



## MATERIALES FUNCIONALES MULTIESCALA BASADOS EN PELÍCULAS DE ÓXIDOS MESOPOROSOS

María Cecilia Fuertes  
Gerencia de Química, Centro Atómico Constituyentes, CNEA

### RESUMEN

*En este trabajo se presenta el desarrollo de métodos racionales para diseñar y construir materiales nanoestructurados funcionales, basados en films delgados de óxidos mesoporosos. Las propiedades de estos materiales avanzados pueden controlarse desde la síntesis, mediante la combinación del método sol-gel, el autoensamblado de surfactantes y la reducción de cationes metálicos. En primer lugar, 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. Se han abordado métodos de modificación, que permiten obtener films nanocompuestos metal@óxido. En la segunda etapa, se aplicaron las herramientas desarrolladas para diseñar materiales complejos, utilizando los films delgados mesoporosos como bloques de construcción de cristales fotónicos responsivos.*

### ABSTRACT

*In this work, rational methods to design and build functional nanostructured materials based on mesoporous oxide thin films were developed. The properties of the synthesized advanced materials can be controlled and tuned from the synthesis, using a combination of the sol-gel method, the self-assembly of surfactants and the reduction of metallic cations. In the first part, a systematic and reproducible production of mesoporous oxide thin films was performed, studying the effect of the synthesis parameters in the final materials properties. Metal@oxide thin films were obtained employing modification techniques. In a second stage, the developed tools were applied to design responsive photonic crystals using mesoporous films as building blocks. These advanced materials presents optical and sorption properties that can be tuned at different scale levels.*

### INTRODUCCIÓN

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 m<sup>2</sup>/g) [1]. El método de obtención de estos materiales se basa en la combinación de reacciones sol-gel [2], que dan lugar al material inorgánico, y el autoensamblado de moléculas anfifílicas, que actúan como molde de los poros [3]. 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 [4]. 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 este trabajo se estudió el rol de las variables de síntesis y procesamiento en el espesor, volumen poroso y tamaño de poro para FDMP de SiO<sub>2</sub> y TiO<sub>2</sub>. Estas películas se modificaron mediante la inclusión de nanopartículas de plata en el interior de los poros, obteniéndose materiales compuestos metal@óxido. Luego, se

cuantificó el llenado con las NP y se lo relacionó con las propiedades plasmónicas de los óxidos modificados sintetizados.

En la segunda parte, se desarrollaron los métodos de síntesis necesarios para formar arreglos bicapa y multicapa utilizando FDMP. Se estudiaron sus propiedades ópticas, así como la sorción de vapores. La síntesis de multicapas formadas por óxidos alternados permitió obtener cristales fotónicos mesoporosos (CFM) unidimensionales, con propiedades ópticas sensibles al entorno.

Los materiales sintetizados presentan potenciales aplicaciones como recubrimientos antirreflectantes, sustratos para catálisis y para SERS (Surface Enhanced Raman Spectroscopy) y sensores basados en cristales fotónicos porosos, entre otras.

## EXPERIMENTAL

**Síntesis de films por sol-gel.** Se prepararon FDMP a partir de diferentes soluciones que contienen un precursor del óxido, un agente moldeante, un solvente volátil (etanol), agua y, en algunos casos, un catalizador (HCl). Las proporciones utilizadas se presentan en la tabla 1 y los agentes moldeantes en la figura 1.

Los films fueron preparados por *dip-coating* sobre silicio o vidrio. Durante su preparación, se controlaron la humedad relativa (HR), la temperatura de la solución y la velocidad de extracción del sustrato. Una vez preparados, los films fueron sometidos a tratamientos de estabilización (24hs a 50% de HR, 24hs a 60°C y 24hs a 130°C), para consolidar su estructura y favorecer el entrecruzamiento de la red inorgánica. Luego, las películas se trataron por 2hs a 200°C o se calcinaron en aire durante 2hs a 350°C con rampa de 1°C/min. El primer tratamiento permite consolidar la red de óxido sin eliminar el surfactante, lo cual hace posible la síntesis de multicapas (hasta 12 capas) evitando disolución de la capa anterior o infiltración de la solución dentro de los poros. El segundo tratamiento elimina el surfactante, dejando los poros vacíos. Durante el secado y la calcinación, la estructura porosa se contrae de manera uniaxial, los poros toman forma

elíptica y, entre ellos, se forman cuellos que interconectan la estructura porosa.

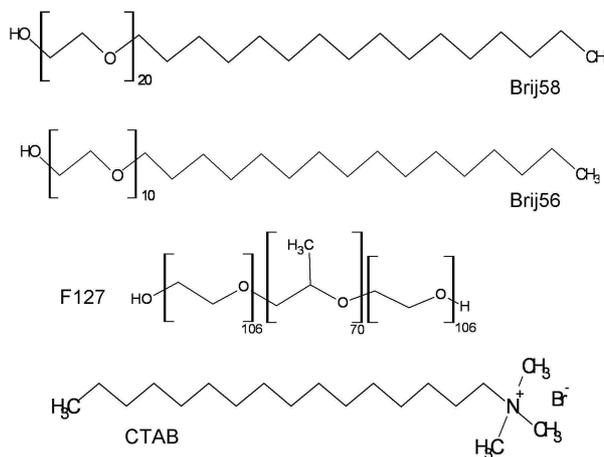
**Tabla 1.** Composición de las soluciones.

