

Título: NANO-ANÁLISIS ESTRUCTURAL Y ESPECTROSCÓPICO DE NANOESTRUCTURAS METÁLICAS PLASMÓNICAS

Nombre: Díaz Egea, José Carlos

Universidad: Universidad de Cádiz

Departamento: Ciencias de los materiales e ingeniería metalúrgica y química inorgánica

Fecha de lectura: 26/07/2016

Programa de doctorado: Programa Oficial de Doctorado en Ciencias

Dirección:

> **Director:** Sergio Molina Rubio

Tribunal:

> **presidente:** FRANCISCA PEIRÓ MARTÍNEZ

> **secretario:** DAVID SALES LERIDA

> **vocal:** JOSÉ LUIS Pau Vizcaino

Descriptor:

> MICROSCOPIA ELECTRONICA

El fichero de tesis no ha sido incorporado al sistema.

Resumen: La nanotecnología es la disciplina que se dedica al estudio y control de los fenómenos y materiales cuyo tamaño en al menos una de sus dimensiones es menor de 100 nm. Se cumple además que estos materiales suelen mostrar comportamientos de carácter cuántico debido a las reducidas dimensiones. Hay una gran cantidad de materiales cuyas propiedades cambian sustancialmente cuando su tamaño se ve reducido a escala nanométrica. Los nanomateriales y nanoestructuras resultantes al disminuir el tamaño de los materiales a escala nanométrica pueden alterar también las propiedades de un material masivo cuando se insertan o depositan sobre él. Las aplicaciones que se derivan de estas cualidades son innumerables y mayor aún el potencial que guarda para los años venideros. En este trabajo de tesis doctoral nos fijamos de forma particular en un fenómeno que ocurre a nanoescala, la resonancia plasmónica de superficie localizada. Esta resonancia aparece de forma deslocalizada en la interfaz de dos materiales, pero cuando uno de ellos tiene escala nanométrica, esta resonancia plasmónica de superficie aparece localizada en la nanoestructura. Esto permite confinar la luz en dimensiones menores que la propia longitud de onda de la luz.

El objetivo principal de esta tesis doctoral es la creación de conocimiento para la mejora de las propiedades de materiales basados en nanoestructuras metálicas con propiedades plasmónicas. Este objetivo se persigue mediante el uso de técnicas basadas en la microscopía electrónica de transmisión, tanto estructurales como espectroscópicas. Dos de las técnicas de microscopía electrónica de transmisión más versátiles para el análisis de propiedades plasmónicas son la espectroscopia electrónica de pérdida de energía (EELS) sobre todo en la zona de bajas pérdidas (low-loss) y la microscopía electrónica de transmisión con filtrado de energía (EFTEM). En esta tesis se ha trabajado con ambas con el objetivo de estudiar la resonancia plasmónica de superficie localizada (LSPR) en nanopartículas metálicas.

Las nanopartículas metálicas, por lo tanto, pueden presentar resonancia plasmónica de superficie localizada (LSPR), la cual, al tener la capacidad de interactuar con la luz incidente, altera las propiedades ópticas del material en el que están inmersas. La longitud de onda exacta a la que se produce esta interacción viene determinada por varios factores, siendo el más determinante el material del que está hecha la propia nanopartícula. En esta tesis se han considerado sólo nanopartículas de oro y plata, ya que son las que más fácilmente sitúan el valor de LSPR en el rango visible del espectro electromagnético.

Una vez establecido este primer factor, emergen un número importante de variables que tienen la facultad de modificar de forma significativa el valor de la resonancia:

- ¿Geometría de las nanopartículas
- ¿Material dieléctrico en el cual están inmersas
- ¿Distancia entre nanopartículas
- ¿Grupos de nanopartículas con diferentes geometrías
- ¿Substrato sobre el que están depositadas las nanopartículas
- ¿Nanopartículas inmersas en una capa delgada de material dieléctrico
- ¿Nanopartículas cerca o en la interfaz entre dos dieléctricos

Esta tesis ha permitido estudiar la influencia de todos estos factores en el comportamiento plasmónico de las nanopartículas metálicas. Concretamente, se diseñaron tres estudios para cubrir estas necesidades y objetivos:

oSe diseñó un experimento que abarcaba la fabricación de nanopartículas de plata tanto aisladas como formando grupos de tamaño controlado. Se seleccionaron muestras en distintas fases del proceso de fabricación obteniéndose grupos de nanopartículas con distinto grado de agregación. Se analizaron estos materiales de forma masiva, mediante espectroscopia desde ultravioleta hasta visible (UV-Vis), para estudiar sus propiedades ópticas. Los mismos materiales fueron analizados a escala nanométrica mediante EFTEM para examinar la respuesta plasmónica de campo cercano. El análisis mediante EFTEM, al correlacionarse con la espectroscopia, permitió identificar los distintos modos plasmónicos que contribuyen a la respuesta óptica global del sistema. El hecho de que se analizaran grupos de distinto tamaño permitió analizar con detalle el modo plasmónico colectivo valorando la influencia que sobre el mismo tienen tanto la relación de aspecto de los grupos de nanopartículas, como la forma de los mismos.

oSe planteó una segunda experiencia, en la cual se usaron nanopartículas de oro que estaban unidas a un substrato de nitruro de silicio (Si_3N_4) mediante fibras de ácido desoxirribonucleico (ADN). Las fibras de ADN habían sido previamente depositadas sobre el substrato formando una plantilla biomolecular en la cual se enlazan las nanopartículas de oro. Se obtuvieron nanopartículas tanto aisladas como agrupadas y en general con una forma bastante esférica, aunque algunas presentaban facetas más marcadas y formas elongadas. Se realizó un exhaustivo análisis mediante EELS low-loss el cual incluía una partícula casi esférica, otra elongada, una pareja de nanopartículas muy cercanas y varios grupos de nanopartículas de los que se destacó un grupo de 6. Éste análisis ha permitido distinguir las contribuciones de los distintos modos plasmónicos que se forman en estas estructuras complejas.

oEl tercer estudio tenía el objetivo de comprender la influencia de los múltiples factores del entorno de las nanopartículas sobre la respuesta plasmónica de las mismas mediante el análisis in-situ de las nanopartículas insertadas en una capa delgada de material dieléctrico. Específicamente, se analizó mediante EELS low-loss la resonancia plasmónica de superficie localizada de nanopartículas de oro embebidas en una capa delgada de dióxido de titanio (TiO_2). Esta capa delgada se depositó sobre dos substratos diferentes, uno de silicio y otro de vidrio. Al mismo tiempo, se analizaron muestras que habían sido cubiertas con una capa de platino y otras que se dejaron descubiertas. Se ha podido presentar con detalle la importancia del entorno de las nanopartículas

tanto en la respuesta local como global de los materiales completos.