



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

**Síntesis de nanopartículas de Au y su funcionalización
con dodecanotiol**

TESIS
PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
MAESTRIA EN CIENCIAS QUIMICAS

PRESENTA
Q.A. JOSAFAT ALONSO SEGURA ZAVALA

TUTORA:
DRA. CITLALI SÁNCHEZ AKÉ
CENTRO DE CIENCIAS APLICADAS Y DESARROLLO TECNOLÓGICO

Ciudad Universitaria, Cd. Mx., enero de 2017



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: Dr. Dwight Roberto Acosta Najarro

VOCAL: Dra. Elizabeth Chavira Martínez

VOCAL: Dr. Pandiyan Sarasvathi Thangarasu

VOCAL: Dra. América Rosalba Vázquez Olmos

SECRETARIO: Dra. María de Lourdes Chávez García

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

LABORATORIO DE FOTOFÍSICA Y PELÍCULAS DELGADAS. CCADET

ASESOR DEL TEMA:

Dra. CITLALI SANCHEZ AKÉ

SUSTENTANTE:

JOSAFAT ALONSO SEGURA ZAVALA

Agradecimientos

A la Universidad Nacional Autónoma de México y al Posgrado en Ciencias Químicas por la oportunidad de realizar mis estudios de Maestría.

A mis padres que sin su apoyo no hubiera podido lograrlo.

A Susy que siempre estuvo a mi lado.

A la Dra. Citlali Sánchez Aké, por la gran ayuda brindada para la elaboración de mi tesis. Gracias

Al CONACyT por la beca de estudios de maestría No. de becario 594595, al Dr. Mayo Villagrán y el CONACYT por la beca de ayudante de investigador Nivel III del SNI y a la DGAPA-UNAM por la beca del proyecto PAPIIT IG100415.

A la Dra. Beatriz de la Mora, por su guía en este mundo de la nanotecnología. Gracias

Al Centro de Ciencias Aplicadas al Desarrollo Tecnológico (CCADET), por permitir el uso de sus instalaciones para la elaboración de este proyecto.

A mi comité tutorial: Dr. Dwight Roberto Acosta Najarro, Dra. Elizabeth Chavira Martínez, Dr. Pandiyan Sarasvathi Thangarasu, Dra. América Rosalba Vázquez Olmos, Dra. María de Lourdes Chávez García, por el tiempo que dedicaron para revisar mi trabajo de tesis.

Al Laboratorio Central de Microscopia del IFUNAM por la caracterización de muestras y en particular a los técnicos Carlos Magaña y Roberto Hernández.

Al Laboratorio Universitario de Caracterización Espectroscópica del CCADET por el apoyo otorgado para la caracterización de muestras.

Los recursos e infraestructura utilizados en esta investigación fueron financiados parcialmente por el proyecto: Proyecto 278094 CONACyT-CNR apoyado por el FONCICYT

TABLA DE CONTENIDO

Resumen	5
Objetivo	7
Justificación	8
1. Introducción.....	9
2. Capitulo 1	13
Marco teórico.....	13
2.1 Nanoestructuras de Au: películas y nanopartículas. Propiedades físicas y químicas.	13
2.2 Método de síntesis. <i>Sputtering</i> - Pulverización catódica	15
2.3 Funcionalización de Nanopartículas de oro	29
3. CAPITULO 2.....	32
Desarrollo experimental.....	32
3.1 Películas	32
3.2 Transformación a Nanopartículas	33
3.3 Funcionalización.....	36
3.4 Caracterización	38
4. Capitulo 3	40
Resultados	40
4.1Películas. (UV-Vis).....	40
4.2 Transformación a nanopartículas	42
4.3Funcionalización.....	47
Discusión de Resultados	60
5. Conclusiones.....	61
Aplicaciones	63
Referencias	64

RESUMEN

Las nanopartículas metálicas funcionalizadas han sido estudiadas, para su uso en fotónica, catálisis, como sensores y marcadores. Muchos trabajos se han centrado en estudiar la funcionalización con tioles de sistemas de oro coloidal y monocapas auto-ensambladas (SAM por sus siglas en inglés *Self-Assembled Monolayer*). Esto se debe a la afinidad entre oro (Au) y los tioles, ya que éstos contienen el grupo funcional R-SH y son nucleófilos (especies químicas que terminan con cargas positivas). Típicamente, las SAM de tiol se preparan usando una capa de metal compacto de alta calidad soportada sobre obleas de silicio o de vidrio, crecida mediante depósito físico en fase vapor. El grupo funcional formado por azufre, genera un enlace tiolato, con la superficie metálica y por lo tanto es posible anclar al sustrato, por un enlace covalente coordinado, la cadena hidrocarbonada de longitud es variable según el número de átomos de carbono. Además de su uso extensivo en SAMs hay un interés por el estudio de la interacción de compuestos tiolados, con nanopartículas debido, a sus aplicaciones en biomedicina.

El objetivo de este proyecto es estudiar la funcionalización, con dodecanotiol de nanopartículas de Au adheridas a sustratos sólidos. La ventaja de usar nanopartículas sobre sustratos sólidos, es que se tienen propiedades ópticas, como la presencia de una banda de absorción en el visible, relacionada con el fenómeno de plasmón de superficie localizado. Por lo anterior, otro objetivo es estudiar la respuesta plasmónica de las nanopartículas de Au funcionalizadas, para su aplicación posterior como sensores.

Se comparó la funcionalización de nanopartículas formadas por diferentes métodos de síntesis, sobre sustratos sólidos (vidrio y silicio). Las películas delgadas se sintetizaron por pulverización catódica y la formación de nanopartículas se realizó por dos métodos: recocido térmico y por irradiación con láser pulsado. El primero consistió en el recocido de las películas delgadas en un horno a 400° C durante 2h. En el segundo método, la formación de nanopartículas resulto de la irradiación de

películas metálicas, con espesores de decenas de nanómetros, con pulsos de láser de nanosegundos.

La funcionalización se realizó como paso subsiguiente, poniendo en contacto el sustrato nanoestructurado con la solución que contenía el tiol. El protocolo para la funcionalización se llevó a cabo de dos maneras la primera es la inmersión de un sustrato recién preparado en solución de tiol etanólico al final de ~ 48 h, a temperatura ambiente. La segunda fue poner una gota de la solución de tiol sobre la muestra y observarla durante 3 h a temperatura ambiente.

Las muestras se caracterizaron con diferentes técnicas para determinar la funcionalización, tales como absorbanza UV-Visible, espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR por sus siglas en inglés *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*) y espectroscopia Raman. Se encontraron las condiciones óptimas de funcionalización. Los resultados indican que las NP's de Au se funcionalizaron por los métodos utilizados en este trabajo, manteniéndose adheridas al sustrato y mostrando la banda de absorción característica.

OBJETIVO

El objetivo de esta tesis es estudiar la funcionalización con dodecanotiol de nanopartículas de oro (Au) adheridas a sustratos sólidos.

Objetivos particulares

- a) Obtener películas delgadas de Au por *sputtering* (pulverización catódica), sobre sustratos sólidos (vidrio y silicio)
- b) Fabricación de nanopartículas de Au a partir de las películas delgadas obtenidas, por *sputtering* pulverización catódica, con diferentes métodos: recocido térmico y ablación láser
- c) Funcionalizar con dodecanotiol las nanopartículas obtenidas por recocido térmico y ablación láser
- d) Caracterizar las nanopartículas funcionalizadas por las técnicas: UV-Visible, FTIR, espectroscopía Raman

JUSTIFICACIÓN

Este trabajo consiste en funcionalizar nanopartículas de Au adheridas a sustratos sólidos con la finalidad de aprovechar las propiedades ópticas de las nanopartículas metálicas y su afinidad con grupos funcionales.

La justificación de este estudio radica en que, no es común utilizar nanopartículas adheridas a sustratos sólidos, sino que típicamente se funcionalizan en coloide o capas delgadas auto-ensambladas (SAMs). Sin embargo, el utilizar sustratos sólidos puede ser utilizado para producir sensores aprovechando la absorción óptica de las nanopartículas.

Para evaluar el desempeño de las NPs en sustratos sólidos, es necesario, primero lograr la funcionalización y estudiar su estabilidad. Como segundo paso, estudiar la absorción óptica de las muestras ya funcionalizadas. En este trabajo se hicieron ambos pasos utilizando nanopartículas de Au producidas por dos métodos físicos, lo que lo distingue de otros estudios basados en métodos químicos. La principal aportación consiste en que se encontraron las condiciones para funcionalizar las nanopartículas manteniendo su respuesta óptica.

1. INTRODUCCIÓN

La nanotecnología es el estudio, diseño, creación, síntesis, manipulación y aplicación de materiales, aparatos y, sistemas funcionales de tamaños del orden de nanómetros. Los nanomateriales son una nueva clase de materiales cuyo tamaño se encuentra entre 1 a 100 nanómetros (nm) en al menos una de sus dimensiones. De este modo, una película delgada tiene un área superficial de varios centímetros, si su espesor es de menos de 100 nm se le considera un nanomaterial.

El interés sobre especies químicas de tamaño nanométrico es una de las áreas de trabajo importante de la investigación química, debido a la variedad de propiedades nuevas y aplicaciones potenciales, que se explotan en campos diversos como: ciencia en materiales (electrónica a nanoescala, películas delgadas, electroóptica), plataformas químicas (catálisis, sensores químicos, sustratos para espectroscopía Raman de superficie mejorada (SERS)), ciencias biológicas y medicina (marcadores de microscopía, reparto de fármacos, sensores biológicos). Por tal motivo, el interés en el estudio de los nanomateriales ha tomado fuerza en la última década.

Las nanopartículas, de metales, de óxidos metálicos o, de compuestos con base en metales muestran propiedades, ópticas, magnéticas, electrónicas, catalíticas, en general, se relacionan con el tamaño y la forma de los nuevos materiales y son interesantes desde el punto de vista de su aplicación.^[1]

Existen dos métodos de síntesis para las nanopartículas y para las películas delgadas:

Los métodos físicos top-down, (de arriba abajo), consisten en la subdivisión de los metales en bulto para la obtención de las nanopartículas. El inconveniente que presentan es la imperfección de la estructura en la superficie. Además, la distribución de tamaño de grano es amplia y las partículas obtenidas son mayores a 10 nm.

Los métodos químicos bottom-up (de abajo arriba), son reacciones químicas, que consisten en la construcción del nanomaterial átomo por átomo, molécula por molécula o cúmulo por cúmulo. Se parte de la reducción de iones metálicos a sus correspondientes átomos, seguido por la agregación controlada de los átomos^[6].

En la producción en masa de las nanopartículas metálicas, los procedimientos químicos son más efectivos que los físicos. Además, los métodos químicos son adecuados para obtener nanopartículas uniformes y pequeñas, y esto se logra controlando el agregado de los átomos en el proceso de síntesis. Los métodos físicos permiten obtener una mayor pureza en las nanopartículas sintetizadas, sin la necesidad de procesos de purificación subsecuentes. Otra ventaja, consiste en que es, relativamente, sencillo tener nanopartículas sobre sustratos sólidos que, son más estables en el tiempo que los coloides típicamente obtenidos por los métodos de síntesis química^[7].

Se utilizó *sputtering* (pulverización catódica), para la preparación de las películas delgadas. La pulverización catódica, es un proceso físico en el que se produce la vaporización de los átomos de un material sólido denominado "blanco" mediante el bombardeo de éste, por iones energéticos^[8].

En este trabajo, se utilizaron métodos físicos diferentes, para la obtención de nanopartículas de Au de alta pureza, debido a que, con estos métodos no se necesita utilizar disolventes, sales o alguna sustancia tóxica que dañe al ambiente,

La funcionalización consiste en incorporar a la superficie de las nanopartículas, un grupo funcional para asegurar la estabilidad o permitir su unión a diferentes sitios específicos.

La estabilización por ligantes fue introducida por Schmid et al., y Vargaftik et al.,^[2] en los años 1980's. Estos ligantes orgánicos, por lo general portan átomos donadores de P, N y S, como son las fosfinas, las aminas, los alcanotioles y los

tioéteres^[2]. Por tal motivo, uno de los ligantes mas utilizados han sido los tioles, y en este trabajo se utilizó dodecanotiol (tiol con una cadena de 12 carbonos). La diferencia es que se soportaron las NP's sobre sustratos sólidos que es, novedoso porque la mayor parte de los trabajos de NP's estan en coloide o bien la funcionalización se hace sobre capas completas de Au. A estas últimas se les llama monocapas auto-ensambladas (SAM's por sus siglas en ingles self-assembled monolayers). En un proceso de auto-ensamblaje, una capa molecular ultra-delgada se forma, por la adsorción de moléculas en solución sobre una superficie sólida^[3-5].

Las muestras funcionalizadas en este trabajo consisten en "islas" de Au sobre sustratos sólidos en lugar de capas completas, como en las SAMs. El objetivo es heredar las características de las SAMs, sumadas a las propiedades ópticas de las NPs, en particular, a la banda de absorción debida al plasmón de superficie. Trabajos anteriores estudian la influencia de una serie de parámetros, como la estructura de los constituyentes moleculares y los esquemas de preparación, sobre la estructura y calidad de las SAMs.^[4]

En un inicio, las SAMs fueron estudiados con el fin de controlar las propiedades de humectación de las superficies metálicas. A partir de los años 2000, los estudios SAM están motivados por las aplicaciones potenciales en sensores biológicos, catálisis y electrónica molecular^[5].

Las moléculas que forman SAMs consisten en tres unidades:

1. Un grupo de anclaje que se une al sustrato. Las moléculas se inmovilizan en las superficies mediante una interacción entre el grupo de cabeza y el sustrato y forman un enlace químico.
2. Un espaciador o columna vertebral que conecta el grupo de cabeza y el grupo de anclaje. Esta parte afecta la interacción intermolecular y la orientación molecular. Además, el espaciador proporciona un espesor definido, e influye en la conductividad electrónica.

3. Un grupo funcional que constituye la superficie exterior de la película. Las SAMs con diferentes propiedades superficiales, combina el espaciador con un grupo funcional de la cola tal como carboxilo, hidroxilo, porfirina o ferroceno.^[4]

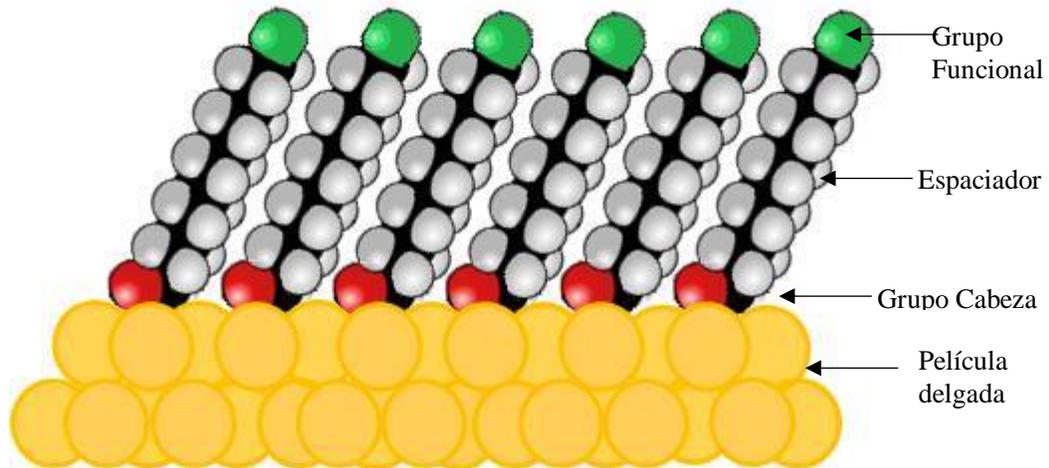


Figura 1. Representación de una monocapa auto ensamblada(SAM). Se divide en 3 (grupo funcional, espaciador y grupo cabeza)

Se describirán los temas que se utilizaron para este estudio.

