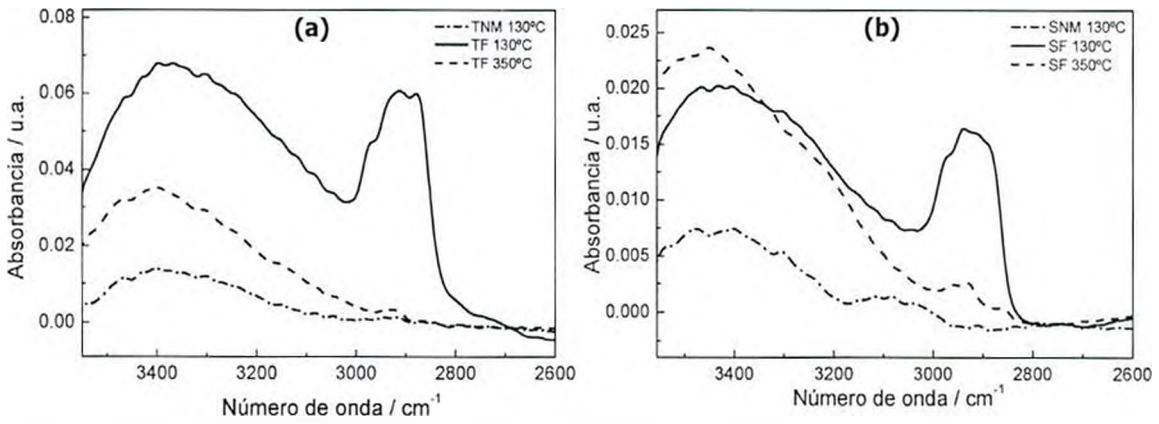


Figura 5.2 Espectros de IR de films depositados sobre silicio a 3.6 mm.s^{-1} y tratados térmicamente a 130 y 350°C. (a) Films de titania moldeados con F127 (TF) y sin surfactante (TNM). (b) Films de sílice moldeados con F127 (SF) y sin surfactante (SNM).

Los espectros obtenidos se muestran en la Figura 5.2, para la zona de vibración ν_{CH} de los enlaces CH de las cadenas hidrocarbonadas del surfactante¹¹, que se presenta como un conjunto de bandas superpuestas entre 2975 y 2880 cm^{-1} . También se muestra la región correspondiente a la vibración ν_{OH} de los grupos OH del agua y los grupos -OH superficiales de los óxidos, entre 3100 y 3500 cm^{-1} .

Para ambos óxidos, se observa la presencia de la banda de vibración ν_{CH} en los films moldeados con el surfactante y tratados a 130°C. En estos films también se observa la banda de vibración del agua. Luego de la calcinación, la banda del surfactante desaparece, verificándose que el tratamiento térmico desarrollado a partir del estudio de los xerogeles moldeados con F127 es efectivo para la eliminación de este molde orgánico. Aun después de calcinación se observa la banda de ν_{OH} , debida al agua adsorbida en el material altamente poroso. La presencia de agua dentro de los films calcinados se estudiará en las secciones siguientes.

Los films no mesoporosos no presentan la banda de vibración ν_{CH} ya que no poseen el surfactante pero se observa la vibración ν_{OH} de los grupos superficiales del óxido y del agua residual.

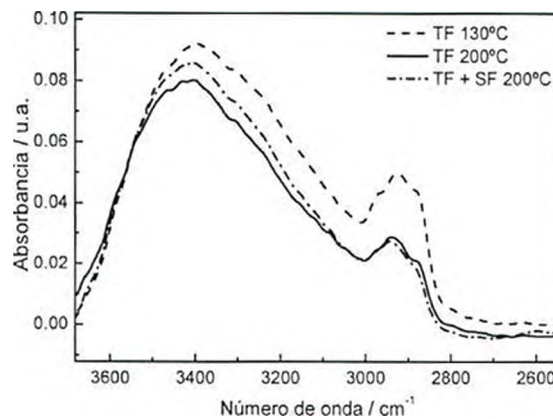


Figura 5.3 Espectros de IR de films depositados sobre silicio a 1 mm.s^{-1} y tratados térmicamente a 130 y 200°C. Primero, se depositó un film de TF, se trató a 130°C, luego a 200°C y finalmente se depositó una segunda capa, de SF, al cual también se estabilizó y luego consolidó a 200°C.

Por otra parte, se aplicó también sobre los films el tratamiento de consolidación a 200°C necesario para preparar films de más de una capa. Para ello, se sintetizó sobre silicio un film de

TF a 1 mm.s^{-1} , se lo estabilizó por 24 hs a 130°C y luego se consolidó a 200°C por 2 hs. Después del tratamiento de consolidación, se sintetizó una segunda capa, de SF, también a 1 mm.s^{-1} y se sometió a la bicapa al mismo tratamiento. Los espectros obtenidos para el film de TF a 130 y 200°C y para la bicapa a 200°C se muestran en la Figura 5.3. En todos los casos, se observa la banda correspondiente al surfactante, el cual debe en lo posible permanecer dentro de los poros de TF para minimizar la infiltración del sol de SF cuando se realiza el segundo film.

En conclusión, mediante la combinación de análisis térmico de xerogeles y espectroscopia IR de films de SF y TF, se ha determinado que un tratamiento necesario de 200°C es suficiente para consolidar los óxidos sin eliminar el surfactante. Dada la similitud encontrada en los análisis térmicos de los xerogeles, este tratamiento térmico se utilizará también para formar multicapas. La calcinación a 350°C por dos horas de films de 8 capas de SF y TF intercaladas se estudió también por IR, y no se encontraron residuos carbonosos en estos sistemas. Los tratamientos de consolidación y calcinación desarrollados se aplicaron a todos los sistemas matriz-surfactante estudiados en esta tesis.

3) Caracterización estructural de bicapas mesoporosas

En el Capítulo III se observó para algunos de los sistemas estudiados, una dependencia del espesor con el sustrato. Cuando se construye una estructura de más de una capa, el sustrato de la segunda capa pasa a ser el film mesoporoso previamente depositado. Por lo tanto, es posible que los espesores obtenidos sobre un film poroso sean diferentes a los obtenidos sobre sustratos densos como vidrio o silicio.

Las propiedades ópticas de un dispositivo multicapa dependen fuertemente del espesor. Es por ello que el conocimiento *a priori* del espesor que tendrá un film depositado sobre otro film poroso es una de las variables principales que deben conocerse para poder diseñar las propiedades ópticas de las multicapas. El estudio de los espesores de bicapas con diferentes tratamientos térmicos sobre la primera capa se presenta en esta sección.

Además del espesor, el arreglo de poros que poseen los films mesoporosos sintetizados en esta tesis también puede estar influenciado por el sustrato mesoporoso. Este efecto será también estudiado en esta sección, junto con las características de las interfases entre ambas capas.

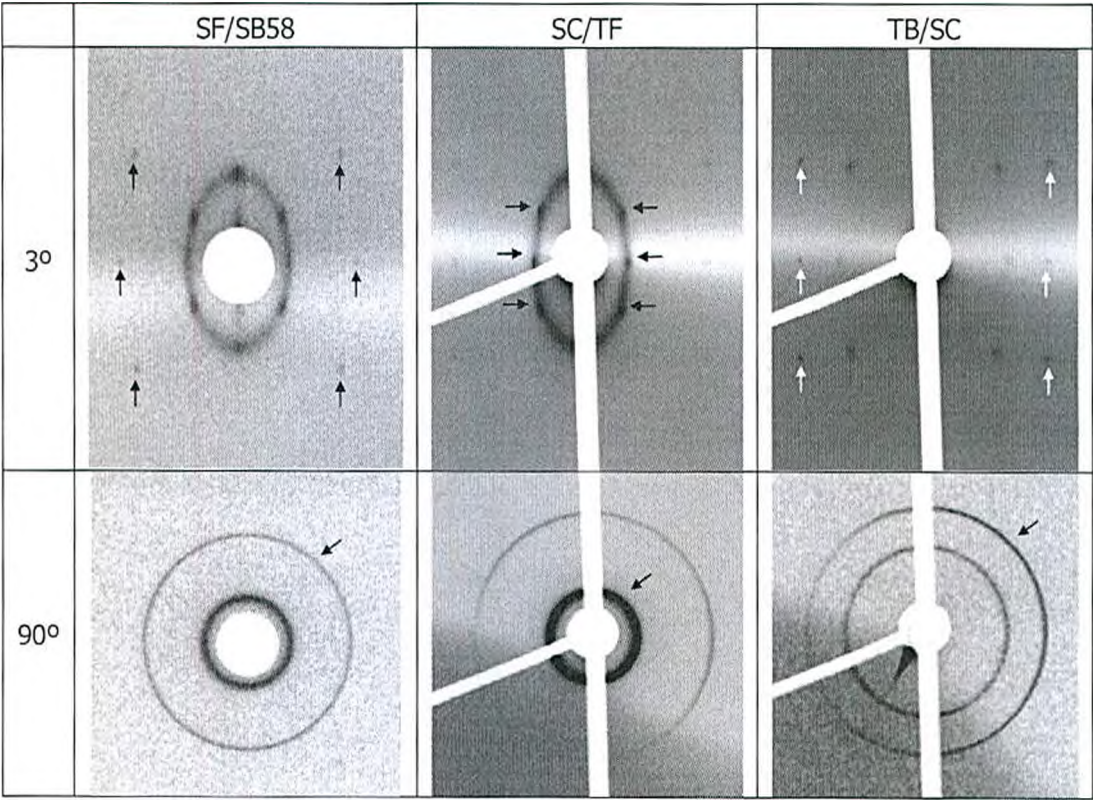
3.1) Estudios de SAXS con detección bidimensional

El objetivo del estudio que se presenta en esta sección es determinar si las dos capas poseen dominios porosos ordenados en dirección perpendicular al sustrato y, además, verificar si se conservan las distancias características de las monocapas cuando se encuentran formando una estructura de dos películas.

La observación de la estructura del arreglo poroso de cada capa dentro de una bicapa se realizó utilizando SAXS con detección bidimensional. Las muestras se estudiaron a 3° de incidencia, para evaluar el ordenamiento de los dominios de poros en paralelos al sustrato, y a 90° para observar los anillos correspondientes a la difracción de los dominios perpendiculares al sustrato. La zona más clara que se observa en dirección horizontal para las muestras medidas con incidencia rasante corresponde a la sombra generada por el sustrato.

Todas las bicapas que se muestran en esta sección se sintetizaron de igual forma: la primera capa se depositó sobre silicio, se estabilizó y luego se consolidó a 200°C antes de la deposición de la segunda capa; la bicapa obtenida se estabilizó y consolidó a 200°C (sin calcinarse) para la observación de las mesoestructuras menos contraídas. Se presentarán sólo algunos ejemplos ilustrativos de los resultados generales observados para los diferentes sistemas.

Tabla 5.2 Patrones de 2D-SAXS (3 y 90°) de bicapas SF/SB58, SC/TF y TB/SC consolidadas a 200°C. Las flechas indican en cada bicapa los puntos y el anillo correspondiente a la estructura de la segunda capa.



En la Tabla 5.2 se muestran los diagramas de 2D-SAXS (a 3 y 90°) de las bicapas SF/SB58, SC/TF y TB/SC consolidadas a 200°C durante 2 hs*. Se describirá cada bicapa por separado. En la columna de la izquierda, se muestra la bicapa SF/SB58. A 3° de incidencia, se diferencian los conjuntos de puntos correspondientes a los arreglos de poros de ambos films, con estructuras contraídas $Im\bar{3}m$ y diferentes distancias interplanares claramente identificables a 90°. El film de SF presenta también regiones de orden local, que dan lugar a la elipse que contiene a los puntos difractados a 3°. Las distancias interplanares, medidas para los planos sin contraer (planos perpendiculares al sustrato) son 6 nm para SB58 y 14 nm para SF. En la columna central, se presentan los resultados de SAXS para la bicapa SC/TF. A 3°, se observan los puntos correspondientes a los arreglos de poros de ambos films, con estructura contraída $Im\bar{3}m$ + orden local para TF y estructura $p6_3/mmc$ para SC. Las distancias interplanares, medidas a partir de los anillos a 90°, son 4.6 nm para SC y 12 nm para TF. Finalmente, en la columna de la derecha, se muestran los patrones de 2D-SAXS de la bicapa TB/SC. A 3°, se observan los puntos correspondientes a los arreglos de poros de ambos films, con estructura contraída $Im\bar{3}m$ para TB y estructura $p6_3/mmc$ para SC. Las distancias interplanares determinadas son 4.6 nm para SC y 6.8 nm para TB.

* La nomenclatura utilizada para nombrar bicapas se definió en la sección 3.2 del Capítulo II.

Se realizaron mediciones de 2D-SAXS sobre otras bicapas, y los resultados encontrados son aproximadamente equivalentes en todos los casos: cada capa conserva la estructura y distancia entre planos de poros que presenta individualmente, como una monocapa depositada sobre un sustrato denso. Más allá de sutiles variaciones en algunos casos, no se ha encontrado una tendencia que implique efectos de epitaxia entre las capas estudiadas.

3.2) Estudios de microscopía electrónica

Las microscopías electrónicas son técnicas útiles para determinar algunas características de las multicapas, como la homogeneidad a lo largo del espesor y la porosidad superficial, por MEB-EC, y las características de las interfases y los arreglos de poros, por MET.

La determinación de los espesores de films de una o dos capas por microscopía electrónica no es simple. Las películas observadas por MEB de perfil no requieren de una preparación de la muestra complicada pero las capas son muy delgadas y relativamente aislantes, lo cual dificulta la focalización del haz de electrones. Sin embargo, esta técnica es muy útil para estudiar films de muchas capas, y se utilizará en el Capítulo VI.

Las muestras de bicapas preparadas para su observación por MET brindan interesante información estructural. Luego de la síntesis y los tratamientos térmicos antes descriptos, las bicapas calcinadas se adelgazaron para la observación de su sección transversal como se describió en el Capítulo II.

En la Figura 5.4 se observa la fotografía de MET de una bicapa SF/TF, con estructuras de poros 3 m . Se observan varias características comunes a todas las bicapas estudiadas:

- × espesor uniforme;
- × arreglos de poros ordenados para las dos capas;
- × superficie poco rugosa;
- × interfase entre capas bien definida.

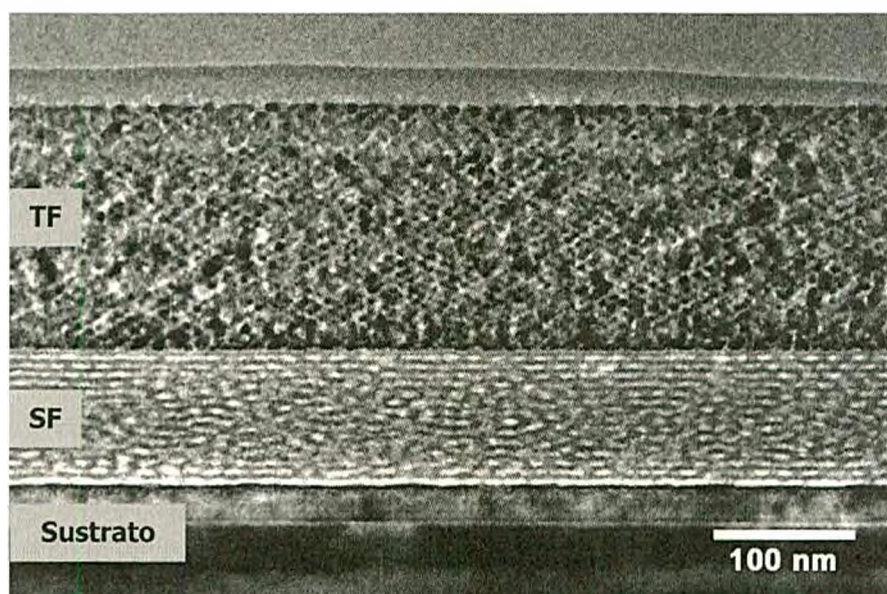


Figura 5.4 Fotografía de MET de bicapa SF/TF depositada sobre silicio a 1.8 mm.s^{-1} .

Para ambos óxidos se observan los poros como zonas blancas, correspondientes a la proyección de los planos (111) de las estructuras contraídas basadas en la $Im\bar{3}m$. En particular, se observa para el film de SF un arreglo de poros elipsoidales debido a la contracción uniaxial del film durante el secado y tratamiento térmico. Para el film de TF, se observa claramente la interconexión entre los poros y algunas regiones oscuras de tamaño mayor que las paredes entre poros; probablemente, en estas regiones se han generado pequeños cristales de anatasa. La cristalización del óxido de titanio mesoporoso depositado sobre films de sílice mesoporosa se mostrará en multicapas, en el Capítulo VI.

Las interfaces entre capas de diferentes óxidos se muestran en detalle en la Figura 5.5, para tres combinaciones de películas mesoporosas: SF/TF, TF/SC y TB/SF. En todos los casos, las interfaces se presentan definidas, sin detectarse la generación de una capa intermedia debida a una posible infiltración de la solución que genera la segunda capa ni la modificación de la estructura de la segunda capa depositada por efectos de epitaxia.

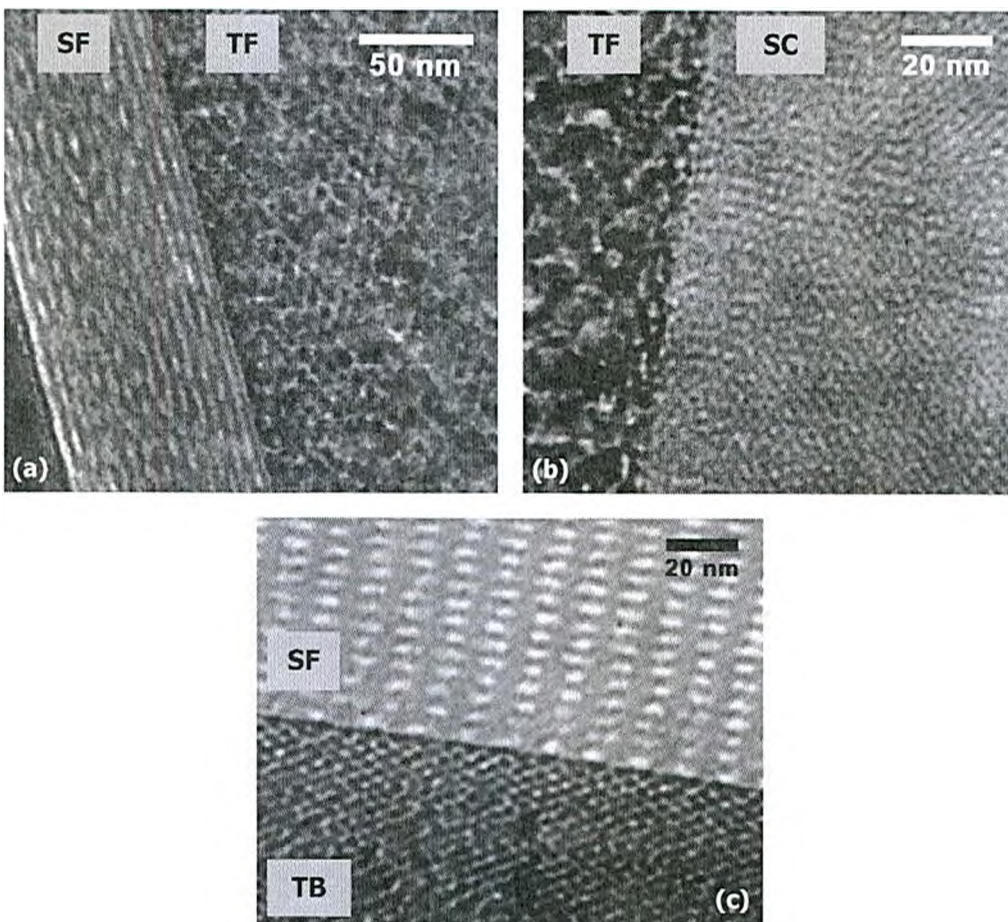


Figura 5.5 Fotografías de MET de bicapas depositadas sobre silicio. Detalle de las interfaces en (a) SF/TF; (b) TF/SC; (c) TB/SF.

En las Figura 5.5.a y c se muestra en detalle las interfaces entre capas para las bicapa SF/TF y TB/SF. La rugosidad de las interfaces es muy baja, y todos los films presentan un arreglo de poros $Im\bar{3}m$. Para las capas de TF y SF Figura 5.5.a y el film de TB en la Figura 5.5.c, se muestran la proyección de los planos (111) de las estructuras $Im\bar{3}m$, mientras que en el film de SF de la Figura 5.5.c, el arreglo de poros observado corresponde a la proyección de los planos (110) ^{12,13}. Por otra parte, en la Figura 5.5.b, se presenta el detalle de la interfase entre

SC y TF, y el arreglo de poros hexagonal 3D del film de SC. El film de TF presenta zonas desordenadas, que pueden corresponder a la aparición de cristales de anatasa.

En conclusión, la observación directa de estas bicapas permite determinar que cada película conserva sus características estructurales, sin presentar una significativa interpenetración. Tampoco se observan efectos de epitaxia sobre el segundo film ni una degradación de la estructura mesoporosa de la primera capa, reforzando las observaciones realizadas por SAXS. En un trabajo reciente, se presentó un efecto ordenamiento biaxial de los poros de un film de ceria mesoporosa depositado sobre titanía mesoporosa, y viceversa, mientras que ese efecto no fue observado para bicapas de SiO_2 y TiO_2 . Los autores atribuyen esta diferencia de comportamientos a la adhesión física entre capas, definida como la diferencia en las energías de cohesión o energía superficial, y plantean que los materiales que posean ángulos de contacto similares tendrán una adhesión física mayor. Los mismos autores determinaron que los films de TiO_2 y SiO_2 poseen una reactividad mutua alta y, por lo tanto, encuentran efectos de epitaxia utilizando estos dos óxidos para formar bicapas.

La ausencia de una intercapa no porosa entre los dos films porosos es un indicio de la buena interconexión que presentan estas películas. Estas características de las bicapas obtenidas a partir de una cuidadosa síntesis hacen posible la construcción de materiales complejos apilando más películas, con buenas propiedades ópticas y de sorción.

3.3) Estudios de reflectometría de RX

Una de las técnicas más apropiadas para determinar espesor de films delgados de una o más capas es la reflectometría de RX¹⁴. Esta técnica se puede aplicar de manera sencilla para estudiar films de una capa, pero también es utilizada para investigar sistemas de más capas, recurriendo a programas que simulan las reflectividades del sistema en función de diversos parámetros como espesor, densidades electrónicas y rugosidades tanto del film como del sustrato, etc. Este estudio es complejo pero brinda información muy precisa sobre las características de films delgados.

Los films sintetizados en esta tesis presentan bajas rugosidades y espesores muy homogéneos, por lo tanto, su espesor puede obtenerse directamente a partir del período de las oscilaciones, como se describió en el Capítulo II. Para estudiar sistemas de dos capas, de espesores similares, se hace necesario utilizar la simulación para determinar cada uno de los espesores. Sin embargo, si los espesores de las dos capas son muy diferentes, es sencillo discriminar las oscilaciones correspondientes a cada capa. En particular, si se deposita un film delgado sobre un film suficientemente grueso (>300 nm), directamente sólo se observan las oscilaciones correspondientes a la interferencia generada por el segundo film depositado. Esta fue la estrategia utilizada para diseñar las experiencias que se muestran en esta sección.

A continuación se presenta la serie de experimentos diseñados para evaluar el efecto de la interfase entre las capas en el espesor de la segunda capa. Se sintetizaron films de TF y SC sobre vidrio a 4 mm.s^{-1} y los mismos fueron sometidos a dos tratamientos diferentes:

- a) estabilización + consolidación por 2 hs a 200°C ;
- b) estabilización + calcinación por 2 hs a 350°C .

El tratamiento (a) tiene como objetivo obtener sustratos mesoporosos con la mayor parte del surfactante dentro de los poros, de manera de minimizar la infiltración. Por otra parte, el tratamiento (b) permite la eliminación completa del surfactante y, posiblemente, aumente la rugosidad al dejar libres los poros superficiales. Sobre estos dos tipos de películas, se sintetizaron films mesoporosos a 1.5 mm.s^{-1} de manera tal de obtener las siguientes bicapas:

- × Vidrio/SC(200)/TB
- × Vidrio/SC(350)/TB
- × Vidrio/TF(200)/SF
- × Vidrio/TF(350)/SF
- × Vidrio/TF(200)/SC
- × Vidrio/TF(350)/SC

Luego de depositar la segunda película, se procedió al tratamiento habitual de estabilización y finalmente calcinación de toda la estructura bicapa. Los materiales obtenidos se estudiaron por XRR.

En la Figura 5.6 se muestran, a modo de ejemplo, las medidas de reflectometría de films de SC depositados a igual velocidad pero sobre los diferentes sustratos: vidrio, film de TF estabilizado a 200°C o el mismo film de TF pero calcinado a 350°C . Las oscilaciones que se observan se deben únicamente a la interferencia del haz de RX con el film de SC, ya que, como se comentó previamente, el experimento se diseñó de manera tal que la primera capa de TF sea suficientemente gruesa como para no generar oscilaciones de interferencia.

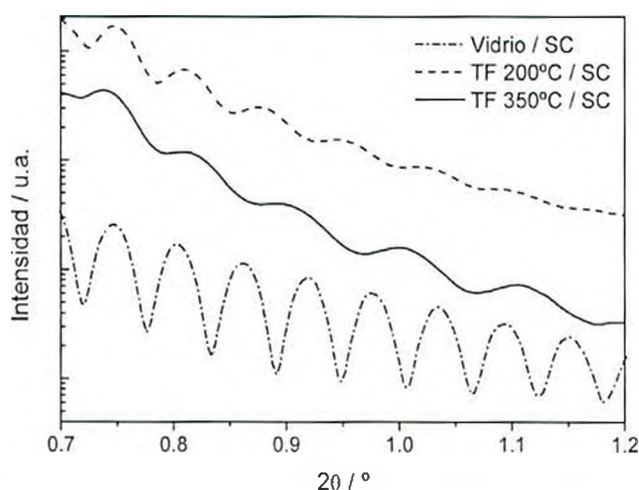


Figura 5.6 Medidas de reflectividad de films de SC depositados sobre diferentes sustratos, a 1.5 mm.s^{-1} . Se muestran el film de SC depositado sobre vidrio, sobre TF estabilizado a 200°C y sobre TF calcinado a 350°C . Las curvas se encuentran desplazadas en intensidad para su mejor apreciación.

La disminución de la amplitud de las oscilaciones de los films depositados sobre TF se puede atribuir a una mayor rugosidad superficial de los films de TF respecto del sustrato denso. Asimismo, se muestra claramente el incremento del período de films depositados sobre otro film mesoporoso respecto al sintetizado sobre vidrio. Estos efectos se observaron para todos los sistemas estudiados.

Por otra parte, al depositar el film de SC sobre TF calcinado a 350°C , se obtiene un espesor menor (mayor período de las oscilaciones) que sobre el film de TF consolidado a 200°C . El

mismo fenómeno se observó para las otras bicapas, y una comparación entre los espesores obtenidos sobre films consolidados o calcinados se muestra en la Tabla 5.3.

Tabla 5.3 Espesor de películas depositadas sobre films mesoporosos estabilizados (a 200°C) o calcinados (a 350°C). La primera capa se depositó a 4 mm.s⁻¹ y la segunda a 1.5 mm.s⁻¹.

Primera capa	Tratamiento térmico / °C	Segunda capa	Espesor 2 ^{da} capa / nm
TF	200	SF	43
TF	350	SF	16
TF	200	SC	119
TF	350	SC	86
SC	200	TB	98
SC	350	TB	63

El espesor de la segunda capa disminuye entre un 30 y un 60% (según la bicapa) respecto al mismo film depositado sobre un mesoporoso consolidado a 200°C.

Además del incremento de la rugosidad de las primeras capas calcinadas, es posible que al depositar la segunda película se produzca la infiltración de los poros superficiales de la primera capa con la segunda solución. La infiltración con la solución puede ser la razón de la disminución del espesor de la segunda capa observado por XRR. Un fenómeno similar se reportó para la síntesis de films de TiO₂ por sol-gel, depositados sobre sustratos densos y sobre films porosos de SiO₂ formados por nanopartículas¹⁵. En este caso, el menor espesor encontrado para la titania depositada sobre el sustrato poroso se atribuye a la interpenetración de la titania dentro de la capa inferior, debido a la presión capilar involucrada en la evaporación del solvente durante la extracción del sustrato poroso de la solución precursora del TiO₂.

En el Capítulo VI se mostrarán los efectos de la posible interpenetración entre capas vecinas en las propiedades ópticas de sistemas multicapa.

El segundo objetivo de esta sección es determinar el espesor de un film mesoporoso depositado sobre otro, y comparar los valores obtenidos con los correspondientes a films depositados sobre sustratos densos. El primer film se sintetizó a 4 mm.s⁻¹, para obtener un espesor importante frente al segundo film, que se depositó a velocidades entre 0.6 y 2 mm.s⁻¹.

Mediante XRR no es posible estudiar los espesores de cada capa en bicapas formadas por el mismo óxido ya que es necesaria una diferencia de densidades electrónicas entre las capas para tener señales de interferencia. Por lo tanto, se utilizaron como "sustratos" films de TF para estudiar espesores de films de sílice depositados sobre éste, y films de SC para determinar espesores de films de titania depositados como segundas capas. Las bicapas formadas por óxidos diferentes son, por otra parte, los bloques de construcción de los cristales fotónicos y por lo tanto es fundamental estudiar la variación de las propiedades de los films al combinar estos óxidos.

Se estudiaron cinco tipos de bicapas, combinando varios films mesoporosos diferentes. La primera capa se estabilizó y luego se consolidó a 200°C por 2 hs antes de la deposición de la segunda capa, la cual se sintetizó a diferentes velocidades, según se indica a continuación.

- * Vidrio/SC/TF, con TF depositado a 0.6 y 1 mm.s⁻¹
- * Vidrio/SC/TB, con TB depositado a 0.6, 1 y 1.5 mm.s⁻¹

- × Vidrio/TF/SF, con SF depositado a 0.6, 1, 1.5 y 2 mm.s⁻¹
- × Vidrio/TF/SB58, con SB58 depositado a 1 y 2 mm.s⁻¹
- × Vidrio/TF/SC, con SC depositado a 0.6, 1, 1.5 y 2 mm.s⁻¹

Los espesores de la segunda capa, obtenidos mediante XRR, se muestran para cada sistema en la Figura 5.7, en comparación con los espesores obtenidos para el mismo film depositados sobre vidrio.

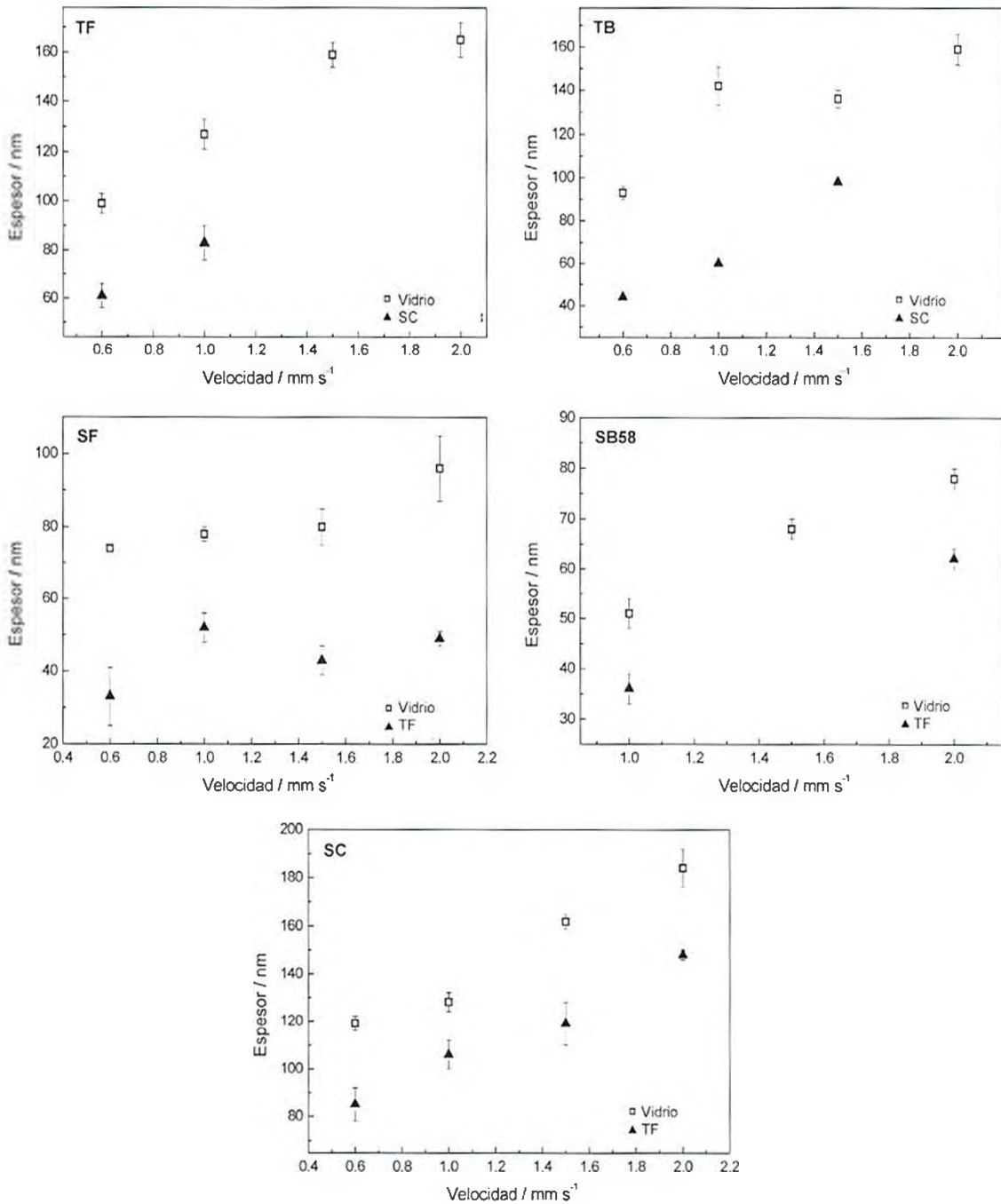


Figura 5.7 Medidas de espesor en función de la velocidad de síntesis para diversos films mesoporosos obtenidos por *dip coating* sobre otro film mesoporoso (TF o SC según el caso). Se muestran los datos obtenidos sobre vidrio (presentados en el Capítulo III) a modo de comparación.

Se observa en todos los casos que los espesores de films depositados sobre un film mesoporoso son entre 30 y 50% menores que los hallados para films depositados sobre vidrio. Este fenómeno puede deberse a modificaciones en el mojado de los soles sobre films relativamente más rugosos que el sustrato de vidrio. El mismo fenómeno se reportó en el trabajo en multicapas mesoporosas presentado por Ozin y colaboradores mientras se desarrollaba esta tesis¹⁶.

La mayor rugosidad de films mesoporosos se verificó a partir de la disminución de la amplitud de las oscilaciones respecto del film depositado sobre vidrio. Este efecto se verá más adelante en esta sección.

En la Tabla 5.4 se muestran un resumen de los espesores obtenidos para la segunda capa depositada sobre un film mesoporoso, en el rango de velocidades estudiado.

Tabla 5.4 Relación entre velocidad de *dip coating* y espesor de films depositados sobre otro film mesoporoso (sustrato).

Sistema	Sustrato	Rango de v / mm.s^{-1}	Rango de espesores / nm
TF	SC	0.6 - 1	60 - 85
TB	SC	0.6 - 1.5	50 - 100
SF	TF	0.6 - 2	30 - 50
SB58	TF	1 - 2	35 - 60
SC	TF	0.6 - 2	85 - 150

Se concluye que para determinar la velocidad de síntesis de films que formen parte de una multicapa, se debe tener en cuenta que el espesor buscado dependerá del sustrato sobre el cual se deposite cada película. Para la primera capa, se deben utilizar las relaciones entre velocidad de *dip coating* y espesor halladas en el Capítulo III; para las capas siguientes, se debe considerar que el espesor disminuye entre 30 y 50% respecto al observado para igual velocidad sobre sustratos densos.

4) Propiedades de sorción de bicapas mesoporosas

En el Capítulo III se estudiaron las isotermas de adsorción de agua de monocapas mesoporosas mediante PEA y se determinó la variación de la presión de condensación capilar para sistemas con diferente tamaño de poro. Sin embargo, sistemas más complejos, compuestos por films de más de una capa, pueden presentar propiedades de sorción distintas a las de las monocapas, debido a la interacción entre capas vecinas de diferentes características fisicoquímicas y/o morfológicas (como tamaños de poro y/o conectividad entre los poros).