Sol	Precursor	Molde	s	a	b
TF	TiCl <sub>4</sub>	F127	0.005	40	-
TB	TiCl <sub>4</sub>	Brij58	0.05	40	-
SF	Si(OEt) <sub>4</sub>	F127	0.005	40	0.008
SB58	Si(OEt) <sub>4</sub>	Brij58	0.05	40	0.008
SB56	Si(OEt) <sub>4</sub>	Brij56	0.05	40	0.008
SC	Si(OEt) <sub>4</sub>	CTAB	0.1	20	0.004

$$s = [\text{molde}]/[\text{precursor}]$$

$$a = [\text{EtOH}]/[\text{precursor}]$$

$$b = [\text{HCl}]/[\text{precursor}]$$



**Figura 1.** Agentes moldeantes.

Las monocapas se llamaron como sus respectivos soles; las bicapas, nombrando primero la capa más cercana al sustrato, ej: una bicapa *sustrato/SF/TF* se denominó *SF/TF*; las multicapas, según el bloque de repetición, antecedido por el número de períodos, ej: un sistema *sustrato/SB/TF/SB/TF* se denominó *2x(SB/TF)*.

**Síntesis de nanopartículas (NP) metálicas.** La generación de NP dentro de los poros se realizó por reducción química a partir de una solución acuosa de una sal y un agente reductor [5]. Para la síntesis de NP de plata dentro de films mesoporosos se utilizó una solución precursora con 2 g de etanol, 2 g de solución acuosa de AgNO<sub>3</sub> (concentración variable entre 0.005 y 0.2 M) y 0.8 g de formaldehído al 7%. Los films mesoporosos se cortaron en trozos de 10 x 25 mm, y se

sumergieron en la solución precursora durante diferentes tiempos, bajo agitación.

**Caracterización de los materiales obtenidos.** Los films se estudiaron mediante microscopía electrónica de barrido con emisión de campo (FE-SEM ZEISS LEO 982 GEMINI, CMA). Las muestras se seccionaron en fragmentos de 2 x 10 mm y fueron observadas de frente, para determinar arreglos de poros en la superficie, y de perfil, para determinar espesores. Las medidas de microscopía electrónica de transmisión (TEM) se utilizaron para estudiar la estructura del arreglo poroso, la formación de NP dentro de los poros, los espesores y las interfases entre capas en bicapas y multicapas. Las medidas se realizaron en dos microscopios: Philips EM 301 operado a 60 kV (CMA) y JEM 3010 URP operado a 300 kV (LME/LNLS).

La estructura del arreglo de poros se determinó mediante dispersión de RX a bajos ángulos con detección bidimensional (2D-SAXS), en transmisión. Las medidas se realizaron en el Laboratorio Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), Campinas, Brasil. Se utilizó un rango de longitudes de onda entre 1.5 y 1.6 Å y el detector se colocó a una distancia variable entre 600 y 800 mm de la muestra. Las estructuras de los arreglos de poros que poseen los FDMP sintetizados en este trabajo presentan patrones de difracción que se encuentran indexados en la literatura [6].

El espesor, la densidad, la porosidad y el llenado de films con NP se determinaron a partir de mediciones de Reflectometría de RX (XRR), realizadas también en el LNLS utilizando un difractómetro HUBER. La energía de los fotones se fijó en 8 keV. A partir de los difractogramas obtenidos entre 0.1 y  $4^{\circ}2\theta$  se extrajeron dos parámetros: el  $\Delta\theta$  entre los máximos de interferencia y el ángulo crítico de reflexión total ( $\theta_c$ ). Con estos parámetros se calcularon luego las diferentes magnitudes de interés [7].

Las propiedades de sorción de los films mesoporosos de 1 y 2 capas, junto con las distribuciones de tamaños de poros y cuellos, se obtuvieron mediante Porosimetría Elipsométrica Ambiental (PEA). Esta técnica se basa en medir los cambios del índice de refracción de films porosos durante la adsorción/desorción de agua a temperatura

ambiente utilizando flujos controlados de aire seco y aire húmedo [8]. Las mediciones se realizaron con un elipsómetro espectroscópico de ángulo variable (Woolam) y el análisis de los datos fue realizado utilizando el programa WVase32. En primer lugar, se midió la isoterma correspondiente a la variación del índice de refracción en función de la humedad; el volumen de gas dentro de los poros se determinó luego utilizando la aproximación de medio efectivo (AME) de Lorentz-Lorentz [9]. Las distribuciones de tamaños de poros se calcularon a partir de la ecuación de Kelvin modificada para este tipo de materiales [8].

Se utilizó la espectroscopia UV-Visible para estudiar el comportamiento óptico de cristales fotónicos y las propiedades plasmónicas de films con NP dentro de los poros. Las medidas se realizaron en un espectrofotómetro Hewlett Packard 8453. Los films, depositados sobre vidrio, se midieron en transmisión con incidencia normal. Además se realizaron medidas de reflectancia especular de films sobre vidrio o silicio en un equipo Bruker IFS-66 (ICMSe). Con este equipo también se midieron espectros de multicapas sometidas a diferentes presiones de tolueno.

## RESULTADOS

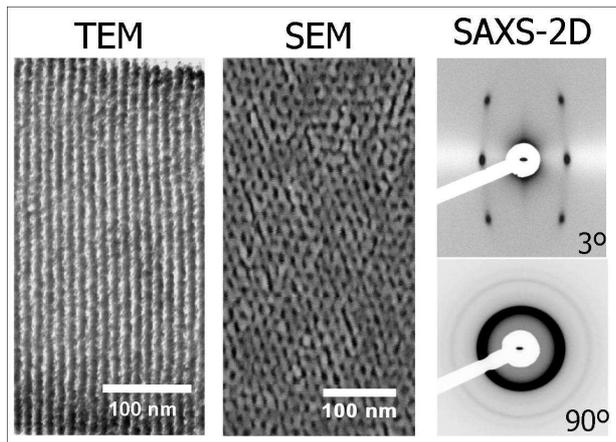
### 1) Films mesoporosos de una y dos capas.