En el capítulo 1 aparecen los antecedentes donde se menciona el tipo de material que se utilizó (Au). Se describe el método de producción *Sputtering* (Pulverización catódica). Los dos tratamientos que se les aplicó a las películas delgadas fueron irradiación láser y tratamiento térmico. Se describe la funcionalización de las películas y de las nanopartículas de Au. Y por último las técnicas diferentes de funcionalización, que se utilizaron para obtener resultados.

En el capítulo 2 se presenta el sistema experimental que se empleó; se describe cada uno de los tratamientos para transformar a nanopartículas, y el proceso de funcionalización de las películas delgadas y de las nanopartículas.

En el capítulo 3 se muestran los resultados obtenidos y los métodos diferentes de caracterización empleados en películas delgadas, nanopartículas y nanopartículas funcionalizadas como fue UV-Vis, SEM, FTIR, Raman.

Por último se encuentran las conclusiones y perspectivas que se tienen.

2. CAPITULO 1

MARCO TEÓRICO

En este capítulo se revisarán los conceptos necesarios para entender el proceso de la formación de películas delgadas de Au por *sputtering*, pulverización catódica, para posteriormente formar nanopartículas por irradiación laser y tratamiento térmico.

2.1 NANOESTRUCTURAS DE AU: PELÍCULAS Y NANOPARTÍCULAS. PROPIEDADES FÍSICAS Y QUÍMICAS.

El oro es un elemento químico con símbolo Au, su número atómico es 79, y está ubicado en el grupo 11 de la tabla periódica. Es un metal precioso blando de color amarillo. El oro no reacciona con la mayoría de los productos químicos, es sensible y soluble en cianuro, mercurio, agua regia, cloro y lejía. Este metal se encuentra en estado puro en forma de pepitas y depósitos aluviales. Es un elemento que se crea gracias a las condiciones extremas en el núcleo de las supernovas. Cuando la reacción de una fusión nuclear cesa, las capas superiores de la estrella se desploman sobre el núcleo estelar, comprimiendo y calentando la materia hasta el punto de que los núcleos más ligeros, como es el hierro, se fusionan para dar lugar a los metales más pesados (uranio, oro).

El oro es uno de los metales empleados para acuñar monedas; se utiliza en la joyería, la industria y la electrónica, por su resistencia a la corrosión. Se ha empleado como símbolo de pureza, valor, realeza. El principal objetivo de los alquimistas era producir oro, partiendo de otras sustancias como el plomo. Actualmente está comprobado químicamente que, es imposible convertir metales

inferiores en oro, de modo que la cantidad de oro que existe en el mundo es constante.

El oro es inactivo. Es inalterable por el aire, el calor, la humedad y la mayoría de los agentes químicos, aunque se disuelve en mezclas que contienen cloruros, bromuros y yoduro. Existen diferentes tipos de usos para el oro ya que su alta conductividad eléctrica y resistencia a la oxidación ha permitido un amplio uso en la formación de capas delgadas electro-depositadas sobre la superficie de conexiones eléctricas para asegurar una conexión buena, de baja resistencia ^[31].

El oro coloidal (nanopartículas de oro) es una dispersión coloreada que se estudia con fines médicos y biológicos. Se emplea como recubrimiento de materiales biológicos permitiendo ser visto a través del microscopio electrónico de barrido (SEM)^[32].

Las nanopartículas de oro (NPsAu), exhiben unas excelentes propiedades físicas, químicas y biológicas (por ejemplo: ópticas, magnéticas, electrónicas, catalíticas y fototérmicas), que son intrínsecas a su tamaño nanométrico. Las NPs Au son producidas con distintos tamaños, formas y funcionalizadas con un abanico amplio de ligantes (anticuerpos, polímeros, sondas de diagnóstico, fármacos, material genético, tioles). Las NPsAu despiertan un interés en el campo de la biomedicina al presentar un potencial como agentes fototerapéuticos en el tratamiento del cáncer, así como la elaboración de nanoestructuras útiles para el transporte y la vectorización selectiva de fármacos y macromoléculas ^[33].

Las NPsAu presentan, en principio, una toxicidad baja y propiedades peculiares ya antes mencionadas, las cuales llegan a ser, modificadas mediante su funcionalización con múltiples ligantes, con la finalidad de obtener nanosistemas óptimos para las distintas aplicaciones en nanoimmunología, nanobiotecnología y nanomedicina ^[34].

2.2 MÉTODO DE SÍNTESIS. *SPUTTERING*- PULVERIZACIÓN CATÓDICA

En esta sección se explicará el método, por el cual se depositaron las películas delgadas de Au que posteriormente se transformaron en NP's.

***Sputtering* (pulverización catódica)** es un proceso físico en el que se produce la vaporización de los átomos de un material sólido denominado "blanco", mediante el bombardeo de éste por iones energéticos. Éste es un proceso, utilizado en la formación de películas delgadas sobre materiales, técnicas de grabado y técnicas analíticas^[35].

La pulverización catódica se genera por el intercambio de momento entre iones en el plasma producido (argón) y los átomos del material del blanco, debido a sus colisiones. La primera colisión empuja a los átomos hacia dentro en la agrupación, las colisiones posteriores entre los átomos tienen como resultado que, algunos de los átomos cerca de la superficie sean expulsados. El número de átomos expulsados de la superficie, por cada ion incidente, es el rendimiento de la pulverización (en inglés: *sputter yield*) y es una medida de la eficiencia del proceso. Algunos factores que influyen en este parámetro, son la energía de los iones incidentes, sus masas y las de los átomos del blanco y, la energía de enlace del sólido^[36].

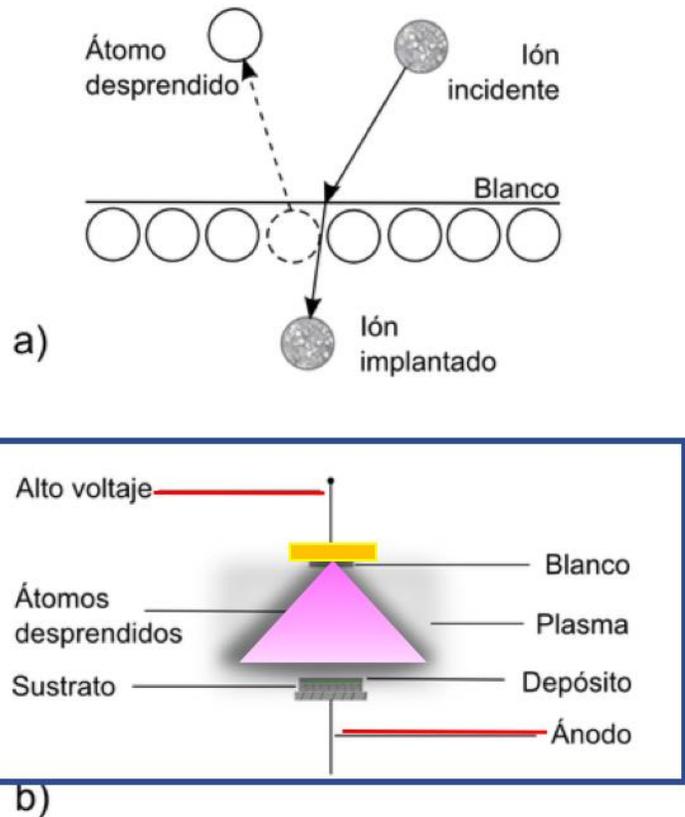


Figura 2. a) Diagrama del fenómeno de sputtering. b) Diagrama de la técnica de depósito de películas delgadas por sputtering. ^[1]

En la figura 2 se observa 2a, los iones incidentes se impactan contra los átomos del blanco y se implantan. Los átomos impactados son desprendidos, si el ion les transfiere suficiente energía cinética. En la figura 2b los depósitos se realizan en una cámara de vacío, con atmósfera controlada de argón, el cual permite la formación del plasma que inunda la región que, rodea al blanco y el cono de átomos desprendidos que, se depositan en un sustrato. Se colocan en una cámara de vacío, dos electrodos, entre los cuales se mantiene una diferencia de potencial eléctrico. Sobre el cátodo se coloca el blanco y, sobre el ánodo se coloca el sustrato en el que se hará el depósito. El plasma se genera por medio de una descarga eléctrica que, se repite durante todo el depósito para mantener el gas ionizado. De esta manera, los iones son atraídos y acelerados hacia el cátodo y, cuando impactan sobre el blanco, los átomos desprendidos son expulsados en la dirección opuesta

para depositarse sobre el sustrato. Este sistema se conoce como sistema de diodo de corriente continua, y algunas de sus variantes son utilizadas en los sistemas de depósito de películas delgadas por pulverización catódica [1].

Formación de Nanopartículas- irradiación con láser y tratamiento térmico

En esta sección se describen las técnicas que se utilizaron para la formación de nanopartículas, a partir de la modificación de las películas delgadas de Au, las cuales fueron hechas por *sputtering* pulverización catódica.

2.2.1 SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS POR IRRADIACIÓN LASER

Los láseres pulsados producen cambios de temperatura considerables en un sólido en tiempos cortos. La luz láser es absorbida por los electrones libres, en las películas metálicas y después la energía absorbida es transferida a la red del metal a través de colisiones electrón-red. Una vez que el láser calienta la red se generan esfuerzos térmicos. Si se calienta lo suficiente se dan cambios de fase [2,3]. Esto permite la nanoestructuración de las películas metálicas por irradiación láser.

La generación de nanopartículas por irradiación, con pulsos láser, es una técnica física de síntesis que consiste en depositar una película delgada e irradiarla con pulsos láser de corta duración (ns) o pulsos ultra-cortos (fs). La nanoestructuración resultante depende de las características del láser (duración del pulso, longitud de onda, número de pulsos, frecuencia de disparo y fluencia) y de la muestra irradiada (interacción entre película y sustrato, propiedades térmicas del metal y el sustrato, espesor inicial de la película.) [5]

Los parámetros principales que controlan el proceso de la nanoestructuración son la fluencia del láser (que determina la temperatura a la que llega el material), el número de pulsos aplicados y, el espesor de la película entre otros. Para espesores grandes la variación en la fluencia deja de tener un impacto significativo en el tamaño y distribución de las nanopartículas finales [6].

En las películas nanoestructuradas, los pulsos subsecuentes no interactúan de la misma forma que, con la película completa inicial. Algunos cambios incluyen la variación del punto de fusión y evaporación del material. El punto de fusión de las nanopartículas depende de su tamaño por el efecto de la razón superficie-volumen. Experimentalmente se ha encontrado que el punto de fusión de las nanopartículas de ~38nm de diámetro se encuentra cerca de 793.8 °C [4].

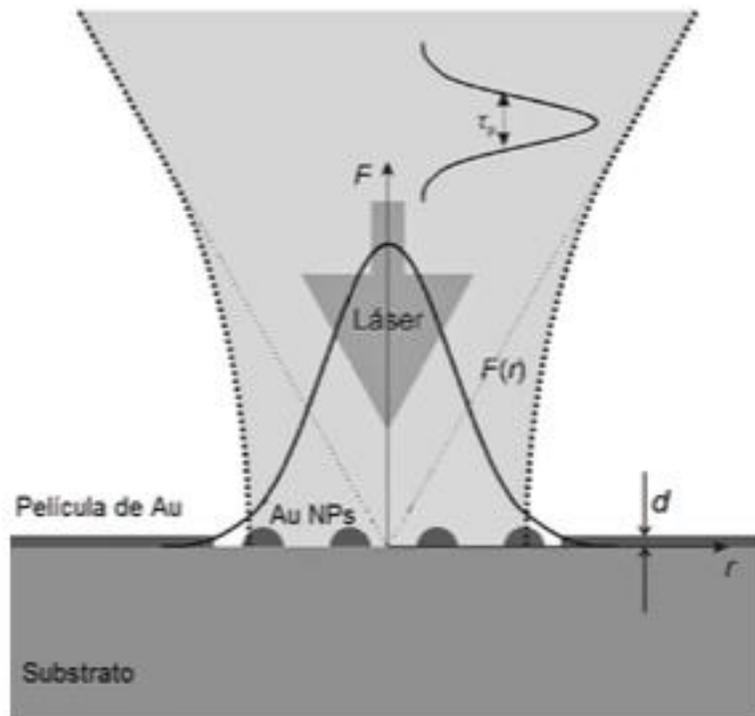


Figura 3. Proceso de formación de nanopartículas por irradiación láser.[7]

En la Fig. 3 se observa el proceso de formación de las nanopartículas, debido a la irradiación con pulsos de duración τ_p , que en este caso es de ns. Para este fenómeno existen dos regímenes:

- Régimen de fusión o *dewetting*: la película sólo se funde, no hay pérdida de material por evaporación [7].
- Régimen de evaporación-ablación: la película se despega del sustrato, por tensiones internas (ablación en fase sólida) o, la temperatura de la película llega al punto de evaporación del material [7].

Régimen de fusión (*dewetting*)

El modelo aceptado para la formación de nanopartículas metálicas sobre sustratos dieléctricos por irradiación láser es el *dewetting* régimen de fusión, que se da, por la estabilidad de las películas delgadas al ser depositadas [8,9]. Esta teoría consiste en un proceso de auto-organización espontáneo y concuerda con los datos experimentales para películas, con espesores menores (30 a 100nm), que la longitud de absorción óptica, [10, 11, 12]. Para estos espesores se considera que no se tiene una pérdida de material por evaporación.

Dos mecanismos dan lugar al *dewetting* régimen de fusión [13]. El primero consiste en la formación de agujeros en la película, al azar o por defectos durante el crecimiento de la película, la formación posterior de tiras de metal líquido y su rompimiento en gotas por la inestabilidad de *Rayleigh* [9]. El segundo se refiere al *dewetting* régimen de fusión espinodal. Éste se debe a inestabilidades en la película por la competencia, entre dos términos de energía: la tensión superficial y las fuerzas intermoleculares de dispersión entre las interfaces película-sustrato y película-ambiente (fuerzas de Van der Waals). Esta inestabilidad es descrita desde dos puntos de vista: el termodinámico y la de dinámica de fluidos. Sin embargo, la dinámica de fluidos para películas delgadas, inclusive en un caso sencillo, no es lineal y es necesario estudiarla con métodos numéricos [9].

