



## **Preparación de substratos con nanopartículas de plata mediante la técnica Langmuir-Blodgett (L-B) para SERS.**

**Tesis como requisito para obtener el grado de:  
Maestro en Optomecatrónica.**

**Presenta:**

**IMT. Leonardo Pérez Mayen.**

**Asesor:**

**Dr. Elder de la Rosa Cruz.**

## **Dedicatoria.**

A cada familiar, amigo y maestro que ha aportado conocimientos, recursos, tiempo y palabras de aliento en mi proceso de formación profesional y personal.

## Agradecimientos.

A mi asesor de proyecto de tesis Dr. Elder de la Rosa Cruz.

Al Dr. Sergio Arturo Calixto Carrera, por facilitarme el uso del microscopio de fuerza atómica.

Al Ing. Martín Olmos López, por su ayuda brindada en el laboratorio de materiales durante las síntesis.

Al técnico José Luis Flores Arias, por el apoyo en la construcción de la urna para el L-B, y en el corte de los sustratos de silicio.

Al consejo nacional de ciencia y tecnología (CONACYT) por la beca otorgada para la realización de esta maestría.

Al personal del centro de investigaciones en óptica (CIO) por las facilidades brindadas durante el desarrollo de este proyecto.

## Resumen.

El trabajo de tesis responde a la necesidad de preparar un sustrato con una distribución uniforme de nanopartículas metálicas para ser empleado en espectroscopia Raman mejorada, (del Inglés SERS). En este trabajo se elaboraron sustratos con nanopartículas de plata. Empleando la técnica Langmuir-Blodgett (L-B). La técnica L-B se basa en la capacidad que tiene el agua para crear en su superficie películas delgadas de materiales hidrófobos. En la técnica se requiere una funcionalización de sustratos y de las nanopartículas en forma hidrófoba. Este tipo de sustratos son de gran interés en aplicaciones biológicas de detección de proteínas o moléculas que se encuentran en bajas concentraciones. Como resultado de este trabajo de tesis se logro la fabricación de buenas aproximaciones en la fabricación de sustratos con nanopartículas mediante la técnica L-B. Los sustratos obtenidos fueron caracterizados por medio de microscopia de fuerza atómica y microscopia de barrido electrónico.

## Índice.

<b>Dedicatoria.</b>	<b>ii</b>
<b>Agradecimientos.</b>	<b>iii</b>
<b>Resumen.</b>	<b>iv</b>
<b>Índice.</b>	<b>v</b>
<b>Prefacio.</b>	<b>viii</b>
<b>Capítulo 1.</b>	
<b>Importancia y aplicaciones de sustratos con nanopartículas de Plata (Ag).</b>	<b>14</b>
<b>1.1 Introducción.</b>	<b>15</b>
<b>1.2 Principales técnicas usadas para depositar nanopartículas en un sustrato.</b>	<b>17</b>
<b>1.3 Definición y potencial de la técnica Langmuir-Blodgett (L-B) en la elaboración de sustratos con nanopartículas ordenadas.</b>	<b>21</b>
<b>Capítulo 2.</b>	
<b>Síntesis y caracterización de nanopartículas metálicas de plata (Ag).</b>	<b>26</b>
<b>2.1 Introducción.</b>	<b>27</b>
<b>2.2 Síntesis de nanopartículas de plata (Ag).</b>	<b>28</b>
<b>2.3 Caracterización de nanopartículas de Ag.</b>	<b>32</b>
<b>2.3.1 Caracterización de la Muestra AgNP-4.</b>	<b>33</b>
<b>2.3.2 Caracterización de la Muestra AgNP-5.</b>	<b>35</b>
<b>2.3.3 Caracterización de la Muestra AgNP-7.</b>	<b>37</b>

### Capítulo 3.

<b>Funcionalización de sustratos y nanopartículas de Ag y Au.</b>	<b>42</b>
<b>3.1 Introducción.</b>	<b>43</b>
<b>3.2 Limpieza de sustratos.</b>	<b>44</b>
<b>3.3 Funcionalización de sustratos.</b>	<b>46</b>
<b>3.4 Funcionalización de nanopartículas metálicas de Ag.</b>	<b>48</b>
<b>3.5 Funcionalización de nanopartículas metálicas de Au.</b>	<b>56</b>

### Capítulo 4.

<b>Deposito de nanopartículas mediante la técnica la Langmuir–Blodgett (L-B).</b>	<b>60</b>
<b>4.1 Introducción.</b>	<b>61</b>
<b>4.2 Puesta en marcha de equipo L-B.</b>	<b>62</b>
<b>4.3 Consideraciones y cálculos para realizar un depósito de nanopartículas en L-B.</b>	<b>64</b>
<b>4.4 Desarrollo experimental para depositar nanopartículas mediante la técnica L-B.</b>	<b>66</b>

### Capítulo 5.

<b>Caracterización de los sustratos obtenidos.</b>	<b>72</b>
<b>5.1 Introducción.</b>	<b>73</b>
<b>5.2 Caracterización mediante espectro de absorción.</b>	<b>74</b>
<b>5.3 Caracterización mediante microscopia de fuerza atómica (AFM).</b>	<b>75</b>
<b>5.4 Caracterización mediante microscopia de barrido electrónico (SEM).</b>	<b>78</b>
<b>5.5 Respuesta Raman de los sustratos.</b>	<b>81</b>

<b>Conclusiones y trabajo futuro.</b>	<b>84</b>
---------------------------------------	-----------

## Prefacio.

### Espectroscopia Raman y su importancia

La espectroscopia Raman es una técnica no destructiva que proporciona en poco tiempo información química y estructural de materiales a nivel molecular [1-3]. El análisis mediante este tipo de espectroscopia se basa en la examinación de la luz esparcida por el material a analizar cuando se hace incidir sobre este un haz de luz monocromático [4]. La mayor cantidad de luz que interacciona con el material bajo análisis se esparce en forma elástica y corresponde al esparcimiento Rayleigh. La otra pequeña cantidad de luz que es esparcida en forma inelástica corresponde al esparcimiento Raman y es la que proporciona la información química y estructural de las moléculas, abriendo la puerta para su uso en detección de proteínas y patógenos [5-7]. La proporción de fotones que se producen por el esparcimiento Raman es muy baja aproximadamente solo 1 fotón de cada  $10^6$  fotones incidentes se esparce de acuerdo a las frecuencias de Stokes [4]. La sección transversal de la fluorescencia presenta entre 12 a 14 fotones más que los producidos por el fenómeno Raman [1,8]. La baja proporción de fotones propios del esparcimiento Raman es la principal desventaja de su uso en aplicaciones biomédicas.

### Espectroscopia Raman mejorada y la importancia de los sustratos con nanopartículas.

Durante la década de los 70's se descubrió como mejorar la señal Raman, a partir de un electrodo rugoso de plata. El realce en la señal Raman producida por este sustrato es causada por los campos eléctricos que se generan sobre la rugosidad en la superficie de dicho sustrato [1], este hecho atrajo la atención y se comenzó a emplear sustratos de metales rugosos en los cuales era depositada la solución que contenía la muestra para incrementar la señal Raman [9]. El hecho de emplear sustratos rugosos para incrementar la señal Raman recibió el nombre de espectroscopia Raman mejorada, incrementando la respuesta Raman de 3 a 5 órdenes de magnitud respecto de la respuesta Raman

convencional [1,10]. Y dio una nueva perspectiva para el uso de este tipo de espectroscopia para sensar compuestos biológicos en bajas concentraciones. Al final de la década de los 70's se descubrió que el uso de nanopartículas metálicas incrementaba en mayor cantidad la respuesta Raman mejorada, ya que al incidir luz sobre éstas generan un plasmón de superficie, dicho plasmón genera un campo eléctrico que favorece el esparcimiento Raman de las moléculas presentes en su vecindad [1,10]. El incremento producido en la respuesta Raman por el empleo de nanopartículas metálicas fue de un orden entre 12-14 respecto de la señal Raman convencional cuando estas partículas se encontraban agrupadas [1,11].

A partir de este momento comenzó la búsqueda de métodos de obtención de sustratos con nanopartículas ordenadas, e inter espaciadas con una distancia específica para aplicaciones en espectroscopia Raman mejorada. La necesidad principal de que las nanopartículas tengan una distribución uniforme radica en que se requiere que los sustratos con nanopartículas tengan una respuesta Raman mejorada homogénea en toda su superficie, permitiendo su eficacia sin importar en que región de este sea colocada la muestra a analizar [1,12-17].

Las rutas para obtener un sustrato uniforme se han generado a partir de tres aproximaciones principales. Agregar o retirar material para obtener la nanoestructura sobre un sustrato con la profundidad deseada. Partir de nanopartículas individuales y modificarlas en su superficie (funcionalizadas) para que se auto ensamblen. Y usar una plataforma que sirva como guía de ensamble de nanopartículas individuales [2].

La problemática principal que se tiene en la obtención de sustratos con nanopartículas ordenadas es que muchas de las técnicas mencionadas, no dan como resultado una uniformidad promedio buena en el total del sustrato y las que si logran esta uniformidad son muy caras, por ejemplo la litografía o el uso de minerales como plataforma base [18-22].



Existe un método que reúne aportaciones de las tres aproximaciones antes mencionadas, a un bajo costo y que presenta gran versatilidad no solo de depositar nanopartículas si no moléculas, este método o técnica se llama Langmuir–Blodgett (L-B) [23-24]. Este método utiliza como plataforma guía la interface aire agua de una tina, la funcionalización de las nanopartículas para su ensamble, así como la funcionalización de un sustrato que las aloje. Y como las nanopartículas son agregadas pertenece a la clasificación de agregar material. El método L-B, para la obtención de un sustrato presenta la ventaja de que puede ser usado para depositar nanopartículas de diferente morfología y composición. En una o varias capas, dando un orden específico a las nanopartículas. Mediante este método es posible controlar la distancia entre partículas escogiendo la molécula anfífilica adecuada para cada caso deseado [3]. La conjunción de estas propiedades hace único este método en la tarea de obtener sustratos con nanopartículas ordenadas, para aplicaciones en espectroscopia Raman mejorada.

El uso de el método L-B, es en la actualidad una de las aéreas de interés en la investigación científica [4], ya que de forma relativamente fácil y económica puede ser la respuesta a la fabricación de sustratos con nanopartículas [4].

La necesidad que atiende este proyecto de tesis es la obtención de una ruta para fabricar sustratos con nanopartículas metálicas. Los cuales tengan un grado de orden que propicie una respuesta Raman mejorada equivalente sobre toda su superficie empleando el método L-B, y la preparación previa concerniente a la funcionalización de nanopartículas sustratos necesaria para este proceso.

### **Descripción del contenido de la tesis**

En el presente trabajo de tesis se desarrolla una metodología para depositar nanopartículas metálicas de plata sobre sustratos, mediante la técnica de Langmuir–Blodgett (L-B). La fabricación de sustratos con nanopartículas es un área que está en desarrollo, y es importante por sus aplicaciones biológicas en detección de moléculas sobre expresadas.

El primer capítulo de este trabajo describe en qué consiste esta técnica. Las consideraciones importantes que están ligadas a su aplicación, y sus ventajas en relación a otras técnicas para depositar nanopartículas sobre un sustrato.

En el segundo capítulo se discute algunos métodos de síntesis de nanopartículas de plata. En base a las características de cada uno de ellos se selecciona uno, y con él se lleva a cabo la síntesis de dichas nanopartículas. Posteriormente se describe su correspondiente caracterización.

El tercer capítulo desarrolla el proceso de funcionalización de las nanopartículas de plata y oro. Este proceso es de suma importancia para su posterior depósito mediante el L-B. La funcionalización que se describe en este capítulo es para generar nanopartículas hidrófobas.

También muestra la metodología necesaria para la limpieza de los sustratos que serán empleados para depositar las nanopartículas. Y posterior a esta limpieza describe el proceso para funcionalizar sustratos de silicio hidrófobos.

En el cuarto capítulo es mostrado que requerimientos son necesarios para el correcto funcionamiento del L-B. Además se describen las consideraciones de emplazamiento y protección que requiere. Posteriormente se muestra los cálculos necesarios para lograr un depósito de nanopartículas exitoso, considerando su densidad por unidad de volumen. También se describe la metodología para obtener la presión necesaria para la compresión de las barreras del quipo.

En el capítulo quinto se describe el proceso de caracterización de sustratos con nanopartículas metálicas obtenidos mediante la técnica de L-B. Esta caracterización comprende, microscopia de fuerza atómica y electrónica. El espectro de absorción de los sustratos y su respuesta Raman empleando rodamina 6G.

Al final de este documento se encuentran las conclusiones del mismo y las posibles rutas de continuidad que se pueden seguir a este trabajo.

## Referencias.

1. Katrin Kneipp, Harald Kneipp, Irving Itzkan, Ramachandra R Dasari and Michael S Feld, TOPICAL REVIEW, **Surface-enhanced Raman scattering and biophysics**, J. Phys.: Condens. Matter 14 R597, 2002.
2. Katrin Kneipp, Yang Wang, Harald Kneipp, Lev T. Perelman, Irving Itzkan, **Single Molecule Detection Using Surface-Enhanced Raman Scattering (SERS)**, volume 78, number 9 physical review letters 3 March 1997.
3. Yu-Chuan Liu, Chung-Chin Yu and Sen-Fu Sheu, **Low concentration rhodamine 6G observed by surface-enhanced Raman scattering on optimally electrochemically roughened silver substrates**, J. Mater. Chem., 16, 3546–3551, 2006.
4. Robert W. Boyd, **Nonlinear Optics**, Third Edition, Ed. Academic Press, 2008.
5. Aimin Yu, Zhijian Liang, **Nanostructured Electrochemical Sensor Based on Dense Gold Nanoparticle Films**, Nano Letters, Vol. 3, No. 1203-1207, 2003.
6. Alexandra MacAskill, David Crawford, Duncan Graham, and Karen Faulds, **DNA Sequence Detection Using Surface-Enhanced Resonance Raman Spectroscopy in a Homogeneous Multiplexed Assay**, Analytical Chemistry, Vol. 81, No. 19, October 1, 2009.
7. S. Keren, C. Zavaleta, Z. Cheng, A. de la Zerda, O. Gheysens, and S. S. Gambhir, **Noninvasive molecular imaging of small living subjects using Raman spectroscopy**, PNAS April 15, vol. 105 no. 15, 2008.
8. Katrin Kneipp and Harald Kneipp, **Novel Nanosensors for Health Monitoring and Environmental Control Based on Surface-Enhanced Raman Scattering (SERS)**, Harvard University, Medical School 2004.
9. Katharina Hering, Dana Cialla, Katrin Ackermann, Thomas Dörfer, Robert Möller, Henrik Schneidewind, Roland Mattheis, **SERS: a versatile tool in chemical and biochemical diagnostics**, Anal Bioanal Chem, 390:113–124, 2008.

10. Eliza Hutter and Janos H. Fendler, **Exploration of Localized Surface Plasmon Resonance**, *Advanced Materials*, 16, No. 19, 2004.
11. Sergei G. Romanov, Clivia M. Sotomayor Torres, **Three dimensional lattices of nanostructures: The template approach**, Ed. Academic Press, 2000.
12. Yu Lu, Gang L. Liu, and Luke P. Lee, **High-Density Silver Nanoparticle Film with Temperature-Controllable Interparticle Spacing for a Tunable Surface Enhanced Raman Scattering Substrate**, *Nano Lett.*, Vol. 5, No. 1, 2005.
13. By Hongyan Liang, Zhipeng Li, Wenzhong Wang, Youshi Wu, **Highly Surface roughened “Flower-like” Silver Nanoparticles for Extremely Sensitive Substrates of Surface-enhanced Raman Scattering**, *Adv. Mater.*, 21, 4614–4618, 2009.
14. P. C. Lee and D. Meisel, **Adsorption and Surface-Enhanced Raman of Dyes on Silver and Gold Sols**, *J. Phys. Chem.*, 86, 3391-3395, 1982.
15. Yurui Fang, Zhipeng Li, Yingzhou Huang, Shunping Zhang, Peter Nordlander, **Branched Silver Nanowires as Controllable Plasmon Routers**, *Nano Letter*, 10, 1950–1954, 2010.
16. Anatoliy Pinchuk, Almuth Hilger, Gero von Plessen and Uwe Kreibig, **Substrate effect on the optical response of silver nanoparticles**, *Nanotechnology* 15, 1890–1896, 2004.
17. Kebin Li, Liviu Clime, Bo Cui and Teodor Veres, **Surface enhanced Raman scattering on long-range ordered noble-metal nanocrescent arrays**, *Nanotechnology* 19, 145305, 2008.
18. Ashwin Gopinath, Svetlana V. Boriskina, Björn M. Reinhard, Luca Dal Negro, **Deterministic aperiodic arrays of metal nanoparticles for surface-enhanced Raman scattering (SERS)**, Vol. 17, No. 5, *OPTICS EXPRESS* 3741, 2 March 2009.
19. Harald Ditlbacher, Andreas Hohenau, Dieter Wagner, Uwe Kreibig, Michael Rogers, Ferdinand Hofer, **Silver Nanowires as Surface Plasmon Resonators**, *PRL* 95, 257403 2005.

20. J. B. Jackson and N. J. Halas, **Surface-enhanced Raman scattering on tunable plasmonic nanoparticle substrates**, 17930-17935, PNAS, vol. 101, no. 52, December 2004.
21. Mohammad Kamal Hossain, Yasutaka Kitahama Genin, Gary Huang, Xiaoxia Han, Yukihiro Ozaki, **Surface-enhanced Raman scattering: realization of localized surface plasmon resonance using unique substrates and methods**, Anal Bioanal Chem, 394:1747–1760, 2009.
22. David Filmore, **To SERS, with Love and Expectations**, American Chemical Society, 2002.
23. Ricardo Aroca, **Surface-Enhanced Resonance Raman Scattering and the Spectra of the Single Molecule**, Canadian Journal of Analytical Sciences and Spectroscopy, Volume 49, No. 3, 2004.
24. Andrea Tao, Franklin Kim, Christian Hess, Joshua Goldberger, Rongrui He, Yugang Sun, Younan Xia, and Peidong Yang, **Langmuir–Blodgett Silver Nanowire Monolayers for Molecular Sensing Using Surface-Enhanced Raman Spectroscopy**, Nano Lett., Vol. 3, No. 9, 2003.

## Capítulo 1.

### Importancia y aplicaciones de sustratos con nanopartículas de Plata (Ag).

## 1.1 Introducción.

Las nanopartículas metálicas con orden específico, estructura y composición sobre un substrato pueden producir características ópticas o electromagnéticas de gran interés [1]. Estas características están principalmente determinadas por el tamaño y morfología de las nanopartículas [2]. Aunque este tipo de arreglos de nanopartículas son objeto de gran interés en aplicaciones biomédicas detectando moléculas en bajas concentraciones mediante espectroscopia Raman, son difíciles de obtener, ya que manipular objetos de dimensiones nanométricas no es fácil [1]. Para lograr este tipo de arreglos nanoestructurados existen tres aproximaciones principales. Uno, agregar o retirar material para obtener la nanoestructura sobre un substrato con la profundidad deseada. Dos, Partir de nanopartículas individuales y modificar su superficie para que se auto ensamblen. Tres, utilizar una plataforma que sirva como guía de ensamble de nanopartículas individuales [3].