Los FDMP se utilizaron en este trabajo como bloques de construcción de estructuras más complejas. Por esta razón, el primer paso fue la obtención y caracterización de estos materiales, para evaluar luego su comportamiento al formar parte bicapas, multicapas o materiales modificados con NP o funciones.

**Caracterización estructural.** Luego de la síntesis y los tratamientos térmicos descriptos previamente, los films se observaron por microscopía de barrido y transmisión y por SAXS-2D para obtener las distancias interporo, los tamaños y la estructura del arreglo de poros (que depende del óxido, el surfactante y su concentración, entre otros).

En la figura 2 se muestra como ejemplo la caracterización de un FDMP de TiO<sub>2</sub> moldeado con F127 (llamado TF) calcinado a

350°C. El arreglo de mesoporos obtenido para este sistema es cúbico centrado en el cuerpo (*Im3m*) y la distancia interporo ~12 nm. En la tabla 2 se resumen las estructuras, grupos espaciales y distancias interporo para los diferentes FDMP estudiados.



**Figura 2.** Ejemplo de caracterización estructural de un film mesoporoso: TF. Se muestran imágenes de TEM (proyección de los planos [110]) y SEM (planos [110]), y los patrones de difracción de SAXS-2D a 3 y 90° obtenidos (arreglo de poros *Im3m*).

**Tabla 2.** Estructura (*Estr.*) y grupo espacial (*G.E.*) de los arreglos de poros y distancias interporo (*Di*) para los planos indicados (perpendiculares al sustrato).

Film	Estr.	G.E.	Planos	Di/ nm
TF	<i>bcc</i>	<i>Im3m</i>	(-1 1 0)	12 ± 1
TB	<i>bcc</i>	<i>Im3m</i>	(-1 1 0)	6.4 ± 0.5
SF	<i>bcc</i>	<i>Im3m</i>	(-1 1 0)	13 ± 1
SB58	<i>bcc</i>	<i>Im3m</i>	(-1 1 0)	6 ± 1
SB56	Hex-2D	<i>p6mm</i>	(1 0)	3 ± 1
SC	Hex-3D	<i>p6<sub>3</sub>/mmc</i>	(1 1 0)	4.6 ± 0.5

Además de los arreglos de poros, es muy importante conocer los espesores e índices de refracción que pueden obtenerse para cada sistema para diseñar las propiedades ópticas de cristales fotónicos mesoporosos. A partir de mediciones de XRR y elipsometría, se observó que los espesores de las capas pueden controlarse en función de la velocidad de *dip-coating* entre 30 y 300 nm, dependiendo del sistema y del sustrato.

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 porosidad 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. Ambos tipos de porosidades pueden calcularse a partir de mediciones de densidad electrónica mediante XRR.

La porosidad total (*P<sub>T</sub>*), que considera poros cerrados y abiertos, se puede calcular midiendo la densidad de un film mesoporoso (*ρ<sub>m</sub>*) y de un film no mesoporoso (*ρ<sub>nm</sub>*), según:

$$P_T = \left(1 - \frac{\rho_m}{\rho_{nm}}\right) \quad \text{Ec. (1)}$$

El film no mesoporoso se obtiene en iguales condiciones que el mesoporoso, pero sin el surfactante. Las mediciones de ambas densidades deben realizarse bajo flujo de N<sub>2</sub> para evitar aumento de la densidad por condensación de agua en los poros. Por otra parte, para calcular la porosidad accesible (*P<sub>A</sub>*) se debe medir el mismo film bajo flujo de N<sub>2</sub>, a 0% de humedad (obteniéndose *ρ<sub>film</sub>*) y bajo flujo de vapor de H<sub>2</sub>O, a HR>90% (*ρ<sub>film+H2O</sub>*) y conocer la densidad electrónica del agua (*ρ<sub>H2O</sub>*):

$$P_A = F_{H_2O} = \frac{\rho_{film+H_2O} - \rho_{film}}{\rho_{H_2O}} \quad \text{Ec. (2)}$$

La *P<sub>A</sub>* es equivalente a la fracción en volumen de agua dentro de los poros *F<sub>H2O</sub>*. Las estructuras mesoporosas sintetizadas poseen en su mayoría porosidades accesibles cercanas a su porosidad total, como se observa en la tabla 3.

Una vez determinadas las porosidades, es simple el cálculo del índice de refracción de los FDMP utilizando una aproximación de medio efectivo. En este caso, se utilizó la de Bruggeman [10]. Se consideró un material compuesto por aire (constante dieléctrica ε=1) y óxido (ε=n<sub>nm</sub><sup>2</sup>, siendo n<sub>nm</sub> los valores de índices de bibliografía para cada óxido sin poros). Los valores de *n* obtenidos para cada sistema se presentan también en la tabla 3, junto con las densidades máscicas calculadas a partir de los ángulos críticos medidos por XRR. Se observa una variación importante de índices, desde 1.25 para el SC hasta 1.96 para el TB, lo cual hace posible diseñar el

ancho y la posición del *gap* de los cristales fotónicos. Los índices de refracción obtenidos se verificaron mediante elipsometría.

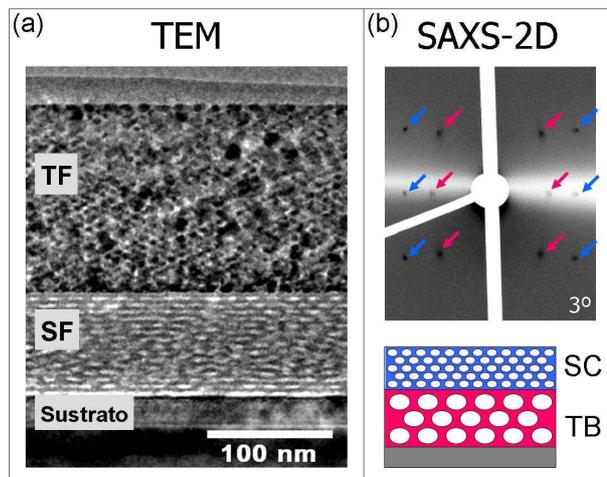
**Tabla 3.** Ángulos críticos de reflexión total ( $\theta_c$ ), densidades máxicas ( $\delta$ ), porosidades totales y accesibles e índices de refracción ( $\lambda=600$  nm) de diferentes FDMP.