El estudio de las propiedades de sorción de cada una de las capas que forma una multicapa se realizó por PEA. La PEA es una técnica apropiada para este tipo de estudios debido a que brinda la posibilidad de determinar la variación de las propiedades ópticas de cada capa de manera independiente al producirse la condensación de agua en las estructuras porosas. Cabe destacar que este tipo de análisis en sistemas de más de una capa no se ha presentado previamente en la literatura.

De manera similar a lo presentado para monocapas, el estudio por PEA se realizó según lo descrito en el Capítulo II. Para una mejor visualización de la variación de las propiedades de

sorción de los films dentro de una bicapa, se estudiaron sistemas bicapa formados por films de sílice y titanía con diferentes tamaños de poros, y con diferentes disposiciones espaciales de las capas (bicapas A/B y B/A). Las isothermas medidas para las monocapas, presentadas en el Capítulo III, se muestran aquí nuevamente a modo de comparación con los resultados obtenidos para las bicapas.

Se estudiaron las siguientes bicapas: SC/TF; TF/SC, SC/TB y TB/SC. Las capas se depositaron sobre silicio a 1 mm.s^{-1} , y fueron estabilizadas y tratadas térmicamente a 350°C por 2 hs.

4.1) Bicapas con SC y TF

Estas bicapas se diseñaron especialmente considerando la diferencia de tamaños de poro que poseen: $d=2.6 \text{ nm}$ para films de SC y $d=9.5 \text{ nm}$ para TF (d =diámetro menor de los poros elípticos). Los tamaños de poros se midieron por PEA para las monocapas, como se mostró en el Capítulo III. Las fracciones volumétricas de poros accesibles para cada capa, V_p , determinadas también por PEA para los films a 97% HR, son las siguientes:

- × Monocapa SC: $V_p=0.43$
- × Monocapa TF: $V_p=0.41$
- × TF en SC/TF: $V_p=0.31$
- × SC en SC/TF: $V_p=0.35$
- × TF en TF/SC: $V_p=0.24$
- × SC en TF/SC: $V_p=0.30$

La diferencia de porosidades de las capas que forman las bicapas respecto de las monocapas puede deberse a diferentes efectos, que se describen a continuación.

1) La primera capa depositada sufre un tratamiento térmico adicional, la consolidación a 200°C (luego de la estabilización a 60 y 130°C), antes de depositar la segunda capa. Además, es sometida luego a otro tratamiento de estabilización, el que se realiza para la segunda capa. Finalmente, es probable que la calcinación produzca una contracción de este film en la bicapa levemente diferente a la de la monocapa, que se encuentra en contacto con el aire. Estos fenómenos determinan en gran parte la porosidad accesible que presentan los films.

2) La segunda capa se deposita sobre un film mesoporoso, lo cual implica un menor espesor y en algunos casos, probablemente, una diferente porosidad.

Sin embargo, los valores de V_{ads} obtenidos son del mismo orden de magnitud para mono y bicapas; lo cual indica que todo el volumen poroso es accesible al vapor de agua. La oclusión de poros en las interfases entre capas, si existiera, es minoritaria y no posee un efecto pronunciado en los equilibrios de sorción. Por lo tanto, las estructuras de poros de ambos tipos de films son accesibles, haciendo posible el estudio de las propiedades de transporte de las bicapas.

Los resultados obtenidos por PEA para monocapas y bicapas de SC y TF se muestran en la Figura 5.8. La condensación capilar (incremento abrupto del volumen adsorbido) en la monocapa de SC se produce a $P/P_s \approx 0.45$ (Figura 5.8.a); mientras que para la monocapa de TF se produce a $P/P_s \approx 0.84$ (Figura 5.8.b). Estos resultados reflejan la significativa diferencia de tamaños de poros debida a la elección de los surfactantes.

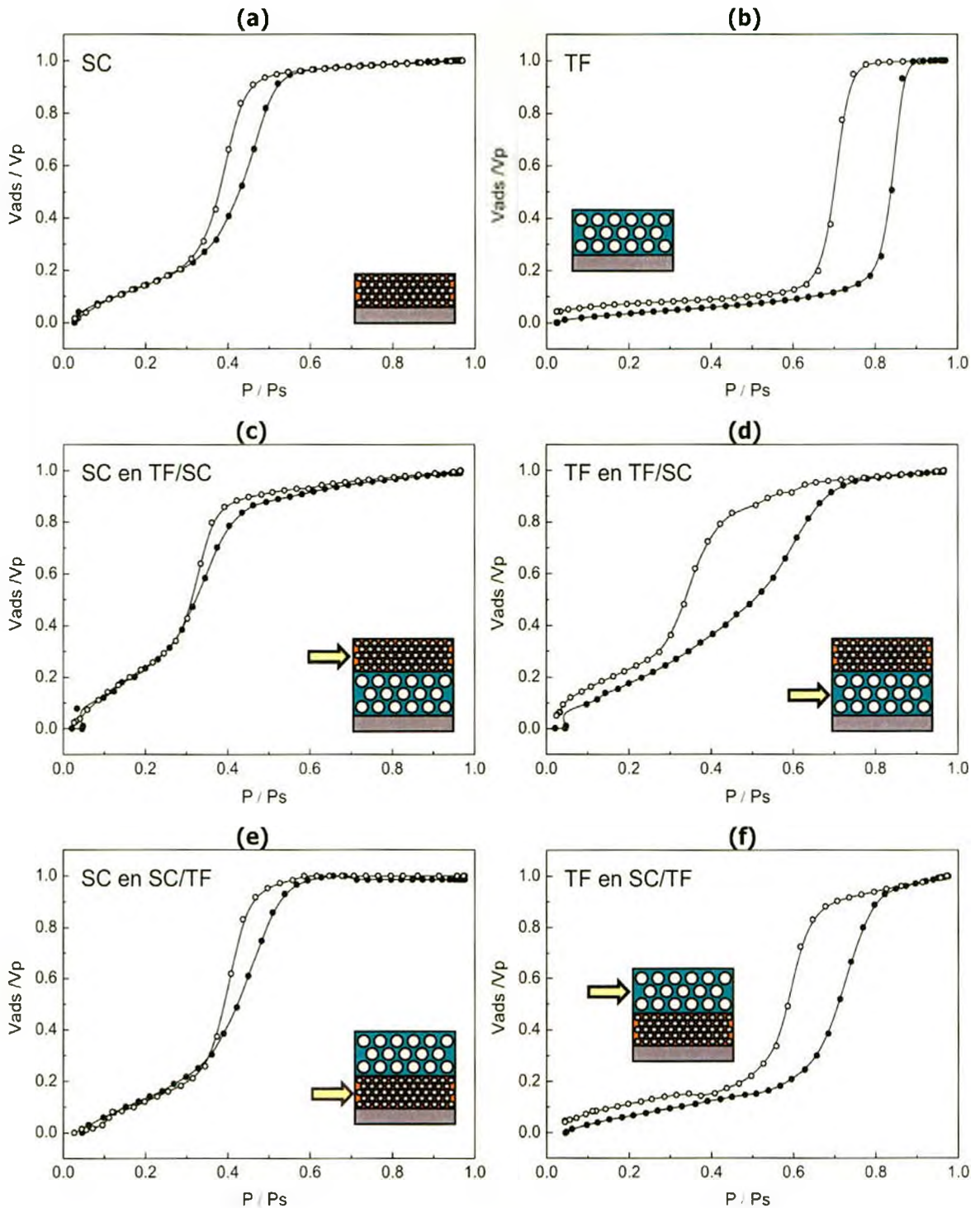


Figura 5.8 Isothermas de adsorción-desorción obtenidas por PEA de monocapas y bicapas mesoporosas. (a) monocapa SC; (b) monocapa TF; (c) SC en bicapa TF/SC; (d) TF en bicapa TF/SC; (e) SC en bicapa SC/TF; (f) TF en bicapa SC/TF. Los círculos cerrados corresponden a las ramas de adsorción y los abiertos a las de desorción. En cada caso se muestra un esquema de la capa analizada, indicada con una flecha.

Las bicapas presentan comportamientos diferentes según la secuencia de deposición de los films. Para la bicapa TF/SC, la condensación en SC se produce a $P/P_s \approx 0.40$ (Figura 5.8.c), valor levemente menor al correspondiente a la monocapa. Para TF en la misma bicapa, el cambio respecto de la monocapa es mucho más significativo: la adsorción de agua comienza a presiones de vapor notablemente menores, alrededor de $P/P_s \approx 0.50$ (Figura 5.8.d). Asimismo, la forma de la curva de adsorción para la capa de SC no difiere considerablemente de la obtenida para la monocapa, mientras que para la titania se observa claramente alterada, ya que la adsorción se produce en un amplio rango de presiones. Junto con el desplazamiento

pronunciado de la curva de adsorción de TF en la bicapa, se observa que la desorción (en $P/P_s \approx 0.70$ para la monocapa de TF, Figura 5.8.b) ocurre a presiones comparables a las necesarias para extraer el agua de la capa de sílice, a $P/P_s \approx 0.40$. Luego, la desorción de agua de la bicapa TF/SC parece estar limitada por la sílice, que posee los poros y cuellos más pequeños del sistema bicapa: el film de SC actúa como el cuello de botella del sistema poroso en su totalidad.

Cuando se invierte el orden de síntesis de la bicapa (SC/TF), las isothermas de adsorción-desorción de las capas de SC (Figura 5.8.e) y TF (Figura 5.8.f) cambian levemente respecto a las monocapas, pero el efecto no es tan marcado como se observó para la bicapa inversa. La condensación capilar en la capa de SC ocurre a $P/P_s \approx 0.40$, de manera similar a la monocapa; la condensación en la capa de TF se produce a $P/P_s \approx 0.70$, la cual es menor a la presión necesaria para condensar agua en la monocapa correspondiente, a $P/P_s \approx 0.84$. En este sistema, ambas capas presentan un comportamiento en sorción cercano al de las capas individuales; sin embargo, la presencia del film de sílice lleno de agua a bajas presiones modifica la dinámica del llenado de poros más grandes del film de TF depositado sobre el primero.

El comportamiento observado revela que la respuesta a la presión de vapor dentro de la cámara de la capa de poros más grandes se encuentra condicionada por el film de poros más pequeños. Si el film que se encuentra directamente en contacto con el vapor sufre condensación primero, como ocurre para el film de SC en la bicapa TF/SC, el film de poros más grandes (TF en este caso) equilibra con una presión de vapor local efectiva que es mayor que la presión dentro de la cámara, debido a que los poros de SC ya se encuentran llenos de agua. En consecuencia, el volumen de agua adsorbido en la capa de TF aumenta de manera progresiva a presiones de vapor relativamente menores que las necesarias para condensar el agua en una monocapa de TF.

Por otra parte, cuando la condensación ocurre primero en el film inferior (el que se encuentra en contacto con el sustrato), como ocurre para la bicapa SC/TF, el film superior experimenta un gradiente de presiones de vapor, el cual disminuye en dirección perpendicular al sustrato. En este caso, la condensación en TF ocurre a presiones mayores que cuando se encuentra en la bicapa sustrato/TF/SC, pero de todas maneras la presión es menor que para la monocapa de TF ya que la presión local no es uniforme y es, en promedio, mayor a la presión en la cámara.

Recientemente, se ha observado en materiales con estructura jerárquica de micro y mesoporos interconectados que la condensación capilar a bajas presiones en los poros más pequeños disminuye la energía de nucleación de gotas de solvente en los poros más grandes¹⁷. Este fenómeno puede ser la explicación de la disminución de la presión de condensación capilar encontrada en los films de TF en contacto con films de SC.

4.2) Bicapas con SC y TB

Para verificar los resultados hallados en el sistema con SC y TF, se construyeron y estudiaron bicapas con SC y TB. Estas bicapas también se diseñaron considerando la diferencia de tamaños de poros: $d=2.6$ nm para films de SC y $d=3.8$ nm para TB (tamaños de poros medidos por PEA para las monocapas). Las fracciones volumétricas de poros accesibles para cada capa, determinadas también por PEA para los films a 97% HR, son las siguientes:

- × Monocapa SC: $V_p=0.43$

- × Monocapa TB: $V_p=0.43$
- × TB en SC/TB: $V_p=0.22$
- × SC en SC/TB: $V_p=0.34$
- × TB en TB/SC: $V_p=0.25$
- × SC en TB/SC: $V_p=0.24$

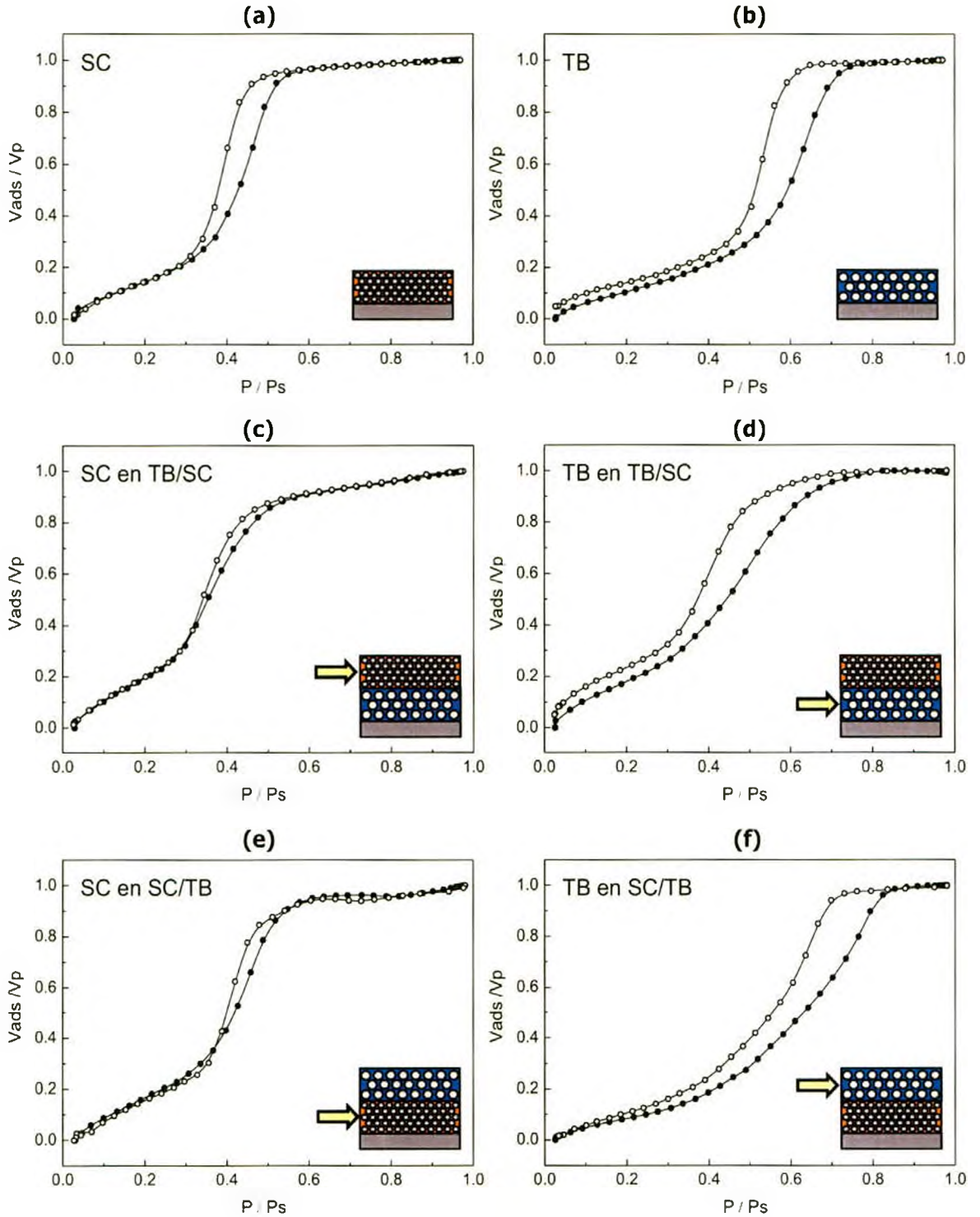


Figura 5.9 Isothermas de adsorción-desorción obtenidas por PEA de monocapas y bicapas mesoporosas. (a) monocapa SC; (b) monocapa TB; (c) SC en bicapa TB/SC; (d) TB en bicapa TB/SC; (e) SC en bicapa SC/TB; (f) TB en bicapa SC/TB. Los círculos cerrados corresponden a las ramas de adsorción y los abiertos a las de desorción. En cada caso se muestra un esquema de la capa analizada, indicada con una flecha.

Nuevamente, la diferencia de porosidades de las películas que forman las bicapas respecto de los films individuales puede deberse a los efectos presentados previamente para las bicapas con SC y TF.

Los resultados obtenidos por PEA para mono y bicapas de SC y TB se muestran en la Figura 5.9. Los resultados obtenidos coinciden con los presentados para las bicapas con SC y TF, pero el efecto es menos notorio debido a la menor diferencia de tamaños de poros entre las películas que forman la bicapa. El incremento del V_{ads} en el film de SC se produce a $P/P_s \approx 0.45$ (Figura 5.9.a); mientras que para TB ocurre a $P/P_s \approx 0.63$ (Figura 5.9.b) debido al mayor tamaño de poros que presenta este sistema.

Para la bicapa TB/SC, la condensación en SC se produce a $P/P_s \approx 0.40$ (Figura 5.9.c), valor levemente menor al correspondiente a la monocapa. Para TB en la misma bicapa, el cambio respecto de la monocapa es más importante, ya que la adsorción de agua comienza a presiones de vapor menores, alrededor de $P/P_s \approx 0.50$, y la adsorción es más gradual que para la monocapa (Figura 5.9.d). Se observa además un desplazamiento de la curva de desorción (en $P/P_s \approx 0.53$ para la monocapa de TB, Figura 5.9.b) hasta un valor de evaporación capilar de $P/P_s \approx 0.40$, que es una presión relativa comparable a la necesaria para evaporar el agua de la capa de sílice. Luego, también en esta bicapa la desorción de agua parece estar limitada por la sílice.

Cuando se invierte el orden de síntesis (bicapa SC/TB), las isothermas de adsorción-desorción de SC no cambian radicalmente respecto de la monocapa (Figura 5.9.e), mientras que las isothermas para TB se ven alteradas, tanto en la adsorción como en la desorción (Figura 5.9.f). La adsorción en TB se produce a lo largo de un rango de presiones relativas, entre $P/P_s \approx 0.52$ y 0.77; un efecto similar se observa para la desorción, la cual ocurre para presiones relativas entre 0.45 y 0.65. Nuevamente, la presencia del film de sílice con poros pequeños, lleno de agua a bajas presiones, modifica la dinámica de sorción de los poros más grandes del film de TB depositado sobre el primero.

En conclusión, se verifica también para este sistema que la respuesta a la presión de vapor dentro de la cámara de la capa de poros más grandes se encuentra limitada por el film de poros más pequeños. Por lo tanto, en lo referente a propiedades de sorción, los films que forman una bicapa no se comportan de manera independiente sino que existe una fuerte sinergia entre ellos. El análisis aquí presentado se utilizará en el Capítulo VI para comprender las propiedades de multicapas depositadas formando cristales fotónicos frente a la adsorción de diversos solventes.

5) Funcionalización de bicapas mesoporosas

La accesibilidad de un sistema poroso a moléculas que posean una funcionalidad (sondas, diversos grupos orgánicos, etc.) es esencial en aplicaciones que impliquen tener una superficie modificada o una membrana selectiva. En particular, la ubicación espacial de funciones por modificación post-síntesis es una manera simple de cambiar selectivamente las características superficiales y de transporte de una capa dentro de un sistema de dos o más capas, en función de las propiedades buscadas.

En el capítulo anterior se demostró que es posible la adsorción de un complejante dentro de la estructura mesoporosa de films de titanio, y que sobre films de sílice se produce cierta adsorción inespecífica que puede eliminarse con el lavado en un solvente adecuado. Se presentó el estudio de la adsorción de dihexadecilfosfato (DHDP) debido a la doble funcionalidad que posee esta molécula: por un lado, compleja selectivamente a superficies de metales de transición a través del grupo fosfato y, por otro, le brindan propiedades de hidrofobicidad al interior de los poros. Además, las cadenas hidrocarbonadas son fácilmente detectables por espectroscopia IR.

La funcionalización de bicapas de sílice y titanio se realizó por varios motivos.

- 1) Verificar accesibilidad de una molécula voluminosa, como el DHDP, en films mesoporosos de sílice que se encuentren depositados sobre un film mesoporoso de titanio.
- 2) Explorar la modificación selectiva de films de titanio en bicapas con TiO_2 y SiO_2 a través de la adsorción y el lavado del DHDP.
- 3) Estudiar la factibilidad de utilizar un film no mesoporoso como barrera hacia la difusión de moléculas hacia o desde un film mesoporoso.

Se sintetizaron monocapas de TF y bicapas formadas por un film de TF cubierto de diferentes films de sílice: SF, SB58 y SNM. La velocidad de síntesis utilizada fue 1.8 mm.s^{-1} para todas las capas. Los films de TF son equivalentes para mono y bicapas y poseen $\sim 170 \text{ nm}$ de espesor, mientras que los films de sílice, depositados sobre el film mesoporoso, poseen espesores menores a 100 nm .

La adsorción de DHDP se realizó según se describió en el Capítulo II, sobre films mono y bicapa y se estudió la evolución de la banda ν_{CH} del funcionalizante en función del tiempo de inmersión de los films en la solución, de manera análoga a lo realizado en el Capítulo IV. En la Figura 5.10 se muestran los resultados de la adsorción de DHDP sobre la monocapa de TF y las bicapas. Las conclusiones obtenidas a partir de esta experiencia se detallan a continuación.

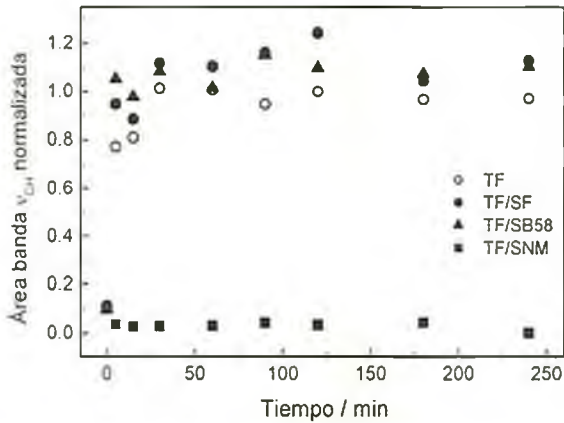


Figura 5.10 Adsorción de DHDP en función del tiempo para TF y bicapas TF/SF, TF/SB58 y TF/SNM. Áreas normalizadas a la adsorción máxima en TF.

- 1) Por un lado, no se observan importantes diferencias entre la cantidad de DHDP adsorbida dentro de la monocapa de TF o en las bicapas de TF/sílice mesoporosa. Tanto el film de SF como el de SB58 son accesibles, como se demostró en el capítulo anterior, y además los films de sílice y titanio se encuentran interconectados. Ambos factores permiten la modificación de la

capa de TF dentro de la bicapa. Se presenta un leve incremento de la cantidad de DHDP adsorbida sobre las bicapas, lo cual es coherente con la adsorción inespecífica de DHDP sobre la superficie de los films de sílice (ver Capítulo IV).

2) Por otro lado, se observa que una capa delgada de sílice no mesoporosa impide la modificación de la capa de TF depositada previamente. Por lo tanto, se demuestra que el film no mesoporoso funciona como una barrera efectiva a la difusión de moléculas hacia la capa mesoporosa.

La selectividad de ciertas moléculas como ácidos fosfónicos o dodecilsulfato hacia las superficies de titania frente a las de sílice ha sido reportada por algunos autores para materiales formados por estos dos óxidos utilizando técnicas de nano-litografía^{18,19}. En este caso, para verificar la selectividad a la adsorción de fosfatos sobre titania mesoporosa, se construyó una multicapa formada por una monocapa TF y una capa gruesa de SF, construida por la deposición consecutiva de 4 capas depositadas a 1.8 mm.s^{-1} . Esta estructura se sometió al mismo estudio de adsorción y lavado de DHDP que el realizado en las monocapas correspondientes, en el Capítulo IV. Los resultados se presentan en la Figura 5.11, comparados con los obtenidos previamente para las monocapas y mostrados en la Figura 4.4.

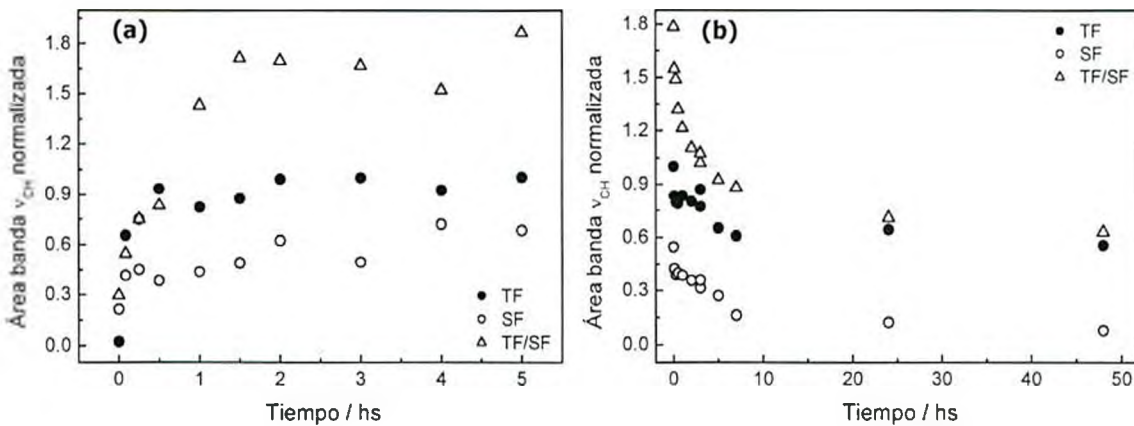


Figura 5.11 (a) Adsorción y (b) lavado de DHDP en función del tiempo para TF, SF y la bicapa TF/SF. Áreas normalizadas a adsorción máxima en TF.

En la Figura 5.11.a se observa que en la bicapa se adsorbe aproximadamente la suma del DHDP incorporado en TF y SF. Esto se debe, como se demostró previamente, a que el área expuesta del film grueso de sílice brinda sitios de adsorción de DHDP sobre SF y, en consecuencia, también sobre TF/SF. Se demuestra nuevamente que el film de sílice permite la difusión del funcionalizante hacia el interior de los poros del óxido de titanio.

Sin embargo, la adsorción sobre la sílice es inespecífica, y la molécula se desorbe si se somete el film funcionalizado a un lavado en un solvente en el cual el DHDP es soluble (THF) durante tiempos mayores a 10 hs (ver Figura 5.11.b). El film grueso de sílice pierde casi la totalidad del DHDP adsorbido, mientras que el film delgado de TF pierde un 40%. Es interesante destacar que la bicapa se comporta de manera similar al film monocapa de TF, perdiendo probablemente sólo el DHDP adsorbido de manera inespecífica sobre ambos óxidos. La bicapa sílice-titania resultante posee DHDP adsorbido por complejación superficial de manera específica sobre los poros de la titania.

En la Figura 5.12 se muestra un esquema de la adsorción de DHDP en TF/SF y del posterior lavado en THF de la bicapa modificada.

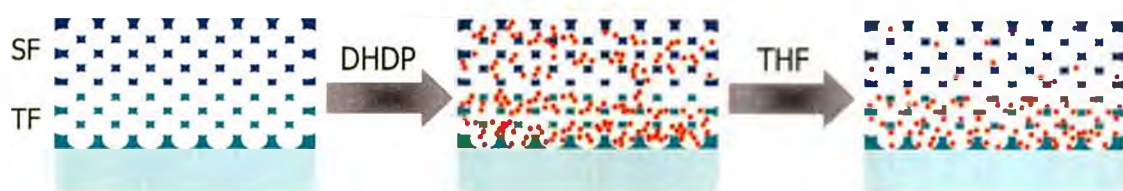


Figura 5.12 Esquema de la adsorción de DHDP en TF/SF y del posterior lavado en THF de la bicapa modificada.

En conclusión, con esta serie de experimentos de funcionalización se han demostrado importantes características de las bicapas.

- a) Las bicapas estudiadas son accesibles a moléculas voluminosas como el DHDP. Esta accesibilidad se debe a la interconexión entre los poros de una misma capa y a la interconexión entre capas a través de la interfase.
- b) Los films no mesoporosos utilizados en sistemas de dos o más capas funcionan como barreras efectivas para el ingreso de especies desde el exterior o, eventualmente, para evitar que moléculas atrapadas en el film mesoporoso difundan hacia el exterior. Ambos comportamientos puede encontrar aplicaciones diferentes como membranas selectivas o para liberación controlada de reactivos.
- c) La construcción de bicapas formadas por diferentes óxidos que incluyan un óxido de metal de transición, pasible a reaccionar con diferentes moléculas mediante complejación superficial, y sílice, permite modificar selectivamente la capa del óxido de metal de transición mediante post funcionalización. La selectividad a la funcionalización con fosfatos encontrada en bicapas $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ es, en principio, extensible a bicapas de $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$, y a otras moléculas con diferentes grupos de anclaje: fosfonatos, mono y dicarboxilatos, difenoles, etc²⁰.

6) Síntesis de nanopartículas metálicas en bicapas mesoporosas

En el Capítulo IV se demostró que es posible producir NP de plata dentro de matrices mesoporosas. Se estudió la reducción de Ag^+ dentro de films de titanía y sílice, y se determinó la diferente reactividad que presentan los dos óxidos frente a la reducción de iones plata en soluciones que contienen formaldehído. Esta reactividad diferencial, dada por la marcada diferencia de las velocidades de reducción, puede explotarse en principio para depositar selectivamente NP en un film de titanía en presencia de films de sílice. El estudio de estas arquitecturas jerárquicas metal-óxido se presenta en esta sección.

Se prepararon bicapas SF/TF, TB/SC y TF/SC y se estudiaron por diferentes técnicas: XRR, SAXS, espectroscopia UV-Visible, EDS y MEB. A continuación se muestran los resultados obtenidos, comparados con los correspondientes a las monocapas, presentados en el capítulo anterior.

a) Estudios espectroscópicos de bicapas con NP de plata

Las bicapas infiltradas de TF/SC muestran a simple vista una diferencia con las monocapas infiltradas de TF: para tiempos largos de reacción, las bicapas no presentan el depósito de plata superficial (ver Tabla 5.5). Posiblemente esto se deba al film de SC que se encuentra por encima del de TF y a que, como se demostró en el capítulo anterior, no se forman NP de plata en los films de sílice en las condiciones aquí presentadas.

Tabla 5.5 Fotografías de la monocapa TF y la bicapa TF/SC antes y después de la infiltración en soluciones de Ag^+ . Se indican la concentración de la solución y el tiempo de reacción.

	Sin Ag	360 min 0.005 M	90 min 0.05 M
TF			
TF/SC			

Se realizó el estudio espectroscópico de bicapas TB/SC y TF/SC infiltradas en solución 0.005 M de Ag^+ durante diferentes tiempos. Las medidas se realizaron tomando las bicapas correspondientes sin infiltrar como blanco.

Los espectros obtenidos para el sistema TB/SC infiltrado se presentan en la Figura 5.13.a, junto con la evolución de la absorbancia del plasmón con el tiempo de reacción (Figura 5.13.b). Se observa un aumento en la intensidad del plasmón, con máximos entre 460 y 470 nm, debido al incremento de la cantidad de NP dentro de la bicapa. Los espectros son muy similares a los obtenidos para monocapas de TB, con la diferencia del corrimiento del máximo del plasmón hacia el rojo, ya que para monocapas el máximo se encuentra entre 430 y 440 nm (ver Figura 4.16). Esta variación puede deberse a que las NP de Ag que se encuentran en la superficie de una monocapa de TB interactúan con la titania y con el aire, mientras que las NP que se encuentran en la superficie de TB dentro de la bicapa, ahora tiene un entorno de titania y sílice, y ésta última posee una constante dieléctrica mayor que el aire.

Al comparar la intensidad lograda para cada tiempo de reacción en bicapas y monocapas, se observa en la Figura 5.13.b que la monocapa desarrolla plasmones más intensos para tiempos de reacción menores que los requeridos para la bicapa. Posiblemente, la presencia del film de SC disminuya la velocidad de difusión de los reactivos hacia el film de TB, lo cual determina que la reducción se produzca más lentamente en la bicapa, para tiempos de reacción cortos en

soluciones de Ag^+ diluidas. Sin embargo, a partir de las 3 hs de reacción, la bicapa alcanza las intensidades de plasmón en las monocapas ($A \sim 1.4$).

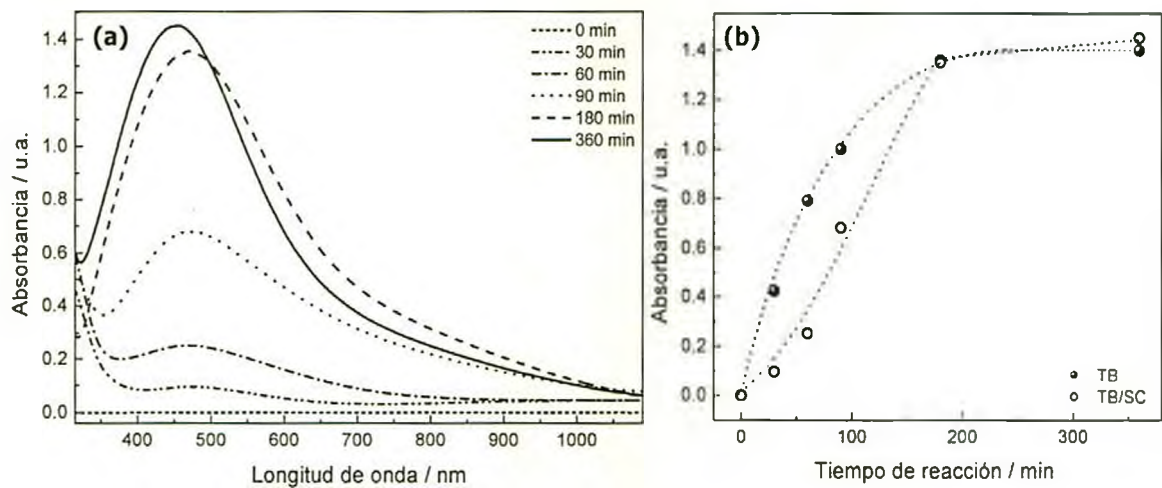


Figura 5.13 (a) Absorbancia de plasmones de Ag dentro de films de TB/SC, infiltrados en una solución 0.005 M de Ag^+ . (b) Absorbancia máxima de los plasmones de Ag para los films presentados en (a), comparados con los resultados obtenidos para la monocapa de TB. Las líneas son una guía para la vista.

También se estudiaron bicapas infiltradas en el sistema TF/SC. Los espectros obtenidos para estas bicapas se presentan en la Figura 5.14.a, junto con la evolución de la absorbancia del plasmón con el tiempo de reacción (Figura 5.14.b). Como se espera, también para este sistema se observa un aumento en la intensidad del plasmón con el tiempo de reacción y para 360 min, la muestra es muy absorbente y no llega señal al detector (no se muestra este espectro en la figura). Esta es una diferencia respecto a lo obtenido para la bicapa de TB/SC pero se encuentra en concordancia con la variación de intensidades de plasmones obtenidas para monocapas de TB y TF, mostradas en el capítulo anterior.

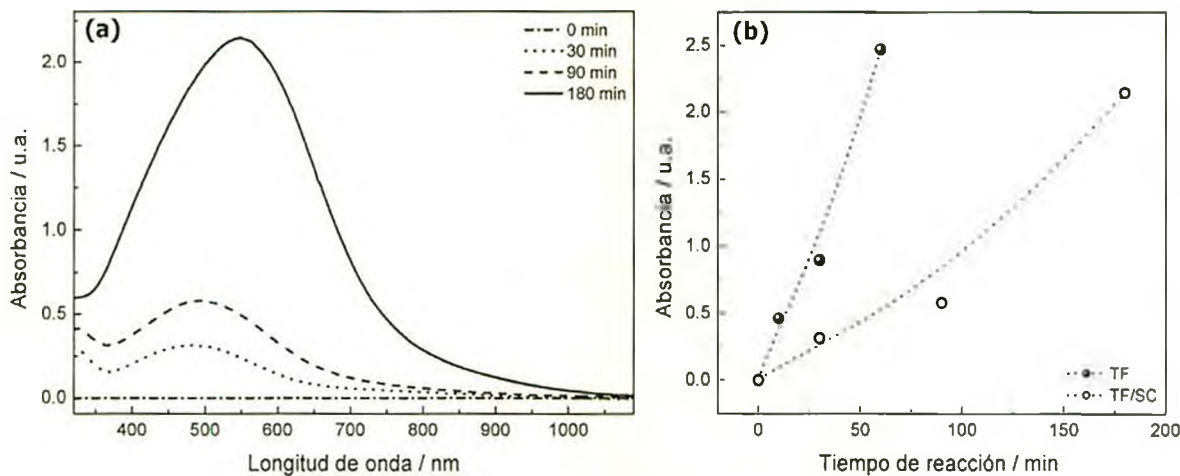


Figura 5.14 (a) Plasmones de Ag dentro de films de TF/SC, infiltrados en una solución 0.005 M de Ag^+ . (b) Absorbancia máxima de los plasmones de Ag para los films presentados en (a), comparados con los resultados obtenidos para la monocapa de TF. Las líneas son una guía para la vista.