El interés de obtener un substrato con nanopartículas metálicas de plata u oro, es debido a las propiedades electromagnéticas que presentan estos metales en escala nanométrica cuando interactúan con la luz generando dipolos (plasmones de superficie), los cuales tienen asociado un campo electromagnético [1-18]. Si la distribución de las nanopartículas

no es homogénea sobre el sustrato, el colectivo de el campo electromagnético del total de partículas presenta mayor intensidad en regiones con una alta densidad de nanopartículas y una intensidad pobre en regiones con una baja población de nanopartículas, por lo tanto el esparcimiento Raman mejorado del sustrato no será uniforme en el total de su superficie. La presencia de plasmones superficiales sobre las nanopartículas propician una mejora sobre el esparcimiento Raman mejorado (SERS, por sus siglas en inglés), incrementando el número de fotones Raman esparcidos de  $10^{12}$  a  $10^{14}$ , comparado con SERS producido por un sustrato metálico rugoso que solo posee un incremento de  $10^3$  a  $10^5$  [18]. Cuando la frecuencia de la luz que incide sobre la nanopartícula es resonante con las características químico-morfológicas de la nanopartícula la señal SERS se convierte en resonante lo que incrementa el número de fotones Raman esparcidos en  $10^{14}$  a  $10^{16}$ .

Las principales técnicas para generar arreglos nanoestructurados serán revisadas en este capítulo. Y se mostrara el por qué de la elección de la técnica Langmuir-Blodgett, para obtener un sustrato con nanopartículas ordenadas.



## 1.2 Principales técnicas usadas para depositar nanopartículas en un sustrato.

**Deposición Física de Vapores (PVD por sus siglas en inglés).** Esta técnica consiste en evaporar el material metálico que será depositado a baja presión sobre el sustrato [4]. Con esta técnica se ha logrado fabricar arreglos de nanopartículas de aluminio y oro, estas partículas están empaquetadas en una película delgada y sus dimensiones son en promedio de 6 nm, pero presentan cúmulos de nanopartículas en determinadas regiones afectando su homogeneidad [5]. Sin embargo, para hacer uso de esta técnica es necesario contar con equipo especializado, como una campana de vacío, altos voltajes, además de que existe una gran pérdida de material evaporado ya que este se deposita en gran área de la campana [4]. Todos estos requerimientos hacen de este método un proceso de alto costo para la fabricación de sustratos con nanopartículas.

**La litografía,** es otra de las técnicas empleadas para producir nano estructuras por medio de adición y remoción de material [6]. Este proceso consiste en tres etapas. Depositar una película del material deseado para la nanoestructura o las nanopartículas. Cubrir con un químico foto reactivo, al cual se le proyecta el patrón deseado a obtener, y la remoción por medio de químicos del material que no se catalizo por medio de la acción de la luz proyectada [7]. Esta técnica es una de las que da mejores resultados en la fabricación de nanoestructuras garantizando una buena homogeneidad, solo es altamente eficiente en la creación de una mono capa de nanopartículas, pero tiene la desventaja de que para cada morfología deseada es necesario desarrollar todo el proceso de fabricación, y mediante esta técnica es difícil realizar nano grabados con dimensiones de pocos nanómetros, y para lograr este tipo de nano estructuras requiere el empleo de nanopartículas mas pequeñas [7]. Posee un alto costo ya que requiere de un equipo especializado, y requiere de una plantilla por cada tipo de estructura deseada.

**Auto ensamble de nanopartículas.** Hay varias formas de lograr el auto ensamble, una de ellas consiste en la funcionalización de su superficie para que se adhieran al sustrato formando una estructura mayor. Un ejemplo exitoso de la aplicación de esta técnica es el auto ensamble de nano cubos de plata con cada una de sus caras funcionalizadas en forma específica [8]. La principal desventaja del uso de auto ensamble es que las nanopartículas pueden agruparse entre ellas, formando conglomerados que al unirse al sustrato alteran su homogeneidad, y no se tiene un control en el grosor de las capas o en la morfología de la estructura total, sin embargo esta técnica si es de bajo costo [8].

**El Electro-Atomizado por ionización (EAI),** es una técnica variante de el auto ensamble que consiste en funcionalizar nanopartículas con moléculas que sean sensibles a cargarse electrostáticamente [9]. En este caso, las partículas ionizadas poseen la posibilidad de enfocarse y orientarse durante el depósito usando lentes electromagnéticas o por potenciales aplicados al sustrato [9]. Al emplear EAI las nanopartículas pueden estar en una solución líquida pero se requiere de vacío para su dirección adecuada evaporando el líquido. Debido al uso de lentes electromagnéticos y de voltajes altos esta técnica se convierte en una de alto costo.

**Uso de platina giratoria cargada electrostáticamente,** esta técnica es más económica y aprovecha la funcionalización con una molécula que tenga la facultad de ser cargada de forma electrostática, consiste en fijar por medio de vacío un sustrato sobre la platina, agregar la solución de la muestra, accionar la carga estática de la platina y hacer girar a las revoluciones deseadas para que se distribuyan las nanopartículas sobre el sustrato [10]. Cuando se usa esta técnica para fabricar arreglos estructurados de nanopartículas, los resultados obtenidos no muestran un buen control en la uniformidad de las partículas depositadas. Y se presentan numerosos agregados de las mismas, una desventaja importante es que las nanopartículas se pudieran liberar al perder la estática. [10]. También se pierde una gran cantidad de material que es arrojado hacia afuera mientras gira el sustrato.

**Uso de sustratos minerales como plataforma base**, en esta técnica se emplean minerales que presentan una estructura definida que se usa como molde para albergar en forma geométrica a las nanopartículas [3]. Esas estructuras base son principalmente ópalos y zeolitas en las cuales es insertado el material del cual se desean formar los arreglos nanométricos. Dicho material puede ser introducido por una reacción química, empleando soluciones coloidales de nanopartículas, o por la técnica PVD [2]. Cuando se emplea este tipo de moldes existe la desventaja de tener un sustrato mineral, con las características de la estructura deseada, el cual puede tener un alto costo. Además de que las estructuras están sujetas a las formas que poseen los minerales que permiten por si mismos ser usados para este fin [2]. Cuando se emplean soluciones coloidales de nanopartículas en esta técnica es necesario que las partículas en solución sean menores a los Intersticios del mineral, y controlar el tiempo de incubación para lograr uniformidad. En el caso de realizar la reacción química con el sustrato presente es importante cuidar que la química de la reacción no interaccione con la del mineral pudiendo dañar el resultado deseado. Al emplear la técnica PVD es importante no sobrellenar los Intersticios perdiendo así la nanoestructura.

**La técnica Langmuir-Blodgett (L-B)**, consiste en esparcir nanopartículas funcionalizadas en una tina que contiene agua y ordenarlas mediante su compresión sobre la superficie de esta, para después transferir las partículas a un sustrato. Combina el uso de nanopartículas funcionalizadas y brinda buenos resultados en homogeneidad, empleando una pequeña cantidad de muestra [1]. Además permite la creación de mono y multicapas de nanopartículas con cualquier morfología así como de moléculas con alto grado de uniformidad [14]. La propiedad de poder depositar capa a capa hace a esta técnica superior a las demás, permitiendo el crecimiento uniforme de capas sobre el sustrato. La gran uniformidad de las películas depositadas mediante este método u técnica, garantiza que la superficie del sustrato presente un campo electromagnético uniforme sobre toda su superficie. Permitiendo que su uso en espectroscopia Raman mejorada de una respuesta

homogénea en cualquier punto sobre el sustrato. En esta técnica se requiere una inversión inicial relativamente económica para comprar la tina (L-B). Al analizar las más prometedoras técnicas empleadas para depositar películas de nanopartículas y comparar sus requerimientos ventajas y desventajas (ver tabla 1.1) se selecciono la técnica Langmuir-Blodgett. Esta técnica posee ventajas sobre las demás en cuanto a la formación de una estructura homogénea de nanopartículas, a través de capas sucesivas, permitiendo incluso su orientación específica [11]. Otra ventaja es la versatilidad de no solo poder ser usada para depositar nanopartículas si no también moléculas orgánicas e inorgánicas para otro tipo de aplicaciones. Por esa razón se adquirió la tina L-B en nuestro centro de investigaciones.

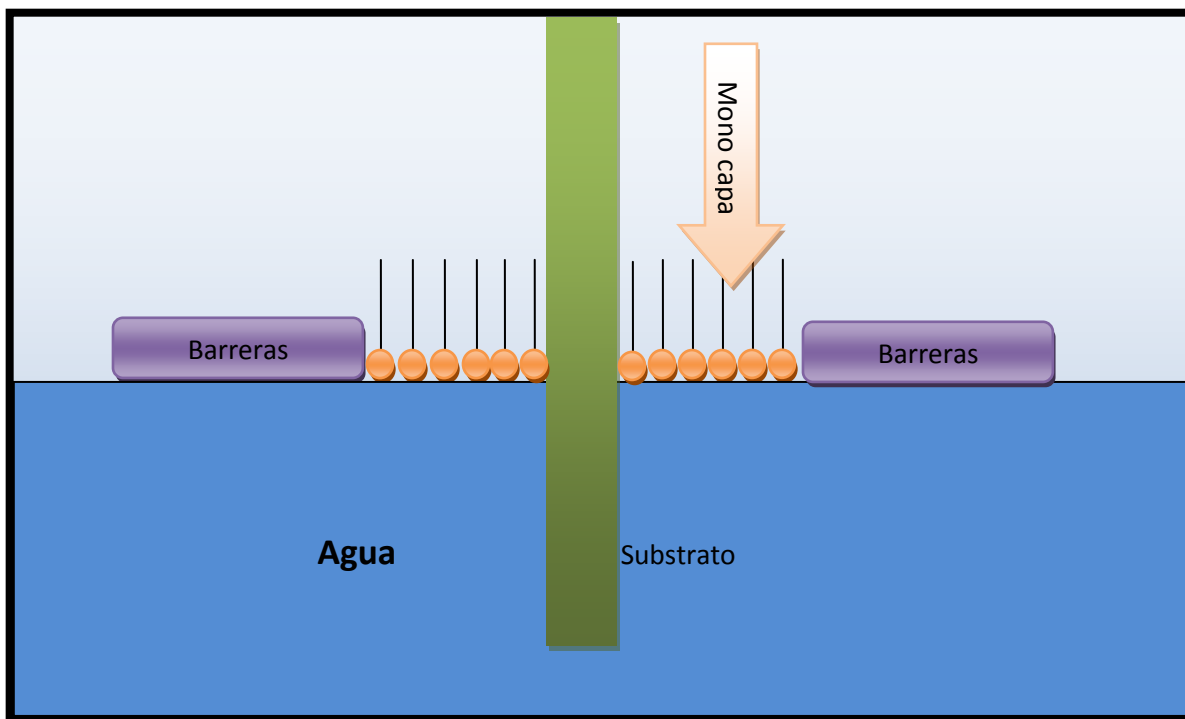
**Tabla 1.1.** Comparación de las principales técnicas usadas para depositar nanopartículas.

Técnica	Requiere vacío	Substrato específico	Consumo de energía	Costo	Homogeneidad	Versatilidad	Disponibilidad	Multicapas ordenadas
<b>PVD</b>	Si	No	Muy Alto	Alto	Buena	Media	Media	Si
<b>Litografía</b>	No	Si	Alto	Muy Alto	Muy Buena	Media	Nula	No
<b>Auto ensamble</b>	No	No	Bajo	Bajo	Regular	Regular	Total	No
<b>EAI</b>	Si	No	Alto	Alto	Buena	Regular	Nula	Si
<b>Platina giratoria cargada</b>	Si	No	Medio	Alto	Regular	Buena	Nula	No
<b>Sustratos minerales</b>	Depende del caso	Si	Depende de el caso	Muy Alto	Buena	Media	Nula	No
<b>L-B</b>	No	No	Bajo	Bajo	Buena	Muy Alta	Total	Si

### **1.3 Antecedentes y potencial de la técnica Langmuir-Blodgett (L-B) en la elaboración de sustratos con nanopartículas ordenadas.**

La técnica Langmuir-Blodgett (L-B) está basada en la propiedad que tiene una gota de aceite al ser esparcida sobre el agua. Fenómeno que todos hemos observado en algún momento. Las películas generadas mediante esta técnica pueden poseer el grosor de solo una molécula. [12]. Este fenómeno fue de interés científico a partir de una observación de Benjamín Franklin, al dejar caer una gota de aceite sobre agua y notar que se expandió sobre una gran superficie, fenómeno que reporto a la Royal Society of London, el 7 de noviembre de 1773 [13].

Las investigaciones modernas de películas mono moleculares comenzaron con Agnes Pockels, quien experimento con un artefacto muy simple en su cocina, el cual consistía en una tina pequeña, la cual se llenaba de agua y poseía una barrera deslizable rasante a la superficie del agua [13]. Sus ideas, expresadas como cartas a Lord Rayleigh, fueron publicadas en 'Nature' en 1891. Ella comprendió la importancia de la limpieza y desarrolló muchas de las técnicas que hoy son consideradas como el estándar. Sus experimentos incluyeron la primera contención de una mono capa mediante una barrera [13]. Esta técnica aprovecha que las moléculas anfílicas poseen una parte hidrófila y una hidrófoba. Lo que les permite quedar suspendidas en la interface aire-agua de la tina del equipo L-B [14]. Las moléculas que serán depositadas en la interface, son disueltas o diluidas en un solvente altamente volátil [15].



**Figura 1.1** Esquema que muestra la técnica Langmuir-Blodgett. En la figura se puede apreciar la interfase que se forma entre las moléculas o partículas de la mono capa comprimida mediante las barreras, El esquema corresponde a un substrato funcionalizado con una molécula hidrófila. Lo que permite que las moléculas se adhieran por medio de su extremo hidrófilo al substrato [17].

Una vez quedando las moléculas anfifílicas en la interfase agua aire, estas son compactadas por una barrera que logra una mono capa uniforme sobre el agua en la cual es sumergido el substrato a una velocidad determinada, ver figura 1.1 [16]. Esta técnica tiene un gran potencial ya que permite el control de la tensión superficial del agua dando como resultado una mono capa que puede ser del espesor de una sola molécula [12].

La capacidad que posee este equipo de fabricar películas desde una molécula de grosor, y crecer capa a capa con una homogeneidad excelente ha sido empleada también para depositar mono capas de nanopartículas individuales y sucesivas. Su aplicación en la

creación de mono y multicapas de nanopartículas ha dado excelentes resultados en la fabricación de sustratos [1].

Cuando se emplea la técnica L-B para depositar nanopartículas, estas deben ser funcionalizadas con una molécula anfifílica que tenga una gran afinidad por el material del cual está constituida la nanopartícula. Y es necesario que el sustrato este funcionalizado de tal forma que la funcionalización de la nanopartícula sea correspondiente permitiendo la unión entre estos [11].

Como el propósito de este trabajo es la obtención de un sustrato con distribución uniforme para espectroscopia Raman mejorada, los metales seleccionados para las nanopartículas son plata y oro, ya que estos metales proporcionan según la literatura un mayor incremento en la respuesta Raman, de los dos metales citados la plata posee una mejor respuesta que el oro [19]. Además el plasmón superficial de la plata puede ser acoplado a cualquier longitud de onda del espectro visible, dependiendo de la morfología y tamaño que se obtenga en las nanopartículas [19]. La propiedad de sintonización del plasmón de superficie que posee la plata aunado al incremento de señal Raman que permite obtener, hace que este metal sea la mejor selección en la síntesis de nanopartículas empleadas en fabricación de sustratos para espectroscopia Raman mejorada [20-22].

## Referencias.

1. Sophia M. Allaf, **Optimizing the Direct Fabrication of Nanoparticles for Cancer Diagnostics**, Applied Health, Azusa Pacific University.
2. **Handbook of nanostructured Materials and nanotechnology**, Volume 4, Hari singh Nalwa, Ed. Academic press.
3. Sergei G. Romanov, Clivia M. Sotomayor Torres, **Three dimensional lattices of nanostructures: The template approach**, Ed. Academic press.
4. Mattox, D.M, **Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing**, William Andrew Publishing, 1998.
5. D.A. Egidi, C.B. Mendive, P.A. Corengia, **Deposición de películas delgadas por PVD y su caracterización mediante AFM**, Centro de Investigación y Desarrollo en Mecánica (CEMEC), Buenos Aires, República Argentina.
6. Christy L. Haynes, Amanda J. Haes, and Richard P. Van Duyne, **Nanosphere Lithography: Synthesis and Application of Nanoparticles with Inherently, Anisotropic Structures and Surface Chemistry**, Department of Chemistry, Northwestern University, Evanston, IL 60208-3113, U.S.A.
7. Deying Xia, Dong Li, Ying Luo, and Steven R. J. Brueck, **An Approach to Lithographically Defined Self-Assembled Nanoparticle Films**, Adv. Mater. 2006, 18, 930–933.
8. Matthew Rycenga, Joseph M. McLellan, and Younan Xia, **Controlling the Assembly of Silver Nanocubes through, Selective Functionalization of Their Faces**, Adv. Mater. 2008, 20, 2416–2420.
9. Joel Therrien, Amir Dindar, and David Smith, **AFM Studies of Nanoparticle Deposition via Electrospray Ionization**, 2007 in Wiley InterScience.
10. Minshi An, Jong-Dal Hong, **Spin-Coating Electrostatic Self-Assembly: Fabrication Method for CdSe Nanoparticle Monolayer**, Bull. Korean Chem. Soc. 2006, Vol. 27, No. 8.



11. Andrea Tao, Franklin Kim, **Langmuir–Blodgett Silver Nanowire Monolayers for Molecular Sensing Using Surface-Enhanced Raman Spectroscopy**, Nano Lett., Vol. 3, No. 9, 2003.
12. Antonella Badia, **Langmuir and Langmuir-Blodgett Film Assemblies**, McGill.
13. P. Martin and M. Szablewski Cranfield University Milton Keynes, **Langmuir-Blodgett troughs operating manual**.
14. Irina Černiukė, Sigitas Tamulevičius, Igoris Prosyčevas, **Formation of Metalorganic Multilayer Structures by Langmuir-Blodgett Technique**, MATERIALS SCIENCE Vol. 12, No. 4. 2006.
15. Andrzej BALCERZAK, Genady ZHAVNERKO, **Langmuir-Blodgett Layer As Chemosensitive Element Of Ultrasonic Chemical Sensor**, Molecular and Quantum Acoustics vol. 27, (2006).
16. Roberts, G., **Langmuir-Blodgett Films**, Ed. Plenum Press, New York (1990).
17. Binks, B.P. **Adv. Colloid Interface Sci.**, 34 (1991) 343.
18. Katrin Kneipp, **Surface-enhanced Raman Scattering and biophysics**, **Journal of physics**, 2002, R597-R624.
19. David D. Evanoff Jr. and George Chumanov, **Synthesis and Optical Properties of Silver Nanoparticles and Arrays**, ChemPhysChem 2005, 6, 1221 – 1231.
20. J. B. Jackson and N. J. Halas, **Surface-enhanced Raman scattering on tunable plasmonic nanoparticle substrates**, 17930-17935, PNAS, December 28, 2004, vol. 101, no. 52.
21. Mohammad Kamal Hossain, Yasutaka Kitahama Genin, Gary Huang, Xiaoxia Han, Yukihiro Ozaki, **Surface-enhanced Raman scattering: realization of localized surface plasmon resonance using unique substrates and methods**, Anal Bioanal Chem (2009) 394:1747–1760.
22. Ricardo Aroca, **Surface-Enhanced Resonance Raman Scattering and the Spectra of the Single Molecule**, Canadian Journal of Analytical Sciences and Spectroscopy, Volume 49, No. 3, 2004.

## Capítulo 2.

Síntesis y caracterización de nanopartículas metálicas de Plata (Ag).