Régimen de ablación

Los modelos de la formación de nanopartículas por irradiación láser ignoran la posible pérdida del material durante el proceso. Al ignorar la evidencia de evaporación, el *dewetting* régimen de fusión, es el principal causante de la nanoestructuración^[5]. Existen pocos trabajos en el campo de la nanoestructuración, por irradiación láser que consideren en su modelo teórico la evaporación o la ablación del material.

La ablación se refiere a la eyección de material, existen distintos procesos que dan lugar a la misma: esfuerzos mecánicos, calentamiento, cambios de fase y, el transporte de material. Para ablacionar la película delgada no es necesario que la temperatura sea alta, como para evaporar el material, en este caso la película se “desprende” del sustrato, por lo que se conoce como ablación en fase sólida. A fluencias bajas existen procesos termo mecánicos que, generan la ablación de la película. Lo anterior se da porque al calentar la película se generan esfuerzos internos que rompen y ablacionan la película, esto depende de la adherencia entre el sustrato y la película^[14]. Si se aumenta la fluencia y la temperatura de la película alcanza la temperatura de fusión del material, la cantidad de material ablacionado en sólido disminuye^[15].

El calentamiento del sustrato y el gas atrapado entre la película y el sustrato se considera otro mecanismo, por defectos durante el crecimiento de las películas. El calentamiento del sustrato genera deformaciones en el mismo, éstas ocasionan una fuerza normal a la superficie de la película que también fomenta la expulsión del material. Además, cuando el pulso láser calienta el sistema, el gas atrapado entre la película y el sustrato se expande produciendo una explosión que arranca la película sobre el defecto en la interfaz^[15].

Si la fluencia aumenta la temperatura lo suficiente para evaporar el material, se tiene simultáneamente material sólido ablacionado por efectos termomecánicos, gotas líquidas (ablacionadas por defectos en la interfaz) y material evaporado^[14,16].

Nos damos cuenta de que existen diferentes variables las cuales afectan el hecho de obtener nanopartículas por medio de ablación laser.

2.2.2 SINTESIS DE NANOPARTÍCULAS POR TRATAMIENTO TÉRMICO O RECOCIDO

La técnica *thermal annealing* también conocida como recocido térmico, consiste en elevar la temperatura de películas metálicas delgadas depositadas sobre un sustrato cerámico uniforme a una temperatura típica de entre 300 y 500 °C; por unas cuantas horas en vacío o en alguna otra atmósfera y presión. El espesor de la película inicial es de algunos nanómetros: 2-100 nm. El tamaño, forma y distancias entre las islas obtenidas están influenciados por la temperatura, el tiempo, el espesor de la película inicial y la reacción del metal con el sustrato. En esta técnica se produce el *dewetting* régimen de fusión. Las desventajas de esta técnica son el procesamiento lento, el área finita de tratamiento y no pueden utilizarse sustratos orgánicos o compuestos de polímeros ya que, se descomponen con el tratamiento térmico [17,18].

Técnicas de caracterización

En esta sección se hace una breve descripción de las técnicas que se utilizaron para caracterizar, tanto las películas delgadas como las nanopartículas de Au.

2.2.3 ESPECTROMETRÍA UV-VISIBLE

La radiación ultravioleta (UV) y visible comprenden solo una parte del espectro electromagnético. La radiación electromagnética se considera una combinación de campos eléctricos y magnéticos que viajan por el espacio como una onda. Cuando la radiación interacciona con la materia se obtiene absorbancia. El que una sustancia tenga color es debido a que absorbe ciertas frecuencias o longitudes de

onda del espectro visible, transmite y refleja otras ^[37]. Las longitudes de onda asociadas al UV y visible son:

Ultravioleta 190-380nm.

Visible: 380 -750 nm.

En la Fig. 4, se muestra la longitud de onda λ , la cual se define como la distancia que hay entre dos puntos iguales de la onda:

$$\lambda = \frac{c}{\nu}$$

en donde ν es la frecuencia (número de ondas que pasan por un punto en la unidad de tiempo) y c es la velocidad de la luz ^[37].

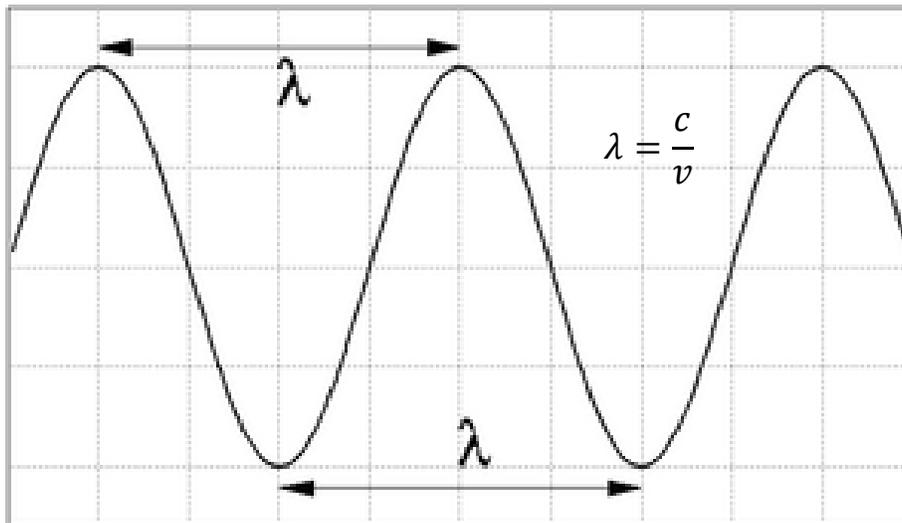


Figura 4. Onda donde se representa lambda (λ)

La espectroscopía UV-VIS se basa en el análisis de la cantidad de radiación electromagnética que, absorbe o transmite una muestra en función de la concentración de la sustancia presente. Las técnicas de absorción suponen que cuando la radiación incide sobre una muestra se produce una absorción parcial, lo que hace que se produzca una transición electrónica entre niveles energéticos de la sustancia, pasando al estado excitado [37].

Para analizar las películas delgadas de Au se utilizó un equipo Cary Win Uv que mide absorción y transmitancia.

Este equipo se compone de diferentes partes como son:

- **La fuente de luz:** lámpara que emite luz policromática, es decir que, contiene longitudes de onda distintas con intensidades distintas.
- **El sistema óptico:** filtros, lentes y, redes de difracción con los cuales se focaliza el haz de luz y se selecciona una longitud de onda fija.
- **El compartimiento de la muestra:** lugar donde se coloca la muestra, cubeta con paso óptico de 1 cm, sobre la que se incide el haz de luz monocromática.
- **El sistema óptico receptor:** recibe la luz transmitida por la muestra, la focaliza y, la selecciona por longitudes de onda.
- **El detector:** recibe la señal de la intensidad de la luz transmitida por cada longitud de onda y la transforma en señal eléctrica que, un ordenador procesa.

En la Figura 5 se observa los componentes de un equipo de absorción y su distribución.

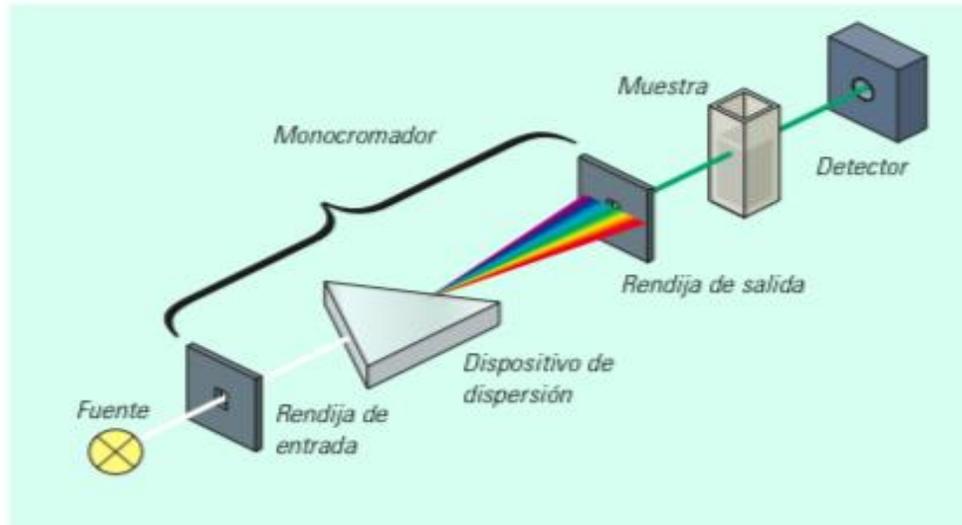


Figura 5. Diseño de un espectrofotómetro [37].

La base de la espectroscopía visible y ultravioleta consiste en medir la intensidad de la radiación absorbida en UV a una longitud de onda específica [37].

La ley de Beer establece que, para una misma especie absorbente de espesor constante, la absorbancia es directamente proporcional a la concentración de material [37].

$$A = \varepsilon \cdot d \cdot c$$

$$A = -\log \frac{I}{I_0}$$

Donde:

A: Absorbancia de la muestra

ε : Coeficiente de absorción molar

d: Espesor recorrido por la radiación

c: Concentración

Absorbancia es $A = -\log T$

Transmitancia $= I/I_0$

I: Intensidad de luz que viene de la muestra

I_0 : Intensidad del rayo incidente.

En la figura 6 se presenta un espectro típico de absorción, en el cual se observa la banda característica del material.

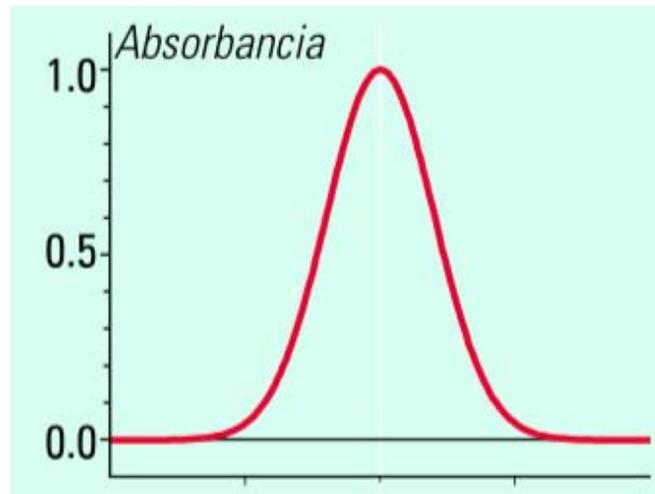


Figura 6. Espectro típico de absorción ^[37].

El espectro de absorción de metales, muestra la banda correspondiente a la resonancia superficial del plasmón localizado (LSPR: *Localized Surface Plasmon Resonance*), debido a la oscilación de electrones del metal por inducción de un campo electromagnético externo. El plasmón es el resultado de una oscilación colectiva de los electrones de conducción en la superficie de un metal excitado por la componente del campo eléctrico de la luz. Con el índice de refracción del medio se controla la posición de los plasmones de superficie ^[19].

Si a una nanopartícula metálica se le hace incidir luz, esta actúa sobre las cargas, generando un campo eléctrico en sentido contrario al campo eléctrico de la luz (ver Fig.7), esto hace que se tenga un movimiento todo el tiempo en las cargas dentro del material. Por lo que las partículas se comportan como dipolos. Si la frecuencia de luz incidente es la misma que la frecuencia de resonancia de los plasmones, el movimiento de éstos será amplio y de mayor intensidad. Esto se detecta mediante la luz absorbida por el sistema. El tamaño de las nanopartículas determina el ancho de la banda de absorción, cuando las nanopartículas son pequeñas, es ancha la banda. El tamaño de las nanopartículas determina la posición de la banda de

absorción. Asimismo, las interacciones entre nanopartículas permiten desplazar y ensanchar la banda de absorción [20].

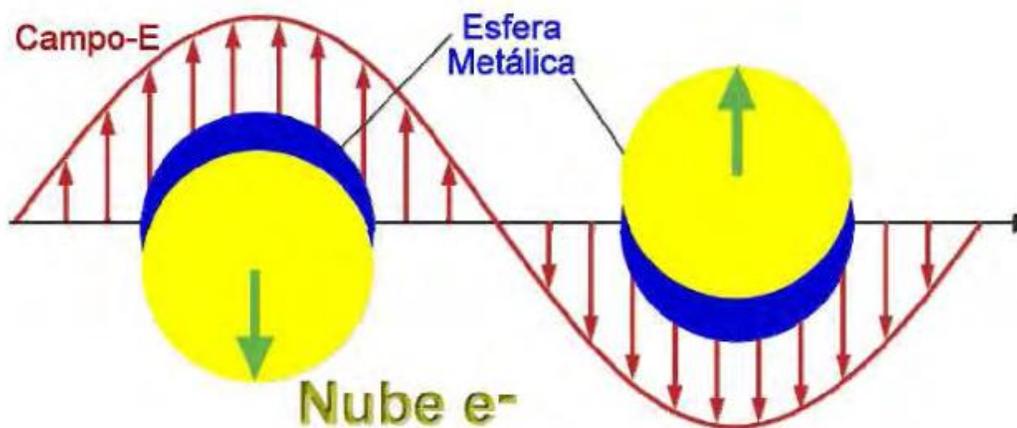


Figura 7. Plasmón de superficie en nanopartículas metálicas. [20]

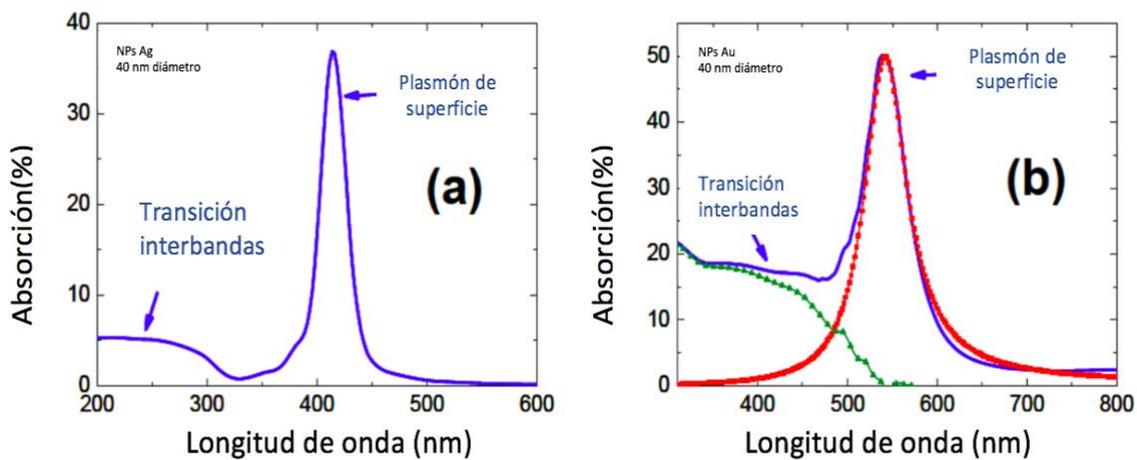


Figura 8. Espectro de extinción para (a) Ag y (b) Au. Se muestran las contribuciones de las transiciones interbanda. [21]

La Figura 8 muestra el espectro de absorción óptica de nanopartículas de plata Ag 8a y oro Au 8b. En el caso de Ag, tanto la banda de plasmón de superficie, como los bordes de absorción de transición, entre bandas se muestran separadas. Para las nanopartículas de Au, ambas absorciones se superponen, entre 400 y 500 nm. Esta superposición es importante al analizar la forma del plasmón de superficie. Por un lado, la absorción en longitudes de onda menores a 400 nm corresponde a las transiciones interbandas; por lo cual, este valor es proporcional a la cantidad de Au en la muestra en estudio, independientemente de la forma en que se encuentre este material (película delgada o nanopartícula). En particular, se debe determinar el ancho de la banda de plasmón de superficie, (relacionada con el tamaño NP), separando la contribución de las transiciones entre bandas. Se observa cómo la absorción de plasmón es mayor que la de las transiciones entre bandas a pesar de que, el centro de absorción es el mismo para ambos procesos. La razón de este comportamiento se explica cualitativamente, con la misma imagen clásica de plasmón de superficie. Cuando la luz incidente alcanza a la nanopartícula, los electrones de conducción se mueven dando como resultado una acumulación de carga en la superficie de ésta. Esta carga crea un campo dentro de la nanopartícula (el campo de restauración), también fuera de ella. Para otras regiones, el resultado de la interferencia entre ambos campos eléctricos es un campo de red, con otra dirección de propagación, por lo que induce la dispersión de la luz. Este mecanismo explica cualitativamente la enorme sección de extinción de Nanopartículas metálicas cuando se excitan los plasmones de superficie. [21]

La forma de los espectros de extinción depende de las variables, siguientes: el tamaño de las nanopartículas, la dispersión de tamaños, la constante dieléctrica del medio en el cual se encuentran inmersas, la forma de las nanopartículas, si se encuentran aglomeradas [22].