Los plasmones desarrollados en estas bicapas son anchos, similares a los obtenidos para monocapas de TF. Como ocurrió para la bicapa TB/SC, también en este caso los máximos se encuentran desplazados hacia el rojo respecto de la monocapa de TF, hasta alcanzar intensidades máximas para longitudes de onda cercanas a los 550 nm. También en este

sistema, el desplazamiento observado puede deberse a interacciones Ag-SC en la interfase entre las dos capas.

De manera similar a lo presentado en monocapas, el aumento de la longitud de onda del plasmón al incrementarse el tiempo de reacción puede atribuirse al crecimiento de las NP dentro de los poros moldeados con F127. Finalmente, la interacción entre NP para altos llenados puede originar múltiples modos de oscilación que ensanchan el plasmón de plata en este sistema, para 180 min de reacción²¹.

Otra similitud con el sistema anterior (TB/SC) es la velocidad de reducción de la bicapa respecto de la monocapa, que se observa en la Figura 5.14.b. La generación de NP a partir de soluciones diluidas se produce más rápidamente en la monocapa de TB respecto de la bicapa, probablemente por la presencia de la capa de SC sobre el film de TB. En este sistema se alcanzan también los valores de absorbancia obtenidos para la monocapa, pero no se muestran ya que, como se comentó anteriormente, para tiempos de reacción de 180 min la muestra presenta altos valores de absorbancia en el visible y no llegan fotones al detector.

b) Cuantificación de NP de plata incluidas en bicapas

En el capítulo anterior se ha demostrado que en ciertas condiciones de síntesis (concentraciones de Ag^+ bajas y tiempos moderados) no se forman NP de plata dentro de films mesoporosos de sílice mientras que sí se generan NP en films mesoporosos de titanía. El objetivo de los estudios que se presentan en esta sección es la cuantificación de la cantidad de NP generadas en un solo paso en una estructura de dos capas sílice-titanía. Como se mostró previamente, una técnica experimental apropiada para determinar la formación localizada del metal dentro del óxido es la reflectometría de rayos X, ya que con esta técnica se pueden determinar las variaciones de las densidades electrónicas de cada capa.

Para poder estudiar bicapas por XRR, las mismas se construyeron de forma tal que la capa menos densa (que posee menor ángulo crítico de reflexión total) esté en contacto con el aire y la más densa se encuentre sobre el sustrato; de esta manera, se pueden observar los ángulos críticos correspondientes a las dos capas. Por lo tanto, los sistemas infiltrados estudiados por XRR que se presenta en esta sección siguen la estructura sustrato/ TiO_2 / SiO_2 ya que para todos los films mesoporosos estudiados se cumple que $\rho_{\text{sílice}} < \rho_{\text{titanía}}$ y, por lo tanto, $\theta_{\text{c sílice}} < \theta_{\text{c titanía}}$.

Se estudió por XRR una bicapa TB/SC infiltrada en solución 0.05 M de Ag^+ y formaldehído al 7% durante diferentes tiempos. Los films se sintetizaron a 2 mm.s^{-1} . A partir de las medidas de XRR del film sin infiltrar, se obtuvieron los espesores y porosidades de cada capa: SC: $140 \pm 8 \text{ nm}$, 35% de porosidad; TB: $150 \pm 5 \text{ nm}$, 28% de porosidad. Como se presentó previamente en este capítulo, el film de SC depositado sobre el film de TB presenta un espesor menor al del film depositado sobre un sustrato denso, para la misma velocidad de síntesis.

Las medidas de XRR sobre este sistema infiltrado se realizaron a humedad ambiente (40%). Los resultados, para diferentes tiempos de infiltración, se presentan en la Figura 5.15, junto con los factores de llenado calculados para cada una de las capas utilizando las ecuaciones descriptas en el Capítulo II.

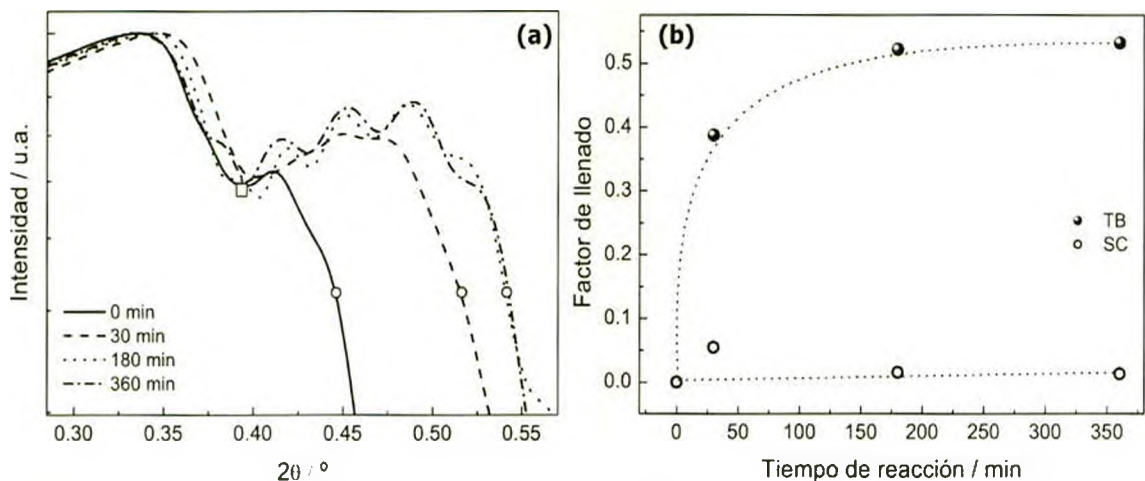


Figura 5.15 (a) Reflectividad en la zona del ángulo crítico de films de TB/SC infiltrados en solución 0.05 M de Ag⁺ durante diferentes tiempos. El cuadrado indica el ángulo crítico del film de SC y los círculos, los correspondientes al TB con Ag. (b) Comparación entre los factores de llenado correspondientes a los films de TB y SC dentro de la bicapa infiltrada durante diferentes tiempos. Las líneas son una guía para la vista.

En la Figura 5.15.a se observa que el ángulo crítico correspondiente al film de SC (en 2θ~0.393°) no varía significativamente con el tiempo de reacción. Sin embargo, el ángulo crítico correspondiente al film de TB, inicialmente en 2θ=0.445°, aumenta hasta 2θ=0.541°, de manera análoga a lo presentado previamente para una monocapa de TB de espesor similar infiltrada en la misma solución precursora. A partir de estos resultados, se puede inferir que existe una síntesis preferencial de NP dentro del film de TB, hecho que produce el incremento de la densidad electrónica de esta película dentro de la bicapa; la reactividad de la sílice es prácticamente nula en estas condiciones de síntesis de NP metálicas. En la Figura 5.16 se muestra un esquema de la deposición selectiva de NP en el film de titania de la bicapa SC/TB. Se puede concluir que, para la reacción de reducción de NP de plata, cada capa presenta reactividad independiente en este sistema de dos capas.

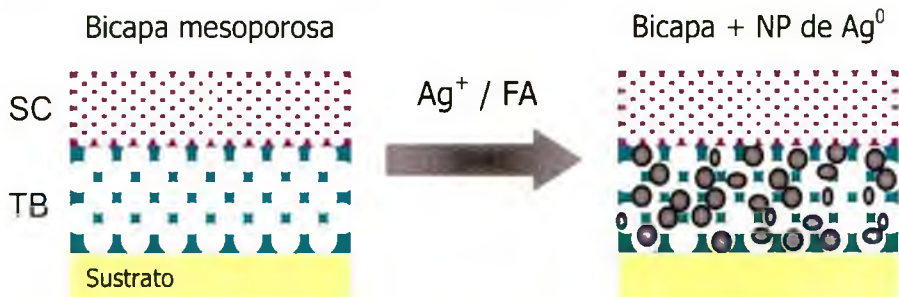


Figura 5.16 Esquema de la deposición selectiva de NP en el film de titania de la bicapa TB/SC.

Una característica interesante que poseen estas multicapas porosas es su accesibilidad, que permite el transporte de materia hasta el sustrato. La accesibilidad de los films se demostró previamente para especies de mayor tamaño en la sección anterior. Se destaca en este caso que la capa de SC es accesible y permite la difusión de los reactivos hasta el film de TB que se encuentra debajo, en el cual se produce la reacción de reducción que genera las NP. En particular, para la reducción de plata se observan comportamientos equivalentes en una bicapa TB/SC y una monocapa de TB expuesta a la solución precursora de Ag⁺ 0.05 M. Para comparar los llenados obtenidos en condiciones similares si el film de TB se encuentra en contacto directo con la solución o debajo del film de SC, se presentan los llenados correspondientes en la Figura 5.17. Se observa claramente que el comportamiento del film de

TB es el mismo, independientemente del sistema del cual forma parte (una capa aislada o una bicapa) para soluciones concentradas de Ag^+ .

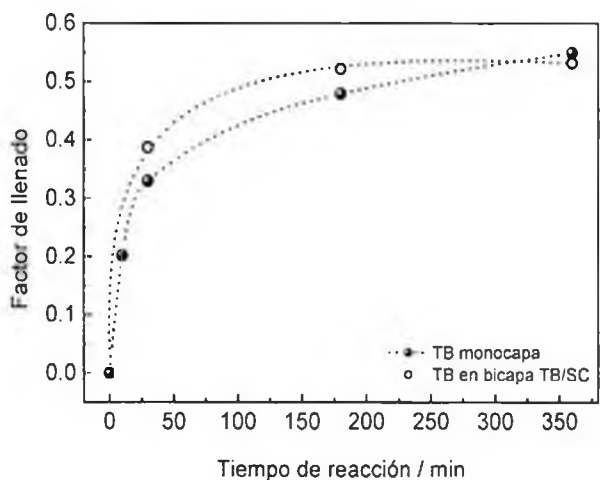


Figura 5.17 Factores de llenado de films de TB monocapa y dentro de una bicapa, infiltrados en solución 0.05 M de Ag^+ . Las líneas son una guía para la vista.

Análogamente a lo realizado en monocapas de titania con plata, los datos de bicapas infiltradas con plata obtenidos por XRR se compararon con análisis de EDS de las mismas bicapas. Los espectros (Figura 5.18.a) se obtuvieron directamente sobre films de TB/SC con Ag desprendidos y depositados sobre cinta conductora. La relación Ag/Ti se obtuvo por EDS para esta bicapa infiltrada en solución de Ag^+ 0.05 M y se muestra en la Figura 5.18.b.

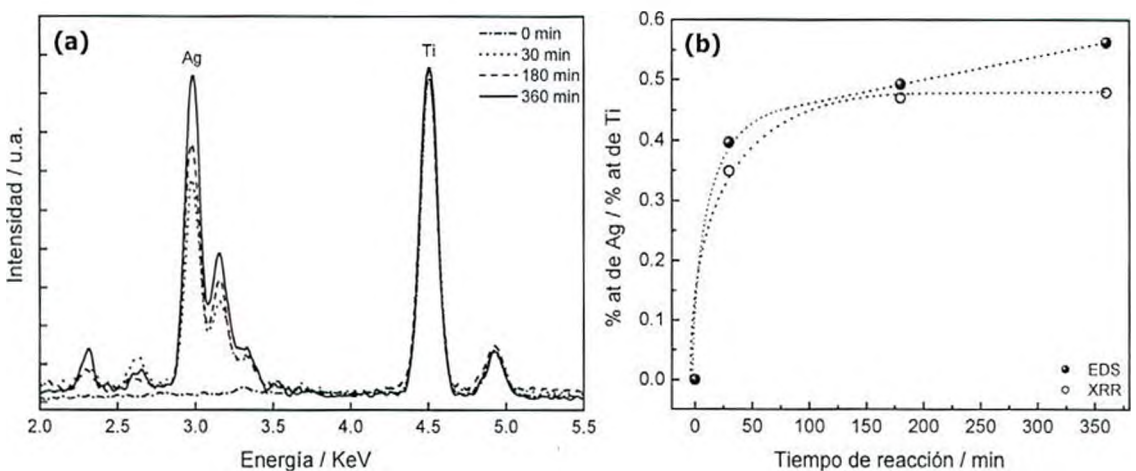


Figura 5.18 (a) Espectros de EDS de films de TB/SC infiltrados durante diferentes tiempos de reacción en una solución de Ag^+ 0.05 M. Se indican los picos correspondientes a plata y titanio. (b) Relación Ag/Ti obtenida por EDS y por XRR para cada tiempo de reacción. Las líneas son una guía para la vista.

En la Figura 5.18.b se comparan los resultados obtenidos por EDS con aquellos medidos por XRR sobre films de TB/SC con Ag. Se observa también en este caso una muy buena concordancia entre los resultados obtenidos por ambas técnicas, validando los cálculos realizados a partir de medidas de reflectometría.

Experimentos adicionales de reflectometría en atmósferas de 0 y >90% HR arrojaron resultados similares a los hallados para las monocapas infiltradas. El agua condensa dentro de la

estructura porosa luego de la infiltración con Ag, demostrando la accesibilidad del sistema mesoporoso con NP.

Como ejemplo, se muestran en la Figura 5.19 los patrones de XRR de una bicapa TB/SC infiltrada durante 180 min en solución 0.005 M de Ag^+ , medidos a 0 y a 90% de HR. Se observa que los ángulos críticos de la sílice y la titania infiltrada, inicialmente en $2\theta=0.332^\circ$ y 0.506° respectivamente, se desplazan luego de la condensación del agua dentro de los poros, en atmósfera de alta humedad.

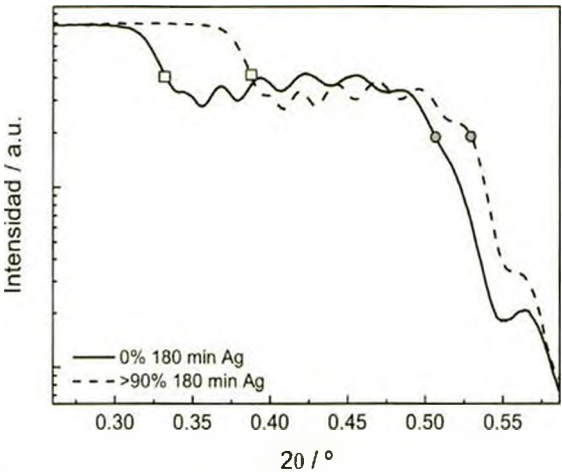


Figura 5.19 Reflectividad de la bicapa TB/SC infiltrada durante 180 min en solución 0.005 M de Ag^+ , medida a 0 y a 90% de HR. Los cuadrados corresponden al θ_c de SC y los círculos, al θ_c de TB-Ag.

A partir de los ángulos críticos medidos por XRR en alta humedad, se puede calcular la fracción en volumen de agua dentro de los poros utilizando las ecuaciones descriptas en el Capítulo II. El θ_c de SC cambia significativamente hasta $2\theta=0.387^\circ$, obteniéndose un llenado de los poros con agua cercano al 100%. Por otra parte, el cambio en el θ_c de TB es menos considerable, hasta $2\theta=0.529^\circ$, obteniéndose valores de llenado con Ag y agua similares a los hallados previamente para monocapas (~40 y 60% respectivamente), en estas condiciones de síntesis de Ag. De esta manera se confirma que el film de SC en la bicapa se encuentra prácticamente vacío luego de la reacción de infiltración y por ello se incorpora un mayor volumen de agua dentro de su estructura porosa que en el film de TB, que se encuentra parcialmente infiltrado con NP de Ag. En la Figura 5.20 se muestra un esquema de la condensación de agua dentro de bicapa SC/TB con NP de Ag, en atmósfera de alta humedad (>90%).

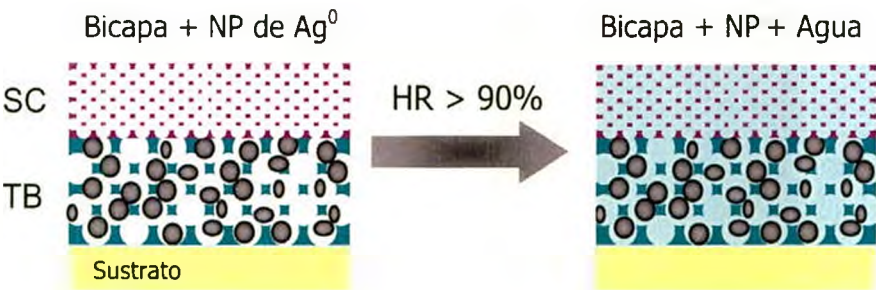


Figura 5.20 Esquema de la condensación de agua dentro de bicapa SC/TB con NP de Ag, en atmósfera de alta humedad.

La formación selectiva y el confinamiento de NP de plata en una estructura multicapa mesoporosa se estudió también en sistemas de dos capas SF/TF. Debido a que el ángulo crítico

de reflexión total de la titania es mayor que el de la sílice, no es posible medir llenado con plata en ambos films por reflectometría para esta configuración de bicapa. Es por ello que se determinó la formación de NP de plata en este sistema bicapa por EDS.

Para poder determinar la presencia de plata en cada una de las capas, se construyó un pequeño hueco en el film de titania, de manera de dejar expuesto el film de sílice antes de la infiltración. De esta manera, la interfase entre sílice y titania pudo ser estudiada por EDS para determinar la formación de plata en cada película.

Se depositó un film de SF sobre un sustrato de Si y se lo estabilizó siguiendo el procedimiento estándar (1 día a 60°C + 1 día a 130°C + 2 hs a 200°C). De esta manera, se conservó el surfactante dentro de los poros. Sobre el film estabilizado se depositó una pequeña gota (10 µl) de un adhesivo de base cianoacrilato. El adhesivo se dejó secar y luego se realizó un segundo *dip coating* en un sol de TF. Esta segunda capa también se estabilizó y luego todo el sistema (SF+gota adhesivo+TF) se calcinó a 350°C por 2 hs. Durante la calcinación, se removió tanto el surfactante polimérico de ambas capas como el adhesivo; como resultado, se produjo un pequeño hueco en el film de TF, dejando expuesto el film de SF en el lugar donde se encontraba la gota del cianoacrilato. Un esquema de este proceso se muestra en la Figura 5.21.

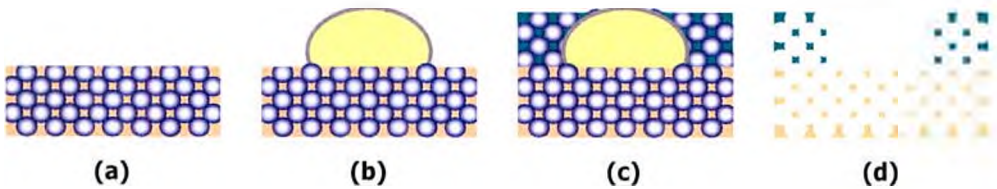


Figura 5.21 (a) SF estabilizado a 200°C. (b) Depósito de una gota de adhesivo de base cianoacrilato sobre el film de SF estabilizado. (c) *Dip coating* de un film de TF sobre el film de SF con la gota de adhesivo. (d) Calcinación de la bicapa SF/TF, eliminando el surfactante de ambos films y el adhesivo.

La eliminación del adhesivo se confirmó mediante medidas de FTIR de la bicapa calcinada; las señales de los grupos propios del adhesivo base cianoacrilato²², indicadas en la Figura 5.22, desaparecen completamente luego de la calcinación. Para la bicapa calcinada, se observa la señal proveniente de la capa de SiO₂.

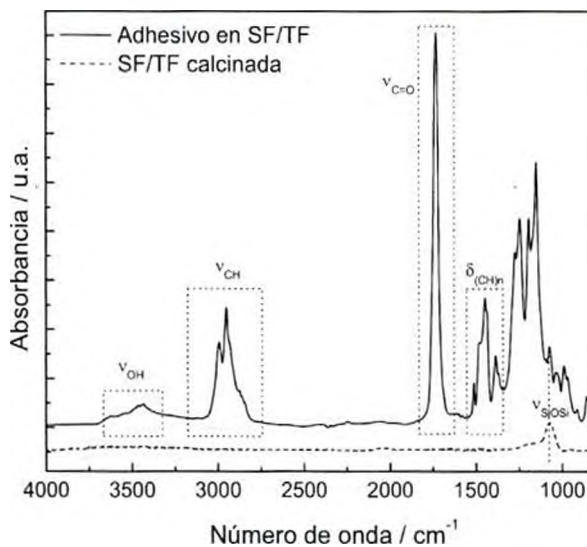


Figura 5.22 Espectros de EDS de la bicapa con la gota de cianoacrilato antes y después de la calcinación. Las curvas se desplazaron para su mejor observación.

En la Figura 5.23 se muestra una foto de MEB de la zona cercana al hueco en el film de titania. El adhesivo acrílico actuó como máscara, impidiendo la formación del film de TF en una pequeña región, y dejando expuesta la película de SF que se encuentra debajo. Luego de exponer esta bicapa a la solución de 0.2 M Ag^+ y FA al 7% durante 30 min, se realizaron mediciones de EDS en una serie de regiones puntuales (señaladas con cruces en la Figura 5.23.b) a lo largo de la interfase creada, observando tanto la sílice expuesta como la titania mesoporosa.

La relación entre la concentración del elemento (Ti, Si y Ag) medido por EDS respecto de la concentración máxima, a lo largo de esta interfase, se muestra en la Figura 5.23.a. No se detecta señal de Ag en el área de SF expuesta a la solución precursora del metal, en concordancia con los datos de XRR presentados previamente para otra sílice mesoporosa infiltrada en estas condiciones, SC. Por otra parte, la presencia de plata se confirmó en la región en la cual la capa de TF se encuentra presente. Este experimento demuestra la formación selectiva de NP de plata dentro de la red de poros de TiO_2 en un sistema bicapa con la disposición sustrato/ SiO_2 / TiO_2 .

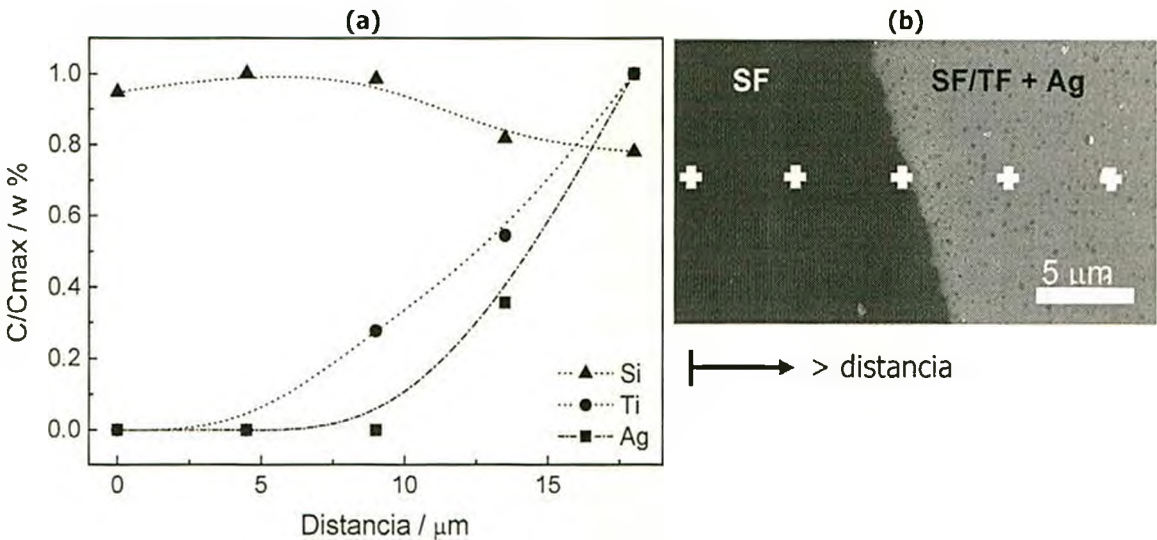


Figura 5.23 (a) Análisis de EDS de SF/TF en la interfase SF-TF(Ag) creada utilizando el adhesivo acrílico. La información para cada elemento se presenta como concentración (C) normalizada a la concentración máxima (C_{max}) en peso. Las líneas son una guía para la vista. (b) Micrografía de MEB de la interfase; las cruces indican las zonas de medida de concentraciones de Ag, Si y Ti de la figura (a).

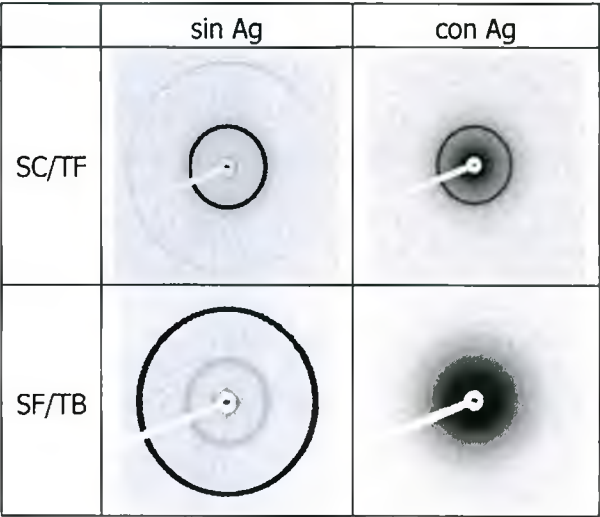
Las bicapas infiltradas también se estudiaron por SAXS para evaluar la selectividad en la deposición de NP. Se construyeron bicapas de forma tal que cada capa posea una estructura y/o tamaño de poros diferente, para poder identificar cada film en el patrón de SAXS.

Como se comentó previamente para las monocapas, para bajos llenados de los poros con Ag no se observan grandes cambios en el patrón de difracción del *crystal de poros*. Sin embargo, para llenados importantes de la estructura porosa, las NP formadas interrumpen el orden del arreglo poroso y la señal difractada pierde intensidad o desaparece.

A continuación, en la Tabla 5.6, se muestran dos ejemplos de estos comportamientos. En primer caso, se muestra una bicapa SC/TF infiltrada en solución de Ag^+ 0.2 M en presencia de formaldehído al 7% durante 1 h. El patrón de SAXS presenta dos anillos, el interno corresponde al film de TF ($d_{110}=12$ nm) y el externo, al de SC ($d_{110}=4.6$ nm). Luego de la infiltración, se observa una señal difusa debida a la dispersión de los RX cerca del origen debida a la formación

de las NP, pero ninguna de las dos señales difractadas pierde intensidad de manera significativa. Esta es una indicación del bajo nivel de llenado con Ag en esta bicapa.

Tabla 5.6 Patrones de 2D-SAXS (90°) de bicapas SC/TF y SF/TB infiltradas durante 1 y 4 hs, respectivamente, en solución 0.2 M de Ag⁺.



Por otra parte, se muestra el sistema SF/TB infiltrado en la misma solución durante 4 hs. El anillo externo corresponde al film de TB ($d_{110}=6.4$ nm), que posee poros más pequeños, y el anillo interno al SF ($d_{110}=14$ nm). Luego de la infiltración, la difracción proveniente del TB disminuye su intensidad por la formación de NP dispuestas al azar dentro del arreglo de poros, mientras que se conserva el anillo del SF. También aumenta la señal difundida cerca del origen debido a la dispersión que provocan las NP de Ag.

A lo largo de esta sección se presentaron ejemplos de diferentes estudios exploratorios realizados para algunos sistemas en particular. Sin embargo, los resultados obtenidos son en principio extrapolables a otros sistemas similares de bicapas que contengan films mesoporosos de sílice y titania. Estudios sistemáticos sobre estos sistemas se realizarán en trabajos futuros²³.

7) Conclusiones

En este capítulo se presentó el desarrollo de un método de síntesis que permite obtener bicapas mesoporosas ordenadas, interconectadas y accesibles. El método consiste en consolidar una capa mediante un tratamiento térmico a 200°C antes de depositar la siguiente, sin eliminar la totalidad del surfactante para minimizar la infiltración entre las capas y obtener películas homogéneas. Este método puede utilizarse para sintetizar apilamientos de films de más de dos capas siguiendo el mismo procedimiento, y se aplicará en el capítulo siguiente para construir cristales fotónicos unidimensionales.

Se determinaron las características estructurales de las bicapas y se verificó que cada película dentro de las mismas conserva sus propiedades (arreglos y tamaños de poro, interconectividad entre los poros), sin presentar una significativa interpenetración entre capas ni efectos de epitaxia sobre los arreglos y tamaños de poros de la segunda capa. La interconexión entre poros y entre capas se observó mediante modificación de las bicapas con moléculas orgánicas y

nanopartículas. Asimismo, se pudo utilizar un film no mesoporoso, depositado sobre un film mesoporoso, como barrera para la difusión de especies hacia o desde este último.

A partir de estos estudios, se abren tres aspectos interesantes, que permiten diseñar de manera específica materiales con propiedades derivadas de la sinergia entre monocapas.

a) Los films depositados sobre una película mesoporosa consolidada poseen un menor espesor que el mismo film, sintetizado a igual velocidad, sobre un sustrato denso. Por lo tanto, para diseñar una estructura de dos o más capas se debe tener en cuenta que la primera capa sigue las leyes de espesor en función de la velocidad de síntesis presentadas en el Capítulo III, mientras que las capas siguientes serán entre un 30 y un 50% más delgadas que las sintetizadas sobre sustratos densos, para los mismos sistemas y velocidades de síntesis.

b) Las propiedades de adsorción de vapor de agua en cada película dentro de una bicapa están condicionadas por la capa que posea poros de menor tamaño. El comportamiento frente a la sorción de un solvente que presentan las capas mesoporosas que forma la bicapa no puede describirse con el enfoque clásico que se utiliza para estudiar una monocapa (considerando tamaño y forma de los poros, índice de refracción de la pared y características superficiales). Para multicapas, las propiedades de sorción del material quedan determinadas por la interacción entre capas vecinas. La posición relativa de las capas y probablemente la estructura porosa en las interfases entre capas conducen a complejos efectos de confinamiento y transporte del solvente. Estos efectos se reflejan en la variación de la presión de condensación y evaporación capilar de cada capa y, por lo tanto, en el comportamiento colectivo de la multicapa porosa. Los efectos encontrados en este capítulo se aplicarán para racionalizar las propiedades de sorción de cristales fotónicos, en el Capítulo VI.

c) Las bicapas formadas por películas de SiO_2 y TiO_2 conservan las propiedades químicas que poseen las monocapas de cada óxido frente a la complejación con grupos fosfato y a la reducción de Ag^+ . Este comportamiento puede ser utilizado en reacciones selectivas, que permitan construir materiales con funciones o NP precisamente ubicadas en el espacio. La estrategia de modificación selectiva desarrollada en esta parte de la tesis se extenderá a films formados por más capas, en el próximo capítulo.

¹ (a) D. Chen, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, **2001**, 68, 313. (b) D. Saygin Hinczewski, M. Hinczewski, F.Z. Tepehan, G.G. Tepehan, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, **2005**, 87, 181. (c) S. Lien, D. Wu, W. Yeh, J. Liu, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, **2006**, 90, 2710. (d) C. Chen, D. Lin, T. Don, F. Huang, L. Cheng, *J. Non-Cryst. Solids*, **2008**, 354, 3828.

² T. Brezesinski, M. Antonietti, B. Smarsly, *Adv. Mater.*, **2007**, 19, 1074.

³ C. Sanchez, C. Boissière, D. Grosso, C. Laberty, L. Nicole, *Chem. Mater.*, **2008**, 20, 682, y referencias allí citadas.

⁴ G. J. A. A. Soler-Illia, P. Innocenzi, *Chem. Eur. J.*, **2006**, 12, 4478.

⁵ D. Grosso, G. J. A. A. Soler Illia, E. L. Crepaldi, F. Cagnol, C. Sinturel, A. Bourgeois, A. Brunet-Bruneau, H. Amenitsch, P. A. Albouy, C. Sánchez, *Chem. Mater.*, **2003**, 15, 4562.

⁶ (a) Y. Zhang, J. Lin, J. Wang, *Chemistry of Materials*, **2006**, 18, 2917. (b) P. C. Angelomé, L. Andrini, M. E. Calvo, F. G. Requejo, S. A. Bilmes, G. J. A. A. Soler-Illia, *J. Phys. Chem. C*, **2007**, 111, 10886.

⁷ J. D. Bass, D. Grosso, C. Boissiere, C. Sanchez, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, 130, 7882.

⁸ P. C. Angelomé, *Films delgados mesoporosos de óxidos metálicos, mixtos e híbridos. Hacia un diseño racional de nanomateriales funcionales*, Tesis de Doctorado, DQIAQF-FCEyN-UBA, **2008**.

⁹ S. Y. Choi, M. Mamak, S. Speakman, N. Chopra, G. A. Ozin, *Small*, **2005**, 1, 226.

- ¹⁰ U. Lavrencic Stangar, U. Cernigoj, P. Trebše, K. Maver, S. Gross, *Monatsh. Chem.*, **2006**, *137*, 647.
- ¹¹ G. Socrates, *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies*, 3^{era} edición, Wiley, **2001**.
- ¹² E. L. Crepaldi, G. J. A. A. Soler-Illia, D. Grosso, F. Ribot, F. Cagnol, C. Sanchez, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*, 9770.
- ¹³ G. J. A. A. Soler-Illia, E. L. Crepaldi, D. Grosso, D. Duran, C. Sanchez, *Chem. Commun.*, **2002**, 2298.
- ¹⁴ A. van der Lee, *Solid State Sciences*, **2000**, *2*, 257.
- ¹⁵ Y. Yang, S. R. Chaudhuri, A. Sarkar, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, *79*, 1061.
- ¹⁶ S. Y. Choi, M. Mamak, G. von Freymann, N. Chopra, G. A. Ozin, *Nano Lett.*, **2006**, *6*, 2456.
- ¹⁷ M. Thommes, *comunicación personal*.
- ¹⁸ (a) R. Michel, J. W. Lussi, G. Csucs, I. Reviakine, G. Danuser, B. Ketterer, J. A. Hubbell, M. Textor, N. D. Spencer, *Langmuir*, **2002**, *18*, 3281. (b) R. Michel, I. Reviakine, D. Sutherland, C. Fokas, G. Csucs, G. Danuser, N. D. Spencer, M. Textor, *Langmuir*, **2002**, *18*, 8580.
- ¹⁹ P. H. Mutin, V. Lafond, A. F. Popa, M. Granier, L. Markey, A. Dereux, *Chem. Mater.*, **2004**, *16*, 5670.
- ²⁰ P. C. Angelomé, G. J. A. A. Soler-Illia, *Chem. Mater.*, **2005**, *17*, 322.
- ²¹ T. Ung, L. M. Liz-Marzán, P. Mulvaney, *Langmuir*, **1998**, *14*, 3740.
- ²² G. Socrates, *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies*, 3rd edition, Wiley, **2001**.
- ²³ E. Martínez, *Preparación y propiedades ópticas de películas delgadas nanocompuestos nanopartícula metálica-matriz mesoporosa con aplicaciones en espectroscopia SERS*, Tesis de Doctorado IT-UNSAM-CNEA, en curso.

Capítulo VI

Multicapas mesoporosas

Síntesis y caracterización de cristales fotónicos

En este capítulo, se presentará la construcción de multicapas mesoporosas, con particular interés en el desarrollo de cristales fotónicos. Además, se mostrará el diseño de propiedades ópticas y de sorción en función de las características y propiedades de mono y bicapas. Finalmente, se utilizarán los métodos de modificación superficial desarrollados para tener control espacial de nano-objetos incluidos en materiales complejos.

1) Introducción

En los últimos años, la síntesis de films mesoporosos por sol-gel y autoensamblado de surfactantes se ha desarrollado lo suficiente como para considerar que una monocapa con características bien definidas a escala mesoscópica y molecular se puede sintetizar de una manera reproducible¹. Estas películas pueden utilizarse ahora como bloques de construcción funcionales para sintetizar arquitecturas más complejas, que permitan acceder a nuevas propiedades derivadas de la periodicidad espacial a diferentes escalas². La posibilidad de apilar films mesoporosos con diferentes propiedades físico-químicas es una consecuencia directa de este enfoque sintético.