## 2.1 Introducción.

La síntesis de nanopartículas de plata para este trabajo es uno de los factores que más peso tiene en la obtención de un buen resultado. Si las partículas depositadas no son iguales en forma y tamaño la superficie del sustrato una vez transferidas no lo será. Para controlar el tamaño y la morfología existen diferentes métodos de síntesis [1].

Por las características de control de morfología y tamaño que muestra el método de polyol [2] es el que se desarrolla en este trabajo. Posterior al proceso de síntesis se describe la caracterización de cada muestra que presento resultados interesantes, y en base a su uniformidad se selecciona la que es más prometedora.

## 2.2 Síntesis de nanopartículas de plata (Ag).

Ya que las nanopartículas de plata poseen las mejores propiedades eléctricas para favorecer la respuesta Raman mejorada superando las propiedades eléctricas del oro [1], se selecciono este metal noble para las nanopartículas empleadas en este trabajo de tesis, que tiene como finalidad obtener un sustrato para espectroscopia Raman mejorada.

Para producir nanopartículas de plata, el precursor usado por excelencia, es el nitrato de plata ( $\text{AgNO}_3$ ) [1-14], ya que es empleado en la mayoría de artículos consultados. La síntesis de nanopartículas a partir de este compuesto parte de su hidrólisis y posteriormente de su reducción [4].

Para reducir  $\text{AgNO}_3$  hay tres métodos que son los más empleados. El primero de ellos es el método de Lee-Meisel; en el cual la reducción de la plata iónica se lleva a cabo por medio de citrato de sodio ( $\text{C}_6\text{H}_7\text{NaO}_7$ ). Este método tiene la desventaja de producir una gran distribución en el tamaño de las nanopartículas obtenidas [1]. El segundo método y más común. Para la reducción de  $\text{AgNO}_3$  obteniendo nanopartículas es el de Creighton; el método consiste en usar como agente reductor borohidruro de sodio ( $\text{NaBH}_4$ ). Al emplear esta síntesis se obtienen nanopartículas con un tamaño de alrededor de 10 nm con una buena homogeneidad [1]. La tercera forma de reducción de  $\text{AgNO}_3$ , es conocida como método de Polyol; en este método se reduce nitrato de plata empleando etilenglicol (EG) como agente reductor, y se agrega polivinilpirrolidona (PVP) como agente modificador de superficie en presencia de temperatura [2]. La presencia de PVP durante el proceso de reducción de  $\text{AgNO}_3$ , ha demostrado tener una influencia en la morfología obtenida de las nanopartículas [2, 4, 8, 10]. Este fenómeno está siendo estudiado todavía. Se sospecha de que la adsorción de moléculas de PVP sobre determinados planos cristalinos de la plata determina la morfología [2].

En algunos casos no se emplea EG sino polietilén glicol (PEG), en este caso se emplea agua como medio de reacción y se agrega la cantidad de PEG deseada para efectuar la

reducción de  $\text{AgNO}_3$  [3]. En cuanto al control de la morfología se ha encontrado que agregar trazas de sales de azufre puede dar como resultado cubos con una buena uniformidad en tamaño y forma [4]. Por la versatilidad que posee el método de Polyol y el control que presenta en la morfología y tamaño de nanopartículas es el que se selecciono para llevar a cabo la síntesis de nanopartículas de plata [2, 4, 8, 10].

**Tabla 2.1.** *En esta tabla se muestra la comparación de procedimiento para las síntesis que mostraron resultados interesantes, así como las cantidades molares de las sustancias empleadas como precursores en cada una de ellas (\* Tiempo de incubación después de agregar el total de las soluciones de PVP y  $\text{AgNO}_3$ ).*

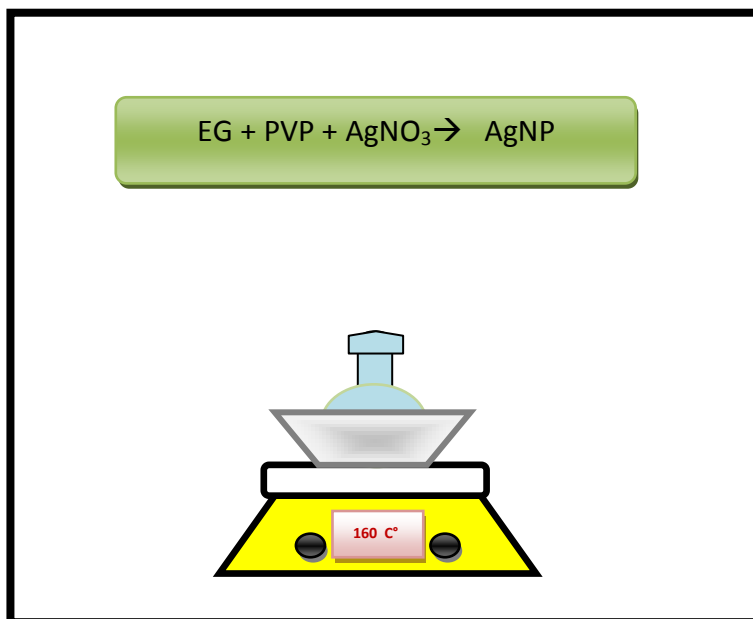
MUESTRA	$\text{AgNO}_3$	PVP	Temperatura	Tiempo*	Breve descripción.
AgNP-4	0.25M	0.375M	160 °C	45 min.	Las cantidades de las soluciones de PVP y $\text{AgNO}_3$ son agregadas en forma alternada y en pequeñas cantidades durante la síntesis cada 10 minutos.
AgNP-5	0.1 M	0.4 M	160 °C	60 min.	Las cantidades de las soluciones de PVP y $\text{AgNO}_3$ son agregadas en forma alternada y en pequeñas cantidades durante la síntesis cada 10 minutos.
AgNP-7	0.1 M	0.3 M	160 °C	15 min	La solución de PVP es agregada en una sola dosis, se deja agitar 10 minutos, y se agrega el total de la solución de $\text{AgNO}_3$ .

Los reactivos empleados en las síntesis son: para el  $\text{AgNO}_3$ , pureza de 99.98% marca Sigma Aldrich; el PVP pureza, 98% marca Alfa Aesar y el EG, pureza 95%, marca Fulka. En las diversas síntesis realizadas fue variada la concentración de PVP, así como las concentraciones de  $\text{AgNO}_3$ . Las soluciones molares de  $\text{AgNO}_3$  y PVP fueron preparadas en EG, tal como se describe en el desarrollo de este método en las referencias citadas. Algo importante notado durante el desarrollo de las síntesis, es la importancia de la limpieza de la cristalería empleada. Si la cristalería no está limpia la sal de plata preparada en la

solución comienza a reaccionar oxidando la plata iónica que se encuentra en disolución. Para asegurar una buena limpieza es necesario lavar con agua y jabón y posteriormente con agua regia enjuagando con agua destilada en repetidas ocasiones para eliminar las trazas de ácido.

Por último enjuagar con etanol dos veces, y secar preferentemente en horno para eliminar el etanol que haya podido quedar en los poros del vidrio. El mismo proceso de lavado es aplicado al agitador magnético forrado con teflón que se emplea durante la síntesis.

Los detalles de las diversas síntesis realizadas empleando la reducción de nitrato de plata mediante el método de polyol. Son resumidas en la tabla 2.1 donde se puede apreciar las concentraciones. En la síntesis AgNP-4 que se lista en la tabla citada, se siguió el proceso y concentraciones de precursor que corresponden a una ruta de obtención de nano cubos de plata, este tipo de morfología tiene un número de aplicaciones importante aparte de su uso en espectroscopia Raman, por esa razón se eligió como punto de partida. Las síntesis posteriores realizadas buscaron diferentes morfologías, y controlar la distribución de tamaño, en la literatura se reporta que el cambio de la concentración de PVP modifica el tamaño y morfología de las nanopartículas obtenidas por el método de Polyol. El tiempo de incubación y la temperatura en cada una de ellas, la tabla contiene solo los datos de síntesis que mostraron resultados interesantes.



**Figura 2.1** Esquema de la síntesis de las nanopartículas de plata mediante el método de polyol, se muestra el montaje empleados en el laboratorio durante las síntesis la temperatura y los precursores empleados.

El proceso de síntesis utilizado consiste en los siguientes pasos. En una platina de agitación con control de temperatura se coloca un recipiente metálico con arena de sílice. El uso de esta arena permite que el matraz de fondo redondo quede estable y la arena sirve como aislante logrando una estabilidad en el control de temperatura. La temperatura de la platina de agitación es monitoreada por medio de un termopar, que se introduce en la arena con la punta en contacto con el matraz (ver figura 2.1). Una vez realizado esto se agregan 5ml de EG. La temperatura entonces se incrementa y se fija a 160° C y se pone en agitación por 40 minutos. Al transcurrir ese tiempo se comienzan a agregar las soluciones de PVP y AgNO<sub>3</sub>, en las cantidades y tiempo que se requieran en el tipo de síntesis, cuando fueron agregadas simultáneamente se empleo una micropipeta y se agregaron cuotas de 300 microlitros por vez. Cuando se agrego el total de las soluciones por cuotas entonces se dejo la solución reaccionar por el lapso de tiempo que se encuentra en la tabla 2.1 para cada caso. Al

terminar la reacción de síntesis de nanopartículas se suspende la temperatura y la agitación de la solución se estima que la razón de volumen final de la reacción es igual a la original ya que el punto de evaporación del EG es de 195°. Se dejan en reposo un lapso de 40 minutos, para que regrese la solución a temperatura ambiente. La solución obtenida mediante la síntesis, es diluida en cuatro veces su volumen en una solución de metanol 20%, etanol 40%, e isopropanol 40%. Y centrifugada a 4500 rpm, durante una hora (si no se obtiene el precipitado se debe centrifugar hasta que este se genere dejando la solución transparente). Durante este proceso se precipitan las nanopartículas en el fondo del vial.

El precipitado obtenido es dispersado en un volumen de etanol absoluto igual al que tenía la solución original, y guardado en un vial de vidrio, con su respectiva etiqueta. El vial con la solución obtenida es almacenado para su posterior caracterización y funcionalización. Procesos que serán descritos en detalle en los siguientes apartados y capítulos.

### **2.3 Caracterización de nanopartículas de Ag.**

La primera aproximación de la que se disponía para conocer propiedades de las nanopartículas sintetizadas en la sección anterior era obtener su espectro de absorción. Esta propiedad está ligada con el plasmón de superficie de las nanopartículas y dependiendo de su posición a lo largo del espectro electromagnético se puede obtener información de su tamaño y morfología [1].

En esta parte de la caracterización de las muestras se empleó un espectrofotómetro, marca Perkin Elmer modelo Lambda 900, que cubre el espectro de ultravioleta cercano hasta infrarrojo cercano. Los materiales necesarios para esta parte de la caracterización son: dos celdas de cuarzo, y una cantidad de la solución coloidal de las nanopartículas a analizar.

Para la caracterización se sigue el procedimiento siguiente, se llenan las celdas de cuarzo con el químico en el que están suspendidas las nanopartículas. Y se toma la línea de fondo colocando las dos celdas en el quipo, esta línea de referencia servirá para compensar la



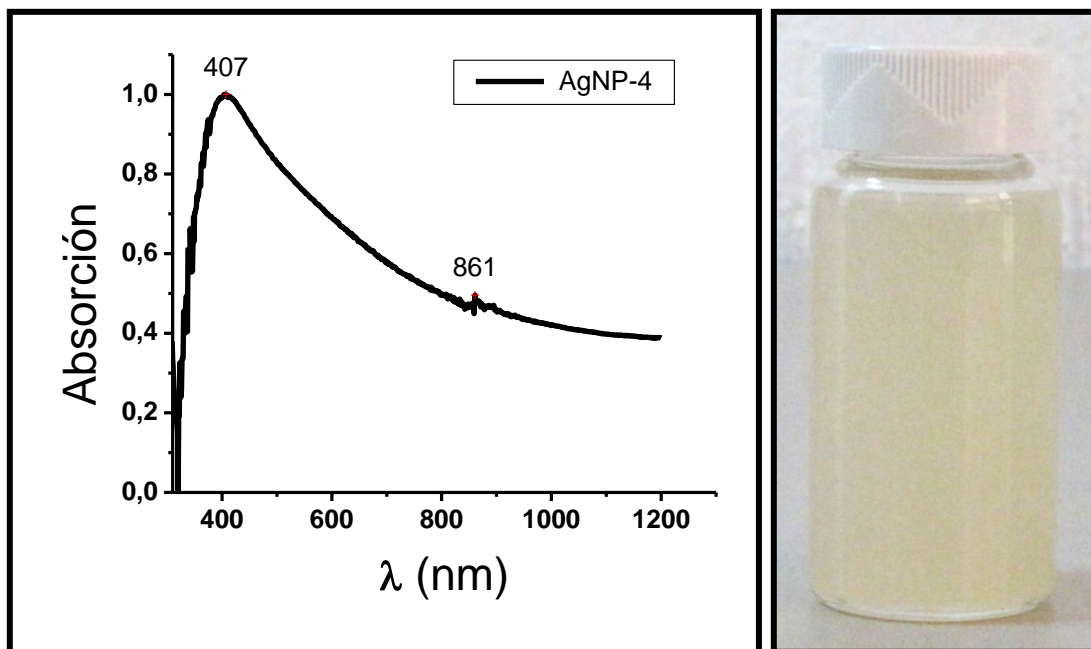
lectura del aparato y que la medición sea más fidedigna. Después se procede a retirar una de las celdas de él espectrofotómetro y cambiar su contenido por el de la muestra, introducirlo y efectuar la obtención del espectro de absorción. Para la siguiente muestra se retiro la celda en la que estaba la muestra, se lavo, y se repitió el proceso de medición.

Posteriormente se realizo la caracterización por medio de microscopia electrónica por medio de un microscopio electrónico de transmisión (TEM) Hitachi S 5500. El proceso consiste en depositar una gota de la solución en una rejilla especial para el microscopio la cual es de cobre, se deja evaporar el liquido de la solución, después de que se evapora se coloca en el porta muestra de el microscopio y se realiza el enfoque y toma de imágenes de las partículas seleccionadas. El caracterizar las muestras por medio de esta técnica es muy importante ya que el conocer la morfología y las dimensiones de las nanopartículas permite seleccionar la muestra más homogénea, condición importante ya que se persigue el objetivo de lograr un sustrato con uniformidad de partículas a lo largo de la superficie.

De las muestras realizadas la caracterización por medio de espectro de absorción y microscopia electrónica que se muestran corresponde a las que se listan en la tabla 2.1, en la cual se puede ver los parámetros variados correspondientes a concentración de precursores y de agentes modificadores. En seguida se mostrara los resultados de la caracterización de cada una de ellas.

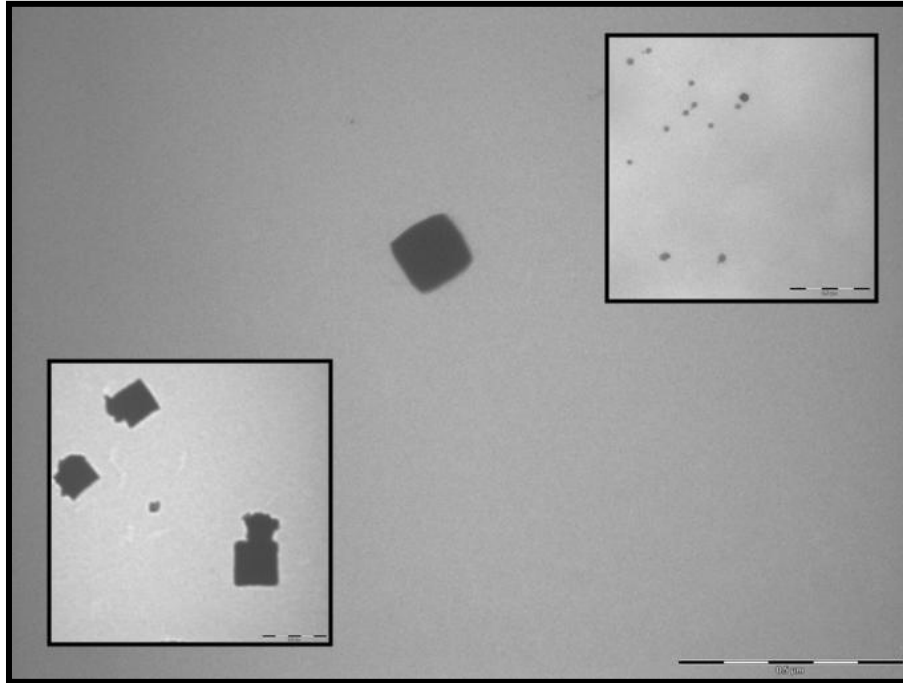
### **2.3.1 Caracterización de la Muestra AgNP-4.**

La muestra AgNP-4 presenta una coloración lechosa grisácea, y el espectro de absorción muestra un pico muy ancho hacia la base (ver figura 2.2), la existencia de un pico en 407 nm verifica la presencia de nanopartículas de plata [1], pero la base extendida hacia longitudes de onda mayores indica la presencia de nanopartículas poliédricas o esferoides grandes, el lomo en 861 nm, puede corresponder a la presencia de nanocubos grandes o poliedros grandes según la literatura. Del espectro de absorción se puede concluir que en esta muestra hay una variación grande en tamaño y morfologías.



**Figura 2.2.** A la izquierda Espectro de absorción normalizado de la muestra AgNP-4. En el espectro mostrado se puede manifestar la presencia de nanopartículas de plata ya que hay un pico en 407nm [1], sin embargo lo ancho de el pico y el pequeño lomo presente en 861 nm manifiestan presencia de diferentes morfologías y tamaños de nanopartículas presentes en la muestra. A la derecha imagen de la solución obtenida.

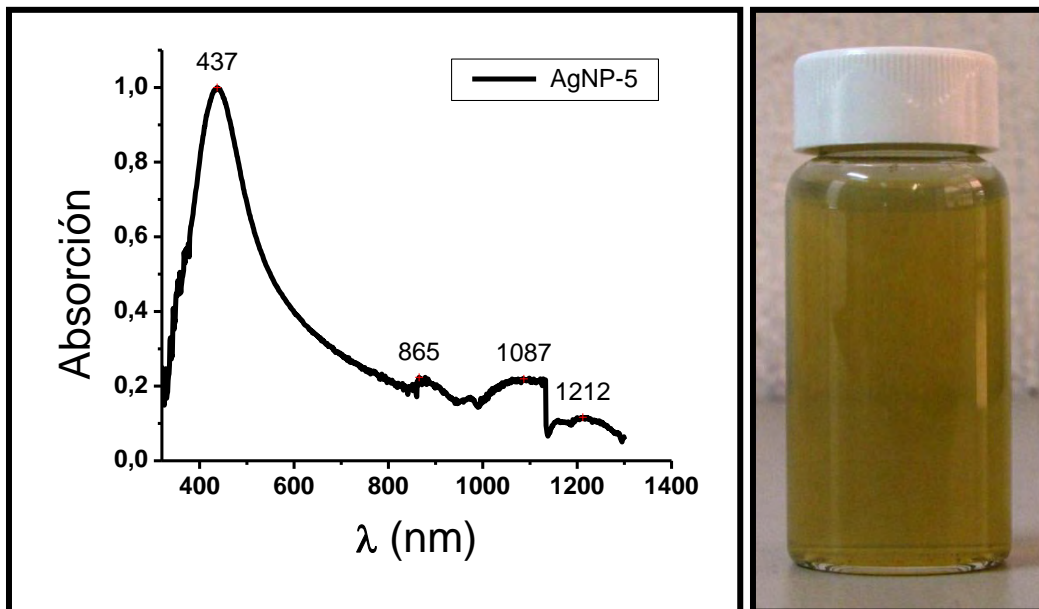
En las imágenes de microscopia electrónica de la muestra AgNP-4 se encontraron nanopartículas con morfología semejante a cubos de gran tamaño alrededor de 350 nm, también uno que otro cubo bien formado de 200 nm aproximadamente y en una región de la rejilla esferoides de entre 80 nm -120 nm, las morfologías encontradas se encuentran en la figura 2.3. Los resultados de esta muestra indican que no es la más viable para ser usada en el depósito de nanopartículas ya que la diversidad que presenta en morfología y tamaño, no es buena para obtener un sustrato uniforme, el cual pueda dar una respuesta Raman mejorada, uniforme y reproducible.