- El tamaño de las nanopartículas: se tienen dos regímenes. Si las nanopartículas son mucho menores que la longitud de onda utilizada (< 50 nm) o si son del orden de la longitud de onda que se utiliza (> 50 nm). Para las partículas pequeñas, a

mayor tamaño mayor intensidad y menor el ancho de la banda de resonancia. Con un corrimiento al rojo al aumentar el tamaño. Si se tienen nanopartículas grandes ya no se modelan como un dipolo, así que aparecen más señales en el espectro de extinción [22]. Para partículas más grandes se espera un aumento en la extinción, ya que dispersan más [4].

- La dispersión de los tamaños: por la manera experimental de obtener el espectro de extinción, se tiene un promedio ponderado de las nanopartículas presentes. Una dispersión mayor de tamaños genera un ensanchamiento de la banda de absorción. No es posible determinar el tamaño de las nanopartículas de este modo, ya que depende del tamaño promedio y de la anchura de la distribución de tamaños.

- La forma de las nanopartículas: la forma se relaciona con la cantidad de carga acumulada en la superficie de la nanopartícula que cambia la fuerza restauradora. Para nanopartículas esféricas se tiene un pico en el espectro de extinción [4]. En general, la desviación de la forma esférica cambia el pico de resonancia a longitudes de onda más grandes [22]. Si se tienen nanobarras, por ejemplo, se tienen dos direcciones de oscilación, una longitudinal y una transversal. Esto genera dos picos de resonancia en el espectro, se separan los picos usando luz polarizada.

- El medio que las rodea: durante la excitación del SP la carga acumulada genera un campo en la vecindad de la nanopartícula, como el dieléctrico se polariza el campo genera una acumulación de carga en la interfaz entre el dieléctrico y la nanopartícula. Esto hace que la carga neta en la nanopartícula sea menor, entonces la fuerza de restauración disminuye y, por tanto, la frecuencia de resonancia disminuye. La intensidad de la resonancia también aumenta al aumentar la función dieléctrica del medio. En resumen, al aumentar la constante dieléctrica del medio, se desplaza el SP a longitudes de onda grandes [22].

- La interacción entre nanopartículas: si las nanopartículas están cerca, la luz incidente y el campo de las nanopartículas vecinas afectan las condiciones de resonancia. En general, la interacción entre nanopartículas genera un corrimiento al rojo [22]. Para ciertos arreglos es posible generar interferencias controladas que permiten controlar la frecuencia de resonancia del SP [22].

2.3 FUNCIONALIZACIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE ORO

En la década de 1980, los científicos descubrieron que los alcanotioles se ensamblaban espontáneamente a metales nobles. Esto da como resultado monocapas de tipo cristalino formadas en la superficie del metal, llamadas monocapas auto ensambladas (SAMs) [28].

Se ha informado que una monocapa de alcanotiol típica forma una estructura, sobre oro con las cadenas de tiol inclinadas aproximadamente a 30 grados de la superficie normal [29,30].

El auto ensamblaje constituye la base de muchos procesos naturales, incluidos el plegamiento de proteínas, la transcripción y la hibridación del ADN y, la formación de membranas celulares. El proceso de auto ensamblaje en la naturaleza se rige, por las fuerzas inter e intra-moleculares que conducen a las moléculas a un estado estable y de baja energía. Estas fuerzas incluyen enlaces de hidrógeno, interacciones electrostáticas, interacciones hidrofóbicas y, fuerzas de van der Waals.

Existen varias fuerzas motrices para el ensamblaje de alcanotioles en las superficies de metales nobles. La primera es la afinidad del azufre por la superficie de oro. La interacción entre el azufre y el oro es del orden de 45 entre las cadenas y disminuye la energía superficial general. Una monocapa ordenada se forma a partir de una cadena de alcano de al menos 10 carbonos. Con las cadenas de carbono de esta longitud, las interacciones hidrofóbicas entre las cadenas superan los grados de libertad de rotación de las moléculas 6.7 kcal / mol, formando un enlace estable, semi-covalente; en comparación, la fuerza del enlace C-C es ~ 83 kcal / mol [29].

Un alcanotiol contiene 3 partes: un grupo de anclaje que se une a una superficie de metal noble; una cadena espaciadora y, un grupo funcional.

El átomo de azufre y los carbonos en los grupos metileno actúan, como las principales fuerzas motrices para el ensamblaje de los alcanotioles [30].

Las nanopartículas de oro (NPsAu) funcionalizadas son capaces de generar monocapas auto ensambladas (SAMs), las cuales favorecen para la generación de nuevos materiales con distintas propiedades. La unión de las nanopartículas con algún ligando ayuda para distintas aplicaciones dependiendo de cuál sea el tamaño de la nanopartícula como el tipo de ligando. En esta tesis se presenta como ligando el dodecanotiol.

Las moléculas del ligando unidas a la superficie de las nanopartículas no sólo controlan el crecimiento de las partículas durante la síntesis, sino que también impiden su agregación. La fuerza repulsiva entre partículas, se debe a una repulsión electrostática, una exclusión estérica o, una capa de hidratación sobre la superficie. Dependiendo del sistema de partículas, es decir, del material del núcleo y del disolvente en el que se dispersan las partículas, es la elección del ligando para obtener partículas estables. En primer lugar, las moléculas del ligando tienen que estar unidas a la superficie de las partículas por un enlace covalente coordinado. Varios grupos funcionales poseen cierta afinidad con las superficies inorgánicas, como el tiol al oro [23].

Dependiendo del tamaño las NPsAu presentan una elevadísima área superficial, por lo que pueden ser fácilmente funcionalizadas y bioconjugadas, modificando sus propiedades superficiales [24].

La funcionalización de las AuNPs se realiza mediante enlaces tiol [25], si bien también muestran afinidad por los grupos amino, fosfito y bisulfito. Moléculas numerosas han sido unidas a la superficie de las NPsAu, con distintos propósitos, ampliando su intervalo de aplicación [26].

La mayoría de los ligandos utilizados para funcionalizar se asocian a un enlace covalente coordinado. La presencia de un disolvente, en el proceso de auto ensamblado, añade parámetros adicionales al equilibrio, como son las interacciones disolvente-sustrato y, disolvente-ligando. Así, las interacciones disolvente-sustrato hacen más lenta la velocidad de adsorción de los tioles [25].

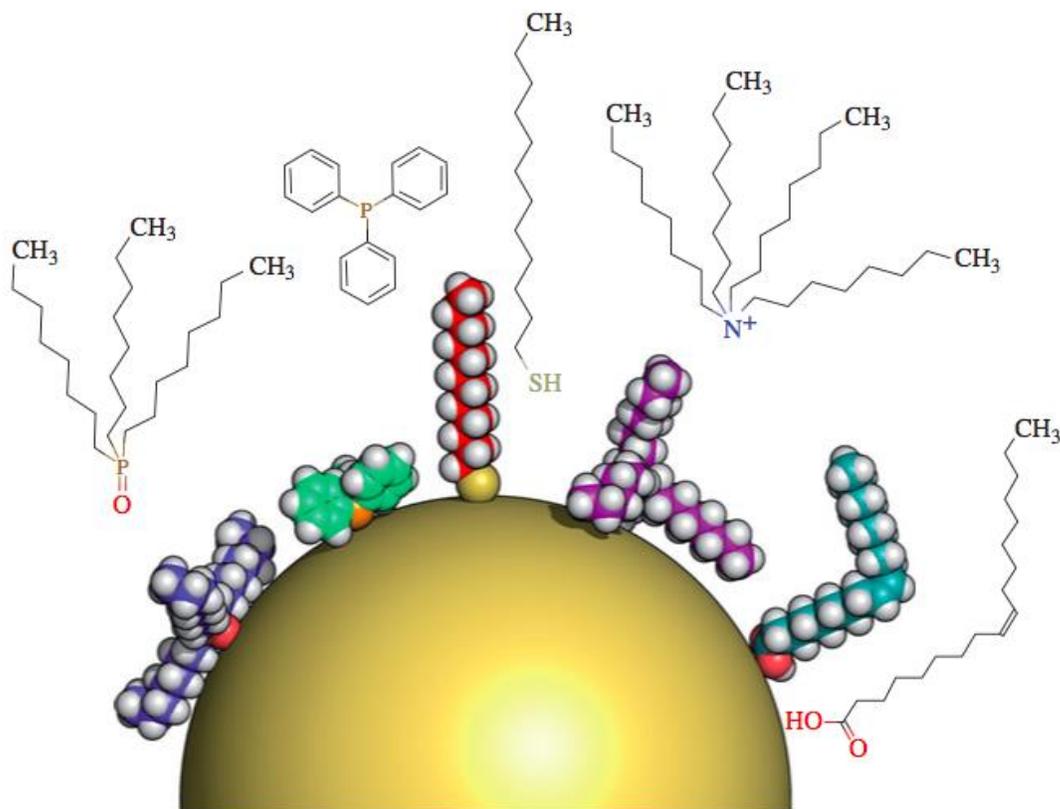


Figura 9. Nanopartícula de Au a la cual se le agregan diferentes ligandos (proteínas, péptidos, fármacos, ADN, tioles) [23]

Los ligantes que estabilizan las nanopartículas frente a la agregación consisten en una cadena hidrocarbonada o tienen grupos funcionales. Estos grupos funcionales son a menudo ácidos carboxílicos que estabilizan las nanopartículas, por repulsión electrostática. Incluyen nanopartículas de Au o puntos cuánticos estabilizados con ácidos mercaptocarboxílicos.

Se introducen otros grupos funcionales en la nanopartícula mediante sus moléculas de ligando o una mezcla de diferentes ligandos. Ya en la fase orgánica, por ejemplo, la monocapa de dodecanotiol de nanopartículas de Au se modifica con ligandos bifuncionales mediante reacciones de intercambio, para introducir bromuro, ferroceno, hidroxilo y grupos funcionales carboxilo [27].

3. CAPITULO 2

DESARROLLO EXPERIMENTAL

3.1 PELÍCULAS

El crecimiento de películas delgadas de Au sobre substratos de vidrio (de la marca corning) y silicio cristalino, se realizó por medio de *sputtering* pulverización catódica, con un equipo SC7620 **Mini Sputter Coater**.



Figura 10. Sistema de pulverización catódica

Las condiciones utilizadas en este equipo fueron: 25mA de corriente, 5×10^{-2} mbar de presión de Ar, 1 minuto de presputtering, 1 minuto de depósito. Se utilizó un blanco de oro 99.9% de pureza.



Figura 11. Cámara de vacío

El SC7620 Mini Sputter Coater es un sistema sencillo de pulverización magnetrón compacto diseñado para recubrir áreas pequeñas.

El sistema sólo se utiliza en modo manual.

El SC7620 Mini Sputter Coater consta de tres partes principales:

- El conjunto de gabinete
- La cámara de vacío
- El cabezal del sistema de pulverización catódica

El conjunto del gabinete, que soporta la cámara de vacío, contiene una fuente de alimentación de alto voltaje, un interruptor de seguridad de alta tensión con PCB electrónico de lógica de operación. Montados en el panel frontal del armario son interruptores y contadores que proporcionan la interfaz de operador al sistema.

La cámara de vacío está formada por el conjunto de la placa superior de la cabeza pulverizadora, la cámara de trabajo de vidrio y el conjunto de la placa base montados en el panel superior del armario.

La placa superior soporta el cátodo (objetivo) y el sistema de desviación magnética que incorpora un blindaje de espacio oscuro y un imán de 6 polos radialmente magnetizado que limita el plasma dentro del área objetivo.

3.2 TRANSFORMACIÓN A NANOPARTÍCULAS

Para la transformación de películas degradadas a nanopartículas se utilizaron dos métodos:

- Recocido térmico por horno
- Irradiación láser

3.2.1 RECOCIDO TÉRMICO POR HORNO

Para el tratamiento térmico se utilizó un horno de la marca thermo science con rampa de calentamiento de 10 °C por minuto y temperatura de 400°C, con un tiempo de 2 horas. La muestra se colocó sobre un crisol de porcelana. De esta manera la posición de la muestra fue en el centro del interior del horno.

Es importante mencionar que el fabricante garantiza homogeneidad en la temperatura en la región central del horno, por lo que se considera que la temperatura fue uniforme en la superficie durante el tratamiento.

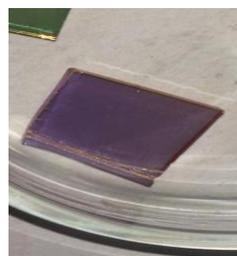
Con este tratamiento se lograron las primeras nanopartículas de Au. Las cuales despues se funcionalizaron y caracterizaron.



Figura 12. Horno que se utilizó para formar nanopartículas de oro.



a)



b)

Figura 13. Película de Au a) antes del tratamiento térmico y b) después del tratamiento. Se observa el cambio en la coloración.

Una vez finalizado el tratamiento térmico, cada muestra fue almacenada individualmente en un recipiente cerrado para ser después funcionalizada y analizada por diferentes métodos.

3.2.2 IRRADIACIÓN LÁSER

Este tratamiento se hizo posterior a la síntesis de la película delgada, se utilizó un láser pulsado Nd:YAG emitiendo a 355 nm, con duración de pulso de 8 ns. Estas nanopartículas se sintetizaron usando 5 disparos de láser, con energía de 23 ± 0.5 mJ después de la lente y con una fluencia de 100 mJ/cm^2 . La distancia del lente a la muestra fue de 7 cm. El diámetro de la región irradiada fue de aproximadamente 5 mm.