En este capítulo se presenta un método para construir multicapas formadas por films de óxidos mesoporosos. El método se aplicará para sintetizar cristales fotónicos (CF) unidimensionales (también llamados reflectores de Bragg, RB) de alta calidad óptica, diseñados a partir del conocimiento de las propiedades individuales de cada capa. También se presenta en este capítulo la construcción de otro dispositivo óptico: la microcavidad, que es una estructura en la cual se ha interrumpido la periodicidad de la constante dieléctrica para generar estados permitidos dentro del *gap* fotónico.

Las propiedades ópticas de los reflectores de Bragg mesoporosos (RBM) son sensibles a modificaciones en los índices de refracción de cada capa. Este fenómeno, propio de CF porosos, se utilizará para estudiar diferentes características de las multicapas como las propiedades de sorción y la respuesta óptica frente a diversos vapores y solventes, con el objetivo final de determinar la potencialidad estos materiales como sensores.

Finalmente, se presentará la modificación superficial de multicapas con funciones orgánicas y nanopartículas metálicas, considerando los estudios de selectividad y reactividad realizados previamente para mono y bicapas.

2) Propiedades ópticas de cristales fotónicos unidimensionales

Como se describió en el Capítulo I, un cristal fotónico unidimensional, también llamado reflector de Bragg o filtro interferencial, es un material formado por capas alternadas de materiales con alto y bajo índice de refracción que posean interfases planas y bien definidas. La luz que incide sobre la multicapa es reflejada en cada una de estas interfases. Para un rango particular de longitudes de onda, se produce una interferencia constructiva de la luz reflejada y se observan altos valores de reflectancia. Para el caso particular de la luz visible, este fenómeno de difracción debido a la estructura dieléctrica periódica propia del material multicapa genera colores muy intensos.

Una de las características más interesantes de estos sistemas fotónicos es la facilidad con la que se pueden predecir sus propiedades ópticas³. Esto permite el desarrollo de RB con propiedades diseñadas mediante la manipulación tanto de los materiales como de la arquitectura de la multicapa (espesor y disposición espacial de cada capa).

La longitud de onda correspondiente al valor máximo de la reflexión de Bragg, λ_B , es descrita por la ley de Bragg-Snell, la cual, para materiales no absorbentes e incidencia normal a la superficie de la multicapa, se reduce a la ecuación (6.1):

$$\lambda_B = \frac{2}{m} (e_1 n_1 + e_2 n_2) \quad (6.1)$$

donde m es el orden de la interferencia, n_1 y n_2 son los índices de refracción de los materiales que forman el RB y e_1 y e_2 los espesores correspondientes. Las máximas reflectividades se obtienen para láminas de "cuarto de onda"^{4,5}, es decir, que posean espesores ópticos (producto del espesor por el índice) iguales a $\lambda_B/4$. Para sistemas en los cuales es difícil ajustar los valores de espesor óptico (como ocurre con los films sintetizados por sol-gel), se puede utilizar la ecuación (6.1), que considera que la suma de espesores ópticos de cada capa es igual a $\lambda_B/2$ en lugar de formar los cristales con películas de cuarto de onda⁶.

El ancho de la banda reflejada es otro parámetro característico de los RB, el cual se puede expresar, en términos de frecuencia ($\Delta\omega$), según la ecuación (6.2)⁷:

$$\Delta\omega = \frac{4\omega_B}{\pi} \sin^{-1} \left(\frac{|n_1 - n_2|}{n_1 + n_2} \right) \quad (6.2)$$

donde $\omega_B = 2\pi c/\lambda_B$, siendo c la velocidad de la luz en el vacío.

Debe tenerse en cuenta que esta ecuación es válida para cristales formados por láminas de cuarto de onda, pero se utilizará a lo largo de este capítulo para evaluar el comportamiento cualitativo de los RBM sintetizados en función del contraste de índices de refracción de las capas.

La reflectividad máxima ($R_{\max}$) de un RB, por otra parte, depende del contraste de índices de refracción de las capas (n_1/n_2 , siendo $n_1 > n_2$) y del número de bicapas (N) que forman la estructura alternada, según la ecuación (6.3):

$$R_{\max} = \left[\frac{1 - \frac{n_s}{n_0} \left(\frac{n_1}{n_2} \right)^{2N}}{1 + \frac{n_s}{n_0} \left(\frac{n_1}{n_2} \right)^{2N}} \right]^2 \quad (6.3)$$

donde n_0 y n_s son los índices de refracción de aire y del sustrato, respectivamente. Esta ecuación se cumple para láminas de cuarto de onda, incidencia normal de la luz y para materiales no absorbentes.

Estas ecuaciones son un punto de partida muy útil para diseñar RB y permiten el desarrollo de aplicaciones basadas en la variación del color estructural. Se desprende de estas ecuaciones que las variables que pueden controlarse para diseñar RB son el índice de refracción de los materiales, el espesor de las capas y el número de capas que forman la estructura fotónica. Estos parámetros son relativamente sencillos de modificar utilizando la síntesis de óxidos porosos por sol-gel, lo cual permite diseñar y construir diversos dispositivos fotónicos de manera controlada.

Por otra parte, la síntesis controlada de defectos en estructuras periódicas multicapa es un área de mucho interés dentro del campo de los cristales fotónicos^{8,9}. Se ha reportado la incorporación de defectos de volumen (microcavidades ópticas) y de superficie en multicapas formadas por films densos sintetizados por sol-gel¹⁰⁻¹³. De manera análoga al dopaje de semiconductores, la funcionalidad de un CF puede regularse mediante la introducción controlada de defectos extrínsecos. Estos defectos rompen la periodicidad de la constante dieléctrica del material multicapa, lo cual se traduce en una recuperación de la transmitancia en un estrecho rango de longitudes de onda dentro de la banda prohibida del cristal fotónico unidimensional. Esta recuperación de la transmitancia indica la presencia de estados permitidos dentro del intervalo prohibido de energías. Los fotones con la energía correspondiente al estado permitido se encuentran espacialmente localizados dentro del defecto, lo cual implica un mayor tiempo de interacción de la radiación con la materia.

3) Diseño y construcción de reflectores de Bragg mesoporosos

Uno de las principales ventajas al momento de diseñar filtros interferenciales por el método sol-gel es la capacidad de predecir el comportamiento de todo el sistema multicapa a partir del conocimiento de las propiedades individuales de cada capa. Algunas de las características de los films como espesor e índice de refracción son más fáciles de determinar para monocapas que para esas mismas películas cuando forman parte de una multicapa. Sin embargo, deben considerarse las variaciones que sufren los films depositados sobre sustratos diferentes (densos vs. porosos) y que resisten múltiples tratamientos térmicos (debido a la consolidación de cada capa).

3.1) Síntesis de estructuras multicapa

La síntesis de multicapas formadas por film mesoporosos ordenados se realizó extendiendo a depósitos múltiples el método descrito para las bicapas, en el Capítulo V. Este método implica

la deposición por *dip-coating* de la primera capa, la estabilización a 60°C para mejorar la separación de fases y obtener poros ordenados, y luego el tratamiento a 130°C, para completar la condensación y obtener una mesoestructura ordenada. Antes de depositar la segunda capa, debe realizarse una consolidación a 200°C para obtener una película robusta que no se disuelva al realizar el próximo depósito. Siguiendo este procedimiento de síntesis, se lograron apilar hasta 12 capas, finalizando con una calcinación a 350°C para eliminar el surfactante de todas las películas y obtener una estructura con mesoporos ordenados, libre de grietas.

Un paso adicional que debe realizarse para obtener un RB en sólo una cara del sustrato es la limpieza de una de las caras inmediatamente después del *dip-coating*, utilizando un papel absorbente embebido en alcohol. De esta forma, se obtuvieron RB sólo en uno de los lados del sustrato, cuyos espectros pueden modelarse de manera relativamente sencilla.

En la Figura 6.1 se muestra un esquema con los pasos de síntesis necesarios para construir una multicapa alternada, de modo de tener la periodicidad perpendicular al sustrato necesaria para generar materiales con *band gaps* fotónicos.

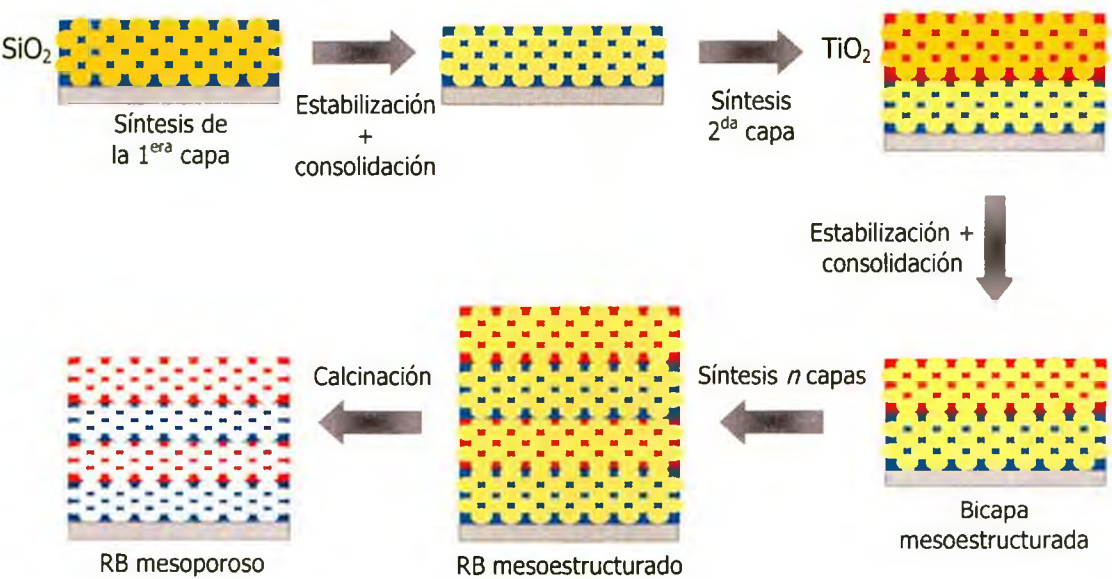


Figura 6.1 Esquema de los pasos necesarios para construir una multicapa alternada de silice y titania. Se muestra la reducción del espesor debido a los tratamientos térmicos y la eliminación del surfactante luego de la calcinación.

Esta serie de pasos minimiza la infiltración entre las capas y a la vez permite obtener capas con poros ordenados, como se demostró en el Capítulo V. Otros autores han propuesto la construcción de multicapas mesoporosas simplemente calcinando a 300°C por 1 h antes de sintetizar la siguiente capa, pero con este tratamiento no obtienen mesoporos ordenados, y sólo han logrado apilar hasta 6 capas sin la aparición de grietas que dañen el material¹⁴. La síntesis de una multicapa utilizando este método permite obtener RBM en un tiempo menor que el necesario para obtener una multicapas con mesoporos ordenados (que, para un RBM de 8 capas, puede extenderse hasta un mes). Sin embargo, aplicando un tratamiento térmico más suave se pueden obtener estructuras de más capas, y películas homogéneas con espesores y porosidades reproducibles.

La construcción de estructuras fotónicas como RB y microcavidades ópticas de alta reflectancia implica el apilamiento de un gran número de capas, el cual aumenta al disminuir el contraste entre los materiales que forman las multicapas. Rabaste y colaboradores propusieron una serie

de tratamientos térmicos a altas temperaturas (900°C) para generar tensiones de compresión en las capas de SiO₂ que compensen parcialmente las tensiones de tracción sobre los films de TiO₂, teniendo un estricto control del tamaño de cristales de anatasa para evitar efectos indeseables de dispersión de luz¹⁵. Utilizando estos tratamientos, lograron apilamientos de 60 capas alternadas sintetizadas por sol-gel, obteniendo CF densos de muy alta reflectancia.

La síntesis de RBM se realizó utilizando film de sílice y titania, moldeados con diferentes surfactantes. Se eligieron estos óxidos por el importante contraste de índices de refracción, la alta calidad óptica y la homogeneidad de los films obtenidos. Además, en función de las aplicaciones, es importante su resistencia a la corrosión y la estabilidad térmica, que para estas multicapas llega hasta aproximadamente 350°C ya que se encuentra limitada por la cristalización de la titania. Se sintetizaron multicapas alternando films de SiO₂ mesoporosos (sistemas SF, SB, SMeF y SC) y films de TiO₂ también mesoporosos (TF, TB). La velocidad de síntesis de cada film se varió entre 0.4 y 1.8 mm.s⁻¹ en función del sistema, ya que algunos films mesoporosos son más gruesos que otros depositados a igual velocidad, como se observó en capítulos anteriores. En un principio, todas las capas de una multicapa se depositaron a igual velocidad, pero estudios más avanzados indicaron una diferencia en los espesores de la primera, la última y las capas intermedias, por lo cual en algunos casos se modificó la velocidad de síntesis en función de la localización del film depositado dentro de la estructura multicapa.

Además, para comparar la respuesta de un RBM con un RB denso, se construyó una estructura 4x(SNM/TNM*) (ver nomenclatura en el Capítulo II), denominada RBnoM (reflector de Bragg no mesoporoso). La velocidad de síntesis utilizada fue 0.6 mm.s⁻¹ y antes de la deposición de la segunda capa se sometió el material a un tratamiento de 30 min a 200°C. Primero, se utilizaron los mismos soles que para preparar films mesoporosos pero sin el surfactante (llamados TNM y SNM), pero se observó que los soles de TNM con TiCl₄ no se adhieren a las superficies de SNM para formar una multicapa. Es por ello que se preparó un sol no-mesoporoso de TiO₂ diferente al anterior, utilizando un alcóxido de Ti en lugar del cloruro: TEOT:EtOH:H₂O:HNO₃ 0.12:1:0.1:0.02 (en moles), llamado TNM* para diferenciarlo del sol de TiO₂ sintetizado con TiCl₄.

La velocidad de síntesis determina principalmente el espesor de las capas¹⁶, y se ha observado que las multicapas formadas por films muy gruesos (típicamente, con espesores mayores a los 200 nm) no soportan los tratamientos térmicos cuando tiene un número de capas importante (más de 6), obteniéndose un material con fisuras. Sin embargo, la conservación del surfactante dentro de los poros hasta la calcinación final le brinda a las multicapas mesoporosas una tenacidad mucho mayor a las capas densas obtenidas por sol-gel, las cuales deben ser muy delgadas para poder obtener estructuras de 8 capas y aun así, no soportan temperaturas mayores a los 200°C. La gran estabilidad estructural de los films mesoporosos generada por la presencia del surfactante permite realizar tratamientos térmicos simples y a bajas temperaturas, en comparación a los utilizados por otros autores para obtener multicapas densas por sol-gel. Una característica particular de estas multicapas es la gran área que puede cubrirse (típicamente superficies de 20x40 mm, pero pueden extenderse si el sustrato es de mayor tamaño) en relación a otras técnicas de síntesis de CF unidimensionales y tridimensionales. Además, la multicapa calcinada posee una estructura robusta y mecánicamente muy estable, a diferencia de los CF contruidos utilizando nanopartículas. Finalmente, dentro del grupo de materiales utilizados para sintetizar CF unidimensionales, las

multicapas de óxidos mesoporosos poseen la gran ventaja de estar formados por dos óxidos de diferentes propiedades superficiales. Este hecho se explotará en la modificación selectiva con nanopartículas metálicas y con moléculas orgánicas.

3.2) Caracterización estructural de multicapas

Las multicapas sintetizadas se estudiaron por diferentes técnicas para determinar la homogeneidad en el espesor de las capas, el orden de los mesoporos, la cristalización del TiO_2 , las interfases y la interpenetración entre películas.

3.2.1) Estudios de microscopía electrónica

Una de las técnicas más utilizadas es la MEB-EC, debido a que se pueden observar los espesores de las capas en una región amplia de la muestra. Las muestras se observaron sin metalizar previamente, y para obtener una muestra más conductora y minimizar los problemas asociados a la carga de la muestra, se estudiaron multicapas depositadas sobre silicio conductor. En la Figura 6.2 se muestra un ejemplo de una multicapa formada por 8 películas alternadas de SF y TF, llamada 4x(SF/TF), ya que el número de bicapas (SF/TF) es $N=4$. Un film de SF es el que se encuentra en contacto con el sustrato, y la última película sintetizada es de TF. Se observa la notable homogeneidad en el espesor de las capas, lo cual brinda muy buenas propiedades ópticas a estas multicapas.



Figura 6.2 Fotografía de MEB-EC de una multicapa 4x(SF/TF), sobre silicio. Cada capa se depositó a 1.8 mm.s^{-1} . En todas las fotos de MEB, las capas oscuras corresponden al material menos denso (SF) y las claras, al más denso (TF).

A lo largo de la multicapa, el espesor de cada film es muy homogéneo. Sin embargo, si se comparan los espesores de las capas se observan ciertas diferencias. El espesor de la primera capa de SF (capa número 1) es ligeramente mayor al espesor del resto de las capas de SF (capas 3, 5 y 7). En lo referido a las capas de TF, se observa que el espesor de la última capa (número 8) es levemente menor al del resto de las películas de TF (2, 4 y 6).

Estos efectos se observaron en la mayoría de las multicapas sintetizadas. Ejemplos de la variación de espesores para otros sistemas de 8 capas se muestran en la Figura 6.3.

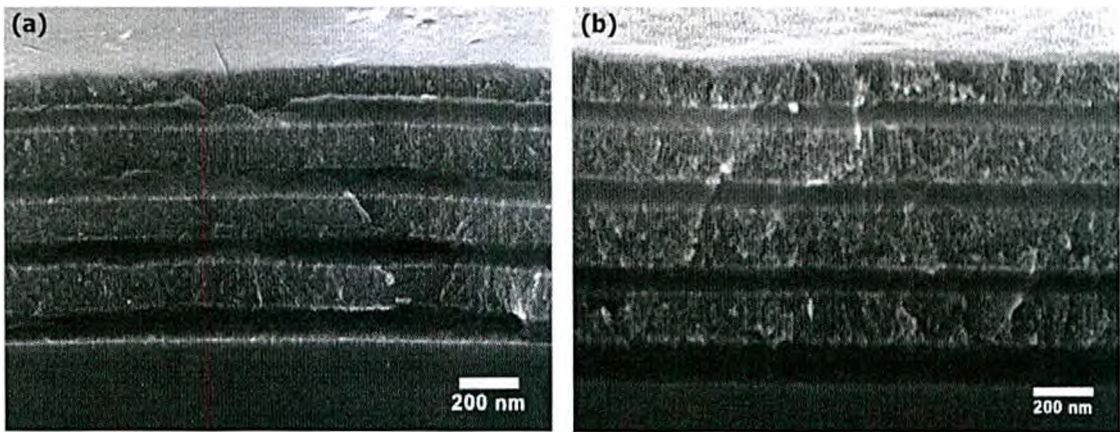


Figura 6.3 Fotografías de MEB-EC de dos multicapas. (a) 4x(SF/TB), cada capa se depositó a 1 mm.s^{-1} . (b) 4x(SB/TF), con capas de SB sintetizadas a 1.5 mm.s^{-1} y capas de TF sintetizadas a 0.6 mm.s^{-1} . El sustrato se encuentra en la región inferior en todas las fotos.

El efecto del grosor de las capas en función de su ubicación en la multicapa se estudió en detalle para diferentes tipos de films de TF, sintetizados a 0.6 y a 1 mm.s^{-1} : a) TF depositado sobre una capa de SiO_2 mesoporoso (capa 8 de la Figura 6.2); b) TF depositado sobre una capa de SiO_2 mesoporoso, dentro de la multicapa (capas 2, 4 y 6 de la Figura 6.2); c) TF depositado sobre silicio (única película); d) TF depositado sobre vidrio (única película). Los espesores en cada caso se determinaron por XRR y/o MEB y los resultados comparados para las dos velocidades de síntesis se presentan en la Figura 6.4.

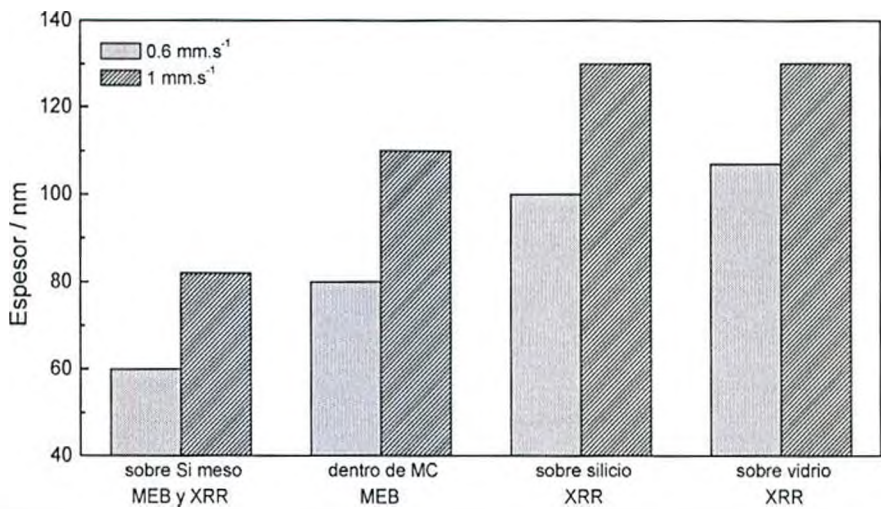


Figura 6.4 Espesor de films de TF depositados sobre diferentes sustratos, en contacto con el aire, o dentro de la multicapa.

Los espesores medidos de una película de TF depositada sobre vidrio o silicio son equivalentes, como se había determinado previamente en el Capítulo III. Cuando esta misma película se deposita sobre un film mesoporoso de SiO_2 , el espesor disminuye notablemente (del orden de un 40%); este efecto también se había observado en varias bicapas estudiadas en el Capítulo V. Finalmente, se midieron los espesores de TF dentro de la multicapa, es decir, capas de TF rodeadas de capas de SF. En este caso, los espesores hallados se encuentran en una situación intermedia entre los dos casos anteriores: son aproximadamente un 25% más gruesos que para el caso (a) y un 15% más delgados que para los casos (c) y (d). La diferencia de espesor estas películas respecto a la última capa sintetizada puede deberse a la libre contracción que sufre la

capa número 8, mientras que las capas 2, 4 y 6 se encuentran más impedidas de contraer debido a las capas de SiO_2 que las rodean.

Luego, para poder utilizar las curvas de espesor en función de la velocidad de síntesis halladas en el Capítulo III para el diseño de los RBM, debe tenerse en cuenta esta variación de espesores para las diferentes capas que forman la multicapa.

Se construyeron nuevas multicapas considerando estos efectos en el espesor de las capas. Para ello, se sintetizó la primera capa a una velocidad menor que las capas intermedias, y la última capa a una velocidad mayor. Los resultados para dos RBM se muestran en la Figura 6.5. Se observa que los espesores son más homogéneos para capas del mismo óxido. Sin embargo, a pesar de la variación de las velocidades, continúa siendo un poco más gruesa la primera capa de SiO_2 respecto del resto de las capas de este óxido, y levemente más delgada la última capa de TiO_2 respecto de las otras capas del mismo óxido. En lo referido a las propiedades ópticas, no se han observado importantes diferencias respecto de las multicapas que poseen las películas de cada óxido sintetizadas a igual velocidad.

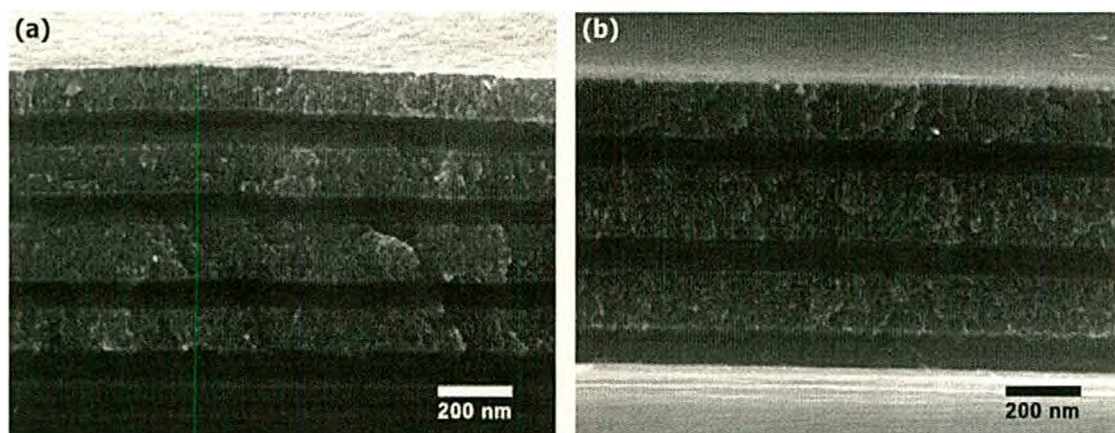


Figura 6.5 Fotografías de MEB-EC de distintas multicapas. (a) 4x(SF/TB), 1^{era} capa de SF a sintetizada a 1.5 mm.s^{-1} , última capa de TB a 2.5 mm.s^{-1} y resto de las capas de ambos óxidos a 2 mm.s^{-1} . (b) 3x(SMeF/TF), 1^{era} capa de SMeF a sintetizada a 0.4 mm.s^{-1} , última capa de TF a 1 mm.s^{-1} y resto de las capas de ambos óxidos a 0.6 mm.s^{-1} .

Otro aspecto importante en la síntesis de multicapas mesoporosas es la posible interpenetración entre las capas. La estrategia utilizada para minimizar la infiltración y mantener las características individuales de cada capa fue la conservación hasta la calcinación final de parte del surfactante dentro de los poros. Tanto en la Figura 6.2 como en los diferentes casos presentados en la Figura 6.3 se observan interfases entre capas bien definidas, pero para observar estas interfases como mayor detalle se debe utilizar MET, junto con EDS. Ejemplos de interfases bien definidas se observaron previamente en bicapas, en el Capítulo V. Aquí se muestra, en la Figura 6.6.a, un RBM de 8 capas adelgazado para su observación en transmisión. Se observan interfases bien definidas entre las capas de SF y TF. En particular, en las películas de SF se observan diferentes dominios de poros ordenados con diversas orientaciones. Por otra parte, la Figura 6.6.b muestra un mapa de elementos obtenido por EDS, donde se muestran bien separadas las regiones con Ti y con Si, y los espesores corresponden a los observados por MET.

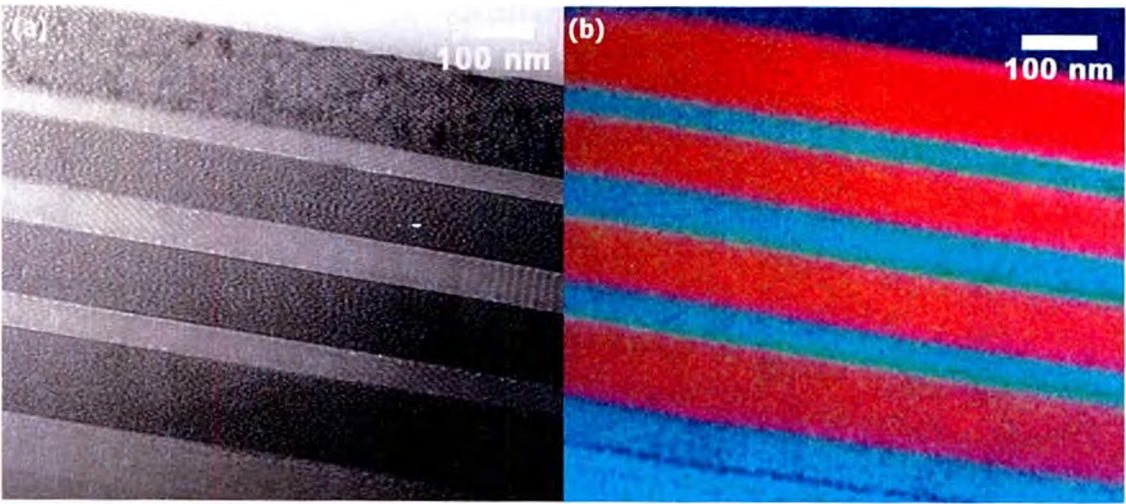


Figura 6.6 (a) Fotografía de MET de 4x(SF/TF). Para fotografías en transmisión, las capas claras corresponden a SiO₂ y las oscuras a TiO₂. (b) Mapa de EDS de la multicapa presentada en (a). Las regiones rojas corresponden a Ti y las celestes a Si. El sustrato se encuentra en la parte inferior.

3.2.2) Estudios de 2D-SAXS

El orden de los mesoporosos de cada película que forma la multicapa se analizó mediante SAXS con detección bidimensional. Se sintetizaron varios RBM con diferentes surfactantes sobre cubreobjetos de vidrio y se analizaron por 2D-SAXS a 3° y a 90°. Los resultados se muestran en la Tabla 6.1.

Tabla 6.1 Patrones de 2D-SAXS de multicapas depositadas a 1 mm.s⁻¹ sobre cubreobjetos de vidrio.

	4x(SF/TF)	4x(SF/TB)	4x(SC/TF)
3°			
90°			

En la columna izquierda de la tabla se muestran los patrones de difracción obtenidos a 3° y a 90° del sistema 4x(SF/TF). Dado que los dos tipos de óxidos que forman la multicapa se encuentran moldeados con el mismo surfactante (F127) y poseen el mismo arreglo poroso, a 90° sólo se observa un anillo intenso correspondiente a las dos capas ($d_{110}=13$ nm). También

se observa, a mayores distancias del origen, un anillo muy débil, que es un armónico del principal. Sin embargo, a 3° se observan las dos estructuras $Im\bar{3}m$, con los films de TF más contraídos que los de SF (los puntos que corresponden únicamente al arreglo de poros de SF se encuentran indicados con flechas).

En la columna central se presenta el sistema $4x(SF/TB)$. En esta multicapa se puede diferenciar fácilmente la difracción proveniente de los films de SF (anillo interno, $d_{110}=14$ nm) y la de los films de TB (anillo externo, $d_{110}=6.5$ nm). También se observa la difracción de puntos de las dos estructuras cúbicas $Im\bar{3}m$, con los puntos correspondientes a SF cerca del origen, y los más externos propios del TB.

Finalmente, en la columna derecha se muestra el sistema $4x(SC/TF)$, formado por films alternados de TF y SC. En este caso, no se observa la señal a 3° de SC debido al poco contraste electrónico; pero sí se ve un anillo débil a 90° , a $d_{110}=4.6$ nm, correspondiente a la estructura del SC. Los films de TF generan un anillo intenso, cerca del origen ($d_{110}=12.4$ nm) y un patrón de difracción de puntos a 3° , propio de la estructura $Im\bar{3}m$.

Una conclusión interesante de este análisis es que, como se había observado en bicapas, las estructuras de los arreglos de mesoporos y las distancias entre planos de poros son equivalentes a las halladas para las monocapas.

3.2.3) Cristalización de TiO_2 en una multicapa

Finalmente, se estudió la cristalización de las capas de TiO_2 debida al tratamiento térmico de calcinación durante 2 hs a $350^\circ C$. Un cierto grado de cristalización de la titania es deseable, ya que al aumentar la densidad electrónica y, por lo tanto, el índice de refracción de las capas de TiO_2 (de ~ 2.18 para el material amorfo a ~ 2.32 para anatasa¹⁷) se incrementa el contraste de índices de la multicapa y, según indica la ecuación (6.3), aumenta el valor de R_{max} sin aumentar el número de capas. Con los tratamientos térmicos efectuados, se logra obtener TiO_2 mesoporoso y nanocrystalino dentro de la multicapa, como muestra en la Figura 6.7.

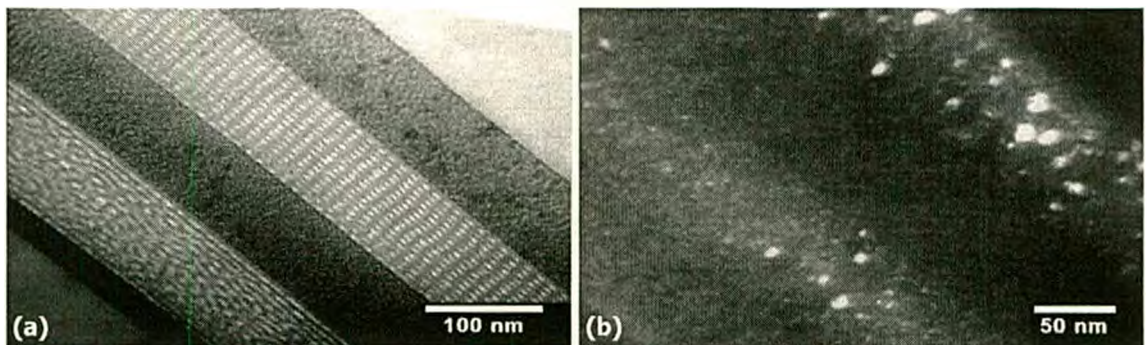


Figura 6.7 Fotografía de MET de una multicapa $2x(SF/TB)$. Los films de SF son las zonas claras, y los de TB corresponden a las zonas oscuras. (b) Imagen de campo oscuro de la misma multicapa. Las zonas brillantes corresponden a regiones cristalinas en los films de TB.

Esta diferencia respecto al comportamiento observado en monocapas de TiO_2 mesoporoso (para las cuales es necesario elevar la temperatura de calcinación para obtener nanocrystalos) puede atribuirse al impedimento que ofrecen los films de SiO_2 depositados sobre el sustrato a la difusión de cationes modificadores de red, los cuales son en parte los responsables del retraso de la cristalización del TiO_2 . Se mencionó previamente que el tipo de sustrato influye en la

cristalización de este óxido¹⁸⁻²⁰, lo cual se observa también cuando el “sustrato” es un film mesoporoso de sílice.

3.3) Propiedades ópticas de RBM

3.3.1) Estudios generales

En esta sección se presenta el estudio de las propiedades ópticas de los RBM sintetizados. En la Figura 6.8.a se muestra una fotografía de MEB-EC de una multicapa con $N=4$, siendo N el número de bicapas $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ que forman el RBM. Los espectros de esta multicapa, sintetizada sobre Si y sobre vidrio, se muestran en la Figura 6.8.b.

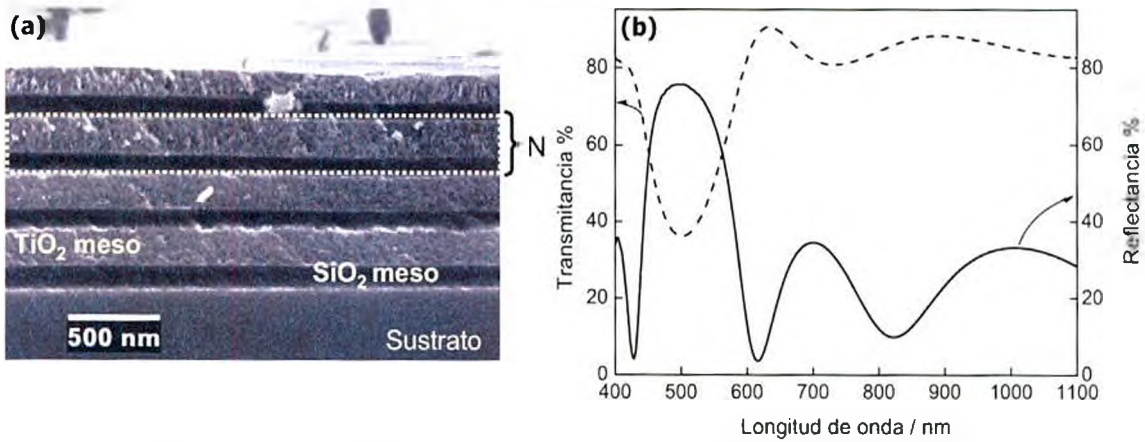


Figura 6.8 Fotografía de MEB-EC de un RBM de 8 capas ($N=4$). Espectros obtenidos para un RBM en modo reflexión (línea sólida) y transmisión (línea punteada).

Se observan dos espectros: uno obtenido en modo transmisión, sobre el RBM depositado sobre vidrio, y un espectro en reflexión, correspondiente al RBM depositado sobre silicio (aunque también pueden estudiarse en reflexión los RB depositados sobre vidrio). La primera conclusión que se obtiene comparando los espectros es que la absorbancia de la muestra es insignificante, cumpliéndose la relación $\text{Reflectancia} + \text{Transmitancia} = 1$. En este capítulo se mostrarán ambos tipos de espectros ya que es muy simple la medida en transmisión para muestras depositadas sobre vidrio. Para ajustar los datos con el modelo teórico, es necesario que estén en modo reflexión. Además, para estudiar multicapas depositadas sobre silicio, la única medida posible es en reflexión.