Film	$\theta_c/^\circ$	$\delta/g.ml^{-1}$	$P_T/\%$	$P_A/\%$	$n$
TF	0.196	1.90	41	35	1.72
TB	0.227	2.55	20	18	1.96
SF	0.170	1.36	40	39	1.28
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

Una vez realizada la caracterización completa de las monocapas, se sintetizaron bicapas de óxidos diferentes ( $SiO_2$  y  $TiO_2$  con distintos agentes moldeantes), que son el bloque que debe repetirse para llegar a obtener un cristal fotónico unidimensional.

En la figura 3 se muestra un ejemplo de la caracterización estructural de diferentes bicapas: TEM de SF/TF sobre silicio y SAXS-2D de TB/SC sobre vidrio. En la fotografía de TEM de la figura 3.a, se observan algunas de las características propias de las bicapas sintetizadas: homogeneidad en espesor, escasa rugosidad de las interfases y orden de los mesoporos. Además, no se observa interpenetración entre las capas, lo cual es el resultado del proceso de síntesis que mantiene el surfactante dentro de la primera capa durante la deposición de la segunda capa. Estas características permitirán obtener luego cristales fotónicos de alta calidad óptica.

Los estudios en transmisión de SAXS-2D demuestran que las estructuras de los arreglos de poros de cada capa y sus distancias interplanares son similares a las que presentan las respectivas monocapas [11]. En el ejemplo que se muestra en la figura 3.b, se pudieron calcular las distancias interplanares de los planos de poros paralelos al sustrato para cada capa de una bicapa TB/SC, siendo 4.5 nm para SC (estructura  $p6_3/mmc$ ) y 6 nm para TB ( $Im3m$ ).



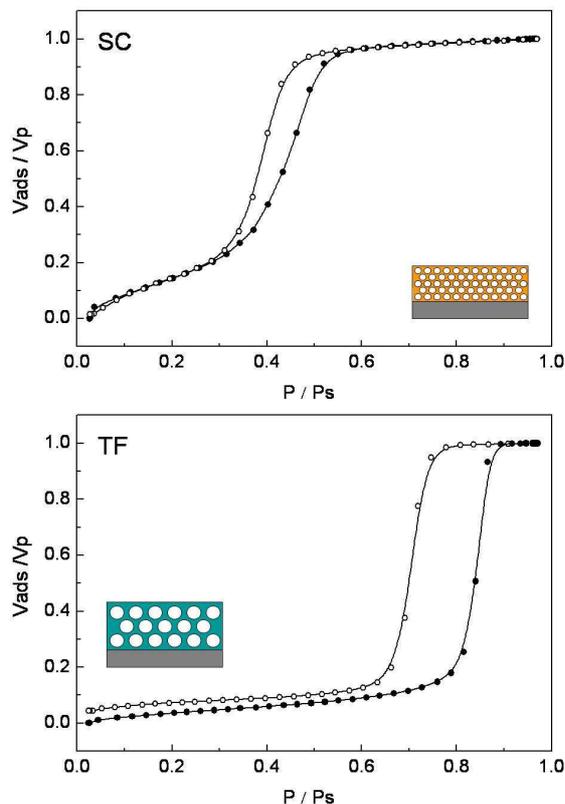
**Figura 3.** a) TEM de perfil de SF/TF sobre Si. b) SAXS-2D de TB/SC. Se indican con flechas rojas los puntos correspondientes a la difracción de la estructura  $Im3m$  (TB) y con flechas azules, los puntos de la estructura  $p6_3/mmc$  (SC).

**Propiedades de sorción.** El conocimiento de las propiedades de sorción de los FDMP es fundamental en aplicaciones que involucren transporte de masa, separación y concentración de especies de interés. Para poder determinar isotermas de sorción de films delgados se utilizó una técnica novedosa: la porosimetría elipsométrica ambiental.

Se midieron isotermas de adsorción de agua de monocapas de  $TiO_2$  y  $SiO_2$  con diferentes surfactantes y arreglos de mesoporos. En estos sistemas, se produce condensación y evaporación capilar en rangos de humedades bien definidos por los tamaños de poros y cuellos entre poros [12]. En la figura 4 se muestran como ejemplo las isotermas de adsorción obtenidas por PEA para SC y para TF calcinados a  $350^\circ C$ . Estos dos films poseen diferentes estructuras y tamaños de poros, como se mostró previamente, además de una química superficial también diferente determinada por las paredes del óxido.

Las isotermas brindan importante información sobre el tamaño de poros y cuellos entre poros. Además, de la variación del espesor durante la condensación capilar, también pueden estimarse las propiedades elásticas del film poroso [8]. En la tabla 4 se muestra esta información obtenida a partir de

las isothermas de la figura 4 y de la variación de espesores para SC y TF.