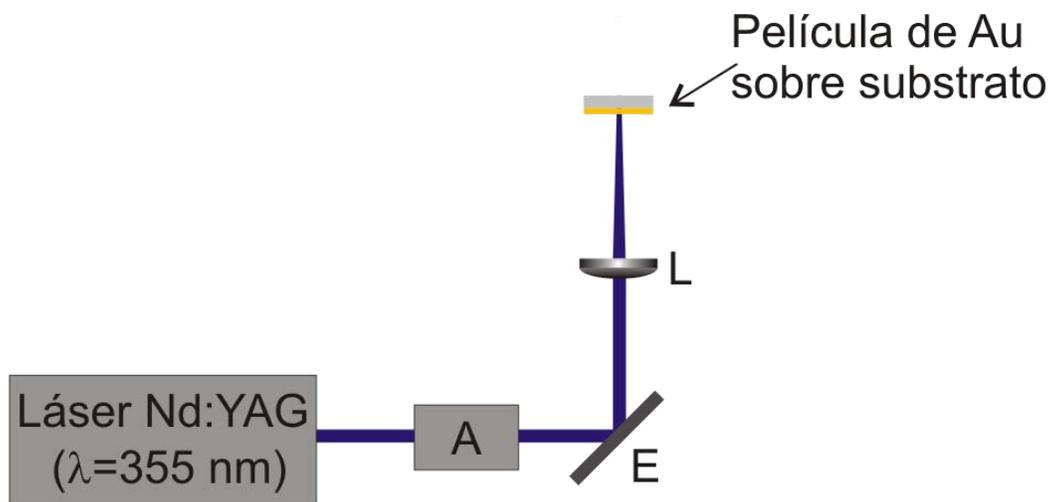


Figura 14. Esquema de irradiación por láser donde se observa laser Nd:YAG, Atenuador (A), Espejo (E), Lente (L) y película de Au.

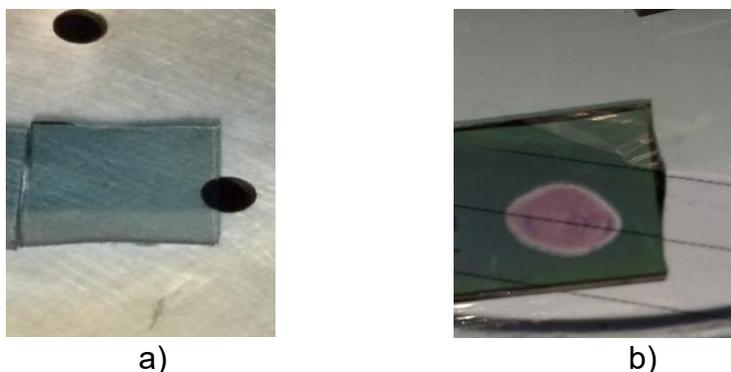


Figura 15. Película de Au a) antes de irradiación láser, b) después de irradiación láser

Para la irradiación se utilizó un láser Nd:YAG de la marca Ekspla, equipado con el generador de tercer armónico ($\lambda = 355$ nm). Éste emite con una frecuencia de repetición variable de 1 a 10 Hz, pulsos de duración de 8 ns y energía máxima de 900 mJ por pulso. Este láser utiliza una lámpara de Xe a una presión de 1-3 atm para la excitación del medio activo. Se consiguen pulsos luminosos muy cortos utilizando el mecanismo *Q-switch* activo. Los láseres Nd:YAG son de estado sólido cuyo medio activo consiste en una barra de granate de aluminio e itrio ($Y_3Al_5O_{12}$) con iones dopantes de neodimio Nd^{3+} (añadidos al material huésped en la forma de Nd_2O_3). Esta barra tiene bandas de absorción en intervalos de 570 a 600 nm, 730 a 760 nm, 790 a 820 nm, y 860 a 890 nm. La longitud de onda característica de emisión de estos láseres es de 1064 nm, se obtienen longitudes de onda menores haciéndolo pasar por un cristal no lineal llamado doblador de frecuencia o generador de segundo armónico [1].

3.3 FUNCIONALIZACIÓN

Una vez que se tuvieron las películas y las nanopartículas, el siguiente paso fue la funcionalización, la cual se llevó a cabo con dodecanotiol ($CH_3(CH_2)_{10}CH_2SH$), en una concentración 0.1M. Esta concentración se hizo con dodecanotiol puro al ($\geq 98\%$) y se disolvió en etanol (EtOH), 99.9% de pureza. Se hicieron dos tipos de funcionalizaciones, la primera fue sumergiendo las muestras por completo en la solución de dodecanotiol por 24 y 48 horas, la segunda fue poniendo una gota en

cada muestra, a la cual se le fue haciendo un seguimiento durante 3 horas. Esto se hizo con la finalidad de que los grupos SH, se unieran al oro.

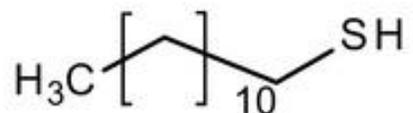


Figura 16. Dodecanotiol, tiol que se utilizó para la funcionalización [2]

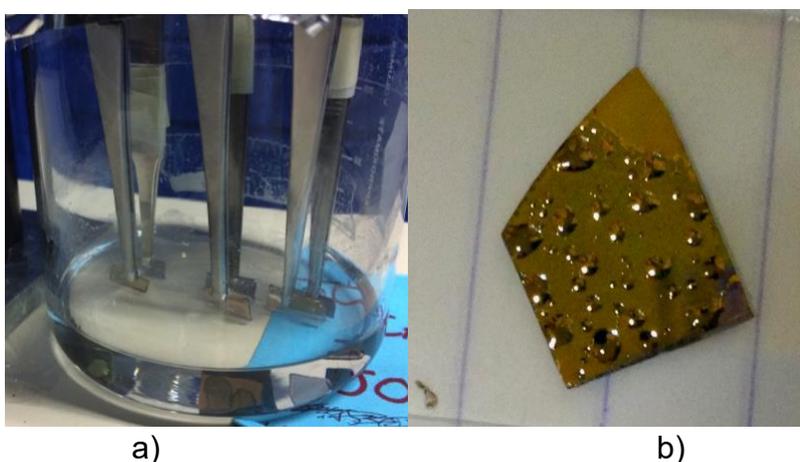


Figura 17. Diferentes formas de funcionalización, en la figura a) Se sumergieron por completo las muestras en la solución de dodecanotiol; y en la figura b) se le colocó una gota de la solución de dodecanotiol sobre la muestra.

Los compuestos organosulfurados son compuestos orgánicos que contienen átomos de azufre enlazados a átomos de carbono. Los tioles contienen el grupo funcional R-SH.

El dodecanotiol es uno de los tioles más usados para la funcionalización de nanopartículas de oro, ya que tiene una cadena larga, la cual permite que el enlace oro-tiol sea estable.

3.4 CARACTERIZACIÓN

La caracterización se llevó a cabo en diferentes etapas: película delgada, nanopartícula y nanopartículas funcionalizadas.

- Película delgada de Au

Las películas fueron hechas por el método de *sputtering* pulverización catódica, y estas se caracterizaron mediante el método de UV-Vis, usando el equipo Cary Series UV-Vis-NIR Spectrophotometer. Este equipo mide absorción y transmitancia utilizando un software Cary Win UV. Se midieron los espectros de absorbancia en diferentes zonas de las películas y en distintas repeticiones con la finalidad de comprobar que las películas obtenidas fueron reproducibles midiendo su absorbancia.

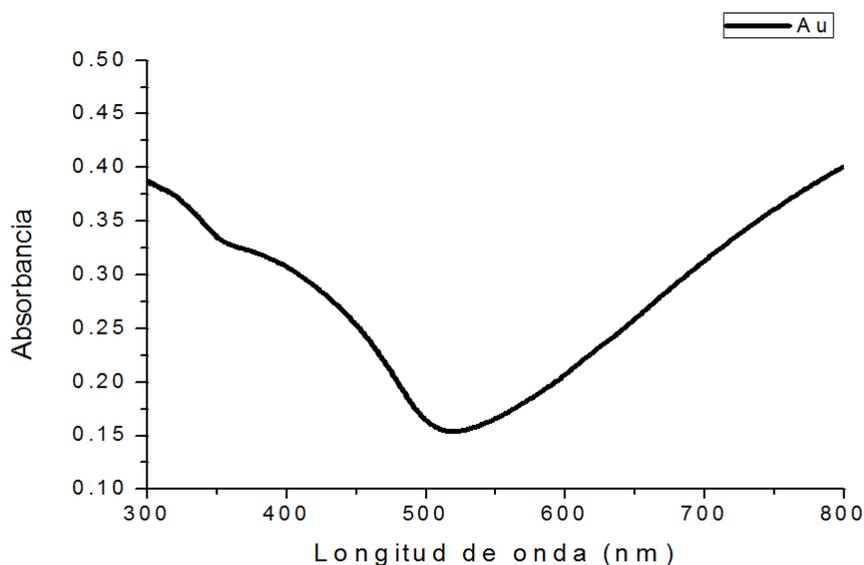


Figura 18. Espectro típico de UV-Vis, para ver reproducibilidad de películas delgadas.

El equipo se utilizó, en un intervalo de 300 a 750 nm que, está en el área del visible y se hizo en la configuración de absorbancia ($Abs = -\log T$), con un restado de fondo de vidrio, de esa forma se midió la película delgada de Au. La cual estaba depositada sobre un substrato de vidrio.

- Nanopartículas de Au

Al tener una transformación de películas delgadas a nanopartículas, las propiedades cambian por lo que se decidió ver cuál era el cambio que se obtenía de esta transformación. Las nanopartículas estaban sobre un sustrato de vidrio el cual nos ayudó para dicha medición. Este cambio se observó de la misma manera que las películas delgadas en un equipo Cary Series UV-Vis-NIR Spectrophotometer, y se observó un cambio en la señal.

Se utilizó un microscopio SEM para observar la morfología de las nanopartículas. Las cuales se observaron sobre dos distintos sustratos vidrio y Si.

- Nanopartículas de Au funcionalizadas

Las nanopartículas de Au funcionalizadas fueron caracterizadas con diferentes técnicas espectroscópicas por UV-Visible, FTIR, SEM, para observar la unión tiol-Au, entre los equipos utilizados fue: espectrofotómetro UV-Vis, con un equipo Ocean View, el cual midió de 350 a 750 nm, que es en el área del visible, se observó sobre un sustrato de vidrio.

Se utilizó un equipo Almega XR, Thermo-Nicolet, para medir FTIR, de 500 a 3200 cm^{-1} . Las muestras que se analizaron en este equipo estaban sobre un sustrato de Si, por lo que se utilizó la reflectancia para la medición.

Se utilizó un equipo Raman Witec, para observar los picos correspondientes al dodecanotiol, las muestras estaban sobre un sustrato de Si, se midió de 0 a 3500 cm^{-1} y se observó con el microscopio óptico.

En el microscopio SEM, las muestras observadas estaban en un sustrato de Si.

4. CAPITULO 3

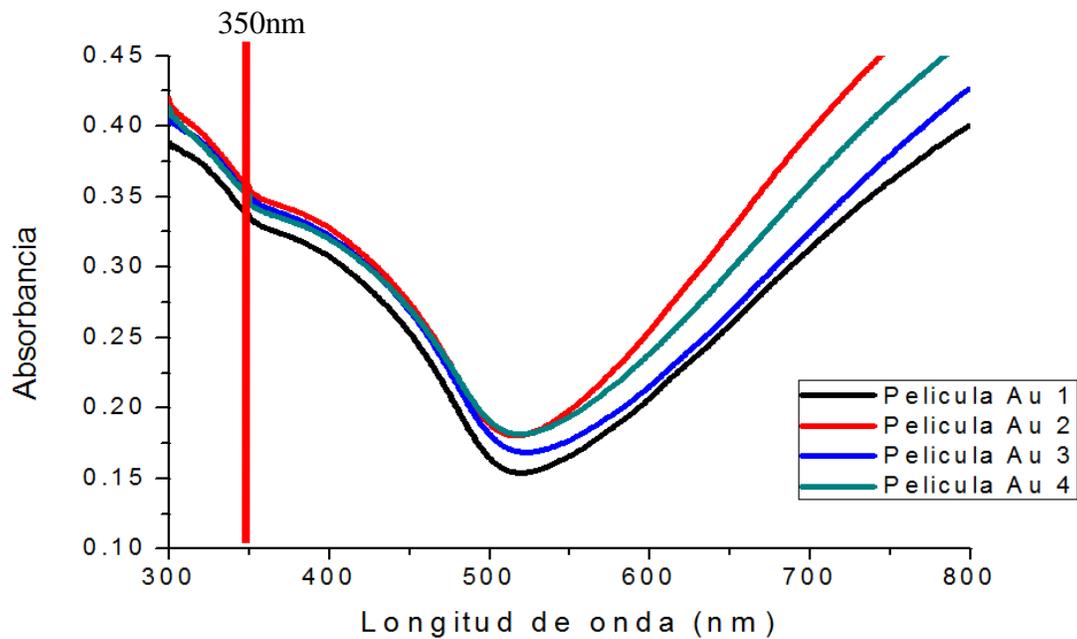
RESULTADOS

En esta tabla se presentan las condiciones utilizadas en los experimentos. Comenzando con el depósito de películas delgadas de Au por *sputtering* pulverización catódica; el tratamiento térmico que se les realizó a las películas de Au, por recocido térmico y el tratamiento con láser que se les realizó a las películas delgadas de Au.

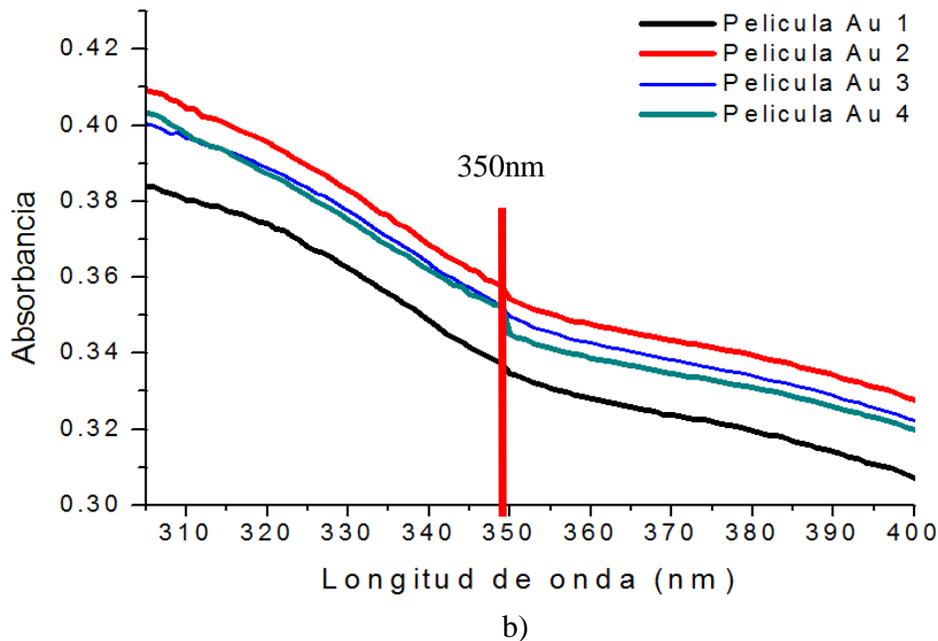
Muestras	Condiciones
Película de Au	Sputtering, 1min de presputtering, 1 min de depósito, Corriente 25 mA, presión 7×10^{-2} mbar.
Recocido térmico	Temperatura 400°C, 2 horas
Tratamiento con láser (irradiada)	Energía 23mJ, $\lambda=355$ nm, 5 disparos, Fluencia 100mJ/cm ² .