En la Figura 6.8.b se observa un pico ancho, centrado en $\lambda_B \approx 500$ nm, correspondiente a la reflexión de Bragg de la estructura. Este pico, de alta reflectancia, se presenta como una caída de la transmitancia para un rango de longitudes de onda equivalente. Los máximos secundarios que se observan pueden ser reflexiones de Bragg de segundo orden, o resonancias de Fabry-Perot debidas al tamaño finito de la muestra.

Todos los espectros presentados se midieron en incidencia normal (a 90° de la superficie de muestra), debido a que, como para la mayoría de los RB, el valor de λ_B varía con el ángulo de incidencia al modificarse el espesor óptico atravesado por la luz. Sin embargo, para verificar la dependencia del *gap* con el ángulo, se midieron los espectros de varios cristales hasta ángulos de incidencia de 65° respecto a la muestra y se observaron desplazamientos pequeños del *gap* fotónico hacia el azul, del orden de los 20 nm.

Como se comentó previamente, la intensidad y el ancho de la reflexión de Bragg dependen del contraste entre los índices de refracción de las capas y del número de capas, según las ecuaciones (6.3) y (6.2), mientras que el valor de λ_B depende del parámetro de red (determinado por los espesores de las capas) y, en primera aproximación, del índice de refracción efectivo del material compuesto, según la ecuación (6.1).

La apariencia de dos RBM fotografiados en reflexión y transmisión se muestra en la Figura 6.9. En estos ejemplos, se muestra la homogeneidad del color estructural obtenido en un área de 20x40 mm aproximadamente, el cual se modifica cerca de los bordes del sustrato debido a una disminución del espesor en estas regiones. En transmisión se observan colores complementarios a los reflejados.

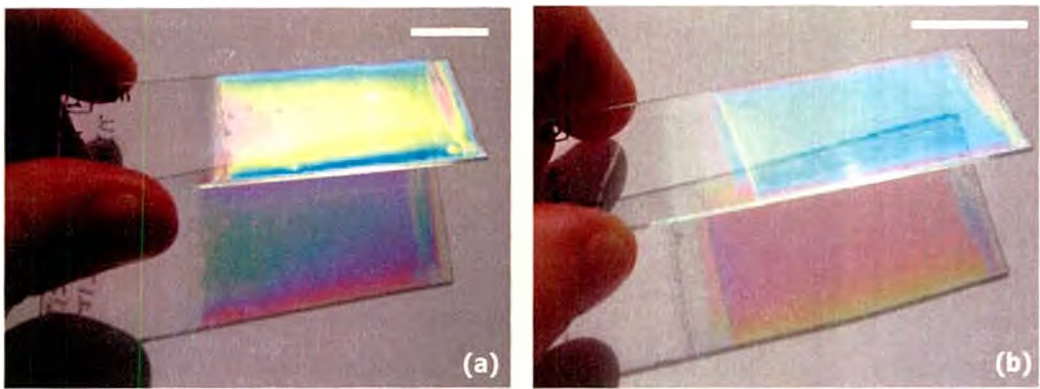


Figura 6.9 Fotografías en reflexión y transmisión de dos RBM 4x(SF/TF). (a) Síntesis de cada capa a 0.4 mm.s⁻¹. (b) Síntesis de cada capa a 0.6 mm.s⁻¹. La barra indica 20 mm.

La variación de la reflectividad en función del número de capas se puede estimar de manera directa utilizando la ecuación (6.3), a partir del conocimiento de los índices de refracción medidos para las monocapas, y presentados en el Capítulo III. Para multicapas mesoporosas construidas intercalando TiO₂ y SiO₂, se determinaron los valores máximos de reflectancia teórica en función de N para dos sistemas extremos, SC/TB, que posee el máximo contraste de índices y SB/TF, que poseen en menor contraste de índices. Los resultados se presentan en la Figura 6.10, junto con una tabla que muestra los valores de índice para cada capa.

Sistema	n
SC	1.25
SF	1.28
SB	1.32
TF	1.72
TB	1.96

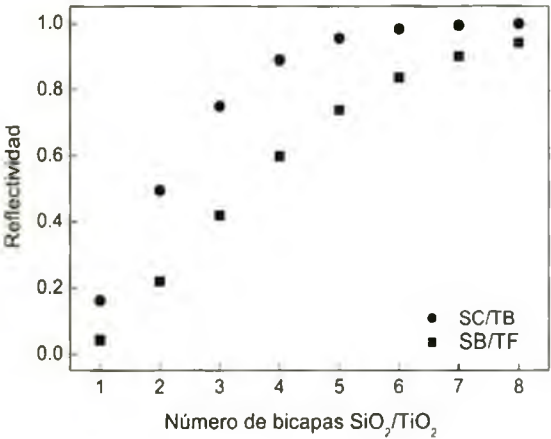


Figura 6.10 Valores teóricos de R_{max} obtenidos para distinto número de bicapas, para los sistemas SC/TF ($\Delta n \approx 0.7$) y SB/TF ($\Delta n \approx 0.4$). Para calcular estos valores de reflectividad, se utilizaron los índices de refracción de la tabla, correspondientes a monocapas de cada sistema.

Se observa en la figura que en el caso de tener una mayor diferencia de índices, es necesaria una menor cantidad de bicapas para alcanzar altas reflectividades ($R_{\max} > 0.8$ para $N=4$). Esto ocurre para el sistema SC/TB. Por otra parte, si el Δn es menor, como ocurre en el sistema SB/TF, se necesitan al menos 6 bicapas para tener un valor de $R_{\max} > 0.8$. Los sistemas estudiados alcanzan entre 4 y 5 bicapas como máximo, y para más capas comienzan a presentar problemas de estabilidad estructural. Luego, en función de los índices de refracción de las capas, se tendrán valores de $R_{\max}$ entre 0.6 y 0.9 para sistemas con $N=4$. Esta cantidad de capas es relativamente baja en función de las reflectividades que se obtiene, comparados con CF de Si poroso, los cuales necesitan muchas más capas ($N \geq 10$) para alcanzar reflectividades similares²¹.

En la Figura 6.11 se comparan los valores teóricos (obtenidos aplicando la ecuación 6.3) con datos de $R_{\max}$ medidos experimentalmente para dos sistemas: $N_x(\text{SF/TB})$ y $N_x(\text{SF/TF})$, éste último depositado a diferentes velocidades: 0.6, 1 y 1.4 mm.s^{-1} (siendo todas las capas depositadas a igual velocidad).

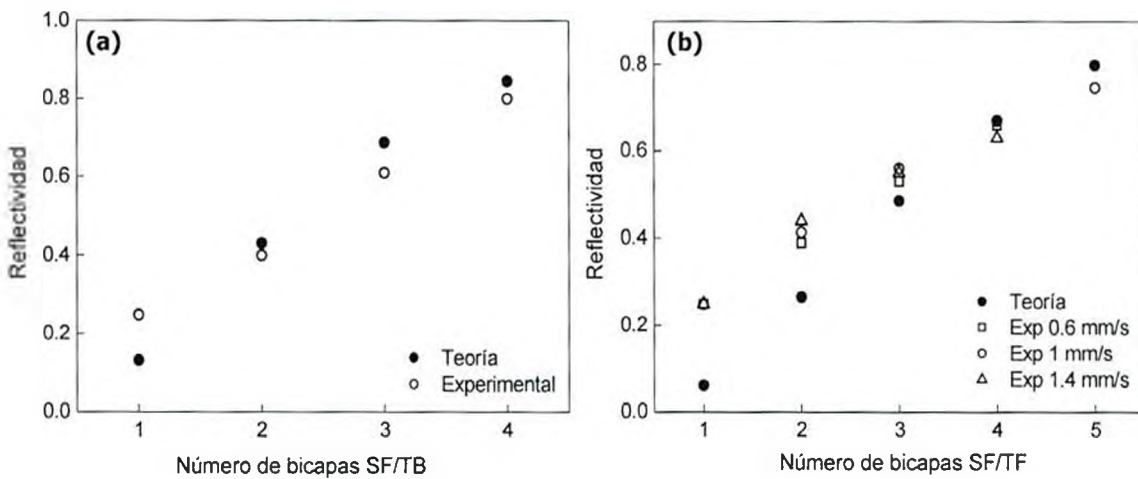


Figura 6.11 Valores teóricos y experimentales de $R_{\max}$ obtenidos para distinto número de bicapas, para los sistemas (a) SF/TB ($\Delta n \approx 0.68$), para films sintetizados a 1 mm.s^{-1} y (b) SF/TF ($\Delta n \approx 0.44$), para films sintetizados a 0.6, 1 y 1.4 mm.s^{-1} .

Se observa una buena concordancia entre los valores de $R_{\max}$ hallados teóricamente a partir del modelo sencillo, que considera los índices de refracción de cada capa, y los valores de $R_{\max}$ medidos experimentalmente, a partir de espectros de multicapas con diferente N . En la Figura 6.11.b se observa otra característica de $R_{\max}$: no depende de los espesores de las capas, como indica la ecuación 6.3, sólo depende de la diferencia de índices y de N .

3.3.2) Formación del band gap fotónico

Para ilustrar la relación entre la intensidad reflejada (o no transmitida) y N , en la Figura 6.12 se muestra un ejemplo de los espectros obtenidos y el aspecto que poseen los films con diferente N .

En la Figura 6.12.a se muestra la evolución de los espectros en transmisión de un RBM, $N_x(\text{SF/TF})$, con N entre 1 y 4. Además del aumento de la intensidad reflejada (asociada con el descenso de la transmitancia de la muestra para λ_B), se observan dos características presentes en varios RBM sintetizados. Por un lado, a medida que aumenta el número de capas, el valor de

λ_B se desplaza levemente hacia el azul. Este hecho puede deberse a la mayor contracción que sufren las estructuras de muchas capas por los sucesivos tratamientos térmicos que reciben. Por otra parte, a medida que aumenta el número de bicapas disminuye el FWHM de la reflexión de Bragg. Estas características de los RBM son coincidentes con observaciones previas en CF coloidales²².

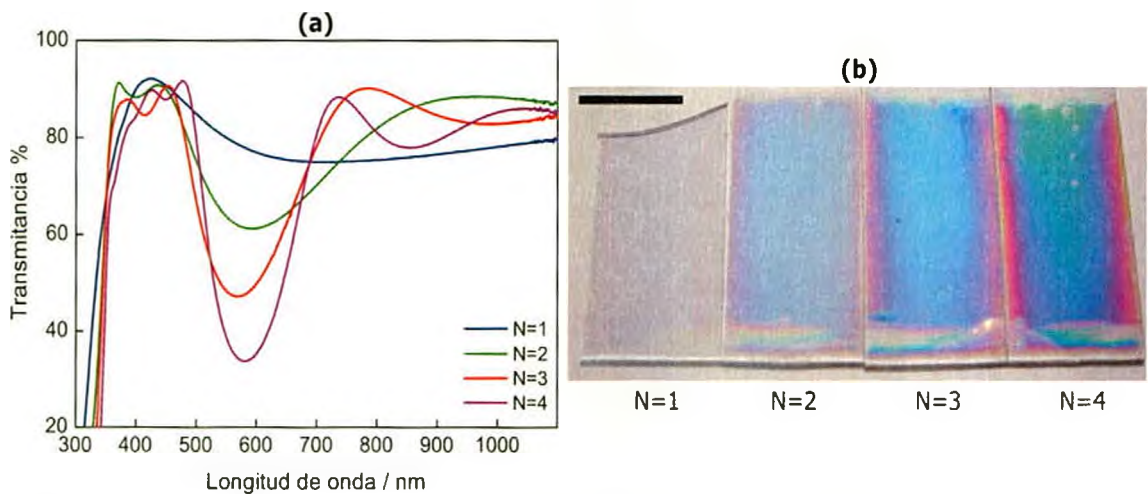
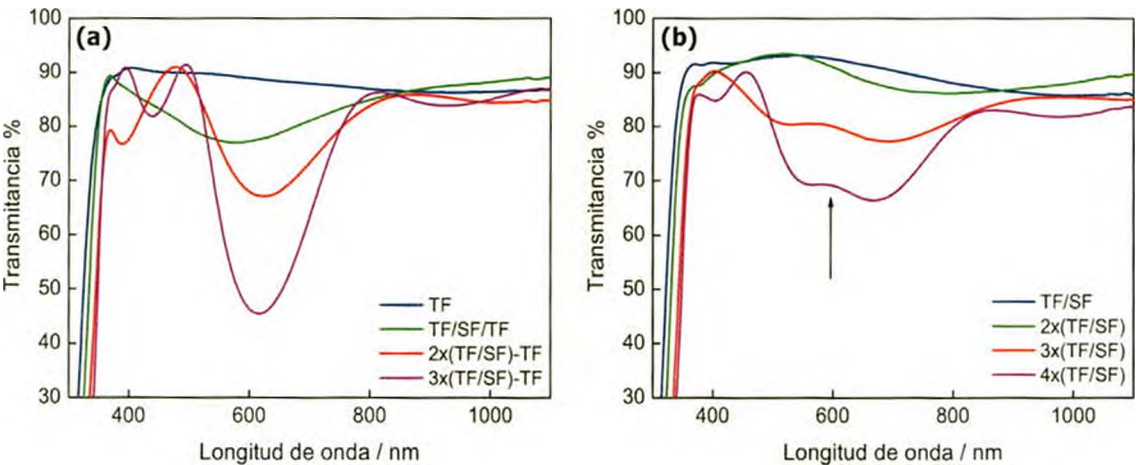


Figura 6.12 Espectros de multicapas $N_x(\text{SF/TF})$, con todas las capas sintetizadas a 0.6 mm.s^{-1} . (b) Fotografías de las multicapas con diferentes N , en transmisión. La barra corresponde a 20 mm.

Hasta ahora, se han mostrado ejemplos de multicapas intercaladas de SiO_2 y TiO_2 , en las que siempre la capa en contacto con el sustrato es un film de sílice y N es un número par. El motivo de esta elección se basa en los resultados que se muestran en la Figura 6.13. Se construyeron estructuras con 1 a 8 capas intercaladas de SF y TF, comenzando (desde el sustrato) con TF (Figura 6.13.a y b) o con SF (Figura 6.13.c y d).

El desarrollo del *gap* fotónico se observa en la Figura 6.13.a, para multicapas que comienzan por TF pero están formadas por un número impar de capas (es decir, terminan con TF) y también en la Figura 6.13.c, para multicapas que empiezan por SF y tienen un número par de capas, como las estudiadas hasta ahora. Por otra parte, se observa que las multicapas de la Figura 6.13.b y de la Figura 6.13.d no desarrollan un pico de reflexión de Bragg sino que el cristal fotónico se encuentra truncado, y la última capa funciona como un defecto de superficie, el cual aparece como una caída en la transmitancia para una longitud de onda dentro del *gap* fotónico.



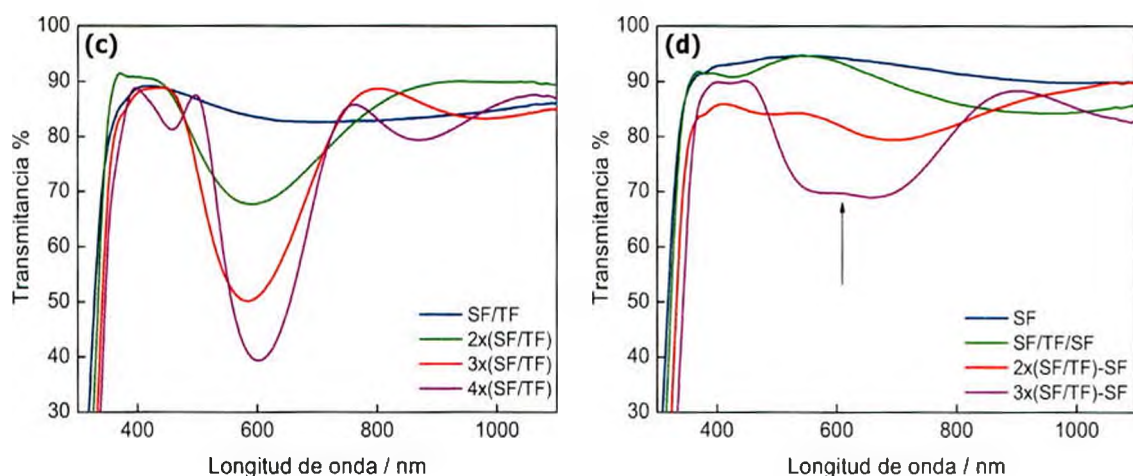


Figura 6.13 Espectros de transmisión de films multicapa formados por SF y TF, con números de capas entre 1 y 8, sintetizadas a 1.2 mm.s^{-1} . RBM contruidos con TF como primera capa, y con (a) un número impar de capas; (b) un número par de capas. RBM contruidos con SF como primera capa, y con (c) un número par de capas; (d) un número impar de capas. En (a) y (c) se observa el desarrollo del *gap* fotónico al aumentar el número de capas. En (b) y (d) se presentan defectos de superficie para $4x(\text{TF/SF})$ y $3x(\text{SF/TF})\text{-SF}$, indicados por la flecha.

Los dos efectos que se observan cuando la multicapa comienza por TF pueden deberse a que esta primera capa funcione como una prolongación de sustrato (a pesar de la diferencia de índices). Es posible que, en el caso de capas impares (Figura 6.13.a), la luz esté interactuando con un número par de capas, lo cual se traduce en la aparición de la banda prohibida. Por otro lado, para el caso de capas pares (Figura 6.13.b), la luz interactúa con un número impar de capas, generándose el estado de defecto. Lo mismo ocurre en las multicapas que empiezan con SF y tienen una cantidad impar de capas (Figura 6.13.d). El estado permitido desarrollado dentro del *gap* se indica con una flecha en ambos casos.

Entre las posibles configuraciones de capas, se eligieron las multicapas que comienzan con sílice y tienen un número par de capas para todos los estudios realizados en esta tesis en los cuales se quiere obtener un *gap* fotónico.

Otra importante característica estructural que define la óptica de los RBM es la consolidación entre capas, que permite obtener multicapas formadas por capas que conservan sus características individuales. En el Capítulo V se estudió la variación del espesor de una capa depositada sobre un film mesoporoso consolidado o calcinado, y se encontró que el espesor obtenido sobre una película mesoporosa calcinada es menor que el medido sobre un film consolidado, que aun posee parte del surfactante dentro de los poros. La sensibilidad de los RBM al espesor permite estudiar las variaciones que se producen en los espesores de las capas a través de la modificación de sus propiedades ópticas.

Se sintetizaron dos juegos de muestras: la primera es un RBM construido según el procedimiento estándar, llamado $2x(\text{SF/TF})$. La segunda, es una multicapa con la misma secuencia pero distinto tratamiento: luego de la consolidación de cada capa, se realizó la extracción del surfactante utilizando una solución de alcohol acidificado y recién luego se depositó la capa siguiente. La muestra, llamada $2x(\text{SF/TF})\text{-E}$ se sumergió en la solución durante 2 hs, lo cual asegura la completa extracción del surfactante²³. Se realizó este tratamiento en lugar de la calcinación para evitar la contracción de los films por tratamiento térmico, y estudiar sólo el efecto de interpenetración entre capas en las propiedades ópticas del RBM. Los resultados obtenidos se presentan en la Figura 6.14.

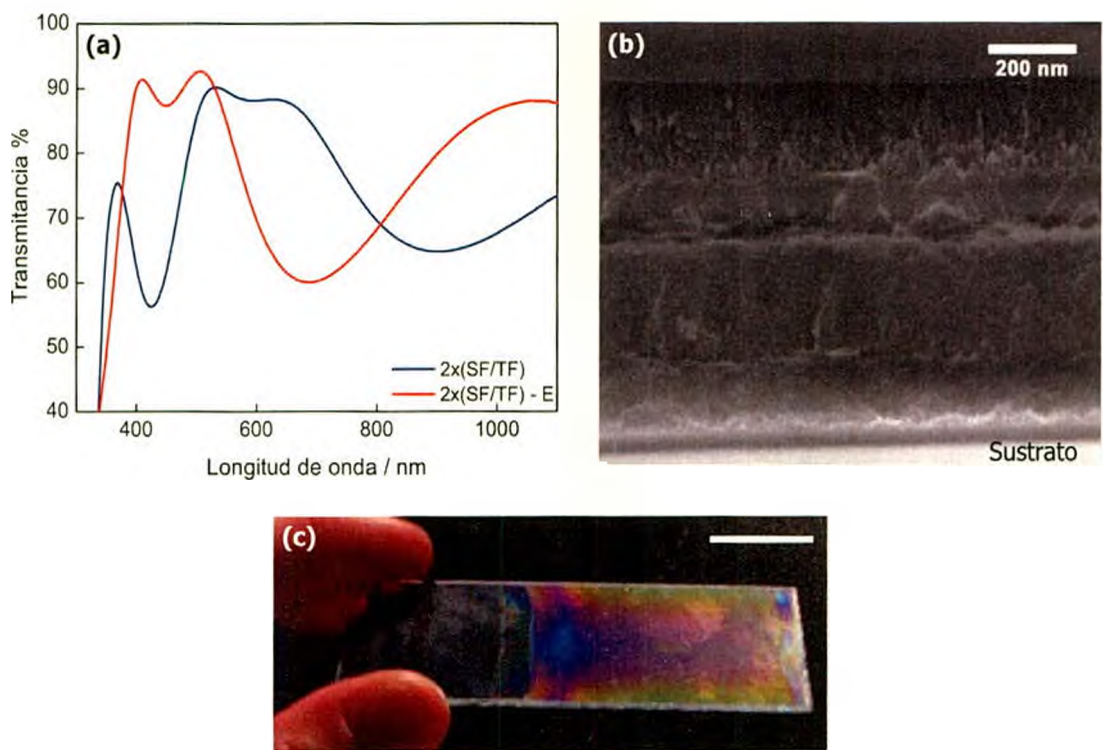


Figura 6.14 (a) Espectros de transmitancia de films de 4 capas obtenidos mediante la consolidación de cada capa, 2x(SF/TF), o mediante consolidación seguida de extracción en un solvente, 2x(SF/TF)-E. Las capas se sintetizaron a 1.8 mm.s^{-1} . (b) Fotografía de MEB-EC de 2x(SF/TF)-E. (c) Fotografía en reflexión de 2x(SF/TF)-E. La barra indica 20 mm.

Los espectros de ambas multicapas se muestran en la Figura 6.14.a. Se muestra un notable desplazamiento hacia el rojo de λ_B , desde 900 nm hasta 690 nm para la multicapa extraída. Este desplazamiento indica una importante disminución de los espesores, lo cual concuerda con los resultados hallados para bicapas, en el capítulo anterior. La muestra extraída se estudió con MEB-EC (Figura 6.14.b), observándose capas con interfases muy poco definidas, en comparación con las multicapas presentadas en la Figura 6.3. Finalmente, la muestra extraída se fotografió en reflexión y se observó una película con colores irregulares, lo cual se traduce en variaciones del λ_B para distintas regiones de la muestra. Dadas estas características, se utilizará la consolidación en todos los casos antes de depositar la próxima capa, sin extraer el surfactante para obtener capas más homogéneas e individuales.

3.3.3) Control de la posición del band gap fotónico

Una vez determinado el tratamiento térmico óptimo, la secuencia de deposición de las capas y el número de capas necesario para tener altos valores de R_{max} , se estudió la influencia en los valores de λ_B de los espesores de las capas (relacionados con la velocidad de síntesis) y de los índices de refracción de cada capa. El objetivo final es el control de la posición de la reflexión de Bragg en todo el espectro visible.

En la Figura 6.15 se muestran los espectros de transmitancia de multicapas $Nx(\text{SF/TF})$, con $N=3$ ó 4 , depositadas a velocidades variables entre 0.6 y 1.8 mm.s^{-1} . Junto a cada espectro, se muestran fotografías de las muestras obtenidas con un microscopio óptico, en reflexión.

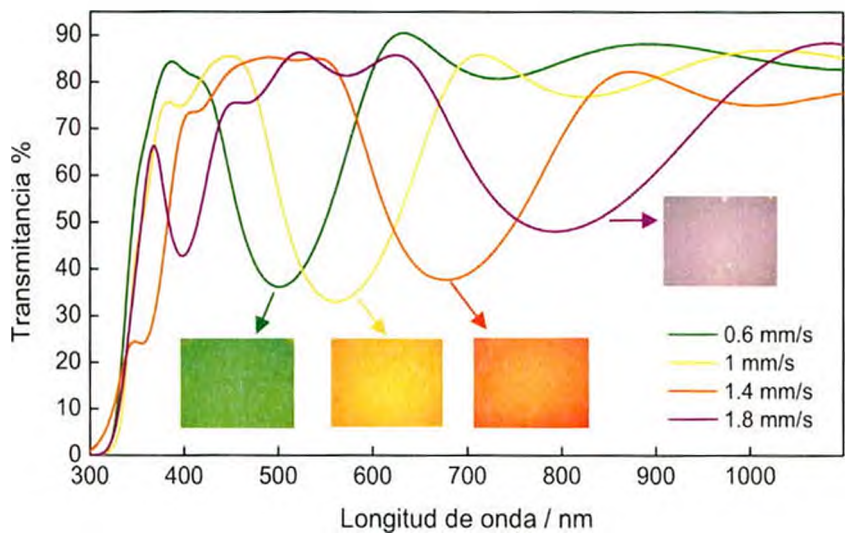


Figura 6.15 Espectros de multicapas $N_x(\text{SF/TF})$, sintetizadas a distintas velocidades sobre vidrio: 0.6, 1, 1.4 y 1.8 mm.s^{-1} . $N=4$ para todos los sistemas, excepto para el RBM sintetizado a 1.8 mm.s^{-1} , para el cual $N=3$. Para el RB sintetizado a 1.8 mm.s^{-1} , el color violeta se debe a una difracción de Bragg secundaria, en $\lambda \approx 400 \text{ nm}$. *Inset*: fotografías obtenidas con microscopio óptico, en reflexión.

Se observa en la figura cómo el aumento de los espesores (que ocurre al utilizar una mayor velocidad de síntesis) genera el desplazamiento del valor de λ_B hacia el rojo, desde $\approx 500 \text{ nm}$ hasta $\approx 800 \text{ nm}$, según indica la ecuación (6.1). El color violeta de la muestra sintetizada a 1.8 mm.s^{-1} se debe a la difracción de Bragg secundaria, en $\approx 400 \text{ nm}$. Este RBM, al tener capas más gruesas que el resto, sólo puede extenderse hasta 6 capas sin sufrir daños estructurales.

Otra forma de modificar el valor de λ_B es utilizando diversos sistemas mesoporosos, que posean diferentes índices de refracción debido a la diferente porosidad. En la Figura 6.16 se muestran los espectros de transmitancia de las multicapas $4x(\text{SF/TB})$, $4x(\text{SF/TF})$ y $4x(\text{SC/TF})$, contadas las capas depositadas a 1 mm.s^{-1} , junto con fotografías obtenidas en reflexión utilizando un microscopio óptico.

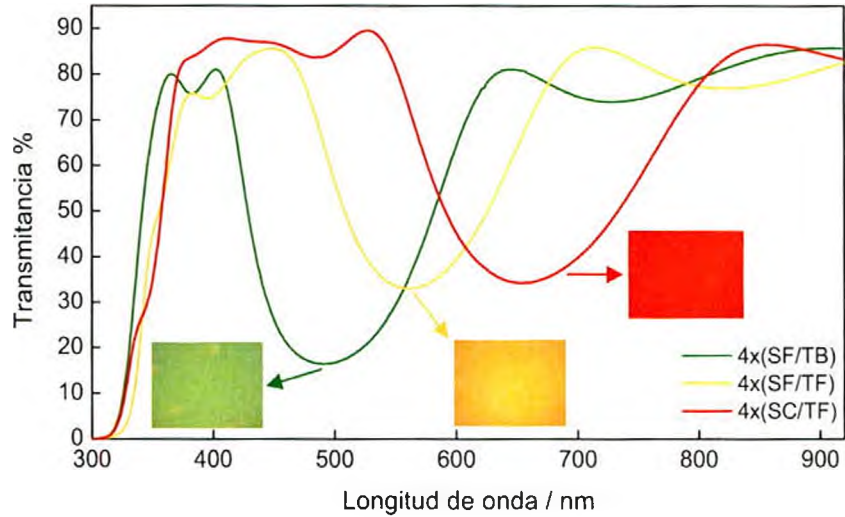


Figura 6.16 Espectros de multicapas sintetizadas a 1 mm.s^{-1} sobre vidrio, utilizando diferentes surfactantes. *Inset*: fotografías en reflexión de las muestras correspondientes.

La intensidad reflejada para $4x(\text{SF/TB})$ es más grande que para los otros RBM debido al mayor contraste de índices de refracción ($\Delta n=0.68$ frente a 0.44 y 0.47 para SF/TF y SC/TF,

respectivamente). Para evaluar únicamente el efecto de la variación de los índices de refracción, deberían sintetizarse multicapas con capas de TiO_2 de espesores iguales y films de SiO_2 también con los mismos espesores. Esto es muy difícil de realizar con el método sol-gel y, por lo tanto, se eligió utilizar una misma velocidad de síntesis para evaluar el efecto de los espesores ópticos (producto del espesor por el índice de cada tipo de capa) en el valor de λ_B . A partir de los índices presentados en el Capítulo III y los valores de espesores depositados sobre una capa mesoporosa, del Capítulo V, se puede estimar el valor de λ_B utilizando la ecuación (6.1). Los espesores se incrementaron un 25% respecto de los obtenidos en el capítulo anterior, para considerar los efectos de menor contracción que sufren dentro de la multicapa. Los valores calculados se comparan con los medidos en la Tabla 6.2.

Tabla 6.2 Valores de λ_B calculados utilizando la ecuación (6.1) y medidos experimentalmente.

Sistema	λ_B calculado / nm	λ_B medido / nm
4x(SF/TB)	454	490
4x(SF/TF)	504	562
4x(SC/TF)	672	654

Se encuentra una buena predicción de los valores medidos experimentalmente, y los calculados utilizando la expresión de Bragg-Snell, indicando que los índices y espesores utilizados corresponden a los que poseen las capas dentro de estas multicapas. Se concluye que se puede diseñar el valor de λ_B a partir del conocimiento *a priori* de los índices de refracción y los espesores de cada tipo de capa dentro de la multicapa.

La versatilidad del método de síntesis respecto al la deposición sobre sustratos diferentes se confirmó mediante el estudio de las propiedades ópticas de multicapas depositadas sobre silicio, en iguales condiciones que las depositadas sobre vidrio. Se mostró previamente que el espectro medido en transmisión de un RBM depositado sobre vidrio es equivalente al espectro de reflexión, ya que los materiales depositados no absorben en el visible. En la Figura 6.17 se muestran tres multicapas diferentes sintetizadas sobre silicio, junto con las fotografías en reflexión de las muestras correspondientes.

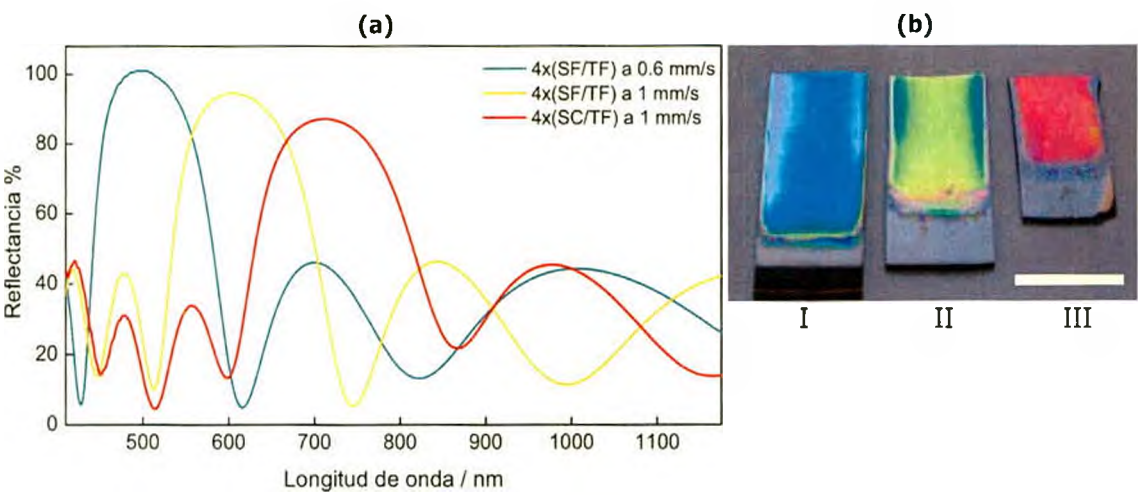
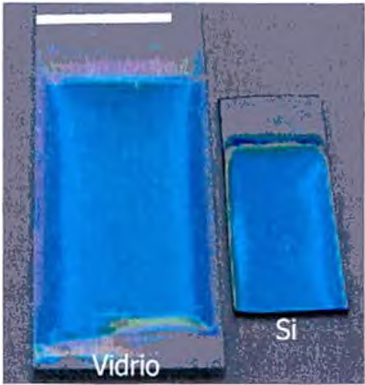


Figura 6.17 (a) Espectros de multicapas depositadas sobre silicio: (I) $4x(\text{SF/TF})$ a 0.6 mm.s^{-1} , (II) $4x(\text{SF/TF})$ a 1 mm.s^{-1} y (III) $4x(\text{SC/TF})$ a 1 mm.s^{-1} . (b) Fotografías en reflexión de las muestras correspondientes. La barra indica 20 mm.

Los valores de λ_B medidos para las muestras sobre vidrio y silicio depositadas en iguales condiciones de síntesis, se muestran comparados en la Tabla 6.3. Se observa que las variaciones entre sustratos son relativamente pequeñas (menores al 8%). A la derecha de la tabla, se muestran fotografías de RBM obtenidos sobre los diferentes sustratos, verificándose la similitud del color estructural desarrollado en ambos casos.

Tabla 6.3 Valores de λ_B para las mismas multicapas depositadas en diferentes sustratos. Se muestra también la variación de los valores de λ_B obtenidos. A la derecha, se muestra una fotografía en reflexión de las multicapas I depositadas sobre vidrio y silicio. La barra indica 20 mm.

Sistema	λ_B / nm		$\Delta\lambda$ / nm
	Silicio	Vidrio	
I	498	501	3
II	605	562	43
III	710	655	55



3.3.4) Síntesis de microcavidades ópticas

Finalmente, se construyeron microcavidades ópticas incluyendo una capa doble de TiO_2 mesoporoso en la región central de dos multicapas. Se sintetizaron una microcavidad de 8 capas y una de 12, obteniéndose las siguientes estructuras: $2x(\text{SF}/\text{TF})-2x(\text{TF}/\text{SF})$ y $3x(\text{SF}/\text{TF})-3x(\text{TF}/\text{SF})$. Fotografías de MEB-EC y ópticas de esta última estructura se muestran en la Figura 6.18.

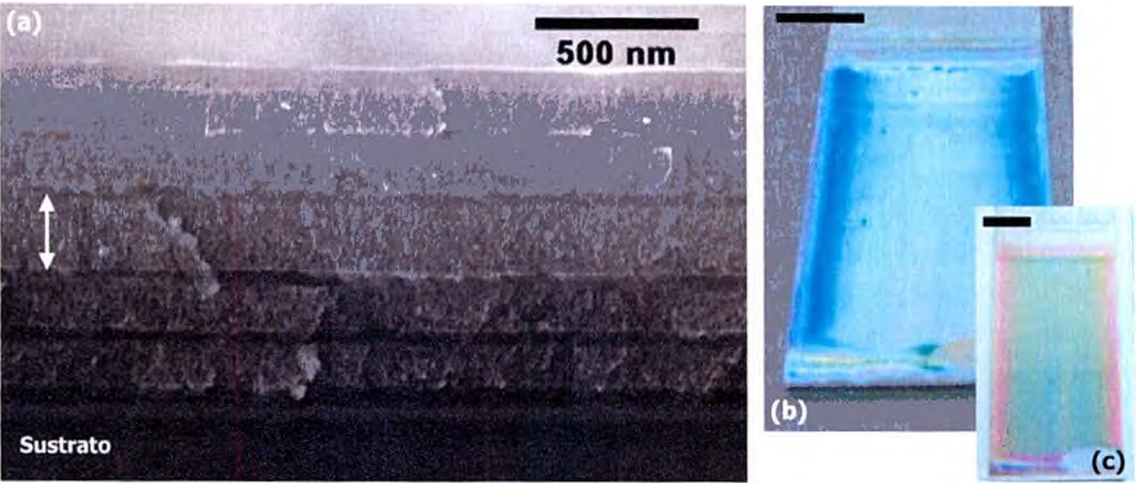


Figura 6.18 Fotografía de MEB-EC de una microcavidad de 12 capas, $3x(\text{SF}/\text{TF})-3x(\text{TF}/\text{SF})$. Capas oscuras: SF, capas claras: TF. Se indica con una flecha la capa doble de TF que rompe la periodicidad (defecto de volumen). Fotografías de la microcavidad en (b) reflexión y (c) transmisión. La barra en (b) y (c) corresponde a 10 mm.