**Figura 2.3.** Fotografía TEM de la muestra AgNP-4, en la esquina inferior izquierda se muestran las nanopartículas con morfología parecida a cubos, en el centro se observa un cubo de dimensiones aproximadas de 200 nm de lado, en la esquina superior derecha se muestra las partículas esféricas que se encontraron, la escala que se muestra en la parte inferior derecha de cada imagen corresponde a 0.5 micras.

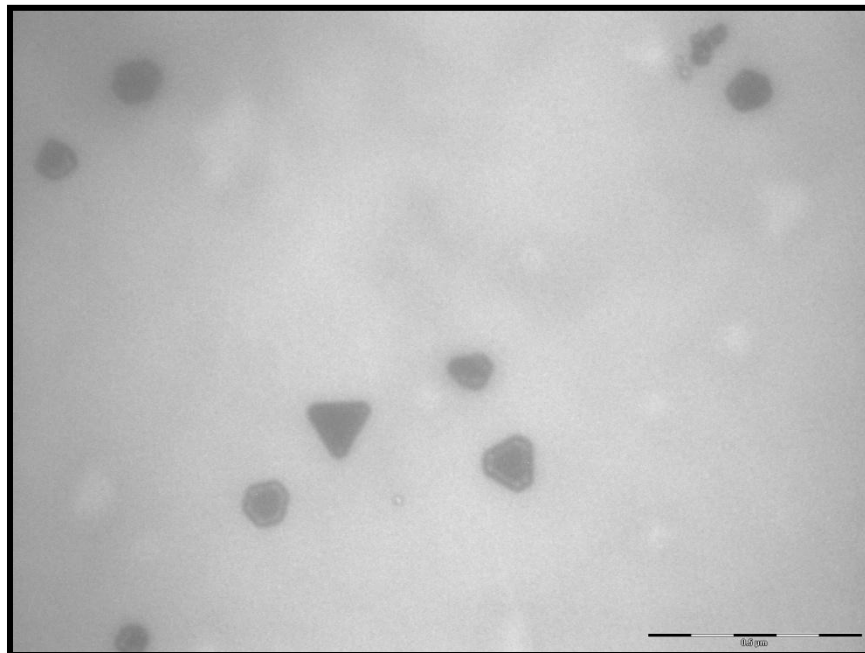
### 2.3.2 Caracterización de la Muestra AgNP-5.

La muestra AgNP-5 manifiesta una coloración verde presento un pico de absorción dominante en 437 nm, ver figura 2.4, dicho pico corresponde primordialmente a esferoides de plata [5], en el espectro se encontraron picos de menor tamaño corridos hacia el rojo e infrarrojo. El pico correspondiente a 865 nm, en la literatura se acredita a presencia de triángulos truncados en sus bordes, los picos en 1087 y 1212 nm pueden estar asociados a triángulos de mayor tamaño o poliedros [6].



**Figura 2.4.** Izquierda Espectro de absorción normalizado de la muestra AgNP-5. La muestra reporta tener presencia de esferoides y triángulos truncados según la literatura [5, 6]. Sin embargo ya que dichos picos son de bajo relieve se presupone una desuniformidad en las nanopartículas de la muestra; derecha imagen de la solución obtenida.

Al realizar las imágenes de microscopia electrónica a la muestra AgNP-5; se confirmó la presencia de esferoides, hexágonos y triángulos con vértices truncados, lo que había sido previsto por la bibliografía [5,6]. Los tamaños de partículas están entre los 70 nm y 230 nm, y su morfología no es muy definida, una imagen de microscopia electrónica de estas partículas puede ser observada en la figura 2.5. En dicha figura se aprecia algunas partículas con forma de esferoides, triángulos y hexágonos. Esta muestra tiene la presencia de diversas morfologías, pero desafortunadamente ninguna de las morfologías presentes es predominante. Por lo tanto la muestra no es viable para ser usada en la fabricación de un sustrato con una uniformidad adecuada para espectroscopia Raman mejorada.



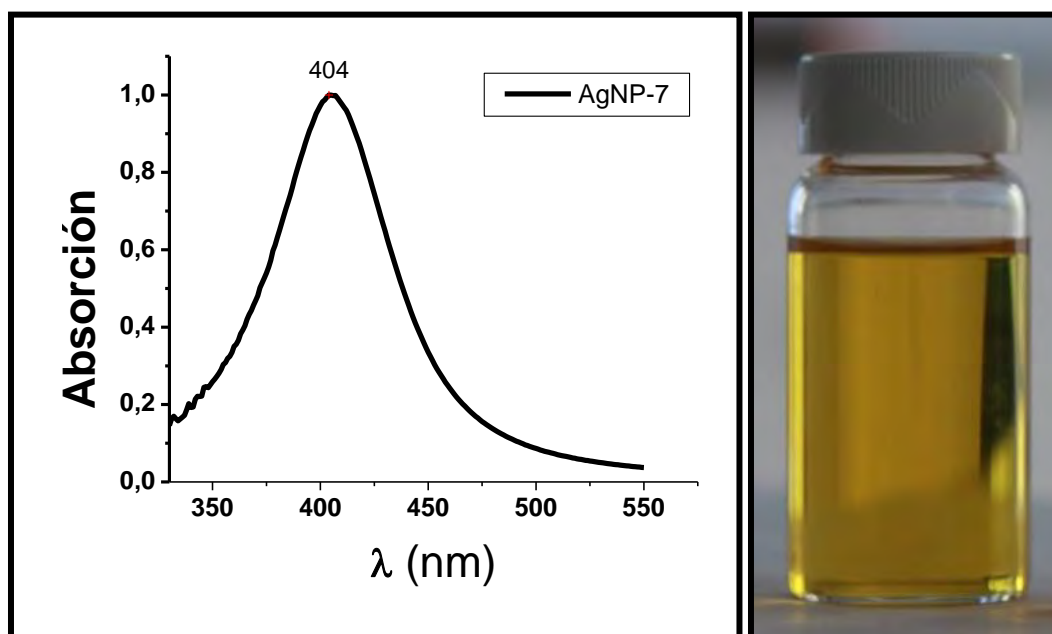
**Figura 2.5.** Fotografía TEM de la muestra AgNP-5, en la imagen se aprecia las morfologías de esferoides, triángulos truncados y hexágonos, la escala que se muestra en la parte inferior derecha corresponde a 0.5 micras.

### 2.3.3 Caracterización de la Muestra AgNP-7.

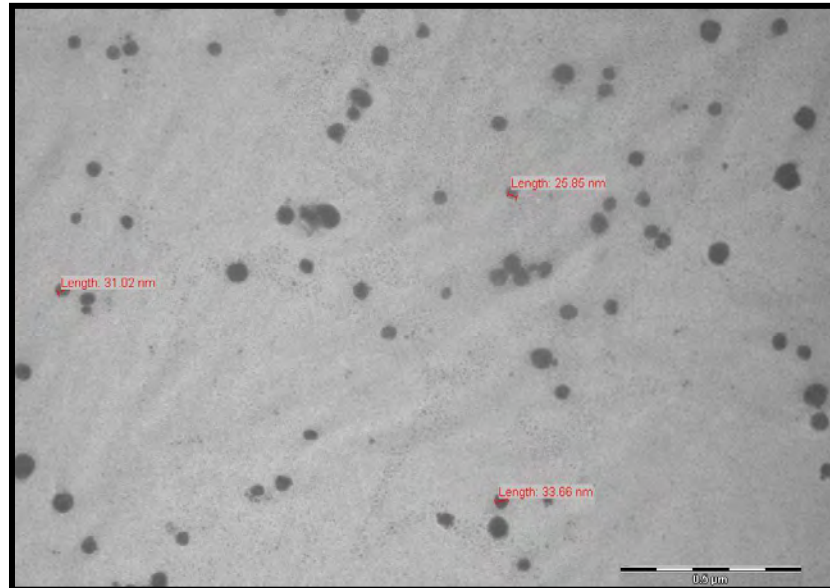
La muestra AgNP-7 posee una coloración amarilla claro, el espectro de absorción obtenido, muestra solo un pico de absorción ver figura 2.6, el cual según la literatura está asociado a la presencia de esferoides [5]. Dado a que el pico es angosto comparado con los obtenidos en las otras síntesis las dimensiones de las nanopartículas deben de ser semejantes. Las imágenes de microscopia, figura 2.7 revelaron la existencia de esferoides que la teoría había predicho mediante el espectro de absorción [5].

Las dimensiones de las partículas realizadas durante la captura de imágenes en el microscopio electrónico arrojaron que las dimensiones de las nanopartículas se encuentran entre 25.85 nm y 33.66 nm. Este intervalo de tamaños es consistente en el área revisada mediante microscopía electrónica de transmisión.

Esta muestra al ser la que tiene mejores características en cuanto a una sola morfología y distribución de tamaño, es la que fue seleccionada para llevar a cabo los sustratos, mediante la técnica de Langmuir-Blodgett. En ella se llevaron a cabo los procesos de funcionalización que se describen en el siguiente capítulo.



**Figura 2.6.** Espectro de absorción normalizado de la muestra AgNP-7. Este espectro corresponde según la literatura a nanopartículas con forma de esferoides [5].



**Figura 2.7.** Fotografía TEM de la muestra AgNP-7, en esta imagen se aprecian los esferoides que van desde 25.66 nm hasta 33.66 nm, la escala que se muestra en la parte inferior derecha corresponde a 0.5 micras.



## Referencias.

1. David D. Evanoff Jr. and George Chumanov, **Synthesis and Optical Properties of Silver Nanoparticles and Arrays**, ChemPhysChem, 6, 1221-1231, 2005.
2. Yugang Sun and Younan Xia, **Shape-Controlled Synthesis of Gold and Silver Nanoparticles**, VOL 298 SCIENCE, 13 DECEMBER 2002.
3. M.V. Roldán, A.L. Frattini y O.A. de Sanctis, N.S. Pellegrini, **Metal nanoparticles with different shapes**, ANALES, AFA, Vol. 17,2000.
4. Andrew R. Siekkinen, Joseph M. McLellan, Jingyi Chen, Younan Xia, **Rapid synthesis of small silver nanocubes by mediating polyol reduction with a trace amount of sodium sulfide or sodium hydrosulfide**, Chemical Physics Letters 432, 491–496, 2006.
5. J. J. Mock, M. Barbic, D. R. Smith, D. A. Schultz, and S. Schultz, **Shape effects in plasmon resonance of individual colloidal silver nanoparticles**, J. Chem. Phys., Vol. 116, No. 15, 15 April 2002.
6. W. Y. Ma<sup>1</sup>, J. Yao, H. Yang<sup>1</sup>, J. Y. Liu<sup>1</sup>, F. Li<sup>1</sup>, J. P. Hilton<sup>2</sup> and Q. Lin, **Effects of vertex truncation of polyhedral nanostructures on localized surface plasmon resonance**, Vol. 17, No. 17, Optics Express 14968, 17 August 2009.
7. Lehui Lu, Atsuko Kobayashi, Keiko Tawa, and Yukihiro Ozaki, **Silver Nanoplates with Special Shapes: Controlled Synthesis and Their Surface Plasmon Resonance and Surface-Enhanced Raman Scattering Properties**, Chem. Mater, 18, 4894-4901, 2006.
8. Y. Gao, P. Jiang, L. Song, J.X. Wang, L.F. Liu, D.F. Liu, Y.J. Xiang, Z.X. Zhang, **Studies on silver nanodecahedrons synthesized by PVP-assisted N,N-dimethylformamide (DMF) reduction**, Journal of Crystal Growth 289, 376–380, 2006.



9. Masaharu Tsuji, Masatoshi Ogino, Ryoichi Matsuo, Hisayo Kumagae, **Stepwise Growth of Decahedral and Icosahedral Silver Nanocrystals in DMF**, Crystal Growth & Design, Vol. 10, No. 1, 2010.
10. Dapeng Chen, Xueliang Qiao, Xiaolin Qiu, Jianguo Chen and Renzhi Jiang, **Convenient, rapid synthesis of silver nanocubes and nanowires via microwave-assisted polyol method**, Nanotechnology, 21, 025607, 2010.
11. Saikat Mandal, Sujatha K Arumugam, Renu Pasricha And Murali Sastry, **Silver nanoparticles of variable morphology synthesized in aqueous foams as novel templates**, Bull. Mater. Sci., Vol. 28, No. 5, 503–510, August 2005.
12. Ombretta Masala and Ram Seshadri, **Synthesis Routes For Large Volumes Of Nanoparticles**, Annu. Rev. Mater. Res, 34:41–81, 2004.
13. Patricia Tillmann, Chemistry, **Stability of Silver Nanoparticles in Aqueous and Organic Media**, NNIN REU Research Accomplishments, 2004.
14. Ke Shao, Jian-nian Yao, **Preparation of silver nanoparticles via a non-template method**, JEMMaterials Letters 60, 3826–3829, 2006.

## Capítulo 3.

### Funcionalización de sustratos y nanopartículas de Ag y Au.

### 3.1 Introducción.

La técnica Langmuir-Blodgett requiere de una funcionalización de las nanopartículas que se emplean así como de los sustratos en donde se depositan. En esta sección se narra el proceso que se siguió para lograr la limpieza de los sustratos. También se desarrolla el proceso por el cual fueron funcionalizados hidrófobos y se muestran los resultados de su funcionalización mediante 1-dodeceno. También se desarrolla la funcionalización de las nanopartículas. En cuanto a las nanopartículas el principal tipo de interés son las de plata, pero también se llevó a cabo la funcionalización de nanopartículas de oro, ya que en trabajo futuro se pretende hacer la comparación de sustratos con nanopartículas de plata versus oro. Las nanopartículas de oro fueron proporcionadas por un miembro del grupo de trabajo, ya que no es el objetivo de este trabajo la síntesis de nanopartículas de oro. Para la funcionalización de las nanopartículas de plata, se emplea 1-dodecanethiol y para las de oro 1-dodecilamina. Las nanopartículas quedan funcionalizadas hidrófobas de acuerdo a los requerimientos de la técnica L-B.

## 3.2 Limpieza de sustratos.

Los sustratos que se utilizaron fueron porta objetos de vidrio pulido y de silicio con orientación 100. Las dimensiones de estos fueron de 2cm x 1cm.

En el caso de los sustratos de silicio recibieron un lavado con cloroformo previo, ya que en el proceso de corte se bloquearon con cera. Para realizar su limpieza después de remover la cera se siguieron los siguientes pasos.

1.-Lavar los sustratos con agua del grifo y detergente en polvo para laboratorio, en una concentración de 20gr. Por litro, cabe señalar que esta es la proporción que el fabricante del jabón recomienda.

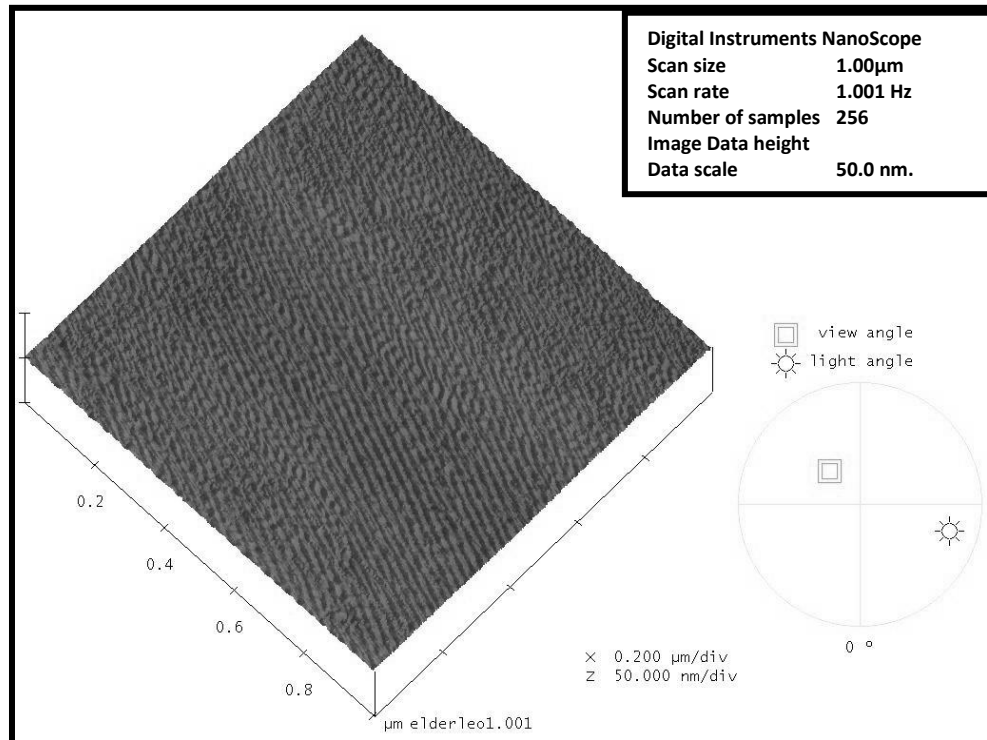
2.-Se repitió el lavado pero empleando agua destilada, y se sometió a ultrasonido en una tina durante 30 minutos en cada etapa de enjabonado y enjuagado para remover la suciedad micrométrica de los sustratos, este paso se efectuó en una caja de Pétri tapada con el fin de evitar la inclusión de polvo durante el proceso de lavado.

3.-Después del paso 2 se enjuago abundantemente con agua destilada, y se sometió a ultrasonido durante otros 30 minutos, se desecho el agua de la caja de Pétri vertiéndola de lado sin retirar la tapa.

4.-Una vez efectuado el proceso de los paso 2 y 3. Se enjuago los sustratos con etanol de 98° y se sometió a ultrasonido por un período de 30 minutos estando los sustratos sumergidos en etanol de 98°.

5.-El paso 4 se repitió nuevamente, pero ahora empleando etanol absoluto, y al verter el etanol para secar los sustratos, se enjuago una vez más para remover la posible suciedad desprendida en el proceso de ultrasonido.

6.-Los sustratos fueron puestos en un horno dentro de la misma caja de Pétri tapada la temperatura usada para el secado fue de 80°C.



**Figura 3.1.** Imagen del relieve de un sustrato después del proceso de limpieza. Las dimensiones revisadas en esta foto son de 1 micra por una micra, la altura en el eje z es de 50 nanómetros por división. El patrón que se observa es un comportamiento armónico asociado a ruido.

En la figura 3.1 se puede observar la imagen de un sustrato limpio caracterizado por medio de microscopia de fuerza atómica. Después del secado los sustratos fueron almacenados en un vial de vidrio con cierre hermético.

Dicho vial fue llenado de etanol. Con el fin de que si caía polvo este quedara en la superficie del alcohol. Y pudiera ser removido llenando lentamente el vial y tirando la capa superficial que pudiera estar contaminada.