Tabla 1. Experimentos que se realizaron.

4.1 PELÍCULAS. (UV-VIS)



a)



b)
 Figura 19. Espectros de Uv-Vis de películas delgadas de Au, en las mismas condiciones de depósito, para comparar la reproducibilidad.

En la figura 19 (a) se muestran los espectros de películas de Au depositadas bajo las mismas condiciones, en diferentes repeticiones, antes de aplicarles algún tratamiento, con la finalidad de observar la reproducibilidad entre las películas que se hicieron por *sputtering* pulverización catódica. Los espectros se mostraron similares respecto a la absorbancia lo cual indicó una reproducibilidad semejante. La figura 19 (b) muestra un acercamiento a la absorbancia en 350 nm, donde se muestra que la variación que existe entre las películas que fue de 0.34 a 0.37. Esto corresponde a las transiciones interbandas que son directamente proporcionales a la cantidad de Au depositado en las películas delgadas^[7]. En esta gráfica se observa que no existe una diferencia entre las muestras, ya que el valor promedio de absorbancia es de 0.346 y su desviación estándar (σ) es de 0.007. Para el análisis de los gráficos, el programa utilizado fue Origin Lab.

4.2 TRANSFORMACIÓN A NANOPARTÍCULAS

UV-Vis

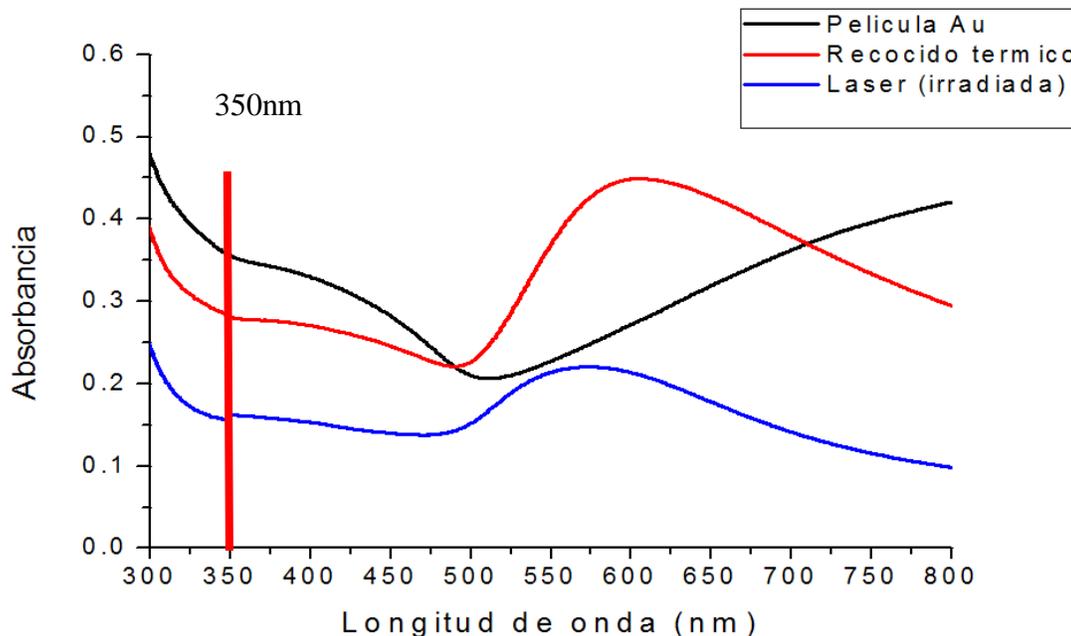


Figura 20. Espectros de Uv-Vis de película de Au sin tratamiento, con recocido térmico(Horneada) e irradiada

Los espectros de absorción se obtuvieron de las muestras con tratamiento térmico, para analizar la transformación del material en nanoestructuras y determinar bajo qué condiciones se observa el plasmón de superficie. Al obtener los resultados, se decidió medir de la misma manera las películas que ya habían tenido un tratamiento (recocido térmico, irradiada). En la figura 20, se observó que su comportamiento cambia, ya que su respuesta de absorbancia es diferente, las muestras que se sometieron a tratamiento térmico ya sea por recocido térmico o irradiación muestran la presencia de la banda de absorción plasmónica. Adicionalmente se estimó la cantidad de Au proporcional al de la película inicial, al medir su absorbancia en 350 nm. Para la muestra de Au sin tratamiento, el valor de absorbancia es de 0.355, el de la muestra horneada es de 0.282 y el de la muestra irradiada es de 0.160. Con estos datos se obtuvo el porcentaje de pérdida de oro, el cual da para la muestra horneada un valor de 79 % de rendimiento y para la muestra irradiada 45 % de

rendimiento, lo que indica que en la muestra irradiada se perdió mas de la mitad del Au. El cambio notable entre las películas antes y después de tratamiento es la aparición del pasmón de superficie, el cual indica que efectivamente hubo una transformación ya que éste se presenta al tener nanopartículas metálicas. Un plasmon ancho, indica que la distribución de tamaño de las nanopartículas es mayor y que estan aglomeradas. Del mismo modo se observa que la absorción máxima tiene un corrimiento en longitud de onda, lo cual dice que las muestras son diferentes entre ellas. La señal máxima de la muestra horneada se encuentra en 600 nm y la muestra irradiada en 590 nm, la longitud de onda típica de plasmón para las nanopartículas de Au se encuentra en 520nm^[1].

El hecho de que la banda de resonancia del plasmón sufra un corrimiento puede deberse a varias razones^[1,2]:

- 1) La forma de las nanopartículas ya no es esférica.
- 2) El tamaño de las nanopartículas aumenta.
- 3) Las distancias al vecino más cercano disminuye (con respecto al radio de las nanopartículas).
- 4) Se ha incrementado la constante dieléctrica del medio.

Se supone que en nuestro caso el corrimiento se debe a un cambio en la forma de las nanopartículas. Esta suposición se basa en que los resultados por otros autores^[1,2] muestran las nanopartículas producidas por irradiación con láser poseen típicamente forma esférica. En los resultados obtenidos por microscopía electrónica de barrido, figura 21, se observan geometrías significativamente diferentes a la esférica. Del mismo modo, las demás características se consideran en el desplazamiento del plasmón. El corrimiento se debe a cambios en el tamaño promedio de las nanopartículas y a la separación entre éstas.

Microscopia electrónica de barrido (SEM)

Muestra Horneada en sustrato de vidrio

Muestra Horneada en sustrato de Si

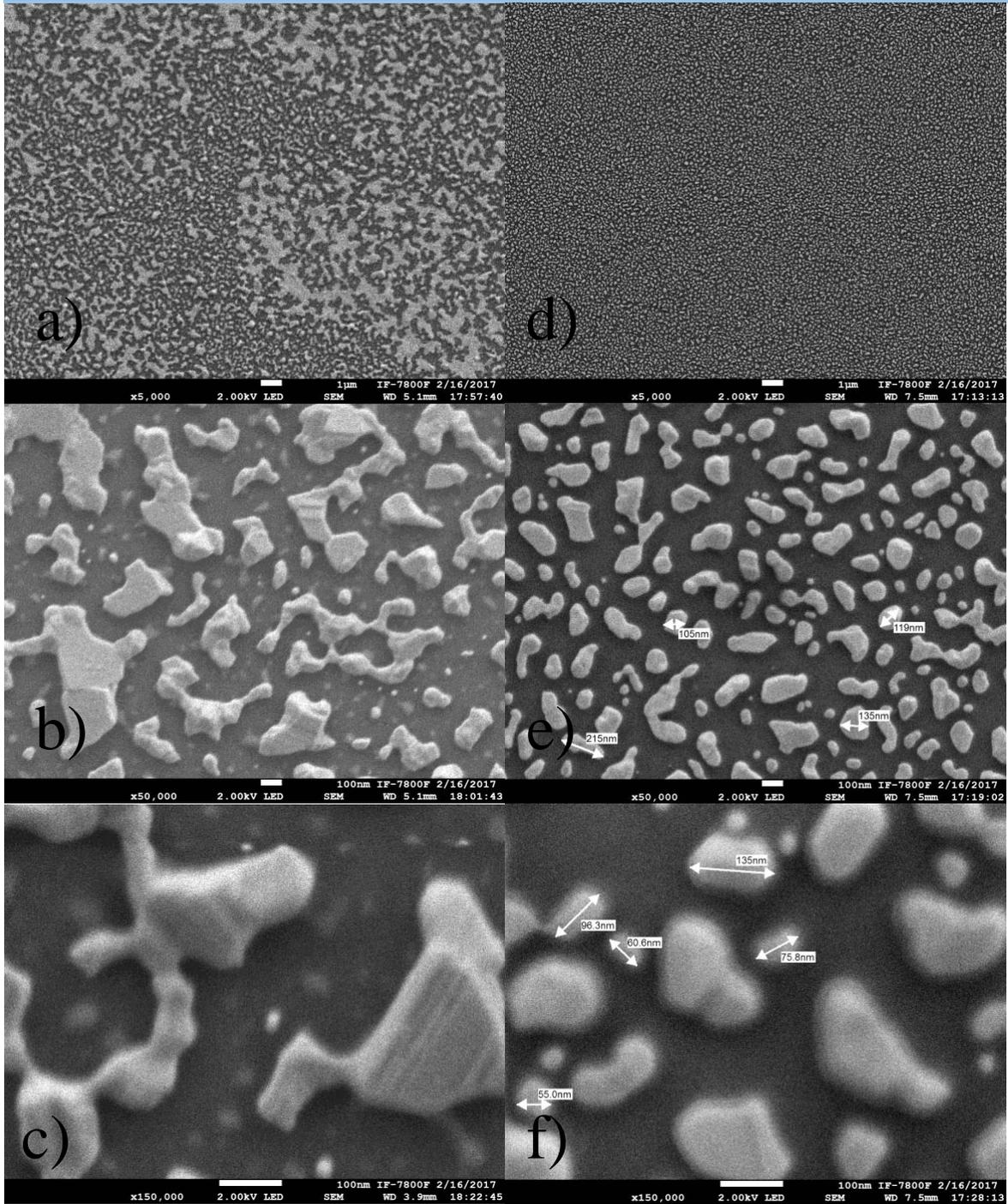


Figura 21. Muestras recocido térmico, a), b), c), sobre sustrato de vidrio, d), e), f), sobre sustrato de Si.

La figura 21 muestra las micrografías adquiridas por microscopía electrónica de barrido SEM (*Scanning Electron Microscope*), de la película con recocido térmico. En las micrografías 21a, 21b, 21c, se observa la presencia de nanopartículas de Au sobre un sustrato de vidrio. Estas muestras fueron analizadas al día siguiente de haberlas sintetizado y hacerles recocido térmico, se nota que no tienen una forma redondeada u ovalada, y que están unidas como en cadenas lo cual hace que la respuesta de plasmón sea más ancha. Las fotografías presentadas están en diferentes aumentos para apreciar su morfología y el tamaño que tienen que van desde los cien nanómetros hasta micras, ya que al parecer se unen y forman cadenas las cuales son difíciles de medir. Este tratamiento es uniforme en la muestra, a diferencia de la irradiación con láser que es más energética en el centro.

En las micrografías 21d, 21e, 21f, se observan las nanopartículas producidas a partir de la película de Au con recocido térmico, sobre un sustrato de Si. Éstas fueron analizadas al día siguiente de haberlas sintetizado y hacerles el dicho tratamiento térmico. Se nota que tienen una forma redondeada u ovalada a diferencia de las muestras sobre sustrato de vidrio que no presentaban estas formas. Esto indica, la importancia del sustrato utilizado ya que las condiciones de tratamiento en ambas muestras fueron las mismas. Las fotografías presentadas son a diferentes aumentos para ver como es que se formaron. En éstas se ve, los tamaños que tienen las nanopartículas que van de ~ 50 nm hasta cientos de nm, por lo cual se puede decir que el tamaño no es uniforme.

Se observa que hay una dependencia importante del tamaño y morfología de las nanopartículas con el material sobre el cual están soportadas. Las diferencias, posiblemente, se deban a que el vidrio es mal conductor térmico (0.8 k (W/mK)) a diferencia del silicio (80-150 k (W/mK)) y la adherencia con el Au es diferente.

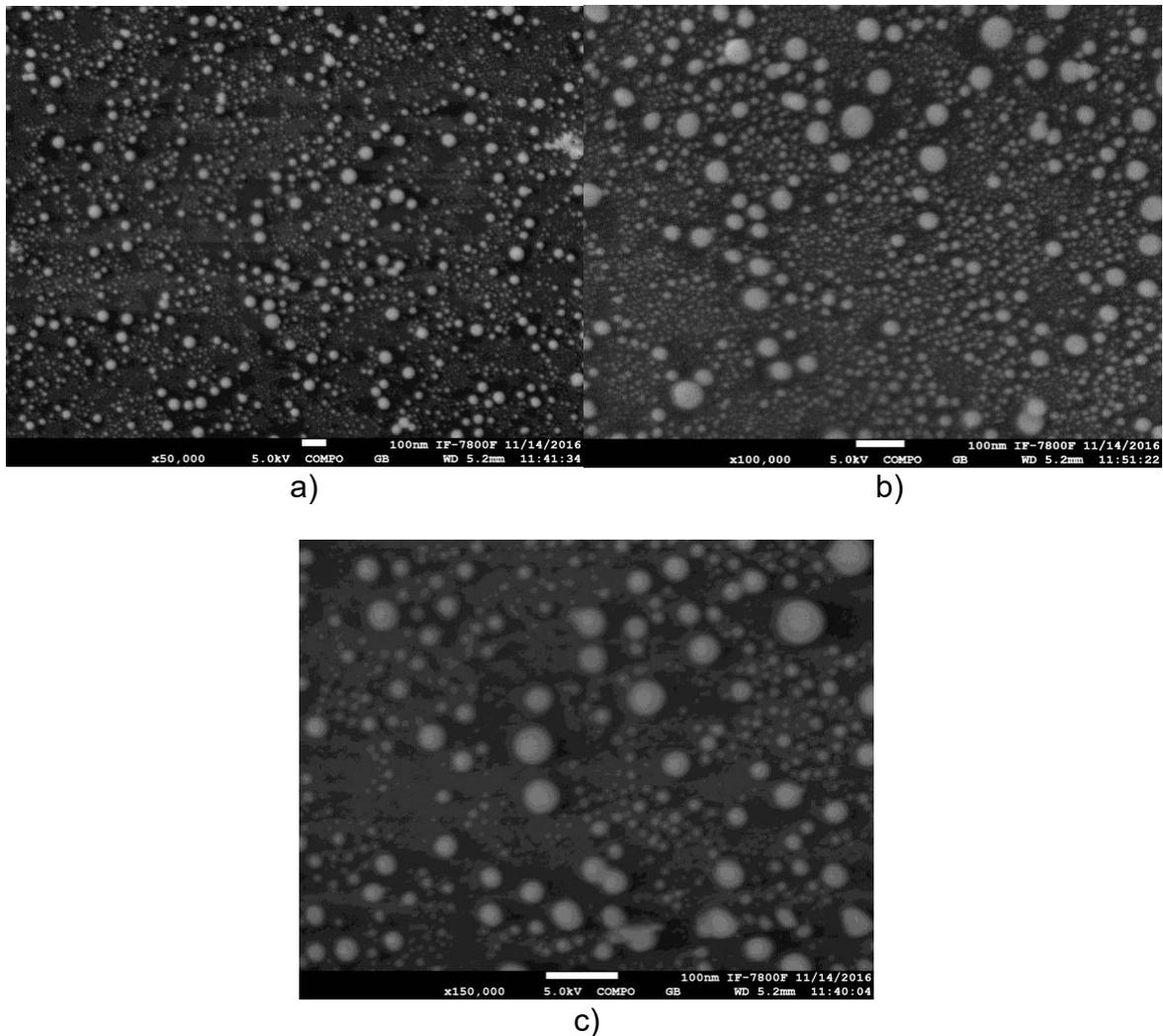


Figura 22. Muestra Irradiada sobre substrato de vidrio

La Figura 22 muestra las micrograffías obtenidas por SEM de una muestra de Au depositada sobre Si, irradiada con láser con las condiciones mencionadas. En las micrograffías, se observa como estan formadas las nanopartículas de Au, que tienen una forma muy redondeada a diferencia de las muestras hechas por horneado que no presentaban estas características. Esto es por el tratamiento al que fueron sometidas, ya que el láser produce calentamiento, el tiempo en el que se hace es rápido a diferencia que en el horneado como se explicó en el marco teórico. Se sabe que la temperatura alcanzada es de cientos o hasta mil grados, en un intervalo de tiempo de ns ^[3]. Las micrograffías presentadas son a diferentes aumentos para ir viendo desde diferentes tomas como es que se formaron. En estas se ven los