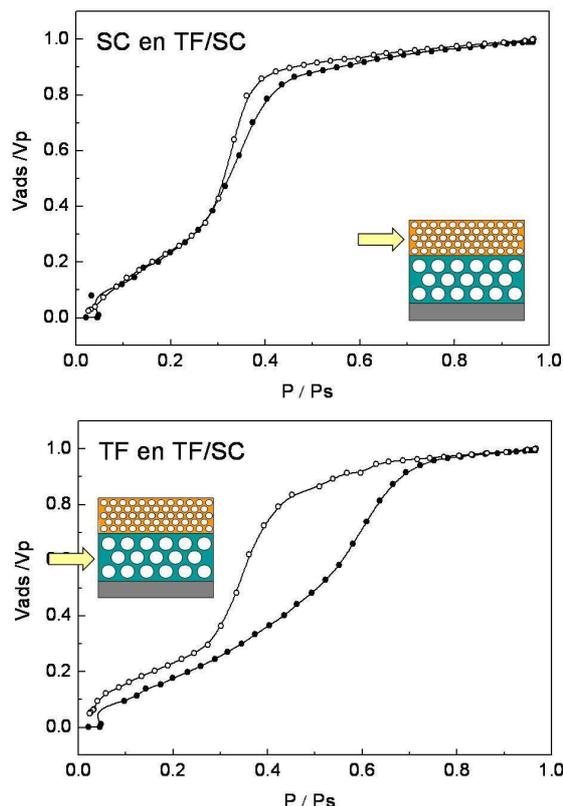
**Figura 4.** Isothermas de adsorción obtenidas por PEA de SC y TF depositados sobre silicio.  $V_{ads}$ : Volumen de agua adsorbido.  $V_p$ : Volumen poroso. P: presión de agua;  $P_s$ : presión de saturación.

**Tabla 4.** Diámetro de poros ( $d_p$ ) y cuellos ( $d_c$ ) y módulo elástico (E) de films de SC y TF calcinados a 350°C.

Film	$d_p$ /nm	$d_c$ /nm	E/GPa
TF	8.8	4.6	5.7
SC	2.6	2.2	7.8

La siguiente pregunta a responder es si las propiedades de sorción de las capas individuales se conservan cuando estas mismas películas forman sistemas multicapa. La PEA brinda la posibilidad de obtener las isothermas de adsorción de capas individuales en sistemas formados por más de una capa. Se seleccionó una bicapa formada por films con tamaños de poros bien diferentes (SC y TF) y se comparó el comportamiento en sorción de la bicapa con el obtenido previamente para las monocapas. Las isothermas obtenidas se muestran en la figura

5. Al comparar estas isothermas con las medidas previamente para las monocapas individuales, se observa que mientras el comportamiento de SC varía muy poco, la adsorción en la capa de TF dentro de la bicapa comienza a presiones mucho menores que las obtenidas para la monocapa.

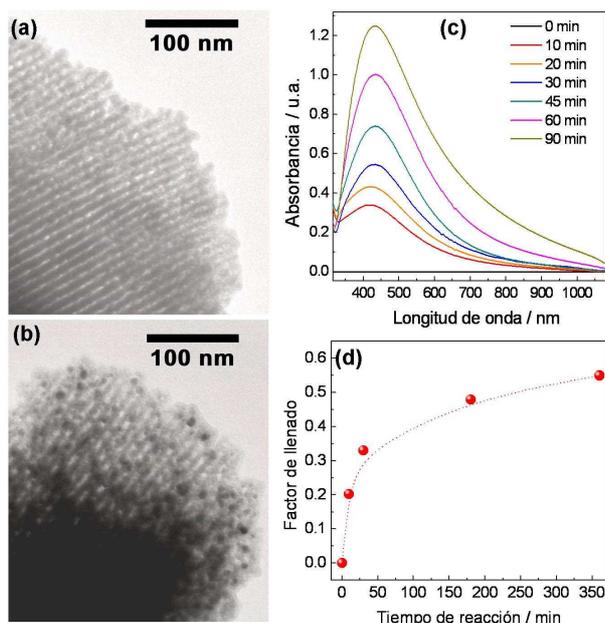


**Figura 5.** Isothermas de adsorción obtenidas por PEA de SC y TF cuando se encuentran formando la bicapa TF/SC.  $V_{ads}$ : Volumen de agua adsorbido.  $V_p$ : Volumen poroso. P: presión de agua;  $P_s$ : presión de saturación.

Este comportamiento puede explicarse si se considera que la capa de SC (que posee los poros más pequeños) controla la sorción de toda la bicapa, lo cual implica una sinergia entre las capas. Además, la capa de SC actúa como cuello de botella en la desorción. Un comportamiento similar se halló para la bicapa invertida (SC/TF) y para otras bicapas formadas por films con diferentes tamaños de poros [13].

**Síntesis de NP de Ag dentro de FDMP.** La síntesis de NP de plata dentro de una matriz dieléctrica permite obtener materiales con una absorción plasmónica muy

intensa en el rango visible del espectro [14]. Las técnicas de síntesis empleadas en este trabajo permiten controlar la cantidad de NP formadas dentro de matrices de óxidos diferentes, lo cual hace posible, por un lado, controlar la intensidad de la señal plasmónica y, por otro, su longitud de onda.



**Figura 6.** Imágenes de TEM de un film de TF **a)** antes y **b)** después de la reducción de NP de Ag. **c)** Evolución del plasmón en el sistema Ag@TB, para diferentes tiempos de reducción. **d)** Llenado de los poros de TB con Ag para los diferentes tiempos de reacción.

En la figura 6 se observan imágenes de TEM de un film poroso de TF antes y después de la reducción de las NP. Las mismas crecen hasta un tamaño máximo determinado por el tamaño del poro, y su distribución es al azar. La cantidad de NP formadas se puede controlar con la concentración de la solución reductora, el tiempo de reducción y el tipo de óxido [15].