El efecto en las propiedades ópticas del defecto de volumen introducido se observa en la Figura 6.19: la interrupción de la periodicidad del arreglo de películas genera un estado permitido dentro del *gap* fotónico, que se observa como una recuperación, en un estrecho intervalo de

frecuencias, de la transmitancia. Además de la recuperación de la transmitancia, se produce un ensanchamiento del gap fotónico, el cual se observa al comparar la microcavidad con un RBM equivalente, con capas sintetizadas a la misma velocidad.

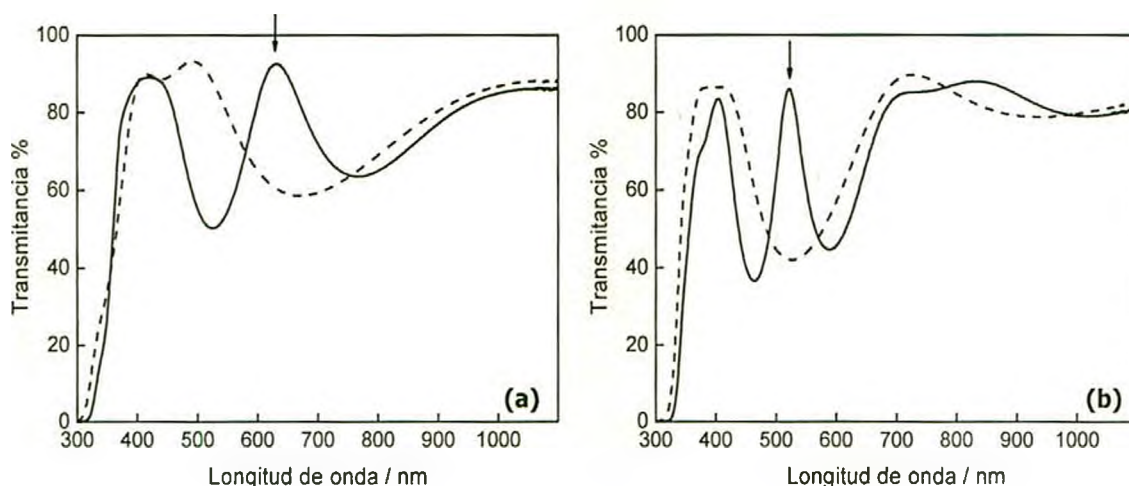


Figura 6.19 Microcavidades construidas apilando films de SF y TF. (a) Comparación entre una microcavidad de 8 capas, 2x(SF/TF)-2x(TF/SF) (línea sólida) y un RBM de 4 capas (línea punteada) sintetizados a 1 mm.s⁻¹. (b) Comparación entre una microcavidad de 12 capas, 3x(SF/TF)-3x(TF/SF) (línea sólida) y un RBM de 6 capas (línea punteada) sintetizados a 0.6 mm.s⁻¹. Se indica la posición del estado permitido dentro del *gap* fotónico en cada caso.

El factor de calidad Q de una microcavidad se puede definir como $Q = \lambda / \Delta\lambda$, donde λ es la longitud de onda de la resonancia (indicada por una flecha en la Figura 6.19) y $\Delta\lambda$ es el valor de FWHM del estado permitido²⁴. Los valores de Q para las microcavidades construidas son 6 para 2x(SF/TF)-2x(TF/SF) y 12 para 3x(SF/TF)-3x(TF/SF). Estos valores son muy bajos comparados con los obtenidos por otros autores apilando capas densas por sol-gel, ya que se necesita un mayor número de capas para disminuir el valor de FWHM del estado permitido. Bellesa y colaboradores alcanzaron valores de Q de 1200 apilando 30 capas intercaladas de SiO₂ y TiO₂, incluyendo una capa doble de SiO₂ en el centro de la estructura²⁵.

La posición espectral del estado permitido generado dentro de las microcavidad de 12 capas se encuentra bien definida debido a que el estado de defecto se presenta como un pico más angosto (FWHM=44 nm) que el *gap* fotónico de un RBM equivalente (FWHM=160 nm). Por esta razón, la posición espectral del defecto es más sensible al ambiente que la del *gap* fotónico, como se mostrará más adelante en este capítulo.

4) Propiedades de sorción de multicapas mesoporosas

En diversos trabajos de CF unidimensionales porosos^{14,26-28}, se ha reportado el aumento de la longitud de onda correspondiente al valor máximo de la reflexión de Bragg, λ_B , en solventes con diferentes índices de refracción, verificándose la relación $\lambda_B \propto n_{ef}$. Esta variación del color estructural de un reflector de Bragg a medida que un solvente condensa en la estructura de poros puede utilizarse para estudiar las propiedades de sorción de una multicapa mesoporosa. En esta sección se presentan tres características de los RBM frente a la sorción de un solvente: la capacidad de cambiar de color por modificación del n_{ef} , la evolución temporal de λ_B a

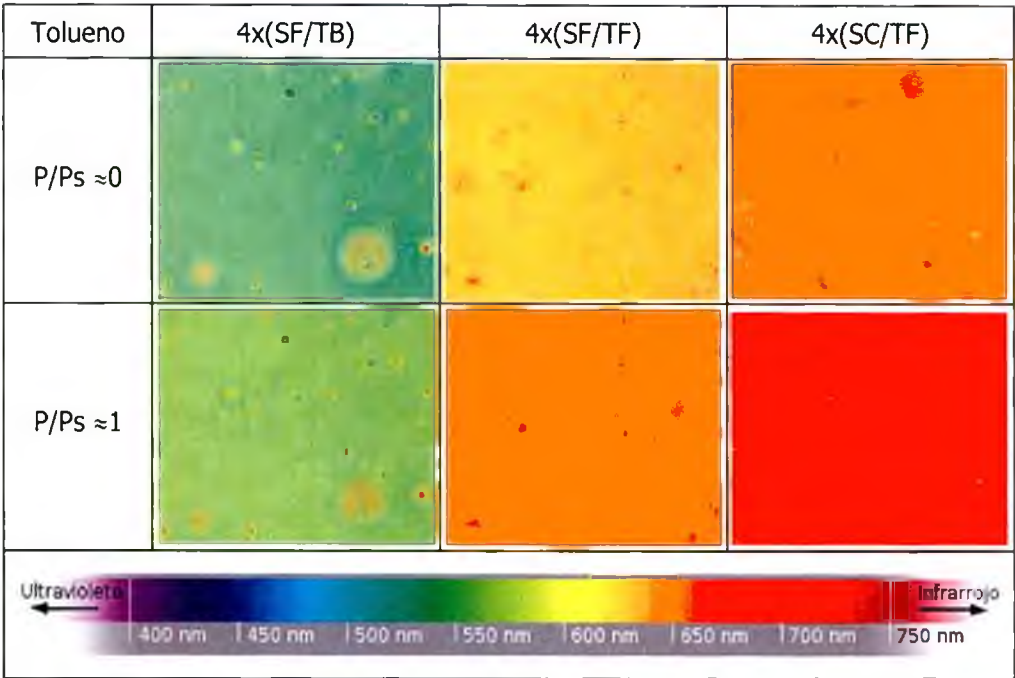
humedad constante, partiendo de un film seco, y la respuesta óptica en función de la presión de diferentes solventes, lo cual permite determinar las isothermas de adsorción de cada tipo de capa dentro de la multicapa.

4.1) Estudios generales

La variación del color estructural de los RBM frente a la infiltración con solventes se observó sobre tres estructuras de 8 capas sintetizadas a 1 mm.s^{-1} sobre vidrio: 4x(SF/TB), 4x(SF/TF) y 4x(SC/TF). Los valores aproximados de λ_B para estos sistemas, en vacío, son 500, 600 y 650 nm respectivamente.

En la Tabla 6.4 se muestran fotografías obtenidas con microscopía óptica de los diferentes RBM sometidos a vapores de tolueno. Se observa la variación de color que sufren las multicapas al pasar de una atmósfera seca ($P/P_s \approx 0$) a un ambiente saturado en vapores de tolueno ($P/P_s \approx 1$), desplazándose hacia mayores longitudes de onda en todos los casos debido al ingreso de tolueno ($n=1.495$), que reemplaza el aire ($n=1$) de los poros.

Tabla 6.4 Fotografías de microscopía óptica de diferentes RBM sometidos a vapores de tolueno. Se muestra el color que poseen las multicapas en vacío ($P/P_s \approx 0$), y luego de infiltrarlas con el tolueno, a $P/P_s \approx 1$. Abajo, el espectro electromagnético en la región visible.



La variación del color obtenida en presencia de vapores de tolueno es evidente debido al alto índice que posee este solvente, comparado con el aire. La condensación de un solvente de menor índice, como el agua, no genera importantes variaciones de color pero la respuesta óptica que produce al condensar dentro de los RBM puede detectarse de manera sensible utilizando espectroscopia UV-Visible.

En la literatura^{17,29,30} se ha reportado el aumento del índice de refracción de los films de óxidos mesoporosos simplemente por estar en contacto con humedad ambiente. Esta variación también se observó en los capítulos anteriores por PEA de mono y bicapas. Al utilizar estos materiales como bloques de construcción de cristales fotónicos, se espera obtener un comportamiento similar. La respuesta obtenida para un RBM a humedad ambiente del 50%

(controlada con un humidímetro situado cerca de la muestra) se comparó con la obtenida para un RB formado por films de SiO_2 y TiO_2 no mesoporosos (llamado RBnoM), sintetizados también por el método sol-gel pero sin utilizar agentes moldeantes de los mesoporos.

Los dos RB estudiados poseen 8 capas sintetizadas cada una a 0.6 mm.s^{-1} . El contraste de índices es similar en ambos casos, por lo cual las intensidades máximas reflejadas son equivalentes (según la ecuación 6.3). Sin embargo, dado que los índices de las capas porosas son menores que los correspondientes para los films sin surfactante, el valor de λ_B es menor para el RBM.

Se realizaron tres mediciones de los espectros de transmisión para estos dos reflectores, las cuales se muestran en la Figura 6.20. Primero, se midieron los espectros de las multicapas sin agua, obtenidos sobre los RB secados en estufa. Estos espectros se midieron varias veces luego del secado, para verificar la completa eliminación de agua adsorbida en la estructura. Luego de 10 s, se volvieron a medir ambas multicapas, que estuvieron expuestas a 50% HR. Finalmente, los films se sumergieron en agua durante 5 min, se secaron con papel absorbente para eliminar el agua superficial y se realizó nuevamente la medida.

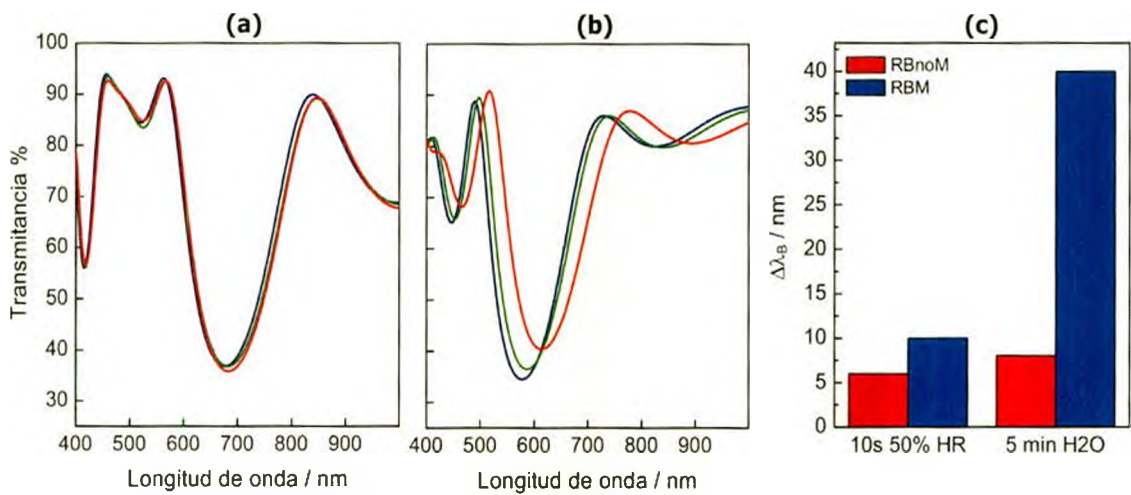


Figura 6.20 Variación de los espectro medidos para dos RB con agua: (a) RBnoM 4x(SNM/TNM*), (b) RBM 4x(SF/TF). Ambos RB se sintetizaron a 0.6 mm.s^{-1} . Línea azul: RB seco; línea verde: RB sometido a 50% de HR durante 10 s; línea roja: RB sumergido en agua durante 5 min. (c) Comparación entre los $\Delta\lambda_B$ obtenidos para ambos RB.

Los resultados de $\Delta\lambda_B$ comparados para los dos sistemas fotónicos se muestran en la Figura 6.20.c. Se observa una cierta adsorción de agua en la multicapa no mesoporosa, debido al agua condensada dentro de los microporos (de manera similar a lo observado por XRR en el Capítulo III), lo cual genera un ligero desplazamiento (6 nm) del valor de λ_B . Este valor de $\Delta\lambda_B$ medido no aumenta significativamente luego de la inmersión del RBnoM en agua ($\Delta\lambda_B=8 \text{ nm}$), indicando que con sólo 10 s de exposición a 50% HR se logra llenar la mayor parte de los microporos accesibles de la estructura multicapa.

Un comportamiento muy diferente se observa para la multicapa mesoporosa sometida a los mismos tratamientos. Para 50% HR el desplazamiento de λ_B también es pequeño ($\Delta\lambda_B=11 \text{ nm}$), pero luego de la inmersión en agua, el desplazamiento obtenido es casi 4 veces mayor que el obtenido para la multicapa densa.

La mayor sensibilidad de las multicapas mesoporosas frente a las densas es una de las más importantes ventajas que poseen estos materiales para ser utilizados como sensores ópticos de

vapores. Además de la sensibilidad para la detección de un analito, un sensor debe poseer una respuesta rápida y reproducible. Se realizó un experimento sencillo para verificar estas cualidades de los materiales fotónicos sintetizados: se estudió la evolución temporal de la respuesta óptica de un RBM sometido a humedad ambiente.

La evolución temporal de la λ_B se analizó sobre un RBM de 6 capas, $3x(SF/TF)$, secado en estufa y expuesto a 50% HR. Los resultados se presentan en la Figura 6.21.

El RBM estudiado adsorbe agua a humedad ambiente, lo cual produce el desplazamiento hacia el rojo del valor de λ_B . Se observa en la Figura 6.21.b la rápida respuesta que posee este material, ya que para 1 min de exposición se alcanza casi la totalidad del máximo desplazamiento de λ_B , y para 3 min se logra la saturación para esta condición de humedad ambiente. Se destaca, en la misma figura, la reproducibilidad de los resultados obtenidos, al realizarse un segundo ensayo luego del secado de la muestra. Además, la posición inicial se recupera cuando el film multicapa es secado, mostrando un comportamiento reversible. El tratamiento en humedad y secado se realizó repetidamente, sin hallar daños en el material. Esta es una ventaja importante frente a los RB de silicio poroso, que son inestables en ciertos ambientes debido a la oxidación que sufre el material³¹.

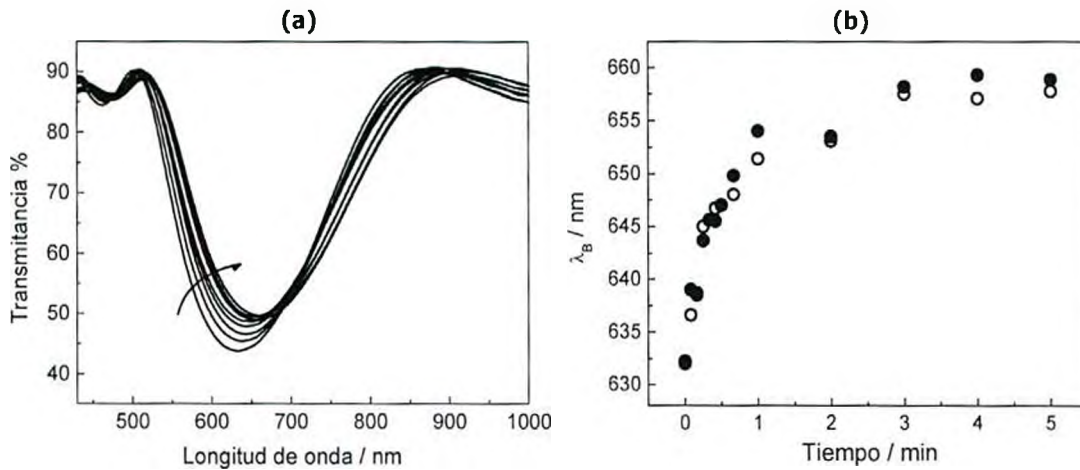


Figura 6.21 (a) Espectros de transmitancia del RBM $3x(SF/TF)$, con capas depositadas a $1 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$, sometido a 50% HR. La flecha indica aumento del tiempo de exposición, desde 0 hasta 5 min. (b) Variación del valor de λ_B de la multicapa a 50% HR en función del tiempo. Los círculos llenos corresponden a la primera exposición, y los vacíos, a la segunda exposición luego del secado en estufa.

El comportamiento hallado en este sistema también se verificó en sistemas de 6 y 8 capas construidos a diversas velocidades y con diferentes combinaciones de films mesoporosos.

Finalmente, se presenta la comparación frente a la sorción de vapor de agua de un RBM y una multicapa con un defecto de volumen (microcavidad óptica). La posición espectral del estado permitido generado dentro de las microcavidad se encuentra más definida que la del *gap* fotónico de un RB debido a que el estado de defecto se presenta como un pico más angosto, como se presentó previamente en este capítulo.

Se realizaron tres mediciones de los espectros para estos dos dispositivos fotónicos, los cuales se presentan en la Figura 6.22. Primero, se midieron los espectros de las multicapas sin agua, obtenidos sobre las muestras secadas en estufa a 130°C . Luego, se expusieron ambos dispositivos a 30 s de vapor de agua y se realizó nuevamente la medida. Finalmente, se analizaron los films luego del secado en estufa a 130°C durante 5 min.

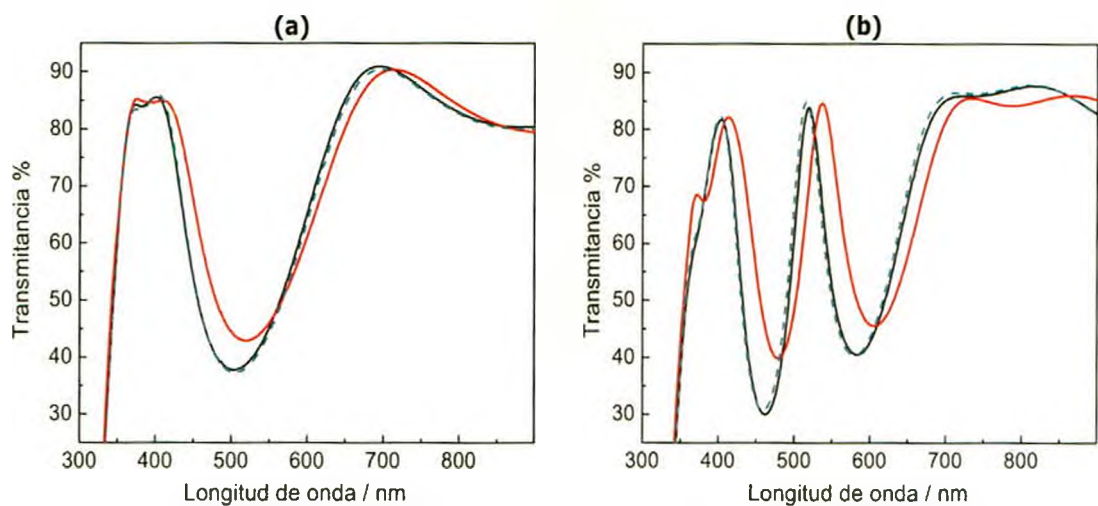


Figura 6.22 Espectros de transmitancia de (a) RBM 3x(SF/TF) y (b) microcavidad 3x(SF/TF)-3x(TF/SF), depositados a 0.6 mm.s^{-1} . Se muestran los espectros de las multicapas secas (líneas negras), sometidas a vapor de agua (líneas rojas) y secadas nuevamente en estufa (líneas verdes punteadas).

La respuesta de un RBM frente a los tratamientos descritos se muestra en la Figura 6.22.a. Se observa en este caso, un desplazamiento del valor de λ_B de 16 nm, debido a la condensación de agua en los mesoporos. Para la microcavidad (Figura 6.22.b), la variación se midió para el valor máximo de transmitancia en la región permitida dentro del *gap* (frecuencia de resonancia), centrada en 516 nm para el film seco. En este caso, el valor de $\Delta\lambda_B$ medido es de 21 nm. Para ambas multicapas, se observa una total recuperación de las propiedades ópticas luego del secado en estufa durante sólo 5 min. El valor de $\Delta\lambda_B$ medido en ambos casos no es muy diferente; sin embargo, la posición espectral del estado permitido es más sensible y fácil de medir que el *gap* fotónico debido a la diferencia de FWHM que poseen ambas reflexiones. A pesar de la mayor sensibilidad que presentan las microcavidades ópticas, para obtener una alta intensidad transmitida en la frecuencia de resonancia es necesario construir un material con al menos 12 capas mesoporosas de SiO_2 y TiO_2 . Este hecho dificulta notablemente la construcción de estos dispositivos ópticos en comparación a los RBM de 8 capas, ya que requieren mayor tiempo de síntesis y, además, el mayor número de capas implica una menor estabilidad estructural y una mayor limitación en el espesor máximo de las películas que forman la multicapa.

4.2) Propiedades de sorción de RBM

La determinación de las propiedades de sorción de un RBM en función de la presión de vapor de diversos solventes se realizó sobre la multicapa 4x(SC/TF). Se eligió este RBM por varias razones, que se detallan a continuación.

- * Las capas poseen la máxima diferencia de tamaños de poros entre los sistemas estudiados ($\sim 3 \text{ nm}$ para SC y $\sim 10 \text{ nm}$ para TF), lo cual es muy útil para estudiar propiedades de sorción de cada tipo de capa en base a los resultados previos obtenidos para las monocapas y bicapas correspondientes por PEA.
- * Las porosidades ($V_p \sim 40\%$ para ambos sistemas) y las accesibilidades de los films de SC y TF son altas dentro de los sistemas mesoporosos estudiados, como se observó previamente para mono y bicapas en capítulos anteriores.

- × Los espesores de los films de SC y TF son similares (100 ± 20 nm), lo cual es útil ya que cada óxido posee propiedades superficiales diferentes y el carácter de la multicapa quedará entonces determinado por ambos tipos de capas.
- × El contraste de índices de refracción es importante ($\Delta n \approx 0.5$), por lo tanto, la reflectividad máxima que alcanza este sistema de 8 capas es relativamente alta ($R_{\max} \approx 0.77$).

Se estudiaron las propiedades de sorción de esta multicapa para tres solventes con diferente polaridad, presión de saturación e índice de refracción*: agua ($n=1.333$), isopropanol ($n=1.3776$) y tolueno ($n=1.496$)³². Para analizar la variación de la respuesta óptica con la presión de vapor dentro de la cámara portamuestra, se midieron espectros de reflectancia especular del RBM 4x(SC/TF) en vapores de agua, tolueno e isopropanol para P/Ps entre 0 y 1, siendo P la presión regulada mediante el flujo de vapor dentro del portamuestra y Ps la presión de saturación de cada solvente, a 25°C. Los detalles de estos experimentos se comentaron en el Capítulo II.

Las series de espectros medidos para el RBM en cada uno de los solventes, para valores crecientes de P/Ps entre 0 y 1, se muestran en la Figura 6.23. También se presentan las fotografías de microscopía óptica de las secciones de los films estudiadas, para verificar la ausencia de gotas de solvente en la superficie del RBM a altas presiones. Las fotografías corresponden a las condiciones extremas (P/Ps=0 y 1).

A partir de los espectros presentados en la Figura 6.23, se obtuvieron dos magnitudes, para cada valor estudiado de P/Ps: el valor de λ_B y la correspondiente $R_{\max}$. El estudio de la evolución con la presión de estas dos variables, en particular de $R_{\max}$, brinda la información acerca de la sorción en cada tipo de capa.

Como se comentó anteriormente, la intensidad de la reflexión de Bragg depende del contraste entre los n de las capas (es decir, del Δn) y del número de períodos, según la ecuación (6.3). Por otra parte, la longitud de onda de la máxima intensidad reflejada, λ_B , depende tanto de los espesores de las capas como de los índices de refracción de cada films, según la ecuación (6.1). Para los estudios de sorción realizados, la cantidad de capas y el espesor de cada una de ellas se mantienen constantes, y la variación de los índices de refracción de las capas a medida que un solvente se adsorbe permite determinar los fenómenos que ocurren en cada tipo de óxido.

En particular, los cambios en la intensidad máxima reflejada ($R_{\max}$) permiten identificar la ocurrencia de adsorción preferencial en un tipo específico de óxido. La disminución de $R_{\max}$ se produce si el solvente condensa dentro de los poros de la capa de bajo n (SC en este caso) porque este fenómeno reduce el contraste dieléctrico entre ambos tipos de óxidos (Δn disminuye $\rightarrow R_{\max}$ disminuye). Por otra parte, si la adsorción preferencial ocurre sobre los films de alto índice (TF), se produce un incremento del contraste dieléctrico y, por lo tanto, aumenta intensidad reflejada (Δn aumenta $\rightarrow R_{\max}$ aumenta). Para los dos casos, la condensación del solvente produce un aumento de n_{ef} ya que el aire de los poros es desplazado por el solvente, que posee mayor índice de refracción; por lo tanto, al aumentar P/Ps, el valor de λ_B evoluciona hacia el rojo en todos los casos.

* Los valores de n corresponden a $\lambda=589$ nm y $T=20^\circ\text{C}$.

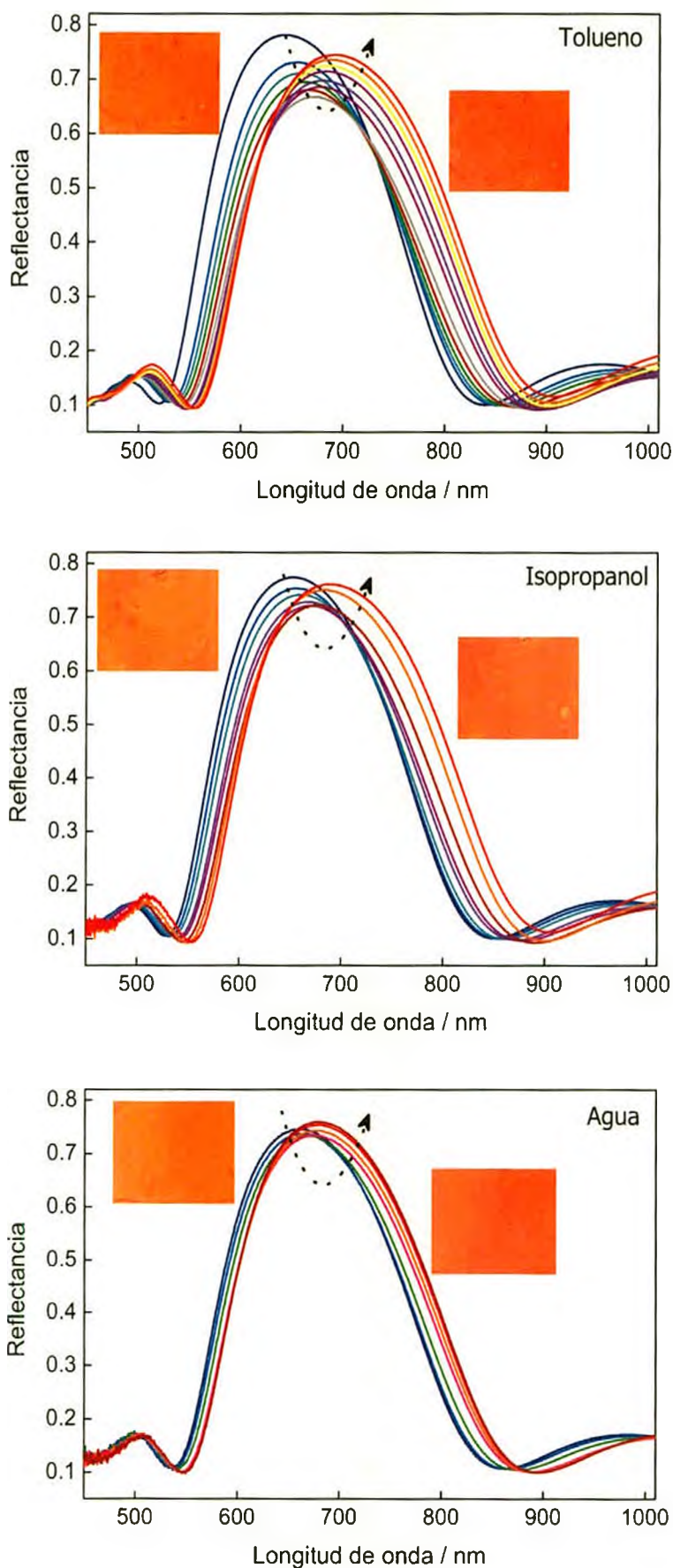


Figura 6.23 Espectros de reflectancia de 4x(SC/TF) a diferentes presiones parciales de los solventes estudiados: tolueno, isopropanol y agua. Las flechas indican el aumento de P/P_s de 0 a 1. Las fotografías de la izquierda corresponden a $P/P_s=0$ y las de la derecha a $P/P_s=1$.

La evolución de la posición de la reflexión respecto al film seco ($\Delta\lambda_B$) y su correspondiente intensidad ($R_{\max}$) se muestra en la Figura 6.24 para los tres solventes utilizados en los experimentos de adsorción, en función de la presión relativa de cada solvente.

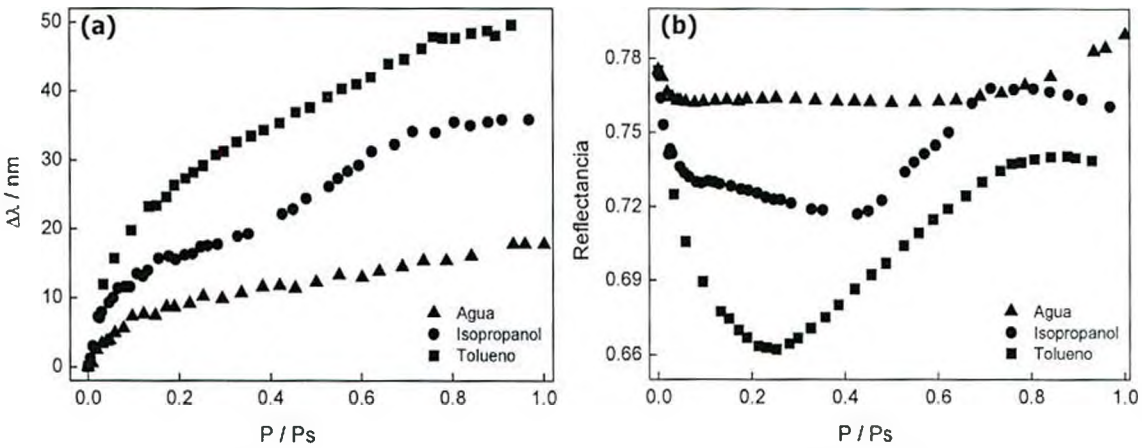


Figura 6.24 Evolución de la posición de la reflexión respecto al film seco ($\Delta\lambda_B$) (a) y su intensidad ($R_{\max}$) (b) para los tres solventes utilizados en los experimentos de sorción, en función de P/P_s .

La Figura 6.24.a muestra que, en todos los casos, el vapor se condensa dentro de la estructura multicapa, aumentando el n_{ef} gradualmente a medida que aumenta P/P_s , lo cual se traduce en un incremento progresivo de λ_B hacia mayores longitudes de onda. El valor de $\Delta\lambda_B$ alcanzado para $P/P_s=1$ es diferente para cada solvente, siendo $\Delta\lambda_{B-\text{agua}} < \Delta\lambda_{B-\text{isopropanol}} < \Delta\lambda_{B-\text{tolueno}}$ ya que $n_{\text{agua}} < n_{\text{isopropanol}} < n_{\text{tolueno}}$. Este comportamiento es similar al reportado para otros cristales fotónicos unidimensionales^{14,26}.

La información más interesante se obtiene del análisis de la variación de $R_{\max}$. La Figura 6.24.b revela que, en todos los sistemas explorados, la sorción-condensación se produce a bajas presiones dentro de las capas de sílice, que poseen menor tamaño de poro, de acuerdo a la ecuación de Kelvin (ecuación 2.14, Capítulo II). La sorción-condensación en los poros más pequeños de SC conduce a una disminución del contraste dieléctrico del RBM y, por lo tanto, de su reflectancia. A medida que la presión aumenta mayores, la condensación comienza a producirse dentro de los poros más grandes de TF, con el consecuente efecto opuesto en el valor de $R_{\max}$ medido.

Se observa además que las propiedades de sorción de la multicapa dependen fuertemente del tipo de compuesto vaporizado dentro de la cámara de análisis. Notablemente, el agua parece adsorberse indistintamente y al mismo tiempo ($R_{\max} \approx \text{constante}$) sobre las paredes de TiO_2 y SiO_2 , mientras que los vapores de isopropanol y tolueno se adsorben preferentemente sobre SiO_2 (que es el óxido más hidrofóbico de los dos) durante las primeras etapas del proceso ($R_{\max} \downarrow$) y sobre TiO_2 a presiones parciales mayores ($R_{\max} \uparrow$).

A partir del análisis de los espectros en su totalidad, se puede obtener información cuantitativa sobre la variación del índice de refracción de cada óxido en función de la presión de vapor. Los espectros medidos para $4 \times (\text{SC}/\text{TF})$ se ajustaron en el rango $\lambda=400\text{-}1000$ nm utilizando un modelo basado en el método de la matriz de transferencia y empleando una aproximación de ondas escalares^{33,34}, que brinda una buena descripción de la respuesta óptica de cristales fotónicos para el rango de energías de interés³⁵. Una vez determinados los espesores óptimos para el film seco, se dejaron los índices de cada óxido poroso como variables de ajuste para cada valor de P/P_s . Más detalles se pueden encontrar en el Capítulo II, sección 6.5.2.

El modelo utilizado asume que todos los films de la multicapa que poseen igual composición y porosidad presentarán el mismo índice de refracción en equilibrio con un vapor a una dada presión. A partir de los resultados de accesibilidad obtenidos en funcionalización de bicapas con moléculas grandes y fuertemente interactuantes, se asume que moléculas pequeñas como las estudiadas en estos experimentos pueden acceder a todas las capas, aun si ocurriera un cierto grado de bloqueo de los poros en las interfases entre capas. Los espectros medidos confirman que el solvente está ingresando y condensando simultáneamente en toda la estructura multicapa, ya que no se observa la aparición de estados permitidos dentro del *gap* fotónico, propios de la formación de una capa superficial con un índice diferente al resto de la estructura periódica (estado de defecto).

En la Figura 6.25 se muestran dos ejemplos de los ajustes teóricos obtenidos para la multicapa en vacío (10^{-2} torr) y sometida a vapores de tolueno a $P/P_s=0.93$. Estos ajustes permiten estimar la variación del índice de refracción con la presión de vapor para cada óxido de manera independiente. Se muestran en la figura los valores de espesores ajustados para el RBM en vacío, tomando como datos de entrada los valores de los espesores medidos para la misma multicapa por MEB-EC. También se presentan en la figura los índices calculados para las dos condiciones extremas.