tamaños que tienen estas nanopartículas que van de de 10 nm hasta 50 nm aproximadamente, por lo cual se dice que el tamaño no es uniforme, la forma en todas es redondeada, por esto para obtener nanopartículas mas redondas es mejor la irradiación con laser.

4.3 FUNCIONALIZACIÓN.

Se utilizó dos distintas maneras de funcionalización: (i) sumergiendo la muestra en la solución de dodecanotiol por un cierto número de horas y, (ii) colocando una gota de solución sobre la superficie que contiene las nanopartículas. En el primer caso se sumergió la muestra completa en la solución con dodecanotiol, dio un resultado que no esperaba ya que la película se desprendía al sacar la muestra de la solución. Esto ocurrió para los intervalos de horas estudiados, desde 4 hasta 48 h, por lo que dejé de utilizar esta técnica.

En el caso de la funcionalización utilizando la gota de dodecanotiol sobre la superficie con nanopartículas, fue posible estudiar su evolución en el tiempo con espectroscopia UV-Vis, Raman y FTIR. A continuación se muestran los resultados.

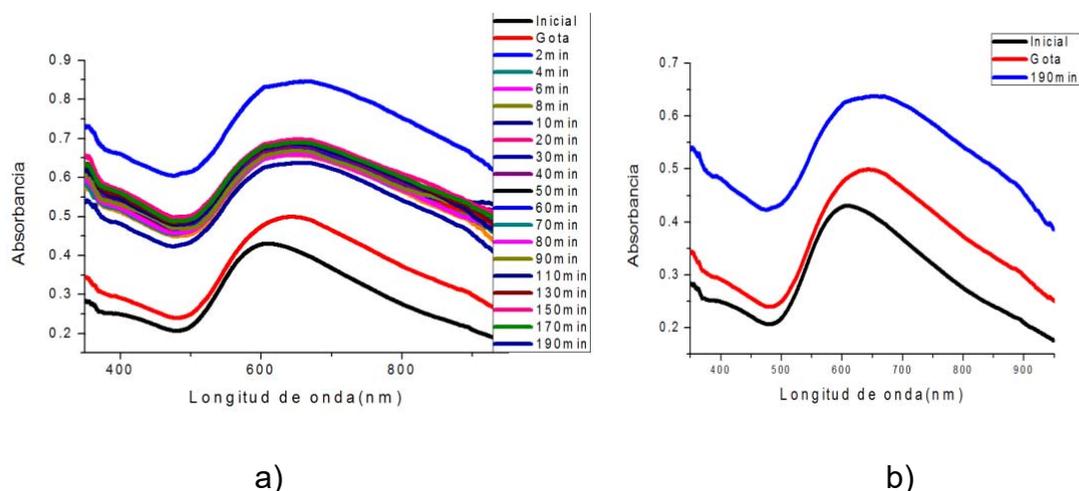


Figura 23. Espectros UV-Vis de la muestra horneada sobre sustrato de vidrio, después de la funcionalización observamos que el plasmón tiene movimiento y cambio de forma

La Fig. 23 muestra los espectros de absorbancia a diferentes tiempos a partir de que se vertió la gota de la solución con dodecanotiol, sobre la superficie de una muestra representativa de Au sobre vidrio después del horneado. La gráfica a) contiene las medidas que se le hicieron a esta muestra en función del tiempo hasta 190 min después, mientras que en b) sólo hay 3 curvas que corresponden a la muestra antes de agregar el tiol e inmediatamente y 120 min después de agregar la gota. Se observa que la muestra inicial, al tener nanopartículas tiene un plasmón típico y al colocar la gota con dodecanotiol su intensidad aumenta y se recorre hacia la derecha, indicando que hubo un cambio, lo cual se confirma conforme va pasando el tiempo ya que este plasmón varía durante el proceso. El plasmón se afecta por la unión de las nanopartículas, por el medio que las rodea y por el tiol que se le agrega^[1,2]. La muestra se midió por 3 horas, ya que noté que ese era el tiempo máximo que sufría cambios. Posterior a este tiempo, el espectro de la muestra se quedaba en una sola posición y sin regresar a la posición original. En la figura 24 se observa el movimiento de la longitud de onda del plasmón que se tuvo conforme al tiempo. Al colocar la gota con dodecanotiol se observó un corrimiento del plasmón hasta obtener una posición estable aproximadamente a los 5 min y se mantuvo así, por el tiempo restante de medición.

El cambio en el plasmón está relacionado con, la forma de las nanopartículas, el tamaño, la agrupación de estas y el medio que las rodea, por eso es que digo que en esta muestra hay cambios ya que el plasmon se hizo alto y se hizo ancho. Sin embargo, después de 6 min el máximo de plasmón, se mantiene en la misma longitud de onda.

Para evaluar el efecto del disolvente ethanol (EtOH) sin tiol sobre el comportamiento de la banda del plasmón, se repitió el experimento usando una gota del disolvente puro.

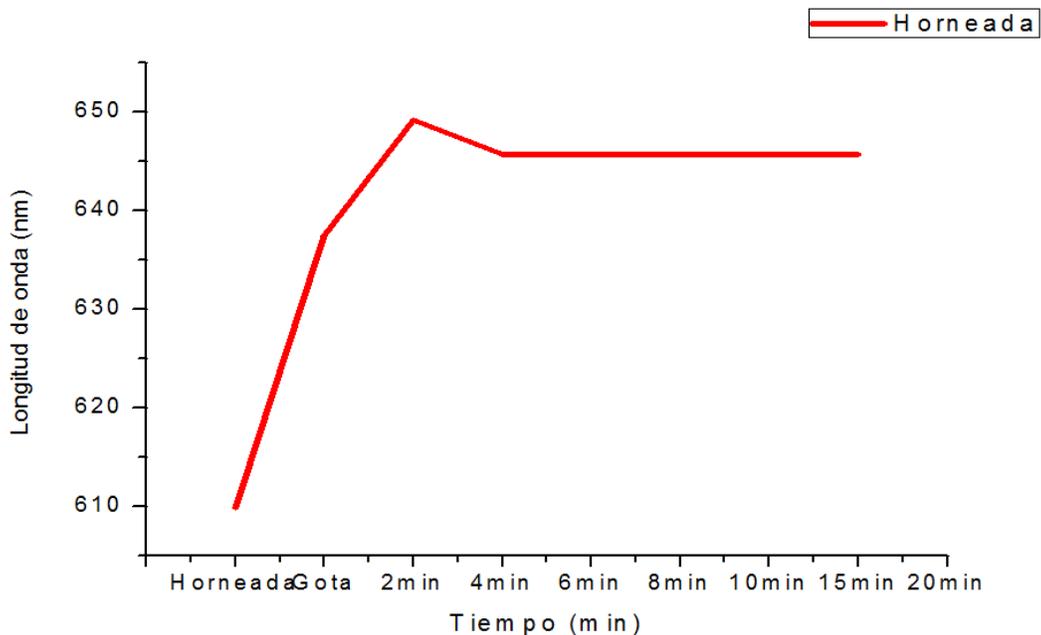


Figura 24. Desplazamiento de plasmón en película horneada y funcionalizada, el primer punto representa al tiempo cero, el siguiente punto es cuando se le colocó la gota.

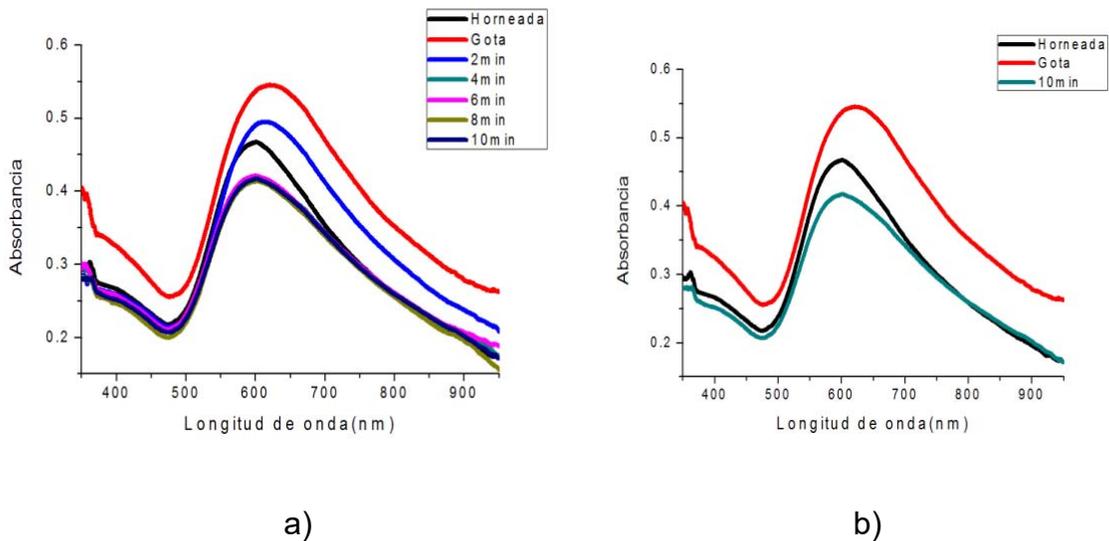


Figura 25. Película de Au horneada con una gota de EtOH. El gráfico a) contiene todas las medidas que se le hicieron a esta muestra en función del tiempo hasta 10 min, en b) solo hay 3 curvas que corresponden a la muestra antes de agregar el etanol e inmediatamente y 10 min después de agregar la gota.

En la figura 25 se muestran los espectros de absorción de las NPs de la muestra horneada, después de verter una gota de etanol puro, (a) corresponde a todos los espectros y (b) al inicial y final. El experimento se realizó para descartar cualquier tipo de efecto del disolvente sobre la muestra, lo que se observa es que en los primeros 2 min existen cambios, al minuto 4 el espectro se mantiene igual y ya no sufre cambios ya que, en ese tiempo el EtOH se evapora, a diferencia de la mezcla EtOH-dodecanotiol. En la gráfica b) se observa que a los 10 min la longitud onda del espectro es igual a la de antes de verter la gota, por lo cual descartó la idea de que el disolvente le provoca algún tipo de cambio al plasmón de la muestra.

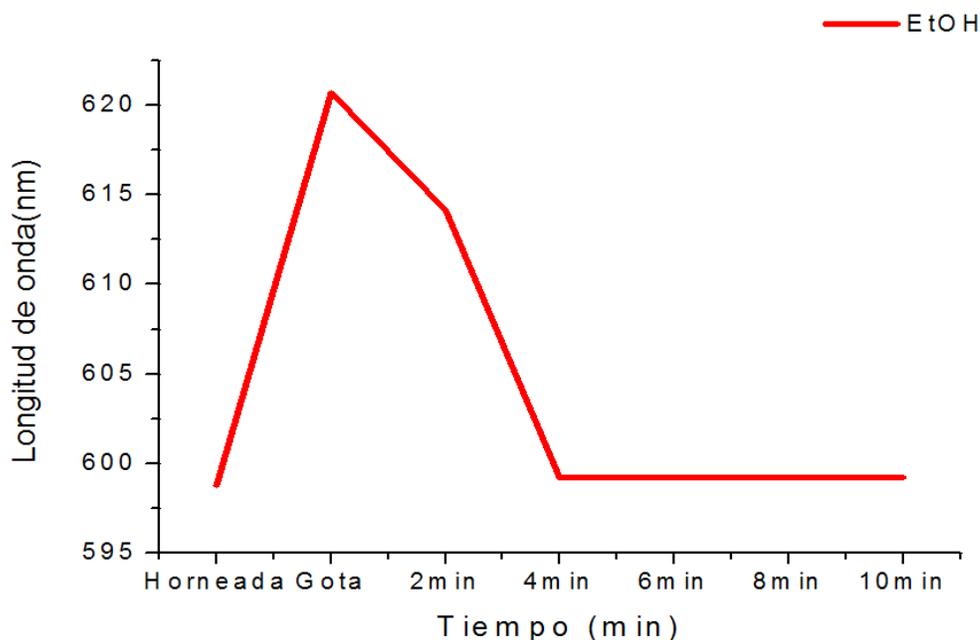


Figura 26. En esta gráfica podemos observar como es que tuvo movimiento el plasmón con forme al tiempo, se le puso una gota de EtOH a una película horneada.

En la gráfica 26 se observa el desplazamiento que tuvo el plasmón en función del tiempo, en el que se puso la gota. Se nota que el plasmón tuvo un movimiento y

después regresó a su posición original, lo cual indica que la gota de etanol se evapora rápidamente en 4 min. Así como, en la grafica de etanol con tiol, la evaporación del etanol se lleva el mismo tiempo, después sólo queda el tiol para formar la unión con el Au.

La evaporación de la gota de etanol 4 min, después de verterla sobre las NPs comparada, con la presencia de la gota de etanol-tiol, incluso 190 min después, sugiere la formación de enlaces Au-tiol en el segundo caso.