En la figura 6.c se observa el aumento de la intensidad del plasmón con el tiempo de reducción para Ag@TB. De manera similar a la cuantificación de la cantidad de agua dentro un FDMP, se calculó la cantidad de Ag midiendo la variación del ángulo crítico con XRR (tomando como dato la densidad electrónica de la plata) y se pudo construir la curva de la figura 6.d. Para este y otros sistemas similares, se encontró que las NP se

forman hasta llenar un 50-60% de la porosidad inicial y luego, para tiempos mayores de reducción, el aumento de la cantidad de partículas se ve impedido posiblemente debido a la oclusión de los cuellos. Finalmente, se demostró la presencia de porosidad residual al someter la muestra infiltrada a altas humedades [15]. Las NP sintetizadas son accesibles y, por lo tanto, el sistema es potencialmente interesante como sensor y para amplificación de señales.

## 2) Multicapas: cristales fotónicos mesoporosos (CFM).

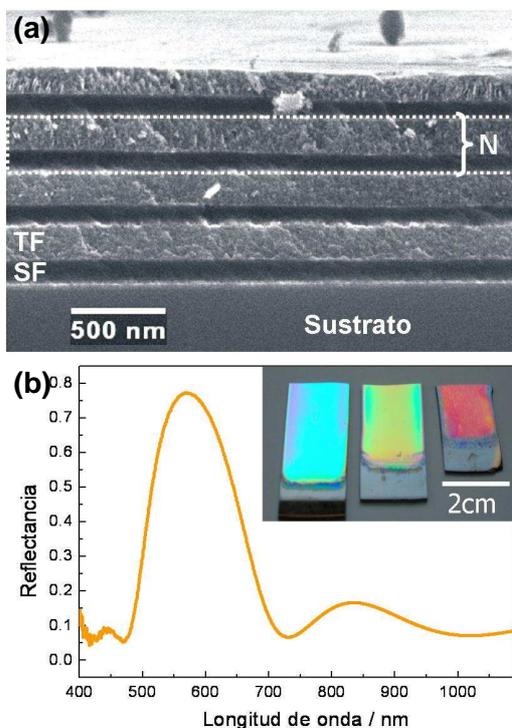
La deposición alternada de films delgados de SiO<sub>2</sub> y TiO<sub>2</sub> produce una variación periódica en el índice de refracción (de forma perpendicular al sustrato) del material multicapa resultante, lo cual da origen al fenómeno de interferencia que caracteriza a los cristales fotónicos unidimensionales [16]. Estos materiales presentan una banda de reflexión óptica de algún rango de frecuencias del espectro visible o infrarrojo cercano, cuya posición ( $\lambda_{\text{Bragg}}$ ) depende del espesor ( $t_i$ ) y del índice de refracción ( $n_i$ ) de cada una de las capas que constituyen el material. Para capas alternadas de sílice y titanía, se tiene que:

$$\lambda_{\text{Bragg}} = 2 (n_{\text{Silice}} t_{\text{Silice}} + n_{\text{Titania}} t_{\text{Titania}}) \quad \text{Ec.(3)}$$

La intensidad y el ancho de la banda reflejada dependen del número de capas y del contraste de índices de refracción de los materiales que forman la multicapa [16].

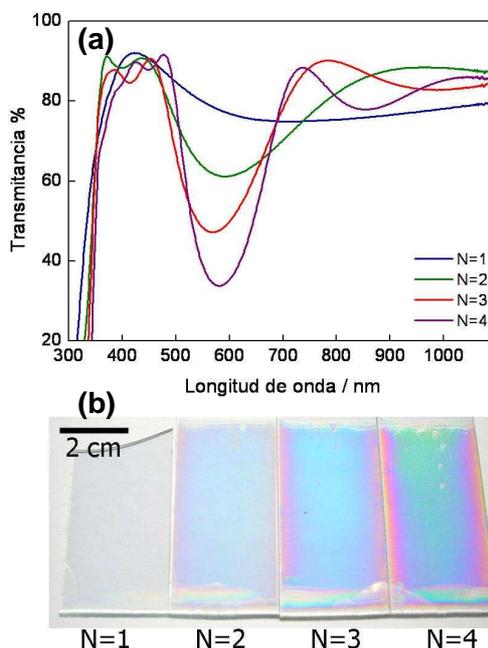
**Síntesis y caracterización estructural de multicapas.** La secuencia de deposición y tratamientos térmicos controlados es fundamental para obtener: 1) films sin tensiones residuales que generen inestabilidad mecánica del material multicapa; 2) films homogéneos con mesoporos ordenados e interconectados, lo cual asegura una mayor accesibilidad de moléculas dentro de la estructura. Esta última propiedad hace posible la adsorción de funciones, la interacción con solventes, la infiltración con metales, etc. En las condiciones estudiadas en este trabajo, se pudieron construir multicapas de hasta 12 capas sin que se observe daño de la estructura o de las propiedades ópticas [17].

En la figura 7.a se muestra la imagen de FE-SEM de un CFM de 8 capas (4x(SF/TF)) de perfil. El alto contraste de índices entre  $TiO_2$  y  $SiO_2$ , la homogeneidad en el espesor de las capas y la escasa rugosidad de las interfaces permite obtener cristales de alta reflectancia con pocos períodos. Este hecho se evidencia en la figura 7.b, obteniéndose valores cercanos al 80% de reflectancia sólo con 8 capas intercaladas. En la misma figura se presentan diferentes *colores estructurales* obtenidos sólo con modificaciones de los espesores de las capas, entre 80 y 150 nm.



**Figura 7. a)** Imagen de FE-SEM de un cristal fotónico formado por capas intercaladas de SF y TF, sobre Si. **b)** Reflectancia de un CFM de 8 capas intercaladas, sobre Si. Inset: Colores estructurales de CFM formados por capas de diferentes espesores de SF y TF.

La variación de la intensidad reflejada (o transmitida, ya que la absorción es nula en estos sistemas) con el número N de bicapas  $SiO_2/TiO_2$  se muestra para el sistema  $Nx(SF/TF)$  en la figura 8. Se observa que el color se mantiene al aumentar N, pero se torna cada vez más intenso y la banda de Bragg se encuentra claramente definida con sólo 2 períodos.