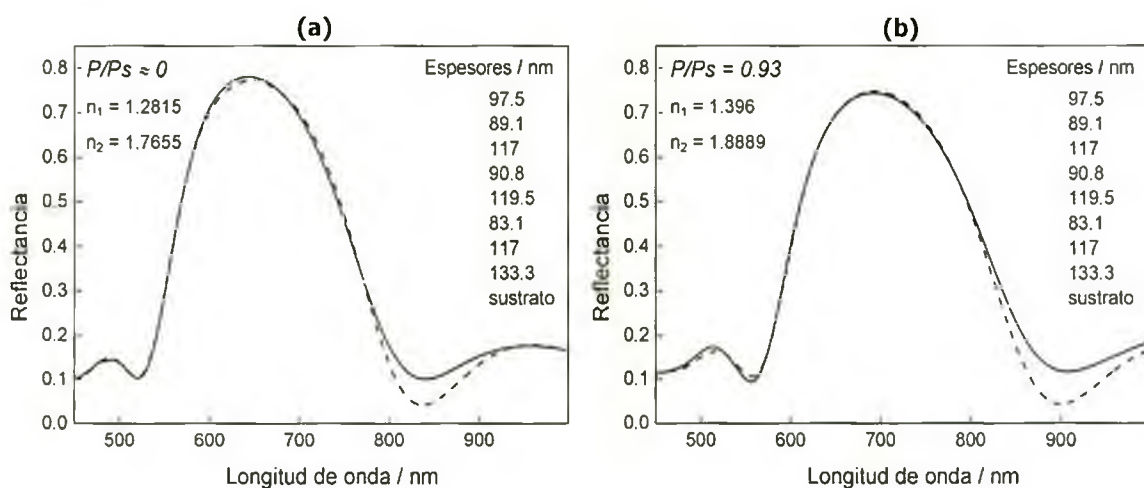


Figura 6.25 Ajuste de los espectros obtenidos para 4x(SC/TF) en vacío (a) y luego de la exposición a vapores de tolueno, a $P/P_s=0.93$ (b). Espectro experimental: línea sólida. Ajuste teórico: línea punteada. Se muestran los espesores obtenidos para la multicapa en vacío y los índices calculados para cada óxido (n_1 : SiO_2 , n_2 : TiO_2).

A partir de los ajustes de los espectros medidos, se determinaron los índices de refracción de SC y TF dentro de la multicapa para presiones de vapor crecientes de tolueno, isopropanol y agua. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 6.26, paneles a, b y c.

Una vez calculados los índices de refracción, es relativamente simple estimar el volumen de solvente adsorbido en cada óxido utilizando la aproximación de Bruggeman para un medio dieléctrico compuesto por tres componentes: óxido, solvente y aire. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 6.26, paneles d, e y f. Se observa que el volumen total adsorbido en los poros de los films de SiO_2 disminuye de tolueno (~60% del V_p ocupado por el solvente) a isopropanol (~50%) y es relativamente bajo para agua (~30%). Esto indica que las capas de sílice mesoporosa dentro del RBM poseen un carácter moderadamente hidrofóbico, lo cual

concuera con resultados obtenidos para sistemas similares por otros autores. A altas presiones, se llena entre el 50 y el 80% del volumen poroso de la titania.

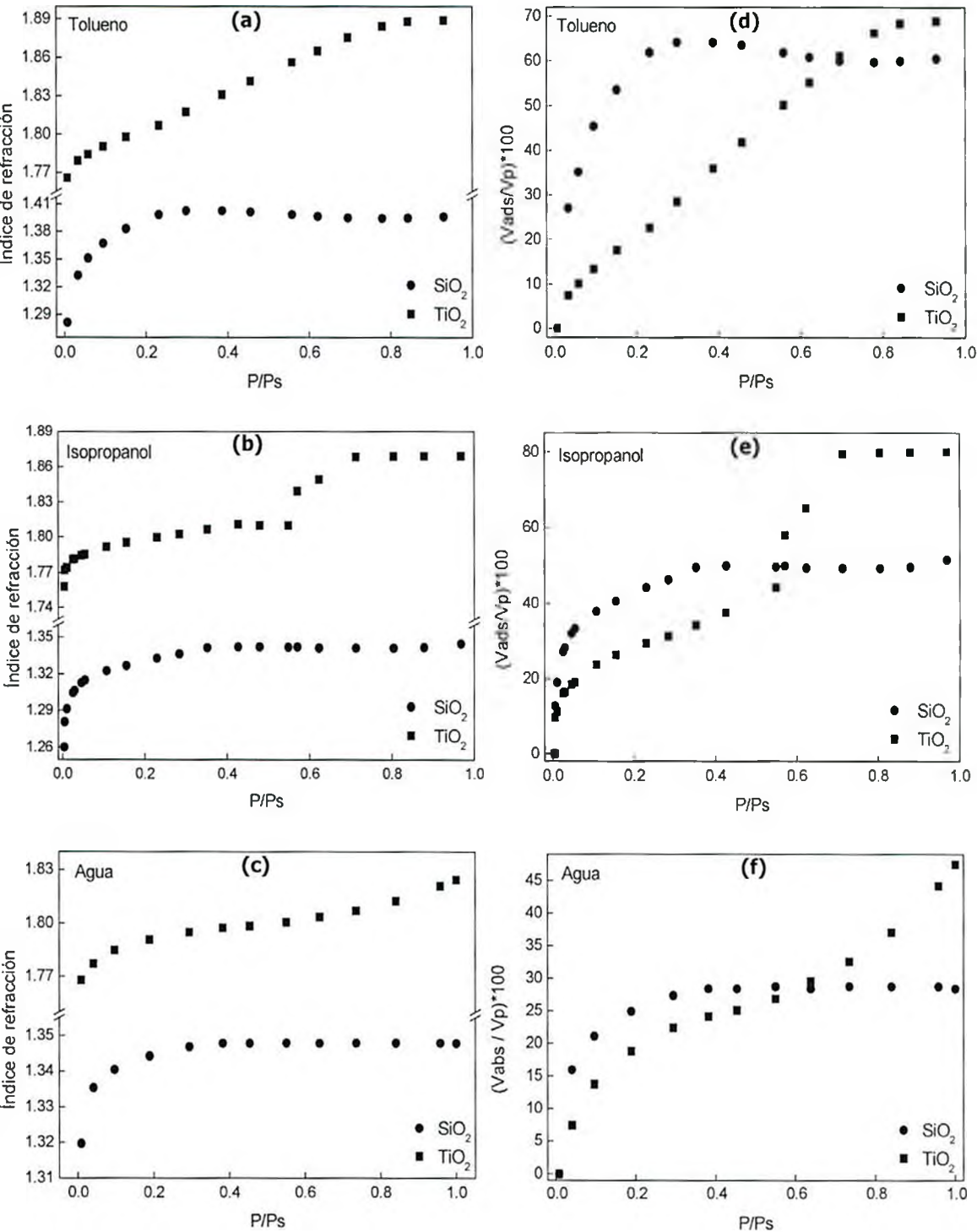


Figura 6.26 (a,b,c) Variación del índice de refracción de los films de SiO₂ y TiO₂ mesoporosos que forman la multicapa en función de la presión de vapor relativa de los tres solventes estudiados. (d, e, f) Variación del volumen adsorbido (Vads) respecto del volumen poroso (Vp) en función de la presión de vapor relativa.

Además de estas consideraciones generales, las curvas de Vads en función de P/Ps revelan que el sistema multicapa presenta un comportamiento complejo. En todos los casos, el llenado de

los mesoporos de SC se produce a $P/P_s < 0.3$, como indica el abrupto incremento del volumen adsorbido obtenido a partir de la variación del índice de la sílice porosa.

Por otra parte, a pesar de la distribución angosta de tamaños de poros que poseen los films de TF, se observa en las isotermas obtenidas para este óxido que el llenado se produce lenta y gradualmente a medida que aumenta la presión. Asimismo, la condensación de los vapores en los poros de TF comienza casi a la misma presión que en los poros de SC, a pesar de la gran diferencia de tamaños de poros que presentan ambos sistemas. Estos resultados concuerdan con los observados para bicapas formadas por estos mismos films mesoporosos, presentados en el Capítulo V.

En los casos de adsorción de agua e isopropanol, un segundo aumento abrupto del Vads dentro de TF se produce a $P/P_s > 0.6$. Esto refleja la variabilidad en las propiedades de sorción con el solvente y la naturaleza de las películas (tamaño de poro, conectividad, hidrofobicidad superficial, etc.), la cual se ve evidenciada en el análisis cualitativo.

Los resultados observados para el alcohol isopropílico presentan un grado de complejidad adicional. Se conoce que los alcoholes pequeños pueden reaccionar luego de adsorberse sobre la sílice formando ésteres sobre la superficie del óxido³⁶. Luego, la quimisorción del alcohol puede resultar en un incremento de la hidrofobicidad de la superficie de la sílice a medida que aumenta la presión relativa.

En concordancia con el estudio presentado en bicapas, los fenómenos de sorción observados para la multicapa sugieren que el comportamiento de sorción-condensación de un solvente en un tipo de capa mesoporosa se encuentra influenciado por las características de porosidad y tamaño de poro de las capas adyacentes. De manera adicional a los efectos usuales de curvatura y tensión superficial presentes en las teorías clásicas de adsorción en materiales mesoporosos, es posible que exista un comportamiento sinérgico entre las capas que se refleja en las características de sorción-condensación de vapores en multicapas formadas por films mesoporosos. La condensación de los vapores en los films de TF que forman el RBM ocurre a presiones notablemente más bajas a las necesarias para que se produzca la condensación en las monocapas ($P/P_s > 0.8$, ver estudio de PEA, Capítulo III). Este fenómeno es análogo al observado en bicapas formadas por SC y TF: las presiones de condensación capilar disminuyen en los films de TF como consecuencia del aumento de la presión local dentro del material debido a la condensación de solvente, a bajas presiones, dentro de los poros pequeños de las capas de SC. Luego, en primera aproximación, los mesoporos más pequeños del sistema multicapa determinan el comportamiento en sorción de todo el RBM.

Sin embargo, los efectos locales de presión no pueden explicar la diferente respuesta cualitativa observada para los tres solventes estudiados. Un análisis comparativo sugiere que cuanto mayor es la diferencia de afinidades de los óxidos a un compuesto específico, más independiente será la respuesta de las películas, acercándose a las propiedades de sorción observadas para las monocapas correspondientes. Esta afinidad está determinada por la difusión y el mojado del solvente sobre un tipo específico de capa.

En el caso del tolueno (Figura 6.26.d), los volúmenes adsorbidos son similares en ambos tipos de capas y se infiere que ambos óxidos poseen afinidades similares por este compuesto. Para este caso, la sorción en los films de TF se encuentra controlada en todo el rango de presiones por la condensación en las películas de SC.

Para la sorción de agua (Figura 6.26.f), el Vads a altas presiones en las capas de TF es superior al Vads en SC, indicando una mayor afinidad del agua a las superficies más hidrofílicas (respecto a la superficie de la sílice) de la titania. El comportamiento observado para este solvente, que posee una afinidad diferente para cada óxido, es un leve incremento del Vads para $P/P_s > 0.6$.

Finalmente, en la adsorción de isopropanol (Figura 6.26.e), se observa la mayor diferencia de los Vads y, por lo tanto, de la afinidad del solvente para ambos óxidos. Un abrupto aumento del Vads se produce en las capas de TF a $P/P_s > 0.6$, indicando que la sorción dentro de los mesoporos de TF se encuentra parcialmente determinada por la condensación ocurrida a bajas presiones dentro de los films de sílice.

A partir de los resultados presentados, se concluye que la respuesta óptica de una multicapa frente a la sorción de un solvente depende del tamaño de poro y de la naturaleza de las superficies de los films que forman el RBM. Sin embargo, para comprender el comportamiento frente a la sorción y poder diseñar los materiales multicapa deben considerarse tanto las propiedades individuales de cada monocapa como las colectivas de todo el sistema. Se encontró que las propiedades de sorción de las capas que componen la multicapa no pueden explicarse con el enfoque clásico utilizado para una capa aislada sino que la interacción entre capas vecinas es determinante. La ubicación de cada film dentro de la multicapa y posiblemente la estructura de poros de las interfases conducen a efectos complejos de confinamiento y transporte de solvente, los cuales se reflejan en la sorción de vapores y por lo tanto, en el comportamiento óptico colectivo observado.

5) Funcionalización de multicapas mesoporosas

En capítulos anteriores se presentó la post-funcionalización de film porosos de TiO_2 con dihexadecilfosfato. Para films de una capa de titania o bicapas titania-sílice, se mostró que los grupos fosfato complejan los centros de Ti(IV) , pero no interactúan con las capas de sílice. Por otra parte, se presentó también la accesibilidad de los sistemas de dos capas frente al ingreso de esta molécula. Las herramientas desarrolladas en esos sistemas simples permiten ahora funcionalizar las multicapas construidas formando cristales fotónicos, con el objetivo de modificar su sensibilidad frente a diversas especies.

A continuación se presenta el estudio de la modificación superficial de multicapas. Luego, se mostrará el efecto de esa modificación en las propiedades ópticas de un RBM frente a solventes con diferentes polaridades.

5.1) Modificación de multicapas por post-funcionalización

La post-funcionalización se realizó sobre monocapas de TF y SF y multicapas formadas por 2, 4, 6 y 8 capas intercaladas de ambos óxidos ($N=1$ a 4). Los films se sintetizaron sobre vidrio, a 1 mm.s^{-1} , y se trataron térmicamente según el procedimiento descrito anteriormente. Los espesores de los films son $\sim 130 \text{ nm}$ para las capas de TF y $\sim 80 \text{ nm}$ para las de SF.

De manera análoga a lo presentado en capítulos anteriores, la adsorción de DHDP se estudió siguiendo la evolución de la banda correspondiente a la ν_{CH} del funcionalizante en función del

tiempo de inmersión de los films en una solución 0.01 M de DHDP en THF. En la Figura 6.28 se muestran los resultados de la adsorción de DHDP sobre las monocapas y multicapas.

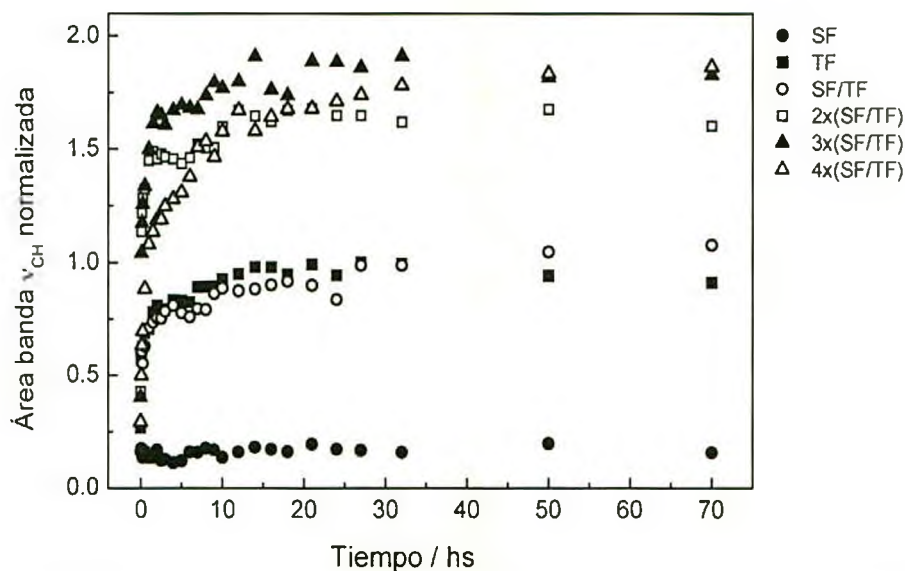


Figura 6.27 Adsorción de DHDP en función del tiempo para monocapas de TF y SF y multicapas con $N=1, 2, 3$ y 4 . Áreas normalizadas a adsorción máxima en TF.

De manera similar a lo observado previamente, el DHDP ingresa rápidamente en la monocapa de TF, alcanzando el 70% de la cantidad final adsorbida a los 60 minutos de inmersión en la solución del complejante. Por otra parte, aun después de 70 hs de inmersión, no se observa una señal significativa que indique la presencia de DHDP en el film de SF. La bicapa SF/TF posee, frente a la adsorción del funcionalizante, un comportamiento equivalente a la monocapa de TF, y para la tetracapa 2x(SF/TF) se adsorbe un poco menos del doble del DHDP que alcanza a adsorber la monocapa de TF. A partir de las 6 capas, la cantidad de DHDP adsorbida es menor a la esperada para un sistema que posee 3 capas de TF. Finalmente, en el caso de 4x(SF/TF), el sistema tarda cuatro veces más que la tetracapa 2x(SF/TF) en alcanzar la misma cantidad de molécula adsorbida y necesita de 50 hs de inmersión para tener una adsorción equivalente que el sistema 3x(SF/TF).

Se observa que, a pesar de que las capas mesoporosas son accesibles, es posible que exista un impedimento estérico a medida que el DHDP compleja la superficie del óxido de titanio, que se traduce en una menor cantidad de molécula adsorbida para estructuras de más de 4 capas. Por lo tanto, para incorporar una cantidad significativa de moléculas adsorbidas dentro de sistemas de muchas capas, es necesario funcionalizar por inmersión en la solución del complejante durante tiempos prolongados, de forma tal de permitir la difusión de dichas moléculas hacia el interior de la estructura porosa.

La estabilidad de las moléculas adsorbidas se estudió también en estos sistemas mediante el lavado de las capas en THF. Los resultados de este lavado se presentan en la Figura 6.28.

La monocapa de TF y las multicapas pierden la función adsorbida de manera inespecífica (~20% del total) en menos de 1 h de lavado. Luego de 15 hs en THF bajo agitación, la cantidad adsorbida se mantiene aproximadamente constante, al menos hasta después de 4 días de lavado. Luego de este lavado, la cantidad de molécula adsorbida respecto de la monocapa de TF es la siguiente: aproximadamente equivalente para SF/TF; un 75% más para 2x(SF/TF), un 100% más para 3x(SF/TF) y un 150% más para 4x(SF/TF).

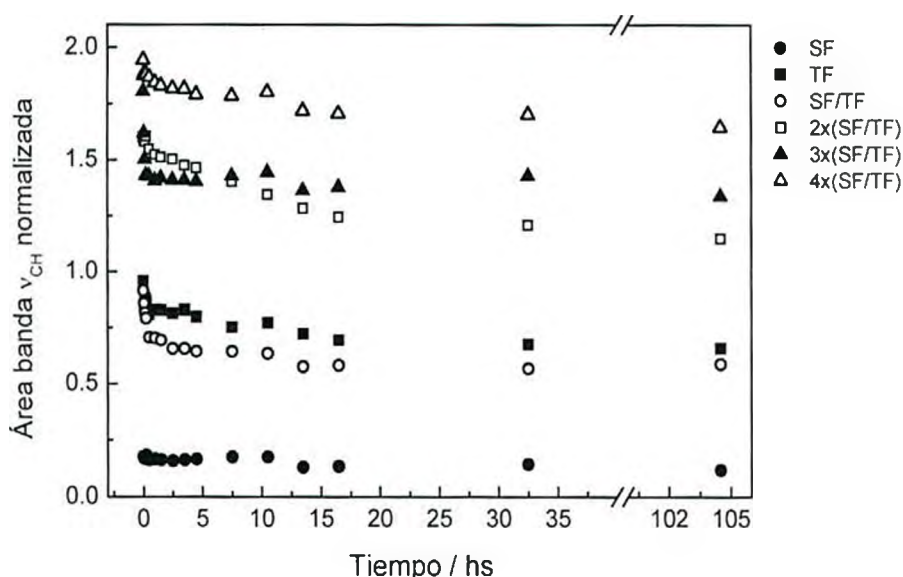


Figura 6.28 Lavado de DHDP en THF en función del tiempo para monocapas de TF y SF y multicapas con $N=1, 2, 3$ y 4 . Áreas normalizadas a adsorción máxima en TF.

La adsorción y lavado de DHDP se realizaron para sistemas sintetizados a otras velocidades, así como también para multicapas construidas utilizando TB y SF como bloques de construcción. Los resultados obtenidos son similares a los presentados en esta sección.

5.2) Efecto de la funcionalización en las propiedades ópticas de RBM

Como se comentó en el Capítulo I, existen numerosas aplicaciones para los reflectores de Bragg. Sin embargo, la detección química y bioquímica ha sido el campo de mayor estudio ya que el monitoreo simple, rápido e *in situ* de especies químicas es de gran interés en aplicaciones médicas, farmacéuticas, ambientales y en análisis de alimentos³⁷⁻³⁹.

Para diversos tipos de CF unidimensionales porosos^{14,26-28}, se ha reportado el aumento de la λ_B de los materiales infiltrados en solventes con diferentes índices de refracción, según la relación $\lambda_B \propto n_{ef}$. Los reflectores de Bragg formados por dos óxidos porosos diferentes brindan la ventaja adicional de la modificación superficial selectiva, que permite cambiar las propiedades de cada tipo de capa para mejorar la sensibilidad a diferentes tipos de analitos.

La inclusión de moléculas orgánicas en el sistema poroso puede cambiar significativamente la respuesta óptica de una multicapa a cambios en el ambiente. Existen varios ejemplos de modificación superficial de CF de Si poroso, básicamente enfocados en bio-detección⁴⁰. Recientemente⁴¹, se ha reportado la construcción de CF de Si poroso en varias etapas, obteniendo un apilamiento hidrofóbico sobre uno hidrofílico, lo cual amplía la sensibilidad del CF sobre compuestos orgánicos respecto de vapor de agua. Un concepto similar se presenta en esta sección, mediante la modificación de RBM con moléculas que aumentan la hidrofobicidad de las paredes de la titania, en un solo paso.

Se construyeron RBM de 6 capas intercaladas de SF y TB, sintetizadas a $1 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$. Se eligió este sistema por la importante reflectividad que presenta ($\sim 75\%$) con sólo 6 capas. Los RBM obtenidos, $3x(\text{SF/TB})$, se dividieron en dos partes: la parte (A) se colocó en estufa a 130°C para eliminar los residuos de agua adsorbida y la parte (B) se sumergió en una solución 0.01 M de DHDP en THF durante 8 hs, bajo agitación. La multicapa modificada se lavó luego en THF durante 15 hs para eliminar la función adsorbida de manera inespecífica. Luego de la funcionalización, el film (B) se colocó la estufa hasta la completa eliminación del agua y el THF

adsorbidos en los mesoporos. La presencia de DHDP en el film (B) después del lavado se verificó por espectroscopia IR.

Los RBM (A) y (B) así obtenidos se sometieron a la infiltración con dos solventes con diferentes polaridades: agua y heptano. En primer lugar, los films se sumergieron durante cinco minutos en agua, luego se secaron con papel y se estudiaron por espectroscopia UV-Visible. Luego, las películas se secaron en estufa y se tomaron sus espectros; para compararlos con los medidos antes de la inmersión en agua. Una vez determinada la completa eliminación del agua, los films A y B se sumergieron en heptano, también durante cinco minutos, y se realizó nuevamente la medida del espectro. Nuevamente, la presencia de DHDP en el film (B) se verificó después de cada inmersión y secado por espectroscopia IR.

Las variaciones de la respuesta óptica de las multicapas en los distintos solventes antes y después de la funcionalización con DHDP se presentan en la Figura 6.29.

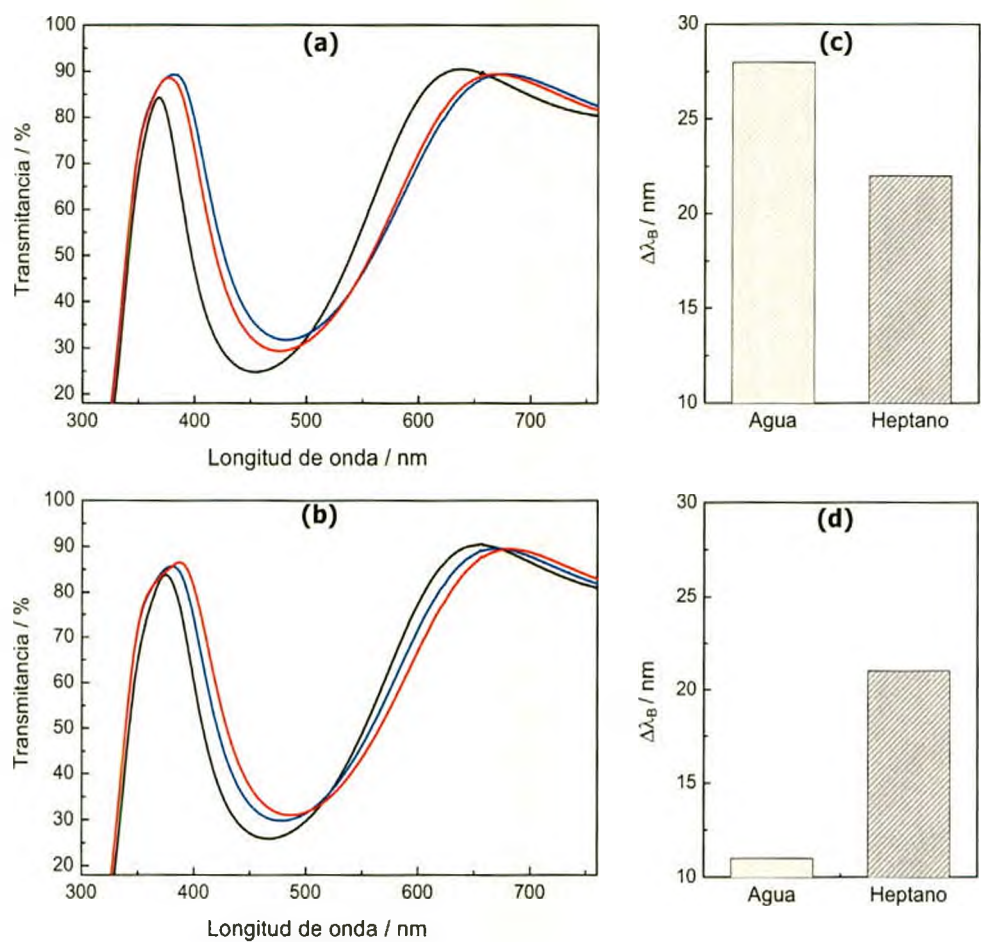


Figura 6.29 (a) Espectros de transmisión de una multicapa 3x(SF/TB) seca (línea negra), luego de su inmersión en agua (línea azul) y en heptano (línea roja). (b) Estudios equivalentes a los realizados en (a), sobre la multicapa 3x(SF/TB) modificada con DHDP. (c,d) Gráficos de barras mostrando los desplazamientos de la λ_B respecto al valor del film seco, obtenidos para films sin DHDP (c) y con DHDP (d) inmersos en los distintos solventes.

El primer resultado observado es que el DHDP adsorbido modifica la λ_B del RBM seco (ver Figura 6.29.a y b). La posición de la reflexión se encuentra desplazada hacia el rojo ($\Delta\lambda_B \approx 13$ nm) posiblemente debido a la función adsorbida en las capas de TiO_2 , lo cual aumenta levemente el índice de refracción efectivo de la multicapa.

Los films A y B infiltrados con solventes también presentan desplazamientos de la reflexión ($\Delta\lambda_B$) hacia el rojo, debido a que el aire de los poros es reemplazado por el solvente (agua,

$n=1.333$ a $\lambda=589$ nm y $T=20^{\circ}\text{C}$ o heptano, $n=1.3855$ a $\lambda=589$ nm y $T=25^{\circ}\text{C}$), que posee un índice de refracción mayor. Dado que el heptano posee un índice levemente mayor al de agua, se espera que el $\Delta\lambda_B$ obtenido mediante la infiltración con heptano sea mayor, debido a que al infiltrar con este solvente será mayor el índice efectivo. El desplazamiento hacia el rojo de λ_B ocurrido con los dos solventes es totalmente reversible luego del secado del RBM, lo cual indica que no se producen modificaciones permanentes de los cristales luego de la infiltración con los solventes.

La Figura 6.29.a muestra el que RBM sin modificar presenta un $\Delta\lambda_B=28$ nm cuando es expuesto a agua y un $\Delta\lambda_B=22$ nm en heptano. El $\Delta\lambda_B$ obtenido con agua es mayor, indicando que éste solvente posee una mayor interacción con la superficie de ambos óxidos que forman la multicapa y, por lo tanto, es mayor su adsorción en la superficie de los poros.

Por otra parte, en la Figura 6.29.b se presenta el comportamiento del RBM modificado con DHDP, el cual muestra un $\Delta\lambda_B=11$ nm cuando es infiltrado con agua y un $\Delta\lambda_B=21$ nm en heptano. En este caso, la modificación superficial de la multicapa con DHDP aumenta la hidrofobicidad de las capas de TiO_2 y el $\Delta\lambda_B$ obtenido con agua es menor que el correspondiente a heptano. Se destaca también que el comportamiento de los films con y sin función en heptano es equivalente, posiblemente por la escasa interacción de este solvente con los óxidos.

En la Figura 6.29.c y d se comparan los comportamientos desarrollados por el cristal fotónico con y sin la función. Se observa que las superficies hidrofóbicas modificadas con DHDP inhiben parcialmente la inclusión de moléculas polares como el agua, sin modificar el comportamiento de moléculas no polares como el heptano. Por lo tanto, en los RBM sintetizados, la respuesta óptica no sólo depende del índice de refracción del analito sino también de las propiedades físico-químicas superficiales de cada tipo de óxido que forma la multicapa.

A pesar de la necesidad de realizar un estudio sistemático sobre los efectos de la funcionalización con diferentes moléculas en la detección de analitos con distintas características, esta técnica abre las puertas para obtener RBM selectivos. Los resultados presentados demuestran que la selectividad y sensibilidad de los RBM son fuertemente dependientes de las propiedades superficiales y la afinidad hacia el analito que poseen los óxidos mesoporosos que forman las multicapas. Por lo tanto, la modificación de las características de las superficies a través de la post-funcionalización es otra herramienta que, junto con el diseño de la matriz mesoporosa (tamaño e interconexión entre los poros, índice de refracción, etc.) y la variación de los espesores de las capas, permite diseñar RBM para aplicaciones específicas como sensores de líquidos y vapores.

6) Síntesis de nanopartículas metálicas en multicapas mesoporosas

Las nanoestructuras metálicas monodispersas y precisamente ubicadas en el espacio están siendo intensamente estudiadas por la multiplicidad de aplicaciones que encuentran estos materiales en diversos campos como fotónica, microelectrónica, SERS, etc.^{42,43}. En particular, la posibilidad de combinar las propiedades ópticas de las NP metálicas con el control de la luz que poseen los cristales fotónicos, genera un abanico de nuevas propiedades diseñadas a medida a partir de la síntesis de cada componente del material: tipo de óxido, número de capas, espesor

e índice de las capas, cantidad de NP metálicas, localización de las NP, etc. En esta sección se explorarán las características de novedosos materiales compuestos metal@óxido, con la particularidad de la localización en el espacio de nanoestructuras metálicas dentro de un sistema multicapa.

A partir de los resultados presentados previamente para mono y bicapas, se diseñaron experimentos para observar la selectividad a la producción de Ag a partir de soluciones de Ag^+ y formaldehído en sistemas de varias capas:

- ✖ tricapas mesoporosas $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-ZrO}_2$,
- ✖ multicapas de SiO_2 y TiO_2 alternados, formando cristales fotónicos unidimensionales

Se infiltraron los films multicapa en soluciones precursoras de las NP metálicas durante diferentes tiempos, como se presentó en el Capítulo II. Las multicapas modificadas con metal se estudiaron por SAXS para determinar la formación de las NP en ciertas capas y por espectroscopia UV-Visible se analizaron las modificaciones en las propiedades ópticas de cristales fotónicos infiltrados con NP de plata.

6.1) Síntesis de NP en tricapas

Se sintetizaron tricapas ZF/TB/SC a 2 mm.s^{-1} sobre vidrio y silicio. Se muestra en la Figura 6.30 una fotografía de microscopio electrónico de la tricapa de perfil. Los espesores, obtenidos a partir de la imagen, son aproximadamente 250 nm para ZF; 110 nm para TB y 140 nm para SC.

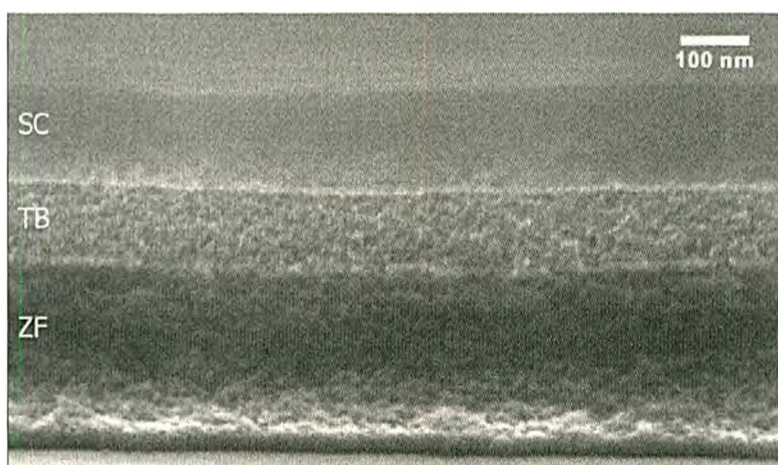
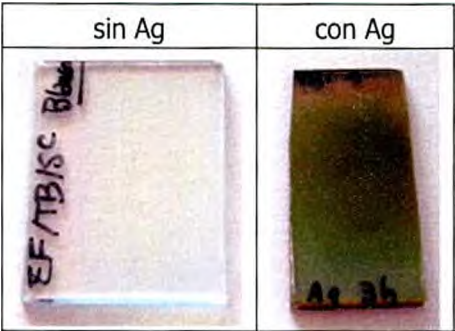


Figura 6.30 Fotografía de MEB-EC de tricapa ZF/TB/SC sobre silicio.

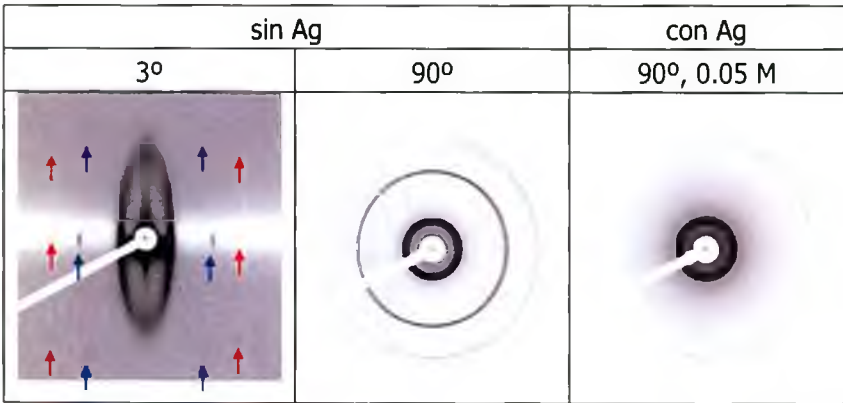
La tricapa se infiltró durante 3 hs en solución 0.05 M de Ag^+ y formaldehído al 7%, y presentó la coloración típica que denota la presencia de NP de Ag (ver Tabla 6.5). Las muestras antes y después de la infiltración se estudiaron por SAXS.

Tabla 6.5 Fotografías de la tricapas ZF/TB/SC antes y después de la infiltración durante 3 hs en solución 0.05 M de Ag⁺.



En la Tabla 6.6 se muestran los patrones de 2D-SAXS de la tricapa, obtenidos en transmisión, con incidencia del haz de RX a 3 y 90°.

Tabla 6.6 Patrones de 2D-SAXS de tricapas ZF/TB/SC infiltradas durante 3 hs en solución 0.05 M de Ag⁺.



En la columna izquierda, a 3°, se observan tres patrones:

- × un juegos de puntos (indicados con flechas rojas) correspondientes a la estructura $p6_3/mmc$ de SC,
- × un segundo juego de puntos, correspondientes a la estructura $Im\bar{3}m$ de TB (puntos indicados con flechas azules,
- × una elipse central con zonas reforzadas, correspondiente a la estructura $Im\bar{3}m$ + orden local de ZF.

A 90° de incidencia del haz, se pueden determinar los tres círculos correspondientes a los arreglos de poros de cada una de las capas: se observa un círculo externo débil, correspondiente al SC ($d_{110}=4.5$ nm); un círculo central más intenso, del TB ($d_{110}=6.4$ nm) y finalmente un círculo intenso y muy ancho, del ZF ($d_{110}=16$ nm).

Las diferentes estructuras y tamaños de poros que presenta cada una de las capas de la tricapa hacen posible el estudio de la selectividad frente a la deposición de NP de Ag por SAXS. Los patrones de SAXS obtenidos para la tricapa infiltrada se presentan también en la Tabla 6.6.

En la columna derecha de la tabla se observa que, luego de la síntesis de NP dentro de la multicapa, disminuye notablemente la intensidad difractada por el anillo central, correspondiente al film de TB. Los anillos de SC y ZF permanecen sin modificaciones luego de la

reacción de reducción. Estos resultados indican que, en su mayor parte, las NP se están generando en la capa central de TB de la tricapa, modificando de esta forma la señal de difracción proveniente del arreglo ordenado de poros de este film. Estos resultados son análogos a los obtenidos previamente para mono y bicapas que contengan sílice y titania mesoporosa.

A continuación se presenta el estudio de infiltración de multicapas con NP metálicas. Estas multicapas se construyeron alternando films mesoporosos de sílica y titania, de forma tal que presentan las propiedades ópticas de un cristal fotónico.