En general el procedimiento de lavado seguido dio resultados iguales en la totalidad de las regiones en que fueron muestreados los diversos sustratos. Un ejemplo de estos muestreos es la imagen de la figura 3.1.

Una vez terminado el lavado de los sustratos se procedió a su funcionalización, la cual será descrita para el caso de vidrio y silicio en la siguiente sección.

### **3.3 Funcionalización de sustratos.**

Para el caso de sustratos de vidrio no se efectuó de forma inducida ninguna funcionalización ya que fueron los sustratos preliminares de prueba para después emplear el sustrato de silicio.

Es probable que al estar almacenados en un vial con etanol algunos radicales hidroxilo (-OH), estén ligados a los sustratos ya que se ha demostrado en estudios que el contacto de SiO<sub>2</sub> (vidrio) con este tipo de radicales puede producir la unión de estos al vidrio [1].

En los sustratos de silicio era deseada una funcionalización que lo dejara hidrófobo. Esta propiedad sería de gran utilidad para el depósito de nanopartículas, las cuales serían funcionalizadas para quedar hidrófobas y ser usadas mediante la técnica L-B descrita en el capítulo uno.

Para el caso de los sustratos de silicio después de su limpieza y almacenaje fue necesario remover la capa de óxido de silicio que se forma al estar en contacto con el aire para lo cual se les realizó un lavado con ácido fluorhídrico (HF) pureza 98%, marca Fulka, proceso que deja una película de hidrógenos ligados a la superficie de él sustrato y lo convierte en hidrófobo mientras que no se forme la capa de óxido por intemperismo [2,3].

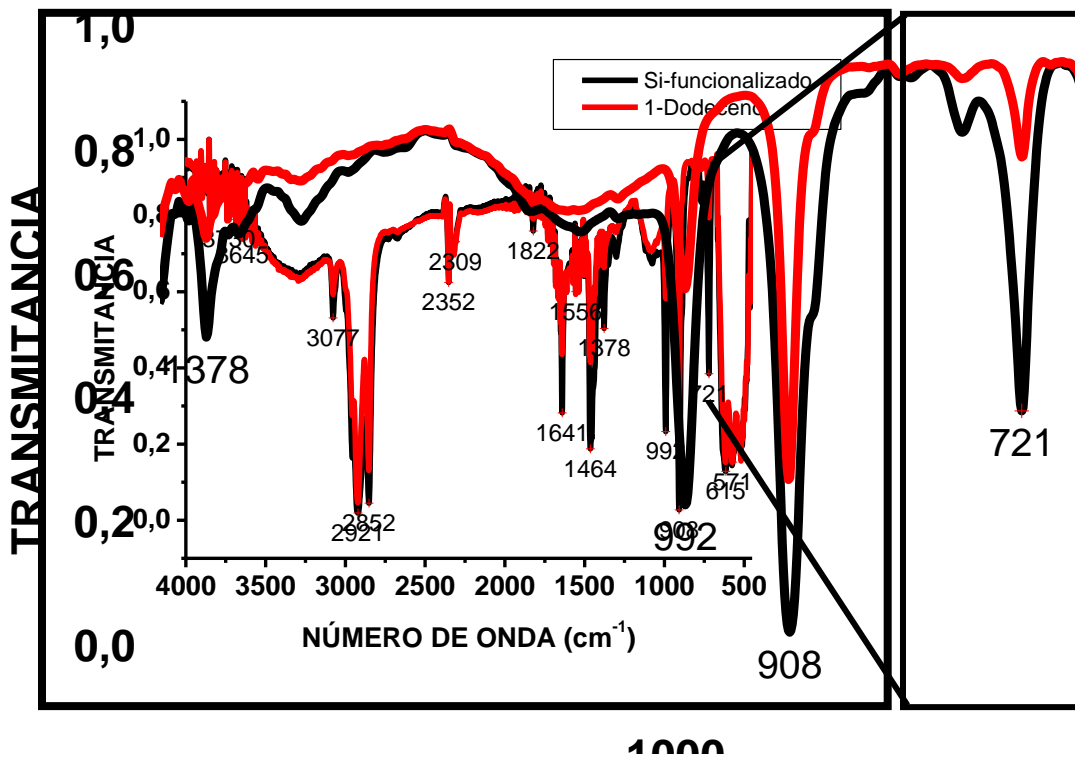
Inmediatamente después de este lavado en HF fueron enjuagados con agua desionizada, y colocados en una caja de Pétri, es importante mencionar que al quedar hidrófobos no hubo

necesidad de secarlos ya que por naturaleza repelían el agua, la cual se usó para retirar moléculas de HF que pudieran haber quedado [3].

Una vez colocados en la caja de Pétri se les agregó mediante una micropipeta 30 microlitros de 1-dodeceno con una pureza de 95%, marca Sigma Aldrich, a cada sustrato de silicio y se dejó secar. Esta molécula se liga a silicio cristalino por medio de su doble ligadura localizada en el extremo, manteniendo con el silicio un enlace Si-C [3].

Para la caracterización de los sustratos de silicio funcionalizados se recurrió al espectro de absorción infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) en la figura 3.2 se muestra la comparación de el espectro de 1-dodeceno y del silicio funcionalizado. El acercamiento al pico de  $721\text{ cm}^{-1}$ , es la evidencia de que ha ocurrido el enlace Si-C, y que se ha logrado funcionalizar el sustrato de silicio por medio del procedimiento seguido. El pico de  $1378\text{ cm}^{-1}$  corresponde a un radical CH<sub>3</sub>, este pico se intensifica en la gráfica (ver figura 3.2) ya que al quedar ligado el 1-dodeceno al sustrato de silicio, la parte de la molécula que más libertad tiene de vibrar por la excitación infrarroja es el extremo que corresponde a CH<sub>3</sub>.

La funcionalización hidrófoba de los sustratos también fue comprobada al hacer caer gotas de agua sobre ellos después del proceso de funcionalización con la molécula de 1-dodeceno. Una vez funcionalizados los sustratos, fueron almacenados en un vial el cual fue llenado con hexano, el cual tiene la misma función que el etanol en el caso de los vidrios, es decir evitar que partículas de polvo queden adheridas a ellos en el momento de su almacenaje o al sacarlos de el mismo, también sirve para eliminar los residuos de 1-dodeceno que quedaron en los sustratos después de el proceso de funcionalización.



**Figura 3.2.** Comparación del espectro FTIR de 1-dodeceno y el silicio funcionalizado con dicho compuesto, el pico en  $721\text{ cm}^{-1}$  que solo presenta la línea correspondiente al silicio funcionalizado corresponde a la unión Si-C. Dicho enlace se encuentra en la banda de  $690\text{ cm}^{-1}$  a  $810\text{ cm}^{-1}$ . Según la literatura, pudiendo manifestarse las uniones Si-C-H y Si-C [4].

### 3.4 Funcionalización de nanopartículas metálicas de Ag.

En el capítulo 2 se menciona que la muestra seleccionada para el proceso de funcionalización fue la que esta denominada AgNP-7. En esta muestra están suspendidas las nanopartículas en etanol; pero es deseado que estas partículas se transfieran a un medio hidrófobo en este caso cloroformo.



Para efectuar esta transferencia de un medio hidrófilo a uno hidrófobo se emplea una molécula anfifílica que posee un grupo tiol en uno de sus extremos, ya que el grupo tiol posee una gran afinidad por la plata y por otros metales nobles [5].

La selección de esta molécula fue en función de su longitud, la cual controla el espaciamiento entre nanopartículas haciendo las veces de surfactante formando una película alrededor de la partícula. Haciendo la distancia mínima entre partículas la longitud de la molécula adherida a la nanopartícula [5].

Tomando en cuenta que la aplicación en la que se desea utilizar los sustratos que se generen como resultado de este trabajo, es en espectroscopia Raman mejorada; y que reportes en la literatura manifiestan que la distancia entre nanopartículas que presenta un mayor campo eléctrico es entre 1 nm y 4nm [6]. Esta es la distancia deseada que posea la molécula anfifílica a utilizar.

La molécula que se seleccionó fue 1-dodecanetiol. Ya que posee una cadena de doce átomos de carbono los cuales tienen en estado covalente poseen un diámetro de 1.54 Å, más el átomo de hidrógeno (0.7 Å) presente en uno de sus extremos y el de azufre (1 Å) en el otro. Lo que da una longitud de 2.018 nm. El 1-dodecanetiol empleado en este proceso tiene una pureza de 98%, marca Sigma Aldrich.

El desarrollo experimental de la funcionalización de las nanopartículas consiste en los siguientes pasos.

- 1.-En un vial para centrifugación se vierten 10ml de la solución que contiene las nanopartículas.
- 2.- Se agregan 2ml de hexano.
- 3.-Sobre el hexano se agregan 200 microlitros de 1-dodecanetiol.

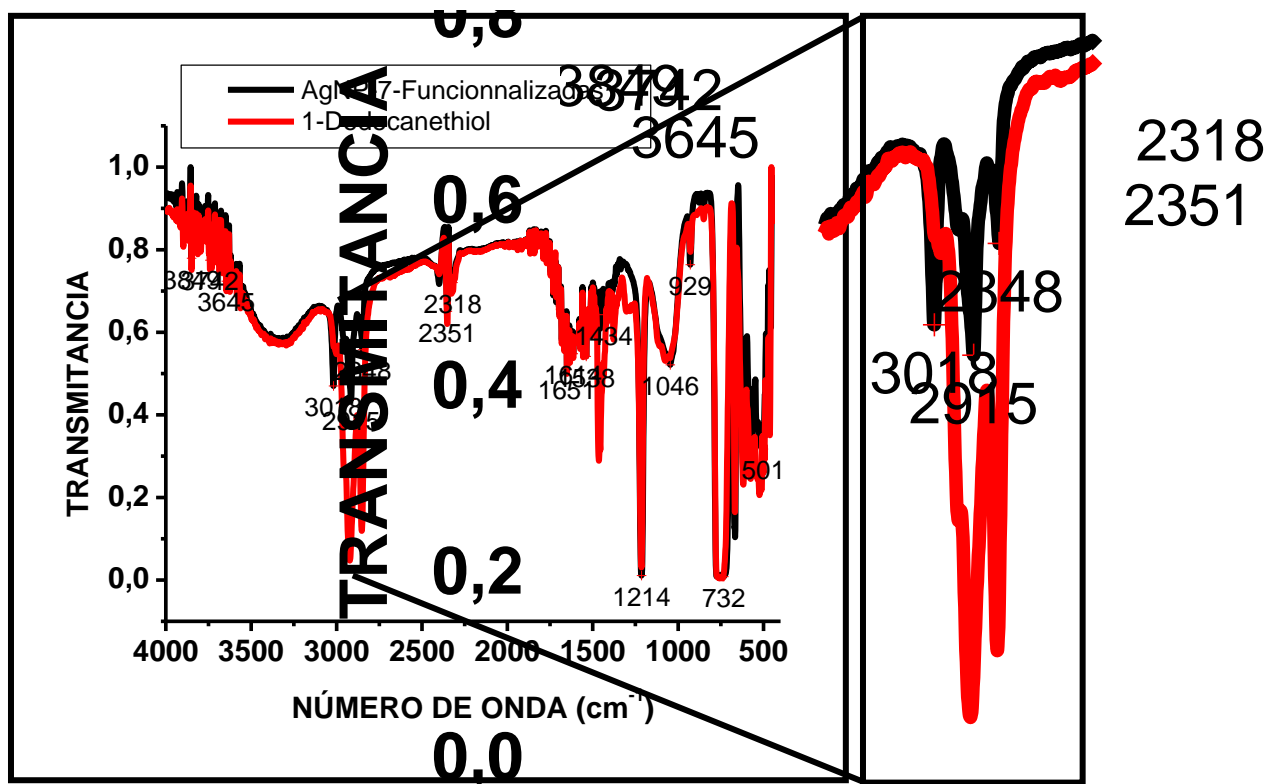
4.-Se cierra el vial y se agita con la mano durante 1 minuto. En este proceso se observa que la solución que contenía las nanopartículas se torna transparente, proceso debido a que las partículas están emigrando de el medio hidrófilo al medio hidrófobo.

5.-Después de la agitación, se somete a centrifugación por un lapso de 5 minutos, en esta etapa se separa el contenido del vial en dos fases, la inferior correspondiente al etanol que servía de medio para las nanopartículas, y la superior ahora coloreada que es el hexano que ahora aloja a las nanopartículas.

6.-La fase hidrófoba es retirada por medio de una pipeta de Pasteur, y depositada en un nuevo vial. A este se agregan 10 ml de cloroformo y es agitado nuevamente por un minuto, al término de este lapso es centrifugado. Este procedimiento tiene la finalidad de retirar el exceso de 1-dodecanetiol de la solución. Este paso se repite durante 2 ocasiones.

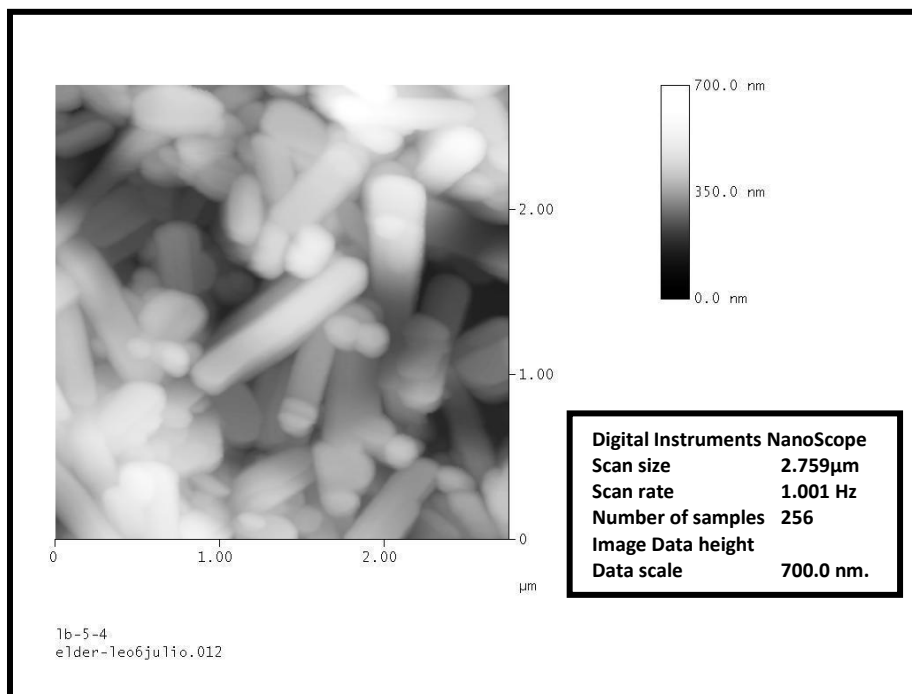
7.- El precipitado obtenido en el paso anterior es re dispersado en 10 ml de cloroformo y almacenado en un vial de vidrio. Para su posterior uso.

Para confirmar la funcionalización de las nanopartículas se empleó FTIR. En la figura 3.3 se puede ver la comparación del espectro de 1-dodecanethiol comparado con el de la solución de nanopartículas después de su funcionalización. Al observar cuidadosamente los picos que tiene un acercamiento en la parte derecha de la figura se percibe que la línea negra correspondiente a los picos de las partículas funcionalizadas ha sido atenuada. Esta atenuación es debida a que el grupo tiol de la molécula funcionalizadora ha quedado ligada a las nanopartículas de plata. Y los movimientos vibracionales de ese grupo ya no se presentan con intensidad. Lo cual confirma el hecho de que al final del proceso quedan funcionalizadas.



**Figura 3.3.** Comparación de el espectro FTIR entre 1-dodecanetiol y las nanopartículas de la muestra AgNP-7 una vez funcionalizadas. El pico en  $2848 \text{ cm}^{-1}$ , corresponde al la unión SH, de el tiol, según la literatura [7] lo que confirma que las partículas quedaron funcionalizadas después de el lavado realizado para retirar el 1-dodecanetiol que no reacciono uniéndose a estas.

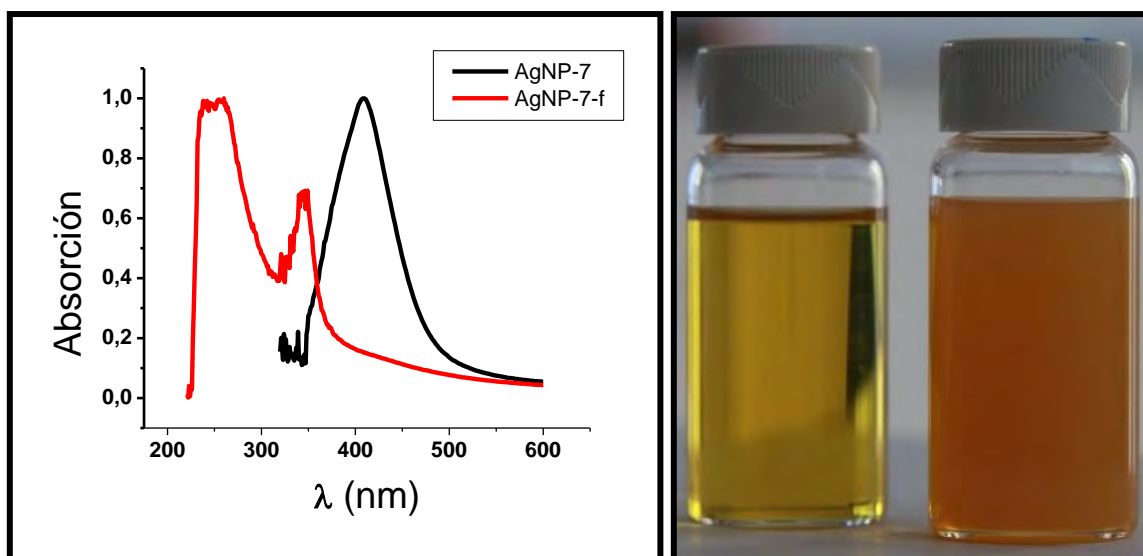
En esta muestra se noto un acontecimiento interesante, ya que durante el proceso de funcionalización se presentó un cambio de morfología en las nanopartículas. Y un corrimiento hacia el UV de su pico de absorción. El cambio se descubrió al realizar AFM (ver figura 3.4) a una gota de la solución funcionalizada depositada en un sustrato, dicha muestra presento estructuras en forma de barras, que no correspondían a las partículas caracterizadas de dicha muestra por TEM.



**Figura 3.4.** Imagen de AFM correspondiente a la muestra AgNP-7-f, en ella se pueden observar nanopartículas con morfología de barra. Dicha morfología es diferente a la que se encontró al realizar TEM a la muestra AgNP-7 antes de ser funcionalizada.

Por lo que se procedió a tomar como primera aproximación el espectro de absorción de la muestra AgNP-7-f, lo que dio como resultado el espectro de absorción mostrado en la figura 3.5. En el cual se encontró que había un corrimiento del espectro de absorción del visible al ultravioleta. En el espectro de absorción se encontró que ahora había 2 picos, lo que es congruente con resultados encontrados en la literatura respecto a barras, pero a su vez anómalo ya que por las dimensiones de las barras encontradas mediante la microscopia de fuerza atómica, los plasmones deberían de estar corridos hacia el rojo, siendo el pico más ancho el generado por el plasmón longitudinal y el pico angosto el ocasionado por el plasmón transversal.

