

DISEÑO DE NANOCOMPUESTOS MULTICAPA NANOPARTICULAS-MESOPOROS PARA DESARROLLO DE SENSORES

R. Martínez Gazoni^a, M. G. Bellino^{ab}, M. C. Fuertes^{ac}, G. Giménez^d, G. J. A. A. Soler-Illia^{ef} y M. L. Martínez Ricci^g

^aGerencia Química, Centro Atómico Constituyentes, CNEA

^bDepartamento de Micro y Nanotecnología, Centro Atómico Constituyentes, CNEA

^cInstituto Sábató, UNSAM-CNEA

^dINTI – Centro de Investigación en Micro y Nanoelectrónica del Bicentenario

^eDQIAQF, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires

^fInstituto de Nanosistemas, Universidad Nacional de General San Martín

^gINQUIMAE, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires

ggimenez@inti.gob.ar

Introducción

En este trabajo presentamos el diseño y producción de nanocompuestos altamente sintonizables, para amplificar regiones del campo electromagnético a través de un efecto combinado de fotónica y respuesta plasmónica. Nanopartículas de Ag (NPs) fueron introducidas dentro de un cristal fotónico mesoporoso (CFM), compuesto por multicapas de una unidad básica $\text{TiO}_2 - \text{SiO}_2$. Este nanosistema fue sintetizado mediante la combinación de técnicas sol-gel para la síntesis de películas delgadas y reducción suave para la producción de NPs dentro de las capas de TiO_2 . El diseño de la arquitectura del CFM fue ajustado de forma tal que el borde del *band gap* de cada banda coincida con el pico de absorción de las NPs de Ag, de modo de confinar la amplificación plasmónica debido a la propia estructura multilaminar. A lo largo de este trabajo hemos encontrado que el CFM contribuye al aumento de la señal por *Surface Enhanced Raman Scattering (SERS)* de las moléculas atrapadas dentro del mesoporoso. Este efecto remarca la importancia de la interfase de la unidad básica para la amplificación de campo y abre las puertas para estudiar la detección vía SERS asistida por plasmones. Los materiales estudiados se proyectan como una plataforma promisoría para el estudio interactivo entre sistemas fotónicos y plasmónicos. Estas nanoarquitecturas sintonizables son extremadamente robustas, reproducibles y pueden conducir a aplicaciones en plataformas de sensores como en optoelectrónica, fotocatalisis o fotosíntesis artificial.

Objetivo

Sintetizar un mesoporoso multilaminar de $\text{TiO}_2 - \text{SiO}_2$ con nanopartículas de Ag embebidas. Analizar y caracterizar el material resultante así como estudiar su respuesta espectral y su capacidad para la amplificar vía SERS de la respuesta de las NPs metálicas.

Experimental

Los CFM fueron preparados sobre sustratos de silicio, depositando alternada y secuencialmente capas de SiO_2 y TiO_2 mediante la técnica de *dip-coating*. Se utilizó como agente moldeante Pluronic F127 para el TiO_2 y CTAB para el SiO_2 , de forma de obtener distintos tamaños de poros, aproximadamente de $r=4\text{nm}$ para el primero y $r=1,2\text{nm}$ para el segundo. Las NPs de Ag fueron infiltradas dentro de la estructura porosa de TiO_2 utilizando formaldehído como agente reductor suave para AgNO_3 . Las muestras fueron calcinadas a 350°C para eliminar el surfactante, luego de este proceso adquirieron un color café oscuro. En concordancia con trabajos previos, las NPs solo se sintetizaron dentro de los poros de TiO_2 ya que para reducir el ion Ag^+ dentro de la sílice requiere mucho mas tiempo, del orden de horas.

Resultados

Previamente a realizar la caracterización de las propiedades ópticas, (es decir, la respuesta espectral que se muestra en la figura 4) se debe caracterizar el material. Para ellos se verificaron las propiedades estructurales de las películas mesoporosas en forma independiente

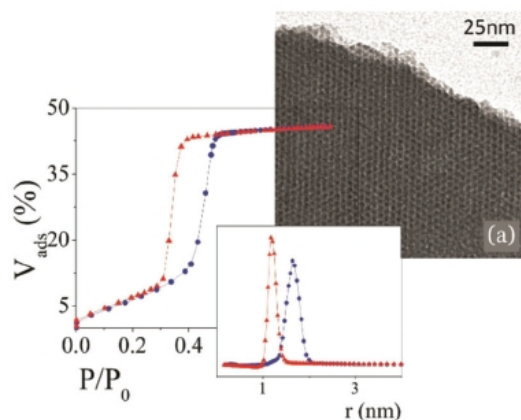


Figura 1: Elipsosimetría ambiental, distribución de poros y cuellos y microscopía de trasmisión de una monocapa delgada de óxido de silicio mesoporoso estructurado con CTAB.

para la sílice y la titania. Accesibilidad, índice de refracción, tamaño y distribución tanto de poro como de cuellos fueron algunas de ellas (figuras 1 y 2). Se utilizaron herramientas espectroscópicas, como microscopias SEM, TEM (figuras 1a y 2b), STEM y FIB (figura 3). Luego se ajustó la cantidad y espesor de cada una de las capa, la concentración de NPs, de forma de concentrar e intensificar determinadas longitudes de onda coincidiendo con la resonancia del plasmón de las NPs de Ag.