6.2) Síntesis de NP en RBM

Se estudió la síntesis de NP dentro de tres RBM con diferentes características:

- × RBM1: capas alternadas de SF y TF
- × RBM2: capas alternadas de SF y TB
- × RBM3: capas alternadas de SC y TF

Los films se sintetizaron a $1 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ y se estudiaron por SAXS y espectroscopia UV-Visible antes y después de la reacción de reducción.

En los sistemas de 8 capas, se realizó la síntesis de NP durante 20 min en condiciones suaves (solución de Ag^+ 0.05 M y FA al 7%) y durante 4 hs en condiciones más drásticas (solución de Ag^+ 0.2 M y FA al 7%). Los materiales obtenidos se estudiaron por SAXS y los resultados se presentan en la Tabla 6.7.

En la columna izquierda de la tabla se muestran los patrones de difracción de puntos obtenidos por SAXS con incidencia a 3° . Para los tres sistemas, se presentaron previamente en este capítulo los detalles de las estructuras para cada capa. Aquí se muestran nuevamente a modo de ejemplo del orden de los mesoporos de estas multicapas; pero sólo serán analizadas las variaciones de las intensidades difractadas a 90° , antes y después de las infiltraciones.

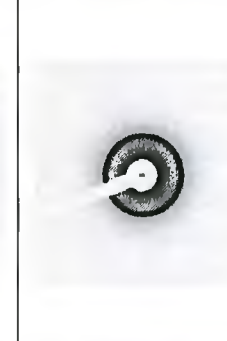
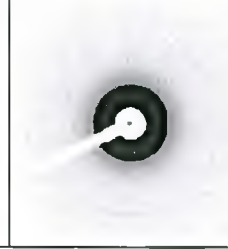
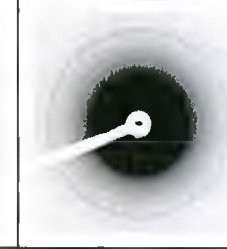
En la primera fila se muestra el sistema RBM1. Sólo se observa un anillo intenso correspondiente a las dos capas, a $d_{110}=13 \text{ nm}$. La multicapa infiltrada durante 20 min en solución de Ag^+ 0.05 M no presenta cambios significativos respecto al blanco. Sin embargo, para 4 hs en solución 0.2 M, se observa una gran dispersión debida a la formación de las NP.

En la segunda fila se muestra el sistema RBM2. En esta multicapa se puede diferenciar la difracción de los arreglos de mesoporos en films de SF ($d_{110}=14 \text{ nm}$) y la difracción correspondiente a los films de TB ($d_{110}=6.5 \text{ nm}$). Los dos tipos de capas generan señales de intensidad similar. Cuando se produce la síntesis de las NP a partir de la solución diluida de Ag^+ , disminuye la intensidad del anillo correspondiente a las capas de TB y para la solución concentrada el anillo desaparece, mientras que la señal de SF no se modifica. También se observa que aumenta la intensidad dispersada cerca del origen por el incremento de la cantidad de NP que se generan cuando el film se infiltra con la solución 0.2 M. La pérdida total de la señal del TB en este sistema infiltrado es un indicio de que la totalidad de las capas de titania en la multicapa se encuentran infiltradas con NP.

Finalmente, en la tercera fila se presenta el sistema RBM3, formado por films alternados de TF y SC. En este caso, para las capas de SC sólo se observa un anillo débil a 90° , a $d_{110}=4.6 \text{ nm}$. Los films de TF generan un anillo intenso, cerca del origen ($d_{110}=12.4 \text{ nm}$). La multicapa

infiltrada en la solución de Ag^+ 0.05 M no presenta cambios en la intensidad de las señales, pero sí se observa cerca del origen la dispersión generada por las NP. Para concentraciones altas de solución de Ag^+ , la dispersión es muy intensa y se superpone con la señal de TF. Sin embargo, se observa que no hay cambios en la señal proveniente de los films de SC; lo cual es un indicio de que no se han producido NP dentro de las capas de sílice de la multicapa.

Tabla 6.7 Patrones de 2D-SAXS de multicapas RBM1, RBM2 y RBM3, de 8 capas, infiltradas en soluciones de Ag^+ 0.05 M durante 20 min y 0.2 M durante 4 hs.

	sin Ag		con Ag	
	3º	90º	90º, 0.05 M	90º, 0.2 M
RBM1 4x(SF/TF)				
RBM 2 4x(SF/TB)				
RBM 3 4x(SC/TF)				

Del análisis de estos sistemas se concluye que las NP se generan en mayor medida en las capas de titania mesoporosa y los films de sílice permanecen sin modificar. Es decir, los films de TiO_2 presentes en una estructura multicapa de sílice y titania son selectivamente post-modificados con NP en un solo paso. Una representación esquemática de la generación selectiva de NP en los films de titania dentro de la multicapa se muestra en la Figura 6.31. Se observa cómo la generación al azar de las NP podría interrumpir la periodicidad de las densidades electrónicas, provocando la disminución de las señales difractadas estudiadas por SAXS.

La mayor reactividad de la titania para la reducción de cationes plata concuerda con lo presentado previamente para mono y bicapas de estos óxidos, y puede utilizarse para infiltrar con plata selectivamente films de titania en cristales fotónicos, modificando así sus propiedades ópticas y como sensores.

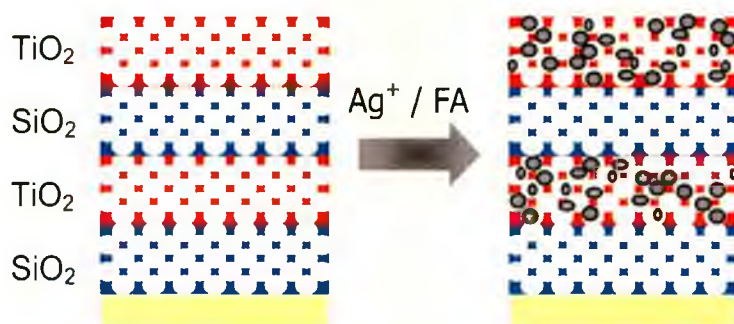


Figura 6.31 Esquema de la síntesis selectiva de NP de plata en los films de TiO_2 dentro de una multicapa.

Los films infiltrados se estudiaron también por espectroscopia UV-Visible para caracterizar las propiedades ópticas de los materiales compuestos multicapa obtenidos.

Para llenados con plata muy pequeños, se deberían observar modificaciones en las propiedades ópticas de un cristal fotónico debidas a la variación del índice de refracción de las capas infiltradas con las NP. A medida que la cantidad de NP formadas dentro de las matrices porosas es mayor, la aparición del plasmón superficial imprime nuevas características a los espectros obtenidos para las multicapas.

Para diferenciar estos dos tipos de comportamiento a partir de la cantidad de NP generadas, se utilizaron dos sistemas experimentales:

- × reacción del RBM en solución de Ag^+ 0.005 M, durante 60 min,
- × reacción del RBM en solución de Ag^+ 0.05 M, durante 20 min.

Las multicapas RBM1, RBM2 y RBM3 de 6 capas alternadas de sílice y titania, infiltradas en estas dos soluciones, se estudiaron por espectroscopia UV-Visible en transmisión y se presentan en la Tabla 6.8.

Se detallan a continuación los resultados obtenidos para multicapas infiltradas en las diferentes soluciones de Ag^+ .

a) Infiltración en solución de Ag^+ 0.005 M:

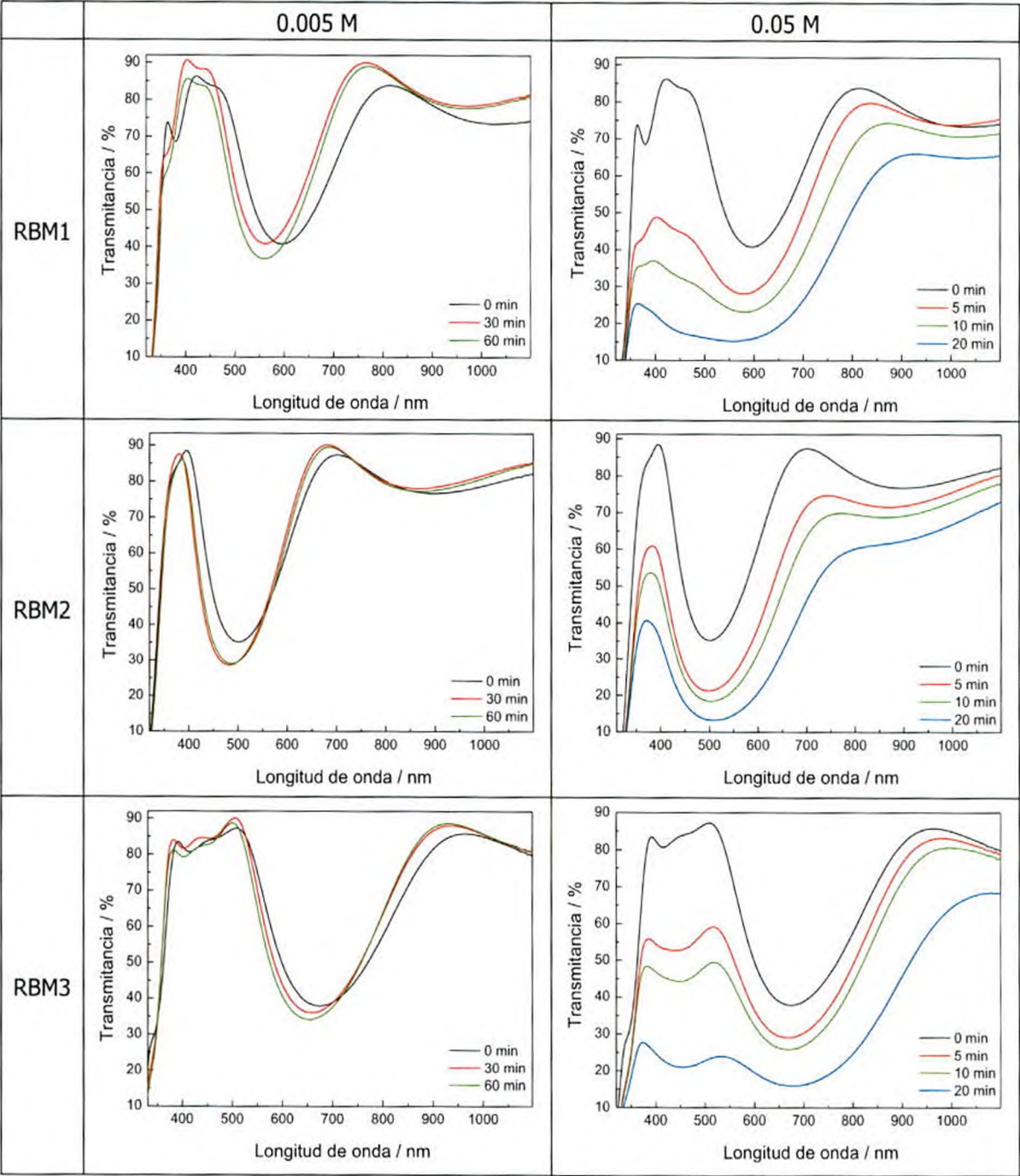
En la columna de la izquierda de la Tabla 6.8 se observan los espectros obtenidos para los tres sistemas luego de la infiltración por 30 y 60 min en la solución más diluida. La cantidad y el tamaño de las NP sintetizadas en estas condiciones no es suficiente como para generar fenómenos de dispersión y/o absorción.

En los espectros no se observan estados de defecto típicos de una estructura con un film superficial que rompa la periodicidad de índices de refracción de la multicapa, lo cual implica que no se está depositando un film de plata superficial. Además, no se producen cambios en la forma del pico de reflexión; por lo tanto, las NP se generan de manera homogénea en todas las capas de TiO_2 y no sólo en la más expuesta a la solución precursora.

A medida que aumenta el tiempo de reacción, ocurren dos fenómenos en los tres sistemas multicapa estudiados: el mínimo de la reflexión de Bragg se desplaza levemente hacia el rojo y su intensidad transmitida disminuye entre un 10 y un 20% (por lo tanto, aumenta la intensidad

reflejada). Estos fenómenos se encuentran bajo estudio mediante la simulación de los espectros de transmitancia.

Tabla 6.8 Espectros de multicapas RBM1, RBM2 y RBM3, de 6 capas, infiltradas en soluciones 0.005 y 0.05 M de Ag^+ durante diferentes tiempos.



b) Infiltración en solución de Ag^+ 0.05 M:

En la columna de la derecha de la Tabla 6.8 se observan las multicapas infiltradas en la solución de Ag^+ más concentrada. Para los tres sistemas se observa que a medida que aumenta el tiempo de reacción disminuye la transmitancia de la muestra en todo el rango de longitudes de onda estudiado. A diferencia de lo observado en las muestras infiltradas en la solución más diluida, en este caso la mayor cantidad de NP generadas absorben y dispersan, lo cual se

refleja como una caída general de la transmitancia de las tres muestras. Por otra parte, alrededor de los 450 nm se observa la evolución del plasmón de la plata como una caída de la transmitancia, junto con el ensanchamiento de la reflexión de Bragg.

Para el sistema RBM3, que posee la reflexión de Bragg más alejada del plasmón, se pueden visualizar en el espectro en transmitancia, los dos fenómenos: la reflexión de Bragg en 674 nm y la absorción del plasmón en ~450 nm. La posibilidad de combinar plasmones superficiales con fotones lentos generados debido a la presencia del *gap* fotónico genera un amplio rango de aplicaciones para estos novedosos materiales plasmónicos^{44,45}.

7) Conclusiones

En este capítulo, se presentó la síntesis y las propiedades ópticas de dispositivos como reflectores de Bragg y microcavidades ópticas, formados por films de óxidos mesoporosos. Algunas de las características más sobresalientes de estos sistemas son las siguientes:

- a) la síntesis por el método sol-gel permite obtener RBM a temperaturas moderadas, lo cual hace posible construir las multicapas utilizando materiales híbridos orgánico-inorgánico, y por otra parte, sin necesidad de vacío;
- b) los materiales obtenidos poseen alta tenacidad debido a la presencia de surfactante hasta la calcinación, lo cual permite obtener hasta 12 capas con tratamientos térmicos simples;
- c) las multicapas son robustas y sus propiedades ópticas son estables en el tiempo, debido a que las capas no se oxidan;
- d) pueden lograrse cubrimientos de gran extensión y homogeneidad en el espesor de las capas,
- e) poseen porosidad controlada y accesible, lo cual brinda una gran sensibilidad frente a solventes y vapores,
- f) al estar formados por dos óxidos con índices de refracción muy diferentes, se alcanzan altas reflectividades con un número relativamente pequeño de períodos;
- g) los RB están formados por dos óxidos con propiedades superficiales diferentes, que pueden utilizarse para funcionalizar selectivamente un tipo de capa y/o generar nanopartículas metálicas de tamaño controlado precisamente ubicadas en el espacio;
- h) tanto la reflectividad como la posición de la reflexión de Bragg pueden diseñarse de una manera simple y reproducible a partir del conocimiento de los índices y los espesores de cada capa.

Sin embargo, poseen algunas desventajas frente a otros sistemas multicapa:

- a) la síntesis debe ser muy controlada para obtener espesores homogéneos y mesoporos ordenados, por lo tanto, se necesitan tiempos prolongados para hacer un RBM de 8 capas;
- b) como en toda película preparada por el método sol-gel, existen limitaciones en el espesor y en el número máximo de capas para evitar la aparición de fisuras;
- c) a pesar de su alta estabilidad térmica, la temperatura máxima de operación queda determinada por la temperatura de cristalización del TiO₂, alrededor de 350°C.

Por otra parte, la variación de las propiedades ópticas en función de la presión de vapor de un solvente permitió estudiar las propiedades de sorción de una multicapa con diferentes tamaños

de poro, verificando algunas de las conclusiones obtenidas para monocapas y bicapas. Se observó que ocurre condensación preferencial de un compuesto en un tipo específico de capa en un rango muy definido de presiones y esta característica puede diseñarse mediante la elección del tamaño de poro, las características de la superficie y la localización espacial de las capas vecinas. Este hecho abre la posibilidad de realizar adsorción selectiva dentro de ciertas capas en la multicapa, diseñar la reactividad química y direccional el transporte de materia dentro de estas complejas arquitecturas multiescala.

La por post-funcionalización de una multicapa permitió modificar el comportamiento frente a la sorción de solventes polares y no polares, verificando la potencialidad del diseño superficial en función de las moléculas que se quieran detectar.

Finalmente, se utilizó la mayor reactividad superficial del TiO_2 frente a la reducción de NP de plata para generar arreglos de NP en zonas espacialmente definidas dentro de la multicapa, sin necesidad de utilizar métodos electroquímicos o fotoquímicos.

El diseño y la síntesis de estos novedosos materiales, permiten tener control de las propiedades de un material en 3 escalas: macroscópica (difracción de la luz visible), mesoscópica (condensación de solventes, formación de NP, accesibilidad) y molecular (química superficial, modificación con grupos orgánicos, selectividad). Este control no sería posible sin el desarrollo de métodos de síntesis que permitan obtener materiales mesoporosos en forma de films delgados de manera simple y reproducible.

¹ C. Sanchez, C. Boissière, D. Grosso, C. Laberty, L. Nicole, *Chem. Mater.*, **2008**, *20*, 682, y referencias allí citadas.

² L. A. Villaescusa, A. Mihi, I. Rodríguez, A. E. García-Bennett, H. Míguez, *J. Phys. Chem. B*, **2005**, *109*, 19643.

³ L. D. Bonifacio, B. V. Lotsch, D. P. Puzzo, F. Scotognella, G. A. Ozin, *Adv. Mater.*, **2009**, *21*, 1.

⁴ M. Born, E. Wolf, *Principles of Optics*, 6th edition, Pergamon Press, **1980**.

⁵ E. Hecht, A. Zajac, *Óptica*, Addison-Wesley Iberoamericana, **1986**.

⁶ D. Kundu, P. K. Biswas, D. Ganguli, *J. Non-Cryst. Solids*, **1989**, *110*, 13.

⁷ J. D. Joannopoulos, R. D. Meade, J. N. Winn, *Photonic crystals. Molding the flow of light*, Princeton University Press, New Jersey, **2008**.

⁸ A. Arsenault, F. Fleischhaker, G. von Freymann, V. Kitaev, H. Miguez, A. Mihi, N. Tetreault, E. Vekris, I. Manners, S. Aitchison, D. Perovic, G. A. Ozin, *Adv. Mater.*, **2006**, *18*, 2779.

⁹ P. V. Braun, S. A. Rinne, F. Garcia-Santamaria, *Adv. Mater.*, **2006**, *18*, 2665.

¹⁰ R. M. Almeida, A. S. Rodrigues, *J. Non-Cryst. Solids*, **2003**, *326*, 405.

¹¹ R. M. Almeida, M. C. Gonçalves, S. Portal, *J. Non-Cryst. Solids*, **2004**, *345*, 562.

¹² J. Bellessa, S. Rabaste, J. C. Plenet, J. Dumas, R. Brenier, J. Mugnier, O. Marty, *Appl. Phys. Lett.*, **2001**, *79*, 2142.

¹³ S. Rabaste, J. Bellessa, A. Brioude, C. Bovier, J. C. Plenet, R. Brenier, O. Marty, J. Mugnier, J. Dumas, *Thin Solid Films*, **2002**, *416*, 242.

¹⁴ S. Y. Choi, M. Mamak, G. von Freymann, N. Chopra, G. A. Ozin, *Nano Lett.*, **2006**, *6*, 2456.

¹⁵ S. Rabaste, J. Bellessa, A. Brioude, C. Bovier, J. C. Plenet, R. Brenier, O. Marty, J. Mugnier, J. Dumas, *Thin Solid Films*, **2002**, *416*, 242.

¹⁶ C. J. Brinker, G. W. Scherer, *Sol Gel Science. The Physics and Chemistry of Sol Gel Processing*, Academic Press, **1990**.

¹⁷ D. Grosso, G. J. A. A. Soler-Illia, E. L. Crepaldi, F. Cagnol, C. Sinturel, A. Bourgeois, A. Brunet-Bruneau, H. Amenitsch, P.-A. Albouy, C. Sanchez, *Chem. Mater.*, **2003**, *15*, 4562.

¹⁸ Y. Zhang, J. Lin, J. Wang, *Chemistry of Materials*, **2006**, *18*, 2917.

¹⁹ U. Lavrencic Stangar, U. Cernigoi, P. Trebše, K. Maver, S. Gross, *Monatsh. Chem.*, **2006**, *137*, 647.

²⁰ P. C. Angelomé, L. Andriani, M. E. Calvo, F. G. Requejo, S. A. Bilmes, G. J. A. A. Soler-Illia, *J. Phys. Chem. C*, **2007**, *111*, 10886.

²¹ V. Torres-Costa, R. Gago, R.J. Martín-Palma, M. Vinnichenko, R. Grötzschel, J.M. Martínez-Duart, *Mater. Sci. Eng. C*, **2003**, *23*, 1043.

²² J. F. Bertone, P. Jiang, K. S. Hwang, D. M. Mittleman, V. L. Colvin, *Phys. Rev. Lett.*, **1999**, *83*, 300.

- ²³ P. C. Angelomé, *Films delgados mesoporosos de óxidos metálicos, mixtos e híbridos. Hacia un diseño racional de nanomateriales funcionales*, Tesis de Doctorado, DQIAQF-FCEyN-UBA, **2008**.
- ²⁴ R.M. Almeida, S. Portal, *Curr. Opin. Solid St. M.*, **2003**, *7*, 151.
- ²⁵ J. Bellessa, S. Rabaste, J. C. Plenet, J. Dumas, J. Mugnier, O. Marty, *Appl. Phys. Lett.*, **2001**, *79*, 2142.
- ²⁶ S. Colodrero, M. Ocaña, H. Míguez, *Langmuir*, **2008**, *24*, 4430.
- ²⁷ P. A. Snow, E. K. Squire, P. St. J. Russell, L. T. Canham, *J. Appl. Phys.*, **1999**, *86*, 1781.
- ²⁸ V. Torres-Costa, F. Agulló-Rueda, R. J. Martín-Palma, J. M. Martínez-Duart, *Optical Materials*, **2005**, *27*, 1084.
- ²⁹ C. Boissière, D. Grosso, S. Lepoutre, L. Nicole, A.; Brunet-Bruneau, C. Sanchez, *Langmuir*, **2005**, *21*, 12362.
- ³⁰ J. Mio Bertolo, A. Bearzotti, P. Falcaro, E. Traversa, P. Innocenzi, *Sens. Lett.*, **2003**, *1*, 64.
- ³¹ T. Gao, J. Gao, M. J. Sailor, *Langmuir*, **2002**, *18*, 9953.
- ³² *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 73rd edition, CRC Press, **1992-1993**.
- ³³ K. W. K. Shung, Y. C. Tsai, *Phys. Rev. B*, **1993**, *48*, 11265.
- ³⁴ A. Mihi, H. Míguez, *J. Phys. Chem. B.*, **2005**, *109*, 15968.
- ³⁵ D. M. Middleman, J. F. Bertone, P. Jiang, K. S. Hwang, V. L. Colvin, *J. Chem. Phys.*, **1999**, *111*, 345.
- ³⁶ C. J. Brinker, G. W. Scherer, *Sol Gel Science. The Physics and Chemistry of Sol Gel Processing*, Academic Press, **1990**.
- ³⁷ (a) M. D. Marazuela, M. C. Moreno-Bondi, *Anal. Bioanal. Chem.*, **2002**, *372*, 664. (b) B. Lee, *Optical Fiber Technol.*, **2003**, *9*, 57.
- ³⁸ K. A. Kilian, T. Böcking, J. J. Gooding, *Chem. Commun.*, **2009**, 630.
- ³⁹ Y. Yang Li, F. Cunin, J. R. Link, T. Gao, R. E. Betts, S. H. Reiver, V. Chin, S. N. Bhatia, M. J. Sailor, *Science*, **2003**, *299*, 2045.
- ⁴⁰ (a) V. S.-Y. Lin, K. Motesharei, K.-P. S. Dancil, M. J. Sailor, M. R. Ghadiri, *Science*, **1997**, *278*, 840. (b) A. Janshoff, K. P. S. Dancil, C. Steinem, D. P. Greiner, V. S. Y. Lin, C. Gurtner, K. Motesharei, M. J. Sailor, M. R. Ghadiri, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, *120*, 12108. (c) S. Chan, S. R. Horner, P. M. Fauchet, B. L. Miller, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, *123*, 11797.
- ⁴¹ A. M. Ruminski, M. M. Moore, M. J. Sailor, *Adv. Funct. Mater.*, **2008**, *18*, 3418.
- ⁴² P. Innocenzi, T. Kidchob, P. Falcaro, M. Takahashi, *Chem. Mater.*, **2008**, *20*, 607, y referencias allí citadas.
- ⁴³ H. Ko, S. Singamaneni, V. Tsukruk, *Small*, **2008**, *4*, 1576.
- ⁴⁴ A. R. Tao, D. P. Ceperley, P. Sinsermsuksakul, A. R. Neureuther, P. Yang, *Nano Letters*, **2008**, *8*, 4033.
- ⁴⁵ M. Abdelsalam, P. N. Bartlett, A. E. Russell, J. J. Baumberg, E. J. Calvo, N. Tognalli, A. Fainstein, *Langmuir*, **2008**, *24*, 7018.

Conclusiones generales y perspectivas

En este trabajo de tesis se ha demostrado que es posible desarrollar métodos racionales para diseñar y construir materiales nanoestructurados multifuncionales, cuyas propiedades pueden controlarse a partir del manejo de las características de los componentes que forman parte del material. En primera instancia, se ha realizado una exploración sistemática de la producción de films delgados mesoporosos, estudiando el efecto de las variables de síntesis en propiedades relevantes para la aplicación deseada. Además, se han abordado métodos de modificación que permiten obtener films delgados híbridos o nanocompuestos. En una segunda etapa, se aplicaron las herramientas desarrolladas para diseñar materiales complejos, utilizando los films delgados mesoporosos como bloques de construcción de cristales fotónicos responsivos, que presentan propiedades modulables dependientes de la escala.

En la primera parte de la tesis, se sintetizaron y caracterizaron películas mesoporosas de SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2 , óxidos mixtos de Si-Ti y películas híbridas orgánico-inorgánicas, utilizando diferentes composiciones y agentes moldeantes de poros. Para estos sistemas, se determinaron importantes características como las variaciones del espesor con la velocidad de síntesis, las porosidades totales y las accesibles, los índices de refracción y las propiedades frente a la sorción de agua, en función de la humedad relativa.

A partir de los resultados obtenidos, se seleccionaron sistemas accesibles, con diferentes tamaños de poros y características superficiales, y se estudió la posibilidad de modificar superficialmente los poros con moléculas orgánicas por post-funcionalización. Se encontró que los fosfatos se adsorben fuertemente en films mesoporosos de titania, pero de manera lábil sobre superficies de sílice, de las cuales pueden ser desorbidas mediante un lavado adecuado. Este fenómeno permitió modificar selectivamente las capas de titania mesoporosas dentro de un sistema de dos o más capas formados por films de SiO_2 y TiO_2 .

Por otra parte, se desarrollaron materiales nanocompuestos con nanopartículas (NP) de Ag incluidas en los poros de los films y se estudió la variación de sus propiedades ópticas en función de la constante dieléctrica de la matriz, la concentración y el tamaño de las NP generadas. Se encontró que la velocidad de generación de las NP en la matriz porosa depende fuertemente del tipo de óxido. Luego del llenado parcial con NP, se determinó que parte de la porosidad permanece accesible. Este hecho es fundamental para utilizar estos materiales en detección y como sensores. Para poder caracterizar adecuadamente a estos sistemas, se utilizaron técnicas como XRR y PEA, que permiten caracterizar tamaños de poros, volumen poroso, y llenado con nanopartículas y/o solventes.

La segunda etapa de este trabajo consistió en desarrollar un método de síntesis para obtener películas mesoporosas formadas por dos o más capas de óxidos diferentes. El método consiste en realizar tratamientos térmicos moderados para consolidar el esqueleto inorgánico sin remover completamente el surfactante, de forma tal que se minimice la interpenetración entre diferentes capas. De esta manera, fue posible obtener multicapas formadas por películas con porosidad accesible e interconectada. En el caso de bicapas, se observó que las propiedades de sorción de vapores no solamente dependen de las características de cada capa mesoporosa, sino además de la interacción entre ellas. Esta sinergia depende de los tamaños de poro de las dos capas, de la interconectividad y de la localización espacial de cada capa.

Por último, se demostró que todos los conceptos adquiridos y desarrollados en la primera parte podían ser reunidos para diseñar un material complejo. Los films mesoporosos se utilizaron

como bloques de construcción para construir reflectores de Bragg de alta calidad óptica, con propiedades sensibles al entorno. Estas estructuras combinan propiedades derivadas de la estructuración periódica en diferentes escalas. La versatilidad del método permitió además construir microcavidades ópticas, ampliando las posibles aplicaciones de estos materiales como sensores.

La porosidad altamente controlada permitió la interacción de estos materiales con moléculas pequeñas, que al adsorberse y/o condensar en la superficie de los poros, produjeron una variación sensible y reversible de la posición de la reflexión de Bragg. En este trabajo de tesis se presentó la primera descripción de las propiedades de sorción de multicapas formadas por films mesoporosos, determinadas *in situ* a partir de la variación de la respuesta óptica del los reflectores de Bragg a diferentes presiones parciales de distintos solventes. Se determinó que esta respuesta depende del tamaño de poro de cada tipo de capa y de las características superficiales de los óxidos que las forman, en primera aproximación. También es un factor importante la interacción entre las moléculas adsorbidas y los óxidos. Para poder diseñar las propiedades de sorción de estas multicapas, debe considerarse tanto el comportamiento individual de las capas (incluyendo las características de la superficie del poro) como el colectivo de todas las capas interconectadas.

Las características particulares de cada tipo de óxido mesoporoso frente a la modificación con moléculas funcionales o con NP metálicas se conservaron al construir las multicapas. Este fenómeno se explotó para incluir, en un solo paso de síntesis, nano-objetos en un determinado tipo de capa, dentro de multicapas formadas por diferentes óxidos.

Las herramientas de síntesis presentadas en este trabajo hacen posible obtener estructuras complejas de manera reproducible. Las perspectivas de nuevos desarrollos a partir de estas matrices jerárquicas son amplias, y en el grupo de Nanomateriales de la GQ-CAC-CNEA se encuentran en desarrollo dos trabajos de tesis basados, en parte, en los resultados aquí presentados.

Las propiedades de transporte en bicapas y multicapas son muy interesantes en aplicaciones en diversos campos. En la actualidad, se están sintetizando sistemas de dos capas mesoporosas diferentes sobre sustratos conductores, donde cada una de las capas contiene distintas propiedades de permeación. El efecto de permeación "en serie" se analiza utilizando voltametría cíclica¹.

Por otra parte, los resultados obtenidos en materiales nanocompuestos metal@óxido brindan interesantes perspectivas en la producción de sustratos capaces de detectar moléculas individuales o en muy baja concentración mediante espectroscopia SERS, pudiendo controlar y manipular la respuesta plasmónica de estas estructuras compuestas según los requerimientos específicos necesarios². Este trabajo se realiza en colaboración con el Laboratorio de Propiedades Ópticas del Centro Atómico Bariloche y con el apoyo de un proyecto posdoctoral orientado a modelar las propiedades ópticas de estos sistemas³.

¹ A. Calvo, *Recubrimientos nanoporosos conteniendo funciones orgánicas: superficies con química modulable*, Tesis de Doctorado en Química, UNSAM-CNEA, en curso.

² E. Martínez, *Preparación y propiedades ópticas de películas delgadas nanocompósitos nanopartícula metálica-matriz mesoporosa con aplicaciones en espectroscopia SERS*, Tesis de Doctorado en Materiales, IT-UNSAM-CNEA, en curso.

³ M. L. Martínez Ricci, *Películas delgadas mesoporosas: producción, modelado y predicción de propiedades de nanosistemas "a medida"*. Comienzo en abril de 2009.

La variedad de comportamientos hallada en el estudio de estos sistemas ha permitido abrir el camino a un nuevo tipo de nanomateriales estructurados en múltiples escalas (molecular, mesoscópica, macroscópica), cada una de las cuales aporta una propiedad. Estos materiales tienen promisorias aplicaciones en óptica, fotónica, y catálisis selectiva. Aplicando estas técnicas, es posible desarrollar recubrimientos sensibles, sensores ópticos remotos, guías de onda responsivas, nanorreactores en serie, nuevos materiales para separación y remediación, y otros tipos de sistemas en los que sea necesaria la separación espacial de funciones y nano-objetos.

También se ha demostrado que es posible producir un material formado por diferentes dominios, en cada uno de los cuales se pueden localizar espacialmente funciones físicas (plasmones) o químicas (moléculas orgánicas), mediante métodos suaves, controlando la reactividad de cada componente. Este tipo de reacciones en medios confinados, que llevan a sistemas complejos con funciones localizadas en el espacio, son típicas de los sistemas vivientes. Un tema a desarrollar en el futuro es el diseño de caminos de transmisión de información química o fotónica a través de estos sistemas, que permitan preparar materiales con relaciones estímulo-respuesta controladas, que puedan resultar tan inteligentes como los organismos que inspiran su construcción.

COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA
CENTRO DE INFORMACION CAC

Publicaciones derivadas del presente trabajo de tesis

Patentes

Procedimiento de preparación de multicapas con estructura mesoporosa ordenada, material así obtenido y utilización

Patente española número 200602405. Inventores: H. R. Míguez García, G. J. A. A. Soler-Illia y M.C. Fuertes. Instituciones: CSIC y CONICET. Fecha de depósito: 22/09/2006

Solicitud Internacional publicada en virtud del PCT (PCT/ES2007/070162)

Process for preparing multilayers with an ordered mesoporous structure, material obtained in this manner and use

Fecha de Presentación Internacional: 18 de septiembre de 2007

Fecha de Publicación Internacional: 27 de marzo de 2008

WO 2008/034932/A1

Publicaciones internacionales con referato

Controlled deposition of silver nanoparticles in mesoporous single- or multilayer thin films: from tuned pore filling to selective spatial location of nanometric objects

M.C. Fuertes, M. Marchena, M.C. Marchi, A. Wolosiuk, G.J.A.A. Soler-Illia
Small 5 (2009) 272-280

Sorption properties of mesoporous multilayer thin films

M.C. Fuertes, S. Colodrero, G. Lozano, A. Rodríguez González-Elípe, D. Grosso, C. Boissière, C. Sánchez, G.J.A.A. Soler-Illia, H. Míguez
Journal of Physical Chemistry C 112 (2008) 3157-3163

Mesoporous hybrid thin films: building blocks for complex materials with spatial organization

G.J.A.A. Soler-Illia, P.C. Angelomé, M.C. Fuertes, A. Wolosiuk, S.A. Bilmes, F.J. López-Alcaraz, H. Míguez
Proceedings of the Material Research Society Vol. 1007-S05-01 (2007) 75-86

Photonic crystals from ordered mesoporous thin film functional building blocks

M.C. Fuertes, F.J. López-Alcaraz, M.C. Marchi, H. E. Troiani, V. Luca, H. Míguez, G. J. A. A. Soler-Illia
Advanced Functional Materials 17 (2007) 1247-1254

Multifunctional, multilayer, multiscale: Integrative synthesis of complex macro and mesoporous thin films with spatial separation of porosity and function

P.C. Angelomé, M.C. Fuertes, G.J.A.A. Soler-Illia
Advanced Materials 18 (2006) 2397-2402

Artículos publicados en actas de congresos

Diseño y control de las propiedades ópticas de cristales fotónicos mesoporosos

M.C. Fuertes, P.C. Angelomé, H. Míguez y G.J.A.A. Soler Illia

Actas de las Jornadas SAM/CONAMET **2007**

Influencia de las variables de síntesis en la obtención de films mesoporosos de TiO₂

P.C. Angelomé, M.C. Fuertes y G.J.A.A. Soler Illia

Actas de las Jornadas SAM/CONAMET **2007**

Otros artículos

Mesoporous Multilayer Thin Films: Photonic Crystals Sensitive to the Environment

G.J.A.A. Soler-Illia, M.C. Fuertes, P.C. Angelomé, M.C. Marchi, H.E. Troiani, V. Luca, H.R. Miguez

Activity Report 2007- Brazilian Synchrotron Light Laboratory, Science Highlights of LNLS Synchrotron, **2008**, p.13

Ordered Nanoporous Thin Film Multilayers: Spatial Organization on Multiple Length Scales

G.J.A.A. Soler-Illia, P.C. Angelomé, M.C. Fuertes, A. Wolosiuk

Activity Report 2006 - Brazilian Synchrotron Light Laboratory, Science Highlights of LNLS Synchrotron, **2007**, p.12