Debido a que la resolución de la imagen AFM no resolvía por completo si se trataba de barras solidas o de conglomerados de nanopartículas se recurrió a la realización de microscopia de barrido electrónico (SEM) empleando un microscopio Hitachi modelo S 5500, figura 3.6. Para confirmar si se trataba de aglomerados o de barras solidas. En la microscopia realizada se confirmo la existencia de barras solidas, y de la presencia de algunas partículas residuales esféricas (figura 3.7) las cuales eran casi nulas ya que la muestra es dominada por barras con dimensiones de 180nm-190m, en la sección circular y con una longitud de entre 1800nm-1900nm.



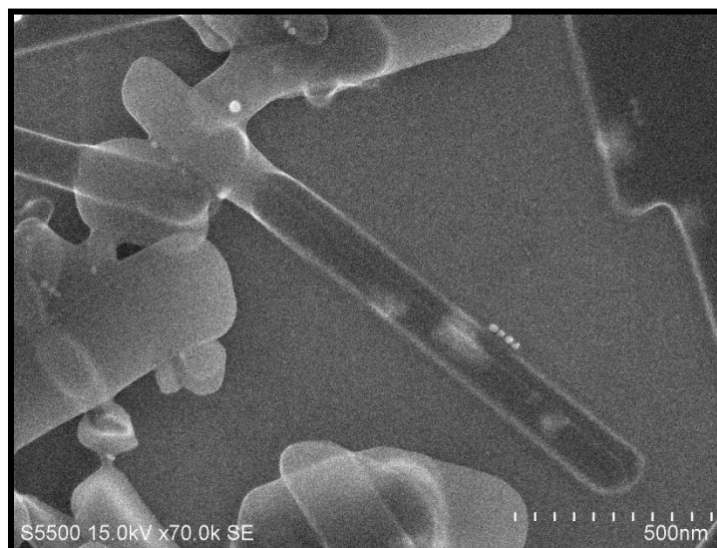
**Figura 3.5.** A la izquierda, Espectro de absorción correspondiente a la muestra que sufrió cambio de morfología, la línea negra AgNP-7, es la que pertenece a la muestra antes de ser funcionalizada. La línea roja AgNP-7-f, es la que se obtuvo después de el proceso de funcionalización. A la derecha, imagen de la solución de nanopartículas antes y después de la funcionalización.

Para verificar si este proceso era repetible se repitió el proceso de síntesis y funcionalización, verificando la limpieza de la cristalería, el peso de los precursores

correctos, las medidas de los líquidos empleados, y cualquier otro factor que pudiera representar una causa de ese cambio de morfología ver figura 3.8.

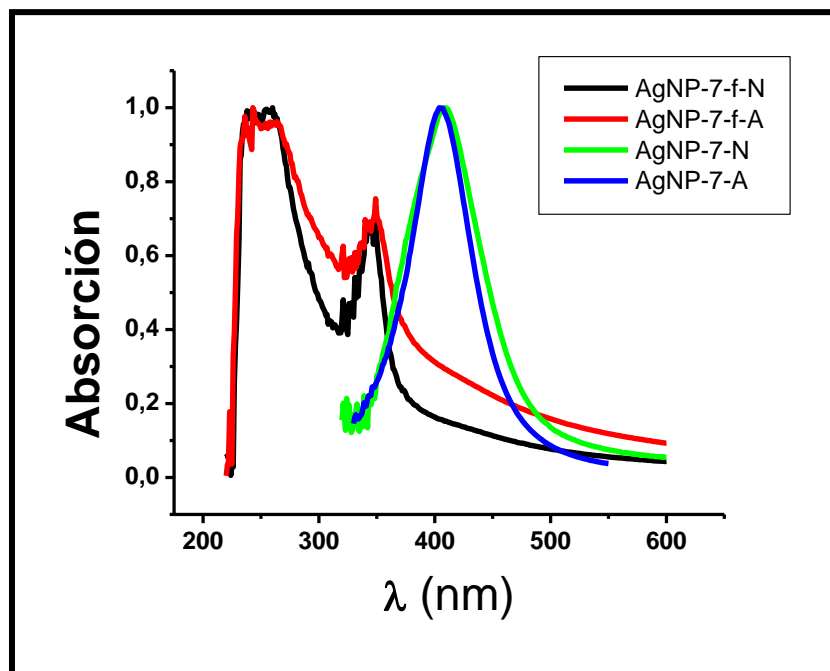


**Figura 3.6.** Imagen obtenida por medio de SEM, de la muestra AgNP-7-f, donde se confirma la presencia de barras, lo que denota que el proceso de funcionalización, indujo un cambio de morfología.



**Figura 3.7.** Imagen obtenida por SEM de la muestra AgNP-7-f, al realizar un acercamiento a una de las barras se encontró pequeñas partículas cuasi esféricas, estas

*partículas son de baja proporción respecto de las barras. Y puede considerarse como un remanente de las partículas anteriores que no sufrieron cambio de morfología.*



**Figura 3.8.** Espectro de absorción de las muestras original antes de la funcionalización AgNP-7-A, después de la funcionalización AgNP-7-f-A. Y la correspondiente a la muestra de validación antes de la funcionalización AgNP-7-N, y después de realizar ese proceso AgNP-7-f-N. Los espectros casi coinciden completamente, por lo que se deduce que el proceso puede ser reproducible.

Al término de la síntesis de validación, se caracterizó por medio de su espectro de absorción, en el se observa su correspondencia con la síntesis original, en la figura 3.8 se puede ver la comparación de la muestra original y la de validación, antes y después de su proceso de funcionalización. Los resultados encontrados al realizar el espectro de absorción y ver la coincidencia de los picos de absorción de las nanopartículas se confirmó la repetitividad del experimento por el cual se obtienen barras a partir de nano esferoides de



plata por este método. En cuanto al corrimiento del espectro de absorción se deja como caso de estudio a futuro.

### **3.5 Funcionalización de nanopartículas metálicas de Au.**

Una posibilidad que se tenía contemplada al inicio del proyecto de tesis era realizar la comparación de sustratos con nanopartículas de plata y oro desafortunadamente no se ajustó el tiempo. Sin embargo se funcionalizaron nanopartículas de oro, las cuales se espera sean usadas en trabajo futuro. Las nanopartículas de oro empleadas en este trabajo fueron aportadas por otros miembros del grupo de trabajo, y se omitió su proceso de síntesis ya que no es propia.

En el caso de las nanopartículas de oro que fueron funcionalizadas se siguió el mismo proceso que en las de plata, descrito en la sección anterior solo que se sustituyó el 1-dodecanetiol por 1-dodecilamina. Este compuesto tiene una longitud similar a la del 1-dodecanethiol.

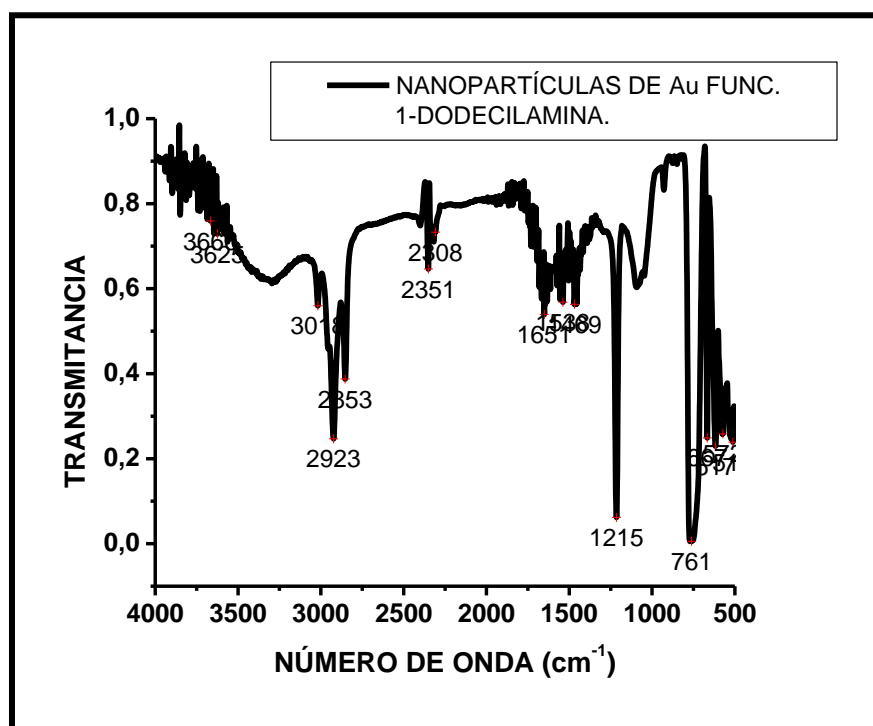
Solo se llevó un proceso de remoción de Bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB), que fue empleado en la síntesis de dichas nanopartículas. Dicho proceso consiste en agregar 2ml de hexano y 50 microlitros de 1-dodecanetiol a 10ml de la solución de las nanopartículas agitar el vial que las contiene, en la parte superior se forma una nata flotante color blanco espesa, la cual es retirada.

Una vez realizado esto se procede a la funcionalización descrita en el apartado anterior sustituyendo el 1-dodecanethiol por 1-dodecilamina, en las mismas proporciones y con la misma consideración de lavado.

Para confirmar la funcionalización de las nanopartículas se tomó su espectro de absorción infrarroja con transformada de Fourier en este caso no se tomó una medición de el 1-dodecilamina debido a que este en su embase se encuentra en estado sólido, como una parafina, y no se puede depositar en el porta muestra de el equipo infrarrojo figura 3.9. En



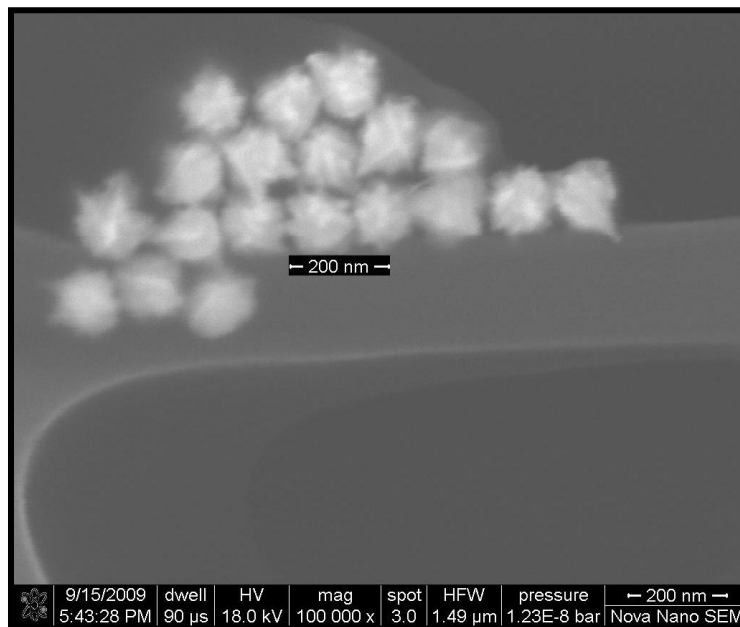
la figura 3.10 se puede ver la imagen de las nanopartículas de oro empleadas en este proceso, el cambio de molécula anfifílica para la funcionalización obedeció a que no se deseaba el cambio de morfología de dichas partículas por que podrían ser de interés en el futuro.



**Figura 3.9.** Espectro FTIR de las partículas de oro posterior al proceso de funcionalización. La banda que se muestra de picos entre  $1651\text{cm}^{-1}$  -  $1628\text{cm}^{-1}$ , corresponde a la presencia del grupo funcional  $\text{NH}_2$  [7.] lo que confirma la funcionalización de las nanopartículas después de haberse efectuado el proceso.

Después de completar la funcionalización se decidió emplear para los siguientes experimentos concernientes a este trabajo la muestra AgNP-7-f. Esto en virtud de que en la literatura se ha encontrado que los sustratos conformados por estructuras de nanopartículas alargadas como alambres o barras pueden ser los que presenten las mejores características para ser usados en SERS [8].

El depósito de esta muestra mediante la técnica L-B será descrito en el siguiente capítulo. Así como los detalles necesarios para la obtención de una película de nanopartículas sobre un sustrato. También se hablara de la importancia que tiene el proteger el quipo L-B de posibles contaminaciones.



**Figura 3.10.** Imagen SEM de las nanopartículas de oro cedidas para este proceso, dichas partículas poseen morfología de estrella, razón por la que se decidió emplear una diferente molécula anfifílica para la funcionalización, para no correr el riesgo de perder dicha morfología.

## Referencias.

1. D. E. Jiang and Emily A. Carter, **First-principles study of the interfacial adhesion between SiO<sub>2</sub> and MoSi**, PHYSICAL REVIEW B 72, 165410 2005.
2. Q.-Y. Tong, Q. Gan, G. Hudson, G. Fountain, and P. Enquist, **Low-temperature hydrophobic silicon wafer bonding**, Appl. Phys. Lett., Vol. 83, No. 23, 8 December 2003.
3. Guilin Jiang, **Characterization, Functionalization And Applications Of Alkyl Monolayers On Silicon Surfaces**, Thesis doctoral, Department of Chemistry and Biochemistry Brigham Young University April 2006.
4. Jae-Dam Hwang, Kyoung-Min Lee Youn-Jin Lee, **Characteristics Of Silicon Nanocrystals Embedded In The Amorphous-Silicon Carbide Films Deposited By Cat-Cvd At Low Temperature For Optoelectronics Applications**, Electrochem. Soc. 902, 2227,2009.
5. By Frank Caruso, **Nanoengineering of Particle Surfaces**, Adv. Mater, 13, No. 1, January 5, 2001.
6. L. A. Sweatlock, S. A. Maier, and H. A. Atwater, **Highly confined electromagnetic fields in arrays of strongly coupled Ag nanoparticles**, PHYSICAL REVIEW B 71, 235408 2005.
7. Barbara H. Stuart, **Infrared Spectroscopy: Fundamentals And Applications**, Wiley Editorial, 2004.
8. Andrea Tao, Franklin Kim, Christian Hess, Joshua Goldberger, **Langmuir Blodgett Silver Nanowire Monolayers for Molecular Sensing Using Surface-Enhanced Raman Spectroscopy**, Nano Lett., Vol. 3, No. 9, 2003.

## Capítulo 4.

Deposito de nanopartículas mediante la técnica la Langmuir–Blodgett (L-B).

## 4.1 Introducción.

Una vez preparadas las soluciones con nanopartículas funcionalizadas y los sustratos también funcionalizados, se reunieron los requerimientos para comenzar las pruebas preliminares de nanopartículas mediante la técnica Langmuir-Blodgett. Al realizar los primeros depósitos se comenzó a notar la importancia de la limpieza y de proteger el equipo de polvo, vibraciones y corrientes de aire. También se notó la importancia de calcular la cantidad de nanopartículas a esparcir en la interfaz aire agua de la tina L-B. En este capítulo se narra a detalle las cuestiones mencionadas, y las acciones realizadas para solucionar las problemáticas que se presentaron al llevar a cabo los depósitos de nanopartículas en los sustratos.

## 4.2 Puesta en marcha de equipo L-B.

El equipo para Langmuir–Blodgett que fue utilizado en este trabajo, es marca NIMA, modelo 112D. Este equipo no se encontraba instalado ni operativo al momento de inicio de este proyecto de tesis. Por lo que el primer paso fue instalar y acondicionar el dispositivo.

La instalación de él equipo se llevo a cabo siguiendo las instrucciones brindadas por el manual de usuario que acompaña al aparato [1]. Esto comprende el ensamblaje de las piezas que lo conforman, su nivelación, la conexión de la interface PC-LB y la instalación del software de control.

Durante el acondicionamiento del equipo L-B se noto que al trabajar con agua como medio de suspensión de las nanopartículas en la interface aire-agua descrita en el capítulo 1, era necesario que estuviera instalado en una mesa con una gran rigidez, para evitar oscilaciones por vibraciones externas.

El equipo fue montado en una mesa con armadura de estructuras de acero de 4 pulgadas, y además se monto sobre un bloque de mármol el cual se nivelo sobre la mesa. Estas medidas tienen el propósito de minimizar las vibraciones en la tina, o si es posible eliminarlas.

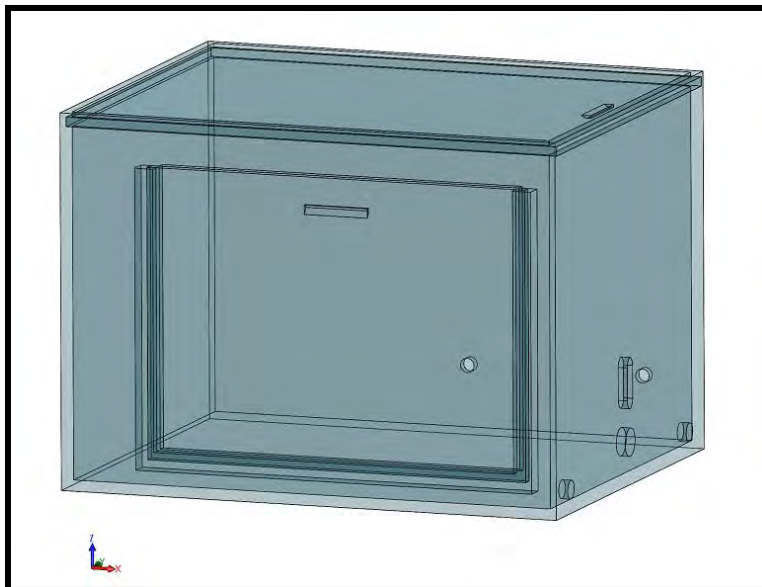
Otro aspecto importante que se noto fue la importancia de la limpieza del quipo y que este debería contar con una protección contra el polvo del ambiente, la respuesta a esta problemática seria el diseño de una urna para proteger la tina del polvo y de partículas suspendidas en el aire.

Este punto es vital ya que estas partículas en el aire pueden alterar la uniformidad de las películas depositadas ya que las unidades a depositar son nanopartículas, y los sustratos tienen el fin de ser usados como mejoradores de señal Raman. Una contaminación en este sustrato significa alteraciones en la medición de la muestra, ya que por la sensibilidad del método es altamente significativa.

El diseño de la tina afrontaba el reto de un material que fuese transparente, y resistente a solventes ya que para el proceso de limpieza de la tina L-B, son empleados cloroformo y acetona para remover residuos de muestras y contaminación.

El material que presto mejores propiedades para este fin fue el vidrio, ya que el acrílico, y otros polímeros similares son solubles en cloroformo. Por lo que no son recomendados para este tipo de urnas.

El diseño de la urna fue pensado en proteger al L-B, sin requerir un cambio de conectores y de sistemas de entrada y salida de líquido para regular su temperatura. Estos accesorios de control de temperatura aun no están instalados pero en un futuro es probable que si, por lo tanto esas entradas fueron consideradas. El diseño de esta urna se llevo a cabo por un software de diseño, la urna diseñada se puede apreciar en la figura 4.1.



**Figura 4.1.** Representación digital de la urna diseñada en 3D, en ella se observan los orificios que corresponden a los conectores eléctricos e hidráulicos. El material de construcción seleccionado fue vidrio de ventana.

### **4.3 Consideraciones y cálculos para realizar un depósito de nanopartículas en L-B.**

El proceso de depósito de nanopartículas mediante la técnica L-B, que se describe a continuación está fundamentado en las referencias [1-10], la idea principal del proceso viene de la referencia [1], y detalles específicos y finos corresponden a [9-10]. Cuando se conto con los procedimientos necesarios basados en la literatura y en el manual de usuario y con sustratos y nanopartículas funcionalizadas, el siguiente paso es realizar los experimentos para depositar las nanopartículas. Sin embargo previo a esto es indispensable la limpieza de la tina.