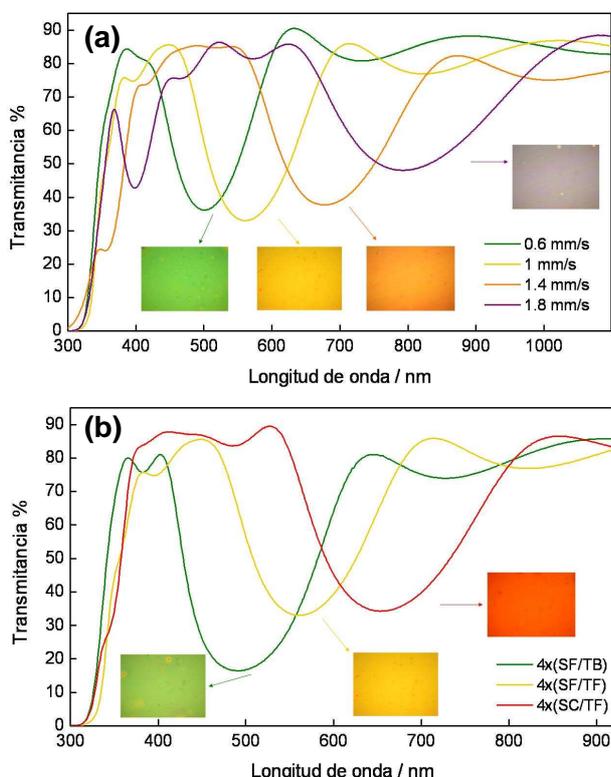
**Figura 8. a)** Variación de la intensidad transmitida con el número de bicapas SF/TF el sistema  $Nx(SF/TF)$  sobre vidrio. **b)** Fotografías ópticas de los films presentados en a).

Se realizó luego un estudio sistemático para obtener CFM con colores estructurales en todo el rango visible variando el espesor y los índices de refracción de las capas. La variación de espesores en función de la velocidad de *dip-coating* se midió para los diferentes sistemas estudiados. Además, se determinaron, como se mostró previamente, los índices de refracción de los diferentes FDMP (tabla 3). Entonces, utilizando la ec. (3), se pudieron diseñar CFM con diferentes  $\lambda_{Bragg}$ .

En la figura 9.a se muestran espectros y fotografías ópticas en reflexión de CFM  $4x(SF/TF)$  realizados a diferentes velocidades de *dip-coating*. En este caso, sólo se modificó el espesor de las capas, permaneciendo constante el contraste de índices. Los films realizados a velocidades menores son más delgados y, por lo tanto, generan reflexiones de Bragg a menores longitudes de onda. Para el sistema sintetizado a 1.8 mm/s, la intensidad reflejada es menor debido a que tiene 3 períodos (las capas son muy gruesas y no se pueden hacer más de 6 capas).

Por otra parte, en la figura 9.b se presentan los resultados obtenidos para CFM  $4x(SiO_2/TiO_2)$  sintetizados utilizando diferentes

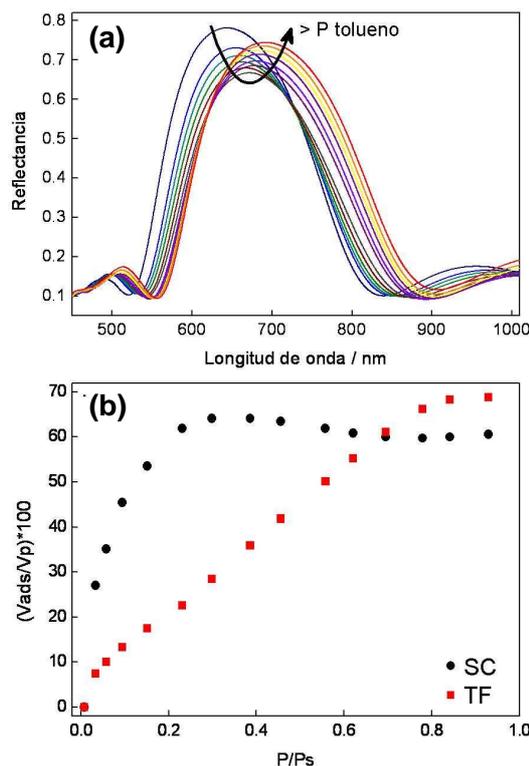
combinaciones óxido-surfactante. En estos casos, varían los índices de refracción (ya que cambia la porosidad) y los espesores (ya que se modifican las viscosidades de las soluciones precursoras) de las capas para igual velocidad de síntesis (1 mm/s en este caso). Además, se observa que, para igual número de capas, el CFM 4x(SF/TB) refleja la luz más intensamente que el resto, debido al mayor contraste de índices de refracción.



**Figura 9.** Espectros de transmisión y fotografías ópticas en reflexión de CFM depositados sobre vidrio. **a)** Sistemas 4x(SF/TF) formados por capas sintetizadas a diferentes velocidades. **b)** Sistemas 4x(SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>) formados por capas con diferentes combinaciones óxido-surfactante, a 1 mm/s.

**Propiedades de sorción de multicapas.** Las propiedades de sorción de CFM se evaluaron a partir de la variación del espectro en función de la presión de un solvente. Para optimizar las señales obtenidas, se utilizó un CFM formado por capas de SiO<sub>2</sub> y TiO<sub>2</sub> con poros de tamaños bien diferentes: SC y TF. Esto implica una notable diferencia en las presiones de condensación capilar para cada tipo de óxido, como se presentó previamente para mono y

bicapas. Además, se utilizó un solvente de alto índice de refracción (tolueno), que reemplaza el aire dentro de los poros al aumentar la presión (P) hasta la presión de saturación de tolueno, a 25°C (Ps). En la figura 10.a se muestra la variación de los espectros al aumentar la P de tolueno.



