

RESUMEN

En este trabajo se presentan los estudios realizados sobre la síntesis sol-gel de películas delgadas mesoporosas (PDMP) de SiO₂ y TiO₂, para su posterior infiltración con nanopartículas metálicas (NPM) de Ag y Au. Las PDMP fueron sintetizadas tanto en sus composiciones puras como en mezclas homogéneas Si_xTi_yO_{2(x+y)} y ya sea en estructuras de una sola capa o en estructuras multicapa. La infiltración con NPM se llevó a cabo mediante reducción suave y foto-reducción. Los nanocompuestos así obtenidos fueron evaluados como plataformas de intensificación del campo eléctrico local para aplicaciones en espectroscopía Raman amplificada por superficie (en inglés: SERS). Los resultados obtenidos fueron interpretados en función de las teorías de medio efectivo y de resonancia de plasmones superficiales localizados (PSL) para lo cual se elaboraron modelos de simulación numérica que fueron contrastados con los resultados experimentales. Estudios adicionales sobre los mecanismos de transporte de carga eléctrica y la utilización de los nanocompuestos en dispositivos de microelectrónica completan los objetivos de aplicación de los materiales desarrollados.

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

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

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

El capítulo 5 trata el método de infiltración con NPM de Ag. En el caso de PDMP de TiO₂ la infiltración por foto-reducción de iones Ag⁺ a partir de una solución de AgNO₃ en presencia de etanol constituye la base de experimentos para el estudio *in-situ* de la nucleación y crecimiento de NPM. Se analiza la dependencia de las cinéticas de reducción con la concentración de la solución precursora, la composición y estructura de los materiales mesoporosos, y se analiza la relevancia del material del sustrato empleado, encontrándose las

condiciones óptimas para maximizar la cinética de infiltración. Se presenta también la posibilidad de localizar la formación de NPM de Ag mediante foto-litografía.

Los resultados de los experimentos realizados para la evaluación de los nanocompuestos desarrollados en aplicaciones tecnológicas de interés se detallan en los capítulos 6 y 7. En el ii primero de ellos se describen los estudios acerca de las propiedades de transporte de carga eléctrica mediante CAFM. Se discute la aplicabilidad de los nanocompuestos en dispositivos de microelectrónica como combinación de técnicas *top-down* y *bottom-up*. El capítulo siguiente detalla la metodología de estudio, los experimentos realizados y los resultados obtenidos en la aplicación de los materiales nanocompuestos como plataformas con actividad SERS, buscando las condiciones estructurales y morfológicas tendientes a maximizar la intensificación de la señal Raman. Entre otros estudios se analiza la homogeneidad espacial de la señal, la dependencia con la longitud de onda incidente y su relación con las propiedades ópticas del compuesto; se estudia el efecto del sustrato, el espesor de las PDMP en estructuras monocapa y multicapa; se comparan las eficiencias de los nanocompuestos frente a distintas moléculas sonda (mercapto-piridina, rodamina 6G y ácido salicílico) y se presenta la ventajosa posibilidad de localizar la intensificación de la señal Raman en el sistema TiO₂-Ag mediante foto-litografía.

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

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