La limpieza de la tina se efectúa empleando papel óptico empapado de acetona y cloroformo. El primer proceso de limpieza es con acetona ya que esta tiene la capacidad de retirar pequeñas cantidades de agua que hayan quedado en la tina. También al ser menos volátil que el cloroformo permite la adhesión de polvo y pequeños sólidos que quedan en la tina tras una sesión de uso.

La limpieza con acetona se realiza 3 veces, para garantizar que en estas pasadas sea retirado la mayor cantidad de impurezas. Posterior mente se lleva a cabo la limpieza empleando ahora cloroformo para empapar el papel óptico.

La limpieza se efectúa dos veces aplicando presión firme pero no intensa a toda el área de la tina y de las barreras contenedoras que regulan la tensión superficial del agua. Si al término de este proceso se percibe algún sector de la tina con cloración, se repite el proceso hasta eliminarlo.

El proceso descrito debe de ser llevado a cabo previo al uso del equipo para depositar una película, y también cuando estando en uso se desea cambiar de muestra a depositar. Una vez efectuado se procede a llenar la tina con agua desionizada hasta la altura rasante a la barrera de la tina. De esta forma queda lista para su uso.



Una vez realizada la limpieza, se realiza el cálculo de la cantidad solución que será esparcido sobre la superficie del agua en la tina. Para este cálculo es necesario conocer qué cantidad de nanopartículas hay por unidad de volumen, y la cantidad que se necesita de ellas para cubrir la superficie deseada de la tina LB.

```

%% programa para calcular la densidad de nanopartículas.
RAg=153*10^-12;
NA=6.02214179*10^23;
Rnp=90*10^-9;
M=0.1;
ALB=4.9*10^-3;
V=9;%volumen de la solución en mililitros.
L=1900*10^-9;
%volumen de el átomo.
VAg= (2/3)*pi*(RAg)^3;
% volumen de la nanopartícula esférica.
%Vnp=(2/3)*pi*(Rnp)^3;
%volumen de una nanopartícula barra circular.
Vnp=pi*Rnp^2*L;
%volumen de una nanopartícula cubica.
%Vnp=L^3;
%numero de átomos por nanopartícula.
nanp= Vnp/VAg;
%número de nanopartículas por molaridad dada. En la síntesis.
nNP=M*NA/nanp;
%area proyectada de una nanopartícula de esférica.
ANP= pi*(Rnp)^2;
%área proyectada de una nanopartícula cubica.
%ANP=L^2;
%área proyectada de una nanopartícula larga.
%ANP=2*Rnp*L;
%numero de nanopartículas para monocapa en el área de él LB
nNpALB=ALB/ANP;
% densidad de nanopartículas por litro
D=nNP/ (V*10^-3);
%volumen necesario para una monocapa en el LB
VLB= nNpALB/D;

```

**Figura 4.2.** Programa implementado en matlab para estimar la cantidad de nanopartículas obtenidas, en función de la molaridad agregada y el numero de átomos por nanopartícula (variable:  $nNP$ ), así como la cantidad de solución necesaria para obtener una monocapa ( $VLB$ , en un área de  $49 \text{ cm}^2$ ).

Esta estimación se lleva a cabo calculando el número de átomos que conforman una nanopartícula, y dividiendo este entre el número de átomos contenidos en la molaridad empleada en el momento de síntesis multiplicado por un factor de eficiencia de la reacción.

Dicho cálculo fue implementado en matlab y su código es mostrado en la figura 4.2. En él se encuentran consideradas algunas morfologías de nanopartículas. Se considera también cual es el área proyectada deseada sobre la superficie del agua del L-B.

El programa estima la cantidad de partículas de forma aproximada, no es la exacta, pero este dato es muy útil para la estimación de área y presión necesarias en un depósito situación que será descrita en la siguiente sección. En la cual estos datos serán usados para determinar las mejores condiciones para un depósito de nanopartículas.

#### **4.4 Desarrollo experimental para depositar nanopartículas mediante la técnica L-B.**

Cuando se conoce la cantidad de solución requerida para una monocapa flotante en el L-B, se procede a encender la PC que controla el aparato, se accede al software, y se realizan las consideraciones descritas por el manual.

El primer paso es la calibración a cero de la presión de la tina, esta se lleva a cabo de la siguiente manera. Las barreras son abiertas y la presión se fija a cero, es imperativo realizar esto solo cuando se está seguro de la limpieza de la tina así como de la superficie del agua.

Ya que la referencia de presión es cero, se esparce el volumen de la solución que contiene las nanopartículas obtenida mediante el software, y se deja evaporar el cloroformo que servía de medio para la solución coloidal de las nanopartículas.

Cuando este se evapora (3 minutos aproximadamente después), se selecciona en el menú de el software de control la opción de control de área y se fija a  $49 \text{ cm}^2$ . Esta área fue la que se estimo mediante el programa implementado en matlab.

Cuando el control de área es estable, se registra el valor de presión que marca el indicador en la pantalla de interface correspondiente al software de control. Se detiene la rutina de control de área y ahora se selecciona la opción de control de presión y en la casilla correspondiente, es ingresado el valor que se registro durante la rutina de control de área.

Se fijan en este momento los parámetros deseados de velocidad de avance del sustrato en ingreso y regreso. Se monta el sustrato en el sujetador y se comienza el proceso de depósito, accionando en el menú la rutina de descenso de el sujetador, cuando este termina se acciona la opción de regreso de sujetador y al final se puede retirar el sustrato de el sujetador con las partículas depositadas.

Esta rutina de depósito puede ser guardad como archivo y recurrida de nuevo mediante la opción de programación que se encuentra en el menú de el software de interface. En particular no se recomienda esta opción ya que aunque se haya estimado los parámetros de presión y área. Estos están sujetos a las variaciones atmosféricas y dado el tamaño de las partículas a depositar presentan una gran relevancia.

Si se desea obtener multicapas solo hay que repetir la rutina o precargarla, bajo la consideración mencionada en el párrafo anterior, y considerando que la cantidad de nanopartículas en la interface aire agua puede no ser suficiente para el total de capas deseadas.

Se recomienda leer el manual propio del equipo ya que en este documento no pueden ser mencionadas todas las opciones del software así como todas las capacidades del equipo. Solo se mencionan las cosas más relevantes encontradas durante el proceso de experimentación, referentes al proceso y al equipo.

Durante el desarrollo de este proyecto se llevaron a cabo numerosos depósitos hasta que se depuro la técnica que se describió anteriormente de considerar el área como referente para la presión necesaria.

Durante estas pruebas se determino que las velocidades de desplazamiento del sustrato en aproximación y extracción deberían ser las mismas y en base a dicha experimentación se determino que fuera de 1mm/min.

En lo que respecta a la presión la que resultado de las mediciones en la opción de control de área para el volumen calculado fue alrededor de  $10\text{mN/m}^2$ , por lo que se fijo este parámetro con esta magnitud.

**Tabla 4.1.** Comparativa entre el rango de valores calculados para cantidad de solución necesaria para el depósito de nanopartículas de la muestra AgNP-7-f. El volumen que dio mejores resultados es el de la muestra LB-V-4 la cual en la tabla se encuentra resaltada en negro.

Clave de muestra.	Solución.	Cantidad de NP'S en $\mu\text{l}$ .	Velocidad de inmersión.	Velocidad de extracción.	Presión $\text{mN/m}^2$
LB-V-1	AgNP-7-f	7.5	1mm/min	1mm/min	10
LB-V-2	AgNP-7-f	7.6	1mm/min	1mm/min	10
LB-V-3	AgNP-7-f	7.8	1mm/min	1mm/min	10
LB-V-4	AgNP-7-f	7.9	1mm/min	1mm/min	10
LB-V-5	AgNP-7-f	8	1mm/min	1mm/min	10
LB-V-6	AgNP-7-f	8.1	1mm/min	1mm/min	10
LB-V-7	AgNP-7-f	8.2	1mm/min	1mm/min	10

Considerando en base a cálculo el volumen de la solución necesario para un depósito exitoso se encontró que el volumen requerido oscilaba entre  $7.5\mu\text{l}$ - $8.2\mu\text{l}$ . Para determinar

que volumen entre ese rango era el óptimo. Se realizaron una serie de experimentos que se resumen en la tabla 4.1. Al final de esa serie de experimentos se determinó que la mejor concentración era de  $7.9\mu\text{l}$ .

Cuando se determinó esta cantidad se depositaron en repetidas ocasiones partículas de la muestra AgNP-7-f, la cual fue empleada en este proceso de ajuste fino de parámetros referentes al depósito mediante L-B.

En el siguiente capítulo se describe la caracterización realizada a sustratos realizados con los parámetros correspondientes a la muestra que recibe como nomenclatura LB-V-4. Que fue la que presentó mejores prestaciones. En comparación con las demás muestras realizadas con diferentes parámetros, tales como presión, cantidad de solución, velocidad de depósito, y área.

Es importante que las muestras generadas sean almacenadas en un recipiente rígido, el que mostró mejores resultados durante este trabajo fue una caja de Pétri pequeña con rosca, ya que protege de el polvo y al ser rígida impide el daño de la película de los sustratos, dicha caja debe de alojar solo a uno para evitar que se dañen entre varios.

## Referencias.

1. NIMA Technology, **Langmuir Blodgett troughs, operating manual** 6th Edition, 2004.
2. Efrosini Kokkoli and Charles F. Zukoski, **Interaction Forces between Hydrophobic and Hydrophilic Self-Assembled Monolayers**, Journal of Colloid and Interface Science 230, 176–180, 2000.
3. Andrea Tao, Franklin Kim, Christian Hess, Joshua Goldberger, Rongrui He, Yugang Sun, Younan Xia, and Peidong Yang, **Langmuir–Blodgett Silver Nanowire Monolayers for Molecular Sensing Using Surface-Enhanced Raman Spectroscopy**, Nano Lett., Vol. 3, No. 9, 2003.
4. Irina Černiukė, Sigita Tamulevičius, Igoris Prosyčevs, Judita Puišo, Asta Guobienė, **Formation Of Metalorganic Multilayer Structures By Langmuir-Blodgett Technique**, Materials Science, Vol. 12, No. 4. 2006.
5. Kirsten L. Genson, Jason Holzmueller, Chaoyang Jiang, Jun Xu, Jacob D. Gibson, Eugene R. Zubarev, and Vladimir V. Tsukruk, **Langmuir-Blodgett Monolayers of Gold Nanoparticles with Amphiphilic Shells from V-Shaped Binary Polymer Arms**, Langmuir, Vol. 22, No. 16, 2006.
6. Fei Xiao, Hong-Guo Liu, and Yong-Ill Lee, **Formation and Characterization of Two-Dimensional Arrays of Silver Oxide Nanoparticles under Langmuir Monolayers of n-Hexadecyl Dihydrogen Phosphate**, Bull. Korean Chem. Soc. Vol. 29, No. 12, 2008.
7. Raj Kumar Gupta, K. A. Suresh, and Sandeep Kumar, **Monolayer of amphiphilic functionalized gold nanoparticles at an air-water interface**, PHYSICAL REVIEW E 78, 032601 2008.
8. Shuxi Dai, Xingtang Zhang, Zuliang Du, Yabin Huang, Hongxin Dang, **Structural properties and Raman spectroscopy of lipid Langmuir monolayers at the air–water interface**, Colloids and Surfaces B: Biointerfaces 42,21–28, 2005.

9. Krishanu Ray, Ramachandram Badugu, and Joseph R. Lakowicz, **Langmuir-Blodgett Monolayers of Long-Chain NBD Derivatives on Silver Island Films: Well-Organized Probe Layer for the Metal-Enhanced Fluorescence Studies**, J. Phys. Chem. B, 110, 13499-13507, 2006.
10. Peidong Yang and Franklin Kim, **Langmuir - Blodgett Assembly of One-Dimensional Nanostructures**, CHEMPHYSCHEM, 3, 503 – 506, 2002.

## Capítulo 5.

**Caracterización de los sustratos obtenidos.**



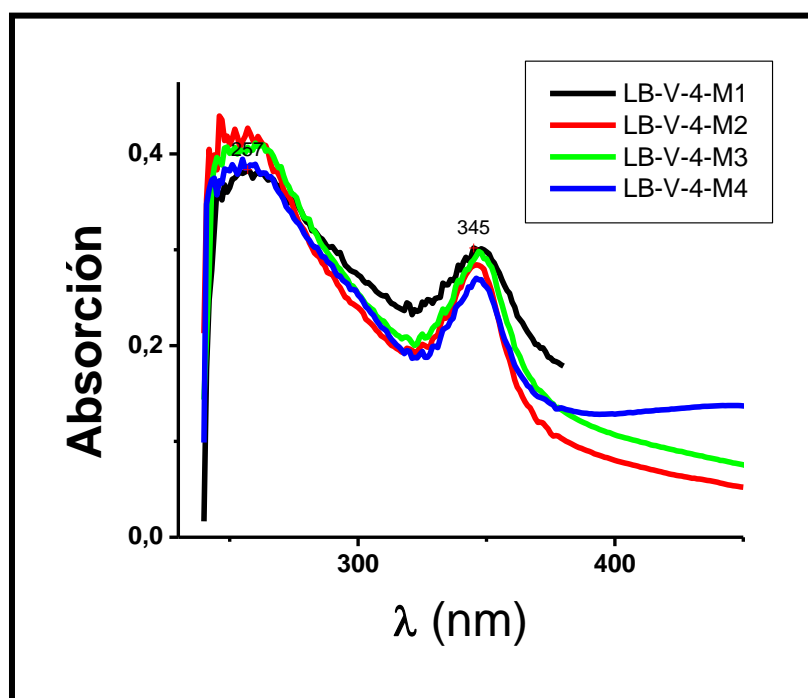
## 5.1 Introducción.

Después de desarrollar el proceso de síntesis, funcionalización y depósito de las nanopartículas sobre el sustrato [1], y encontrar las condiciones óptimas para su depósito, los sustratos se caracterizaron por medio de espectro de absorción, microscopia electrónica y se revisó su respuesta Raman. Para la evaluación de la respuesta Raman se empleó rodamina 6G en concentración micro molar. Dicha concentración en las mismas cantidades no es detectada en un sustrato de los empleados, pero al usar un sustrato con nanopartículas sí es posible su detección.

## 5.2 Caracterización mediante espectro de absorción.

La primera aproximación para caracterizar los sustratos obtenidos fue por medio de la toma de su espectro de absorción, el cual debería corresponder en cierto grado al espectro que presentaban las nanopartículas.

Para realizar esta medición se tomo una línea base con un sustrato sin nanopartículas. Y se llevo a cabo la medición de los diferentes sustratos obtenidos mediante la técnica L-B, la cual se desarrollo en el capítulo anterior.



**Figura 5.1.** Espectros de absorción correspondientes a los parámetros de la muestra LB-V-4, los índices M# representan el número de muestra de este grupo. Si se compara la forma de él espectro con el de la figura 3.5 se puede observar la correspondencia, estos espectros no se normalizaron con el propósito de manifestar que son de baja intensidad.

Los espectros obtenidos corresponden al adquirido en la muestra AgNP-7-f (figura 3.5), pero con menos intensidad, esto puede ser debido a que en la película hay menos cantidad de nanopartículas que en la solución cuando se midió su espectro.

Para poder obtener señal se uso un tiempo de integración de 54ms, ya que con tiempos menores de integración no se obtenía definición de los picos de absorción. Los espectros de absorción de diferentes muestras elaboradas con los parámetros encontrados se muestran en la figura 5.1.

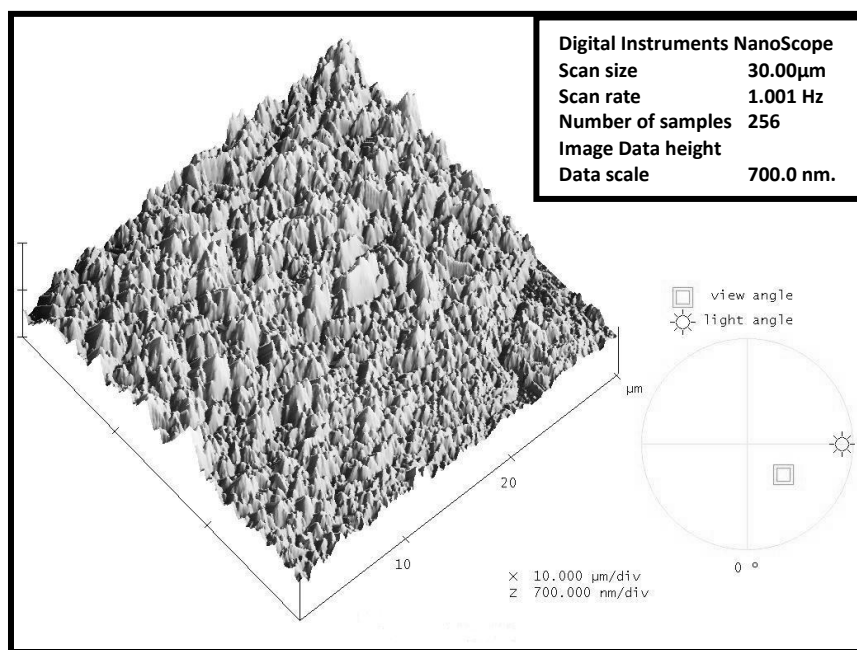
### **5.3 Caracterización mediante microscopia de fuerza atómica (AFM).**

Los sustratos que fueron caracterizados, por medio de su espectro de absorción posteriormente fueron caracterizados por medio de microscopia de fuerza atómica. En los escaneos realizados mediante AFM, se encontró una uniformidad razonable en los diferentes sustratos.

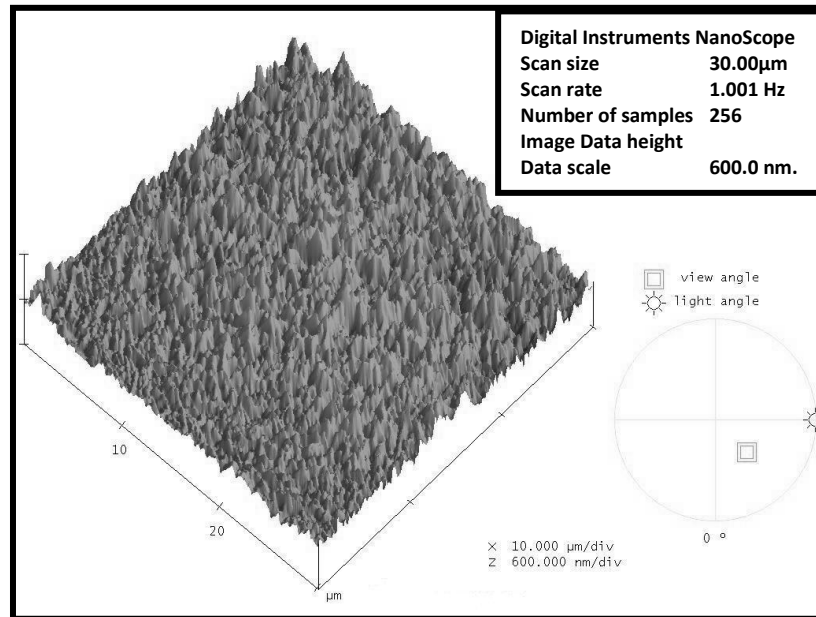
A continuación se muestran imágenes tomadas por medio AFM de los sustratos analizados mediante espectro de absorción en la sección anterior. Las fotografías en las figuras 5.2-5.5, muestran una región representativa del total de cada sustrato. El área mostrada corresponde a 30 $\mu$ m por lado con una profundidad en algunas de 700nm y en otras de 600nm.