**Figura 10. a)** Variación del espectro de 4x(SC/TF), en modo reflexión, en función de la presión de tolueno. **b)** Isothermas de adsorción de tolueno de las capas de SC y TF dentro de la misma multicapa.

Los espectros medidos a cada P se ajustaron para  $\lambda=400-1000$  nm utilizando un modelo basado en la matriz de transferencia y empleando una aproximación de ondas escalares [17]. Una vez determinados los espesores de cada capa del CFM para P=0, se ajustaron los índices de cada óxido para valores crecientes de P/Ps y se observó el aumento del índice de cada capa a medida que condensaba el solvente dentro de los poros. Luego, el volumen adsorbido se obtuvo a partir de la AME de Bruggeman. Las isothermas obtenidas para cada óxido se presentan en la figura 10.b. Se observa un comportamiento similar a la bicapa correspondiente (figura 5): los films de poros



pequeños (SC) controlan las propiedades de sorción de toda la multicapa; el solvente condensa gradualmente dentro de los poros de TF a valores de P/Ps pequeños comparados con los obtenidos para la monocapa. Estos resultados se verificaron para diferentes sistemas [13].

### CONCLUSIONES

En este trabajo se han desarrollado métodos racionales para construir materiales multifuncionales utilizando films delgados mesoporosos. Las propiedades de estos materiales pudieron controlarse a partir del control de las características de los componentes que forman parte del material.

Se diseñaron y sintetizaron films delgados mesoporosos con porosidad y espesor controlados, manejando variables de síntesis y procesamiento. Estos films se utilizaron como matrices para sintetizar NP de plata, con interesantes aplicaciones ópticas, o se utilizaron para construir bicapas, con novedosas propiedades como la sinergia entre capas frente a la sorción.

A partir del estudio de las bicapas de diferentes óxidos, se pudieron construir cristales fotónicos mesoporosos. Las propiedades ópticas de estos materiales varían frente a un cambio en las condiciones externas. Esta respuesta se ejemplificó en la variación del espectro de reflexión frente a la sorción de un solvente a presiones controladas. La capacidad de respuesta de estos novedosos materiales puede diseñarse modificando tres escalas diferentes: *molecular* (índice de refracción del esqueleto inorgánico); *mesoscópica* (intervalo de presiones donde ocurre la condensación) y *macroscópica* (intervalo de longitudes de onda donde se produce la respuesta).

### AGRADECIMIENTOS

A CONICET, por la beca doctoral; al LNLS y ANPCyT por el financiamiento; a H. Miguez y el Grupo de Materiales Fotónicos (Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla) y a C. Sanchez y su equipo (Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée, Paris).

### REFERENCIAS

- [1] a) C. T. Kresge et al, Nature, Vol. 359 (1992), 710. b) G. Soler-Illia, C. Sanchez, B. Lebeau, J. Patarin, Chem. Rev. 102 (2002) 4093.
- [2] C.J. Brinker, G.W. Scherer, *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, Academic Press, 1990.
- [3] C. J. Brinker, Y. Lu, A. Sellinger, H. Fan, Adv. Mater. 11 (1999) 579.
- [4] M. Antonietti, G. A. Ozin, Chem. Eur. J. 10 (2004) 28.
- [5] G. O. Mallory, J. B. Hajdu, *Electroless Plating: Fundamentals and Applications*, American Electroplaters and Surface Finishers Society, Florida, 1990.
- [6] C. Sanchez, C. Boissière, D. Grosso, C. Laberty, L. Nicole, Chem. Mater. 20 (2008) 682, y referencias allí citadas.
- [7] J. Daillant, A. Gibaud (Eds.), *X-ray and Neutron Reflectivity. Principles and applications*, Lect. Notes Phys. 770, Springer, Berlin Heidelberg, 2009.
- [8] C. Boissière, D. Grosso, S. Lepoutre, L. Nicole, A. Brunet-Bruneau, C. Sanchez, Langmuir 21 (2005) 12362.
- [9] G. Tompkins y W.A. McGahan, *Ellipsometry and reflectometry. A user's guide*, 1<sup>st</sup> edition, Wiley, 1999.
- [10] D. E. Bruggeman, Ann. Phys. 24 (1935) 636.
- [11] P.C. Angelomé, M.C. Fuertes, G.J.A.A. Soler-Illia, Adv. Mater. 18 (2006) 2397
- [12] S. J. Gregg, K. S. W. Sing, *Adsorption, surface area and porosity*, 2<sup>nd</sup> edition, Academic Press, 1982.
- [13] M.C. Fuertes, S. Colodrero, G. Lozano, A. Rodríguez González-Elipe, D. Grosso, C. Boissière, C. Sánchez, G.J.A.A. Soler-Illia, H. Míguez, J. Phys. Chem. C 112 (2008) 3157.
- [14] S. A. Maier, *Plasmonics: Fundamentals and Applications*, Springer, New York, 2007.
- [15] M.C. Fuertes, M. Marchena, M.C. Marchi, A. Wolosiuk, G.J.A.A. Soler-Illia, Small 5 (2009) 272.
- [16] J.D. Joannopoulos, R.D. Meade, J.N. Winn, *Photonic Crystals: Molding the Flow of Light*; Princeton University Press, 1995.
- [17] M.C. Fuertes, F.J. López-Alcaraz, M.C. Marchi, H. E. Troiani, V. Luca, H. Míguez, G. J. A. A. Soler-Illia, Adv. Funct. Mater. 17 (2007) 1247.
- [18] K. W. K. Shung, Y. C. Tsai, Phys. Rev. B 48 (1993) 11265.