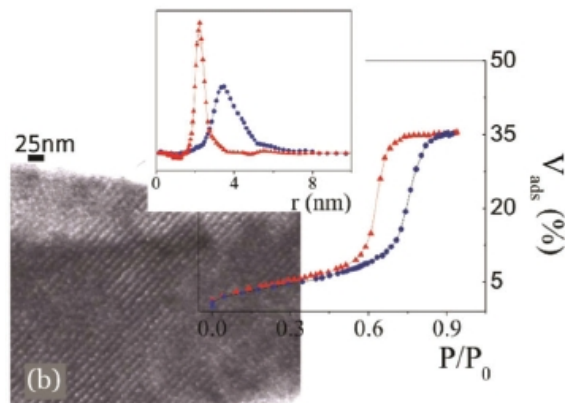


Figura 2: Elipsoporosimetría ambiental, distribución de poros y cuellos y microscopía de transmisión de una monocapa delgada de óxido de titanio mesoporoso estructurado con Pluronic F127

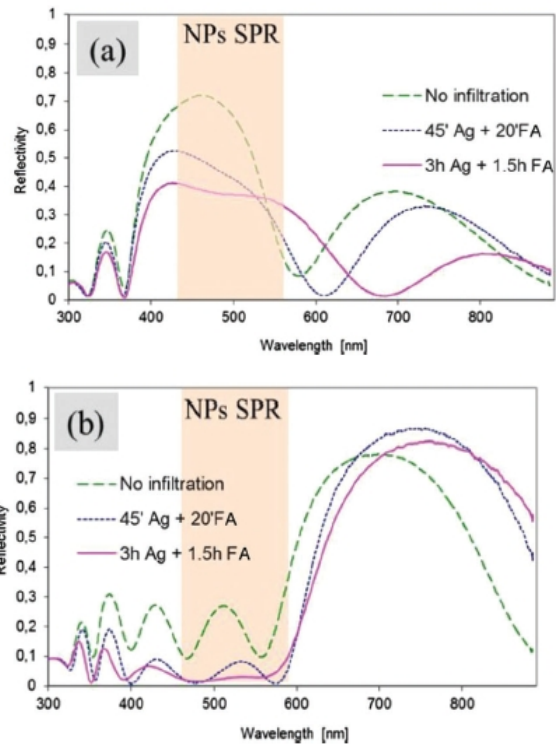


Figura 4: Espectro de reflexión de CFM con diferentes cargas de NPs de Ag, variando el tiempo del proceso de infiltración. a) MCF estructurado para el borde superior del *band gap* y b) MCF estructurado para el borde inferior del *band gap*.

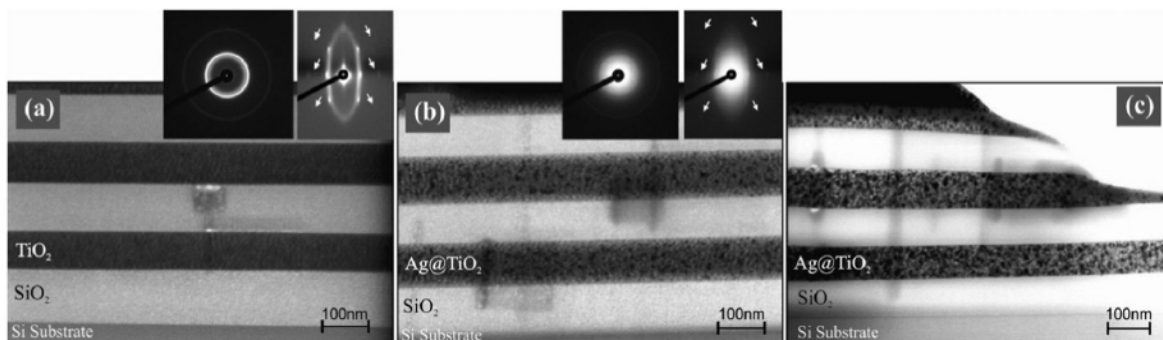


Figura 3: Imágenes STEM de un CFM de seis capas. a) CFM antes de la infiltración., b) el mismo CFM luego de 45 minutos de infiltración de AgNO_3 seguido de 20 minutos de reducción con COH_2 . y c) muestras obtenidas luego de 3 horas de infiltración de AgNO_3 seguida de 1.5 hora de reducción con COH_2 . En los cuadros de a) y b) se ve el patrón obtenido por 2D-SAXS obtenido con una incidencia de 90° y 3° .

Conclusiones

Se presentó, en este trabajo, un método robusto para diseñar y sintetizar un nanocompuesto complejo, combinando cristales fotónicos basado en películas mesoporosas mixtas de SiO_2 y TiO_2 y síntesis de nanopartículas. Se ajustaron los índices de refracción de la estructura multilaminar para obtener una respuesta óptica sintonizable, de forma de coincidir con el plasmón de las NPs metálicas. Con una reducción suave se logró sintetizar las NPs de Ag únicamente dentro de los poros de la capa de óxido de titanio. En resumen, la combinación de un síntesis robusta

y reproducible, con experimentos bien planificados son la base para el diseño de plataformas racionales de nuevas nanoestructuras que lideren el desarrollo de nuevos dispositivos fotónicos-plasmónicos para diversas aplicaciones en sensores, optoelectrónica o colectores de energía.

Bibliografía

Gazoni Martínez, R., Bellino M. G., Fuertes M. C., Giménez G., Soler-Illia Galo J. A. A. G. y Martínez Ricci, M. L. Designed nanoparticle-mesoporous multilayer nanocomposites as tunable plasmonic-photonic architectures for electromagnetic field enhancement. *J. Mater. Chem. C* (2017). doi:10.1039/C6TC05195B