Las imágenes de microscopia fueron tomadas por el mismo microscopio, en todos los casos, y bajo los mismos parámetros, la frecuencia de escaneo la cual fue de 1001Hz, y todas las imágenes se adquirieron con la luz encendida. Se sospecha que las barras depositadas están en posición vertical respecto del sustrato, en base a la morfología de relieve que se encuentra en las imágenes.

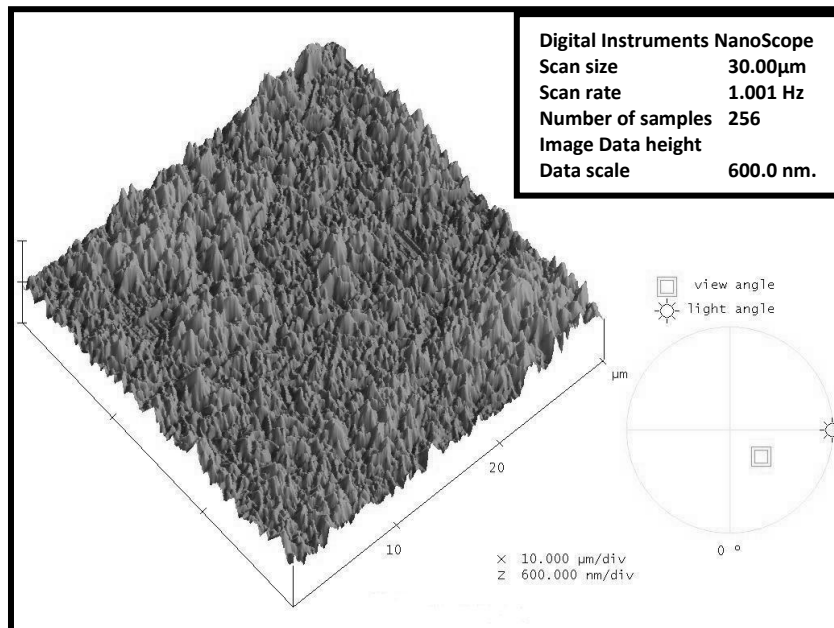
Una hipótesis que se tiene de este comportamiento es debido a las interacciones hidrófobas e hidrófilas de los sustratos y de las nanopartículas. La hipótesis es la siguiente: cuando las barras son depositadas en la interfase aire agua, la sección de la barra que tiene menor contacto con el agua área axial, como la barra esta forrada de una molécula que por su naturaleza tiende a repelerse del agua la sección lateral de la barra se yergue para evitar que el área mayor quede en contacto con el agua. Y al ser transferidas al sustrato la presión ejercida por las barreras impide que la barra pueda ser colocada en forma lateral.



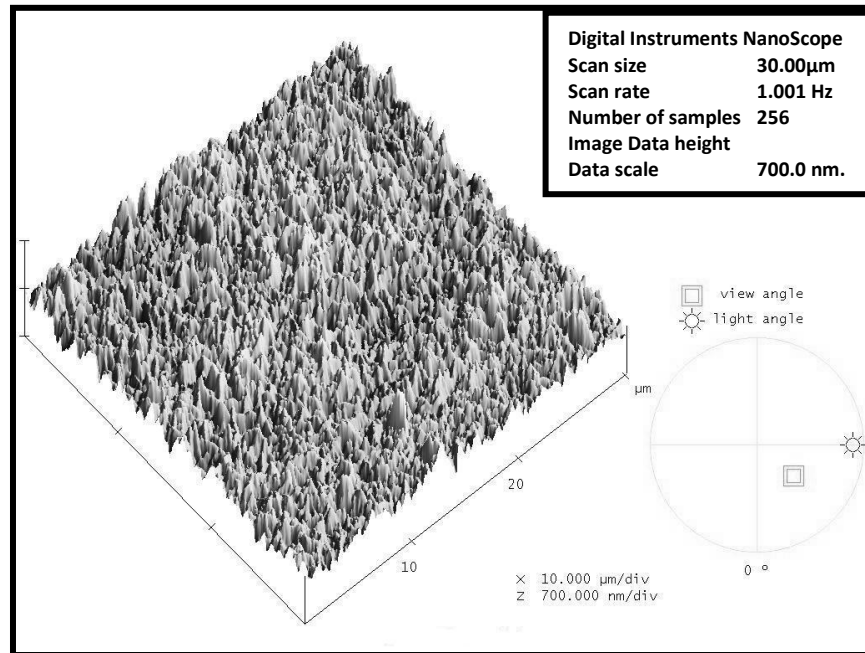
**Figura 5.2.** Imagen realizada por medio de AFM, de la muestra LB-V-4-M1. El escaneo se llevo a cabo en una región de  $30\mu\text{m} \times 30\mu\text{m}$ , con una profundidad de 700nm.



**Figura 5.3.** Imagen realizada por medio de AFM, de la muestra LB-V-4-M2. El escaneo se llevo a cabo en una región de 30 $\mu$ m x 30 $\mu$ m, con una profundidad de 600nm.



**Figura 5.4.** Imagen realizada por medio de AFM, de la muestra LB-V-4-M3. El escaneo se llevo a cabo en una región de 30 $\mu$ m x 30 $\mu$ m, con una profundidad de 600nm.



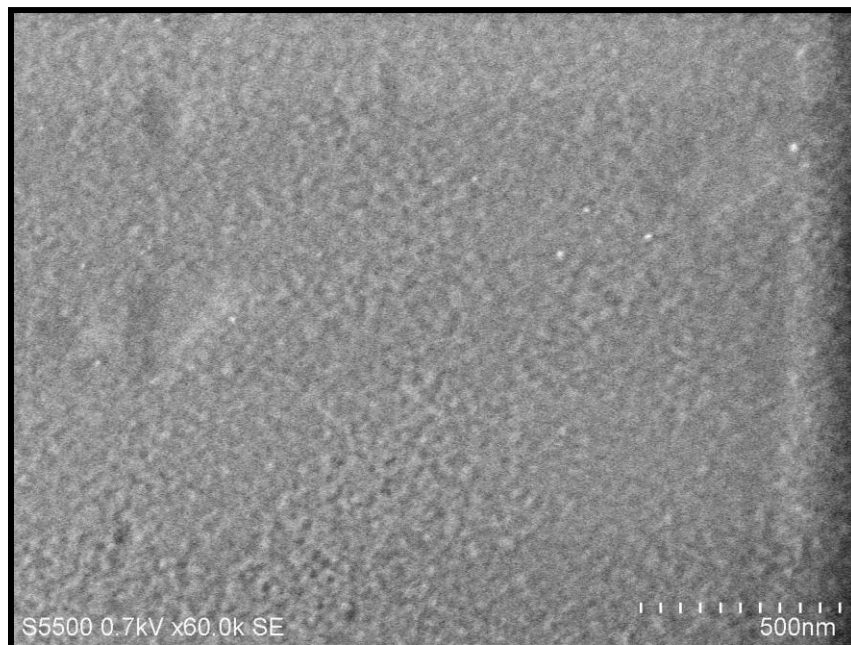
**Figura 5.5.** Imagen realizada por medio de AFM, de la muestra LB-V-4-M4. El escaneo se llevo a cabo en una región de  $30\mu\text{m} \times 30\mu\text{m}$ , con una profundidad de  $700\text{nm}$ .

## 5.4 Caracterización mediante microscopia de barrido electrónico (SEM).

Posteriormente a la caracterización de los sustratos por AFM, se recurrió a microscopia barrido electrónico. En esta etapa de caracterización se presento una problemática debido a que las muestras que fueron revisadas se cargaban rápidamente y las imágenes que se obtuvieron no son muy claras, sin embargo en las figuras 5.6 y 5.7 se muestra los resultados obtenidos mediante esta microscopia, dichas imágenes corresponden a la muestra catalogada con el nombre LB-V-4-M4.

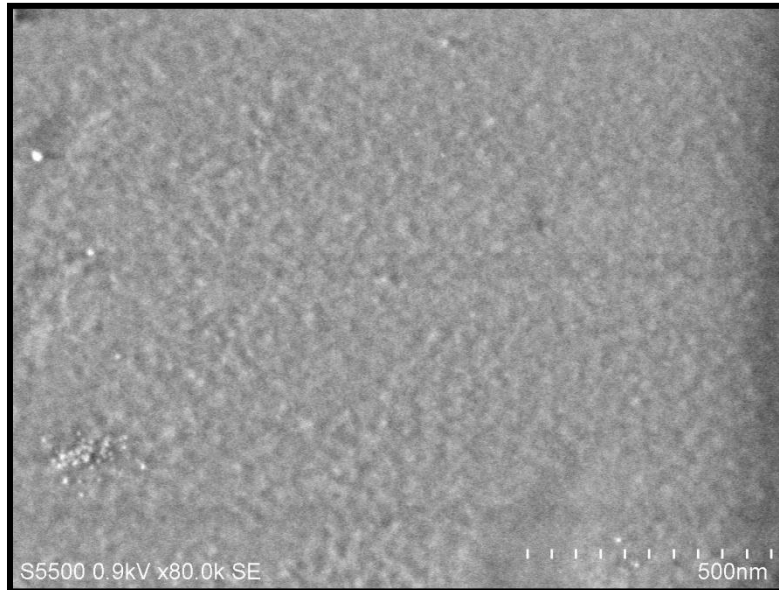


Las imágenes que se muestran presentan algunos puntos brillantes en alguna sección, estos puntos se atribuyen a las partículas esféricas remanentes que no cambiaron de morfología. Y que aun se encuentran en la solución coloidal que alberga a las nanopartículas.



**Figura 5.6.** Imagen SEM, de el sustrato LB-V-4-M4, tomada a 0.7kV y a 60 mil aumentos. En la fotografía no se logra apreciar de forma clara nanopartículas, solo se percibe una especie de alfombra, esto es causado por la carga que almacena el sustrato lo que provoca la pérdida de imagen. Y de los contornos de los elementos que la conforman.

En este caso en forma desafortunada no se logro una imagen definida de los sustratos adjudicada a la presencia de estática, para corroborar el hecho de que en el sustrato existía la presencia de nanopartículas, se efectuó un raspado de la película depositada sobre una rejilla para microscopia electrónica de transmisión, la cual se monto en el porta muestra de el microscopio electrónico, en la figura 5.8 se puede apreciar la imagen, en la cual se confirma la existencia de barras en la muestra.



**Figura 5.7.** Imagen SEM, de el sustrato LB-V-4-M4, tomada a 0.9kV y a 80 mil aumentos. En la fotografía no se logra apreciar de forma clara nanopartículas, al igual que en la figura 5.6 la imagen esta opacada por la carga estática almacenada por la muestra.



**Figura 5.8.** Imagen SEM, correspondiente al raspado de nanopartículas de la muestra LB-V-4-M4, tomada a 15.0kV y a 15 mil aumentos, en la cual se aprecian barras.

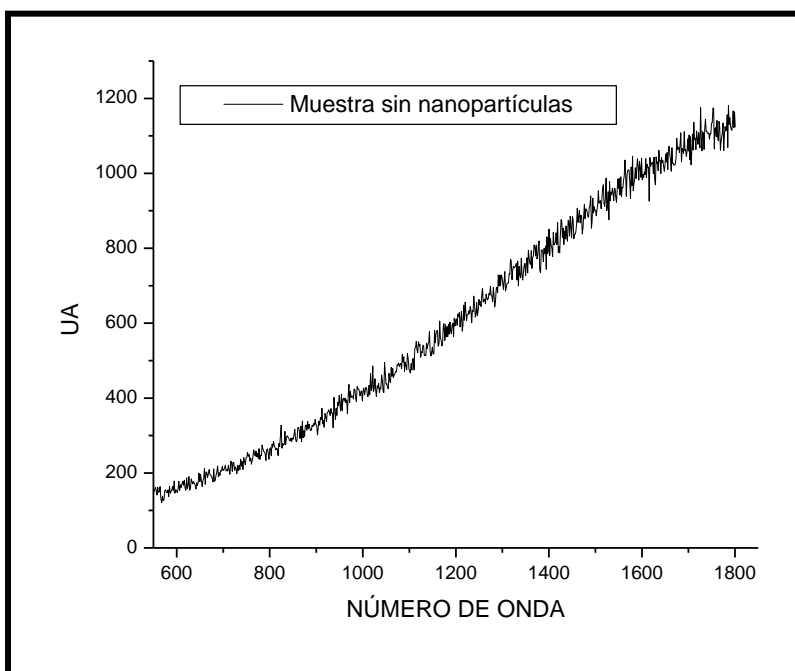


## 5.5 Respuesta Raman de los sustratos.

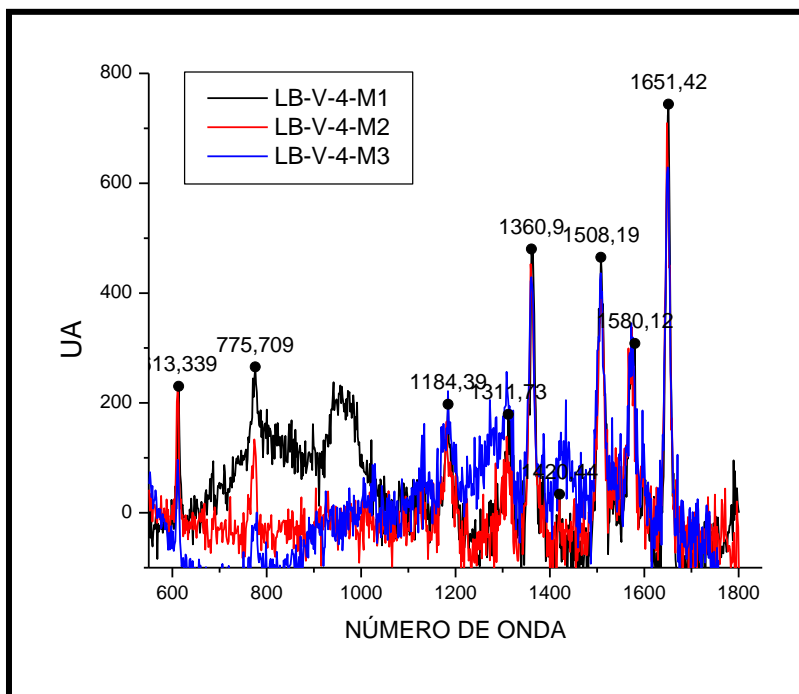
En esta sección se muestra la respuesta Raman de los sustratos obtenidos a lo largo de este trabajo. En las pruebas realizadas se empleó rodamina 6G, en una concentración de  $1.0 \times 10^{-6} \text{M}$  preparada en agua desionizada.

El láser empleado en la medición fue de 514nm, su potencia es de 25mW, pero se usó durante la medición solo el 8% de su potencia.

Para la realización de la medición se usó la cantidad de 20µl de la solución preparada de rodamina 6G por cada sustrato. Se usó un sustrato sin nanopartículas para comparar el espectro Raman con y sin nanopartículas.



**Figura 5.9.** Espectro Raman de sustrato sin nanopartículas, la cantidad de rodamina empleada fue de 20µl, con una concentración de  $1 \times 10^{-6} \text{M}$ . En este caso solo se puede percibir la fluorescencia de la muestra.



**Figura 5.10.** Espectro Raman de tres de las muestras caracterizadas en las secciones anteriores una vez restada la fluorescencia. se puede apreciar una uniformidad razonable entre los picos de las muestras en la región de  $1100\text{cm}^{-1}$  a  $1800\text{cm}^{-1}$ , los picos marcados están presentes en la rodamina 6G en la literatura [2,3].

El espectro registrado en la medición del sustrato sin nanopartículas se muestra en la figura 5.9; en la cual se puede observar solo la fluorescencia de la rodamina. En esta prueba no se obtuvieron picos correspondientes a Raman. Después se llevó a cabo la medición de las muestras que sí contenían nanopartículas y que fueron caracterizadas en las secciones anteriores. La respuesta Raman de estas muestras se ilustra en la figura 5.10. En dicha figura se incluye la respuesta de 3 sustratos, en las áreas que se probó la respuesta Raman fue similar. Es importante aclarar que en la figura 5.10, las gráficas mostradas fueron modificadas en cuanto a que se restó la curva de fluorescencia de cada una para mostrar un espectro más claro. La comparación de las figuras 5.9 y 5.10 muestra que los sustratos con nanopartículas generaron SERS, ya que en la muestra de control de rodamina 6G sin nanopartículas no se pueden apreciar picos correspondientes a Raman.

## Referencias.

1. NIMA Technology, **Langmuir Blodgett troughs, operating manual 6<sup>th</sup> Edition**, 2004.
2. Yu-Chuan Liu, Chung-Chin Yu and Sen-Fu Sheu, **Low concentration rhodamine 6G observed by surface-enhanced Raman scattering on optimally electrochemically roughened silver substrates**, J. Mater. Chem, 16, 3546–3551, 2006.
3. Jianing Chen, Thomas Martensson, Kimberly A Dick, **Surface-enhanced Raman scattering of rhodamine 6G on nanowire array decorated with gold nanoparticles**, Nanotechnology 19, 275712, 2008.



## Conclusiones y trabajo futuro.

## Conclusiones.

- En este trabajo de tesis se logro obtener una buena aproximación a sustratos con nanopartículas ordenadas mediante la técnica Langmuir–Blodgett.
- Se logro realizar la síntesis de nanopartículas de plata, también se comenzó la experimentación para obtener morfologías diferentes a esferas.
- Además se logro una ruta para la funcionalización de nanopartículas por medio de moléculas anfifílicas que posean un grupo funcional tiol o amino.
- En el caso de los sustratos fue posible obtener una ruta semejante a la de funcionalización de las nanopartículas pero empleando una molécula que posee en su extremo una doble ligadura entre átomos de carbono.
- Las funcionalizaciones desarrolladas generan un carácter hidrófobo en las nanopartículas y en los sustratos lo que las hace ideales para ser empleadas en la técnica L-B.
- Durante la aplicación de las pruebas preliminares se noto que el equipo necesitaba ser protegido de vibraciones y de impurezas en el ambiente. Ese problema fue solucionado montando el aparato sobre una mesa rígida y sobre una placa de mármol. Para la problemática de las impurezas en el ambiente se le fabrico una urna protectora.
- Cuando el equipo estuvo a punto se logro obtener una metodología para el cálculo de la cantidad de solución y de la presión necesaria (descrita en el

capítulo 4). Este paso es de vital importancia para la obtención de un sustrato con una buena uniformidad de distribución de nanopartículas.

- Al realizar el proceso de caracterización posterior al depósito de las nanopartículas es importante que el sustrato obtenido sea guardado en un recipiente que pueda ser cerrado y rígido, en este trabajo fue notado que el receptáculo ideal para dichos sustratos es una caja de Pétri cerrada por rosca.
- Durante la caracterización en el apartado de respuesta Raman se logro obtener señal en sustratos con una concentración de  $1.0 \times 10^{-6}$  M de rodamina 6G. Concentración que en un sustrato sin nanopartículas no muestra señal.

## Trabajo futuro.

Para trabajo futuro se espera obtener sustratos con secciones individuales cubiertas con nanopartículas los cuales estén funcionalizados con alguna molécula específica que permita la detección de algún agente de interés en biomédica. Otro trabajo por hacer es lograr explicar el cambio de morfología que sufrieron las nanopartículas durante el proceso de funcionalización y su corrimiento en absorción hacia el UV, esto es un resultado curioso que es dejado para futura investigación ya que no se encontró una explicación durante el tiempo asignado a este proyecto de tesis.