Para corroborar el enlace del tiol con las nanopartículas de Au se hicieron mediciones mediante FTIR y Raman, de las muestras después de agregar la gota de etanol+tiol, a distintos tiempos.

En la tabla 2 se observan los valores publicados^[4] de los picos encontrados en dodecanotiol, y en diferentes tioles ya sea tanto en FTIR (Fourier transform infrared spectroscopy), como en Raman, estos picos tienden a estar en la misma posición ya que lo que se mide son, las vibraciones que se obtienen de cada enlace.

Raman-FTIR		
Alcanos	CH ₃ , CH ₂ , & CH	2850-3000 cm ⁻¹
		1350-1470
		1370-1390
		720-725
Alquenos	=C-H & CH ₂	3020-3100
	C=C sim	1630-1680
	C=C asim	1900-2000
	=C-H & CH ₂	880-995
	C=C sim	780- 850
	C=C asim	675-730
Alquinos	C-H	3030
	C-H	690-900
Tioles	S-H	2550-2600

Tabla 2. Señales informadas en FTIR y Raman, para dodecanotiol. ^[4]

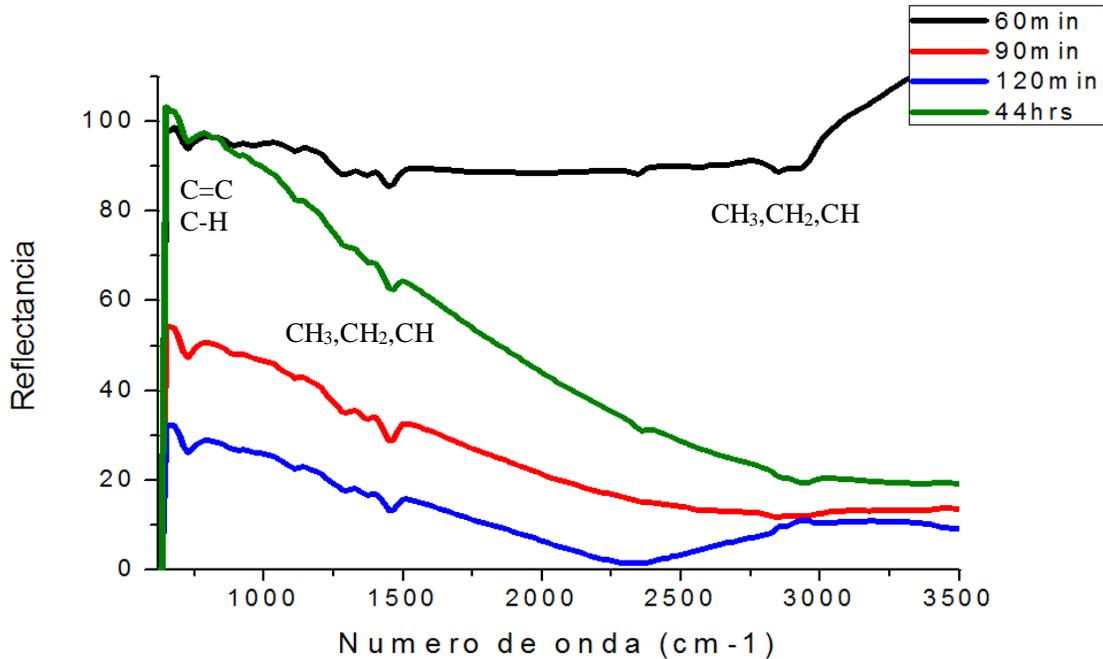


Figura 27. Espectros de FTIR de película horneada de Au en substrato de Si

La Fig. 27 muestra el espectro FTIR de reflectancia difusa de una muestra representativa de nanopartículas de Au producidas con el tratamiento en horno de una película de Au sobre Si. Este método se utilizó para observar las uniones que se hacen Au-dodecanotiol. En esta gráfica se observan los picos obtenidos y el tipo de enlace al que corresponden, lo cual nos indica que tienen las uniones de la cadena de carbonos que contienen el dodecanotiol. El resultado es la presencia de tiol aun horas despues de haber funcionalizado, ya que si no se uniera al oro, éste se hubiera evaporado.

Se utilizó espectroscopía Raman para complementar los resultados. Lo primero fue sacar el espectro Raman de una película de Au sobre Si, mismo que se muestra en la Fig. 28.

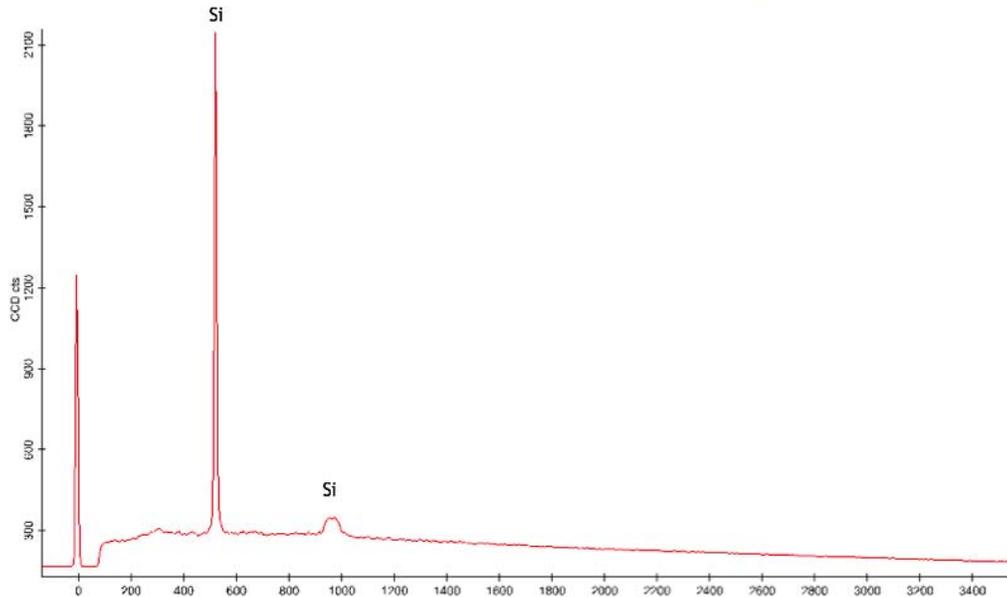


Figura 28. Espectro Raman de película delgada de Au Horneada

En el gráfico 28 se observan los picos de Si que son los que predominan debido al substrato, otra cosa a destacar es que en el espectro aumenta la altura a partir de 200 cm^{-1} , esto indica la presencia de Au en la muestra, lo que provoca fluorescencia.

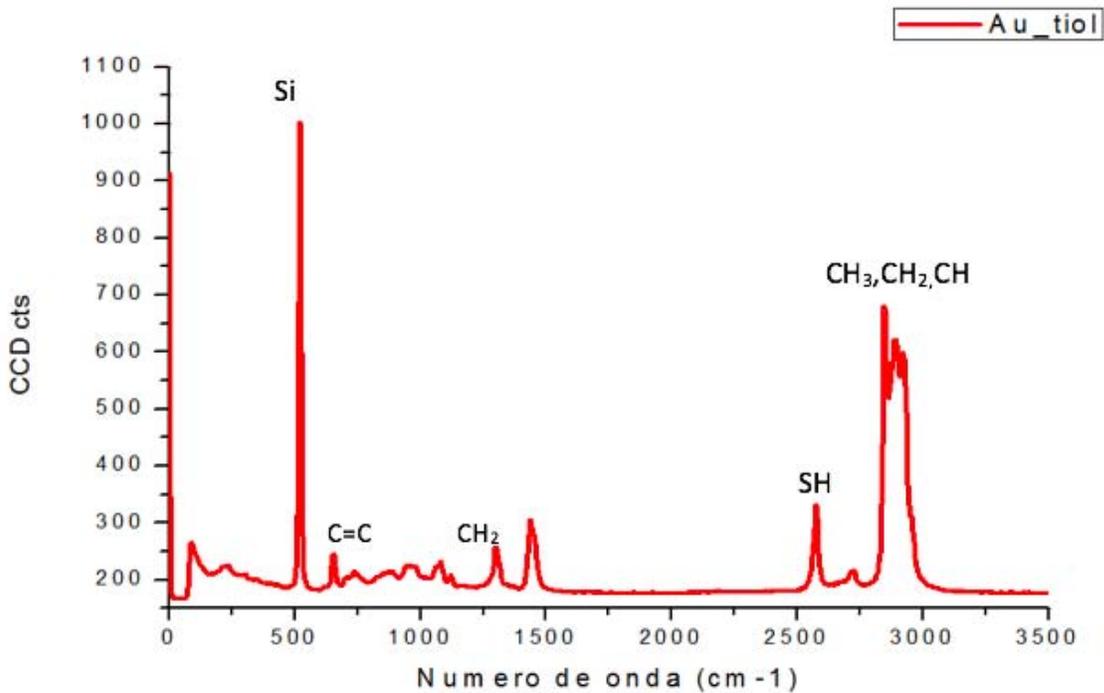


Figura 29. Espectro Raman de película Horneada de Au sobre substrato de Si funcionalizada con dodecanotiol

La Fig. 29 muestra el espectro Raman de la película horneada de Au sobre un sustrato de Si funcionalizada, con dodecanotiol, estas medidas se hicieron a las 2hrs de añadir la gota a las NPs, sobresalen señales, las cuales son enlaces de tiol con Au.

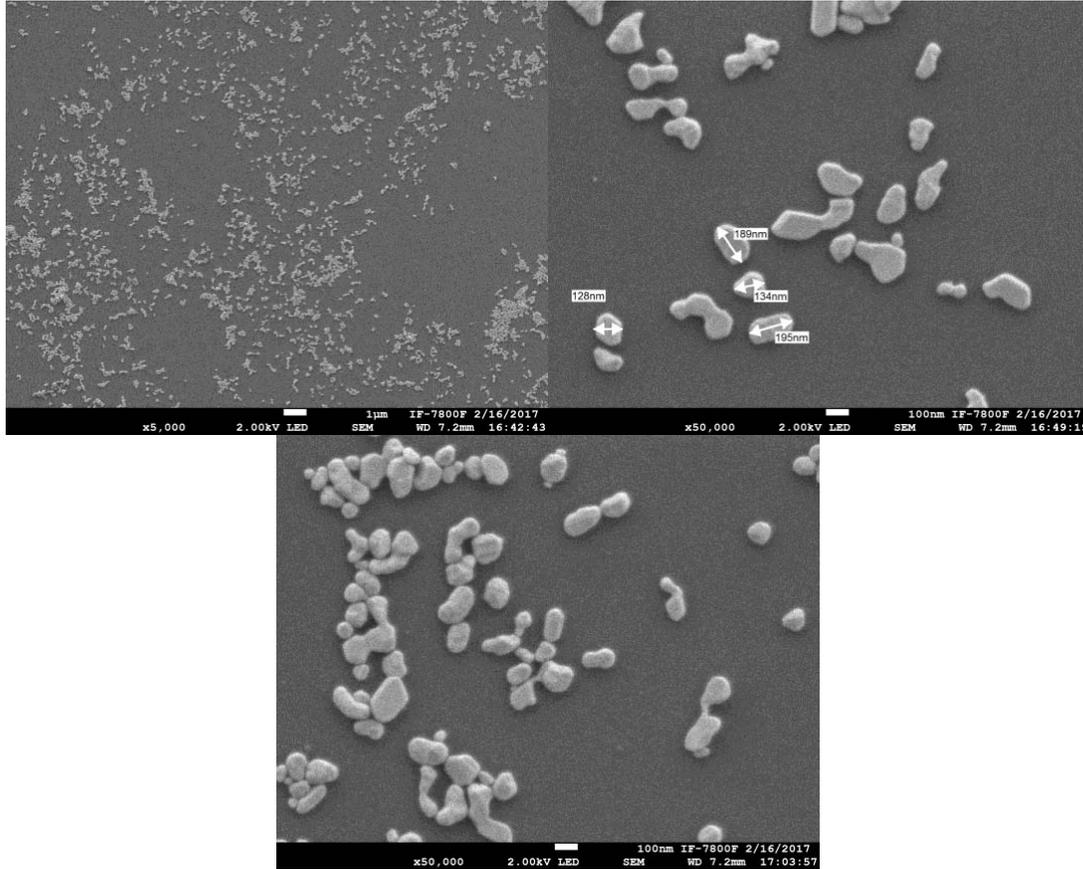
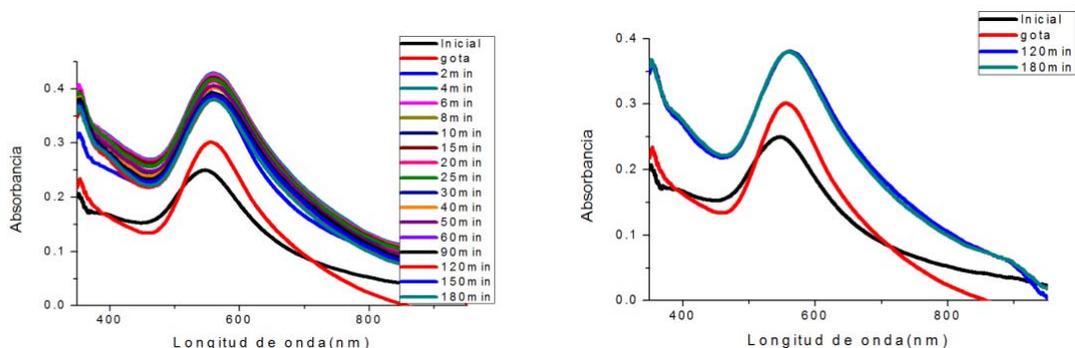


Figura 30. Película de Au con recocido térmico y funcionalizada sobre sustrato de Si

En la determinación de los posibles cambios en la morfología de las nanopartículas debido a la funcionalización se adquirieron nuevas imágenes de SEM. La Fig. 30 muestran una micrografía de la película de Au con recocido térmico y funcionalizada sobre sustrato de Si, aquí se observa como las nanopartículas tuvieron un desplazamiento respecto a la posición que se había observado previamente a la funcionalización con dodecanotiol, se aprecia como es que se agruparon las nanopartículas y al no estar dispersas, se puede deducir que el dodecanotiol gracias a sus enlaces con Au hace que estas se agrupen. Este resultado reafirma lo encontrado con Raman respecto a la funcionalización de las nanopartículas.

Muestra Irradiada en sustrato de vidrio

UV-Vis



a)

b)

Figura 31 . Espectros UV-Vis de muestra irradiada sobre sustrato de vidrio al agregar gota de dodecanotiol, a) se observan todas las medidas que se le hicieron a la muestra, b) 4 puntos para observar los cambios significativos en el plasmón.

En las gráficas de la Fig. 31 se observan los cambios que tuvo la muestra que fue irradiada, al agregar una gota de dodecanotiol, en diferentes tiempos. Se observa que la muestra inicial al tener nanopartículas tiene un plasmón normal, al colocar la gota con dodecanotiol, este plasmón aumenta y se recorre hacia la derecha, indicando que hubo un cambio en la muestra, lo cual se confirma conforme transcurre el tiempo.

El tiempo máximo en el que hubo cambios en la muestra fue por 3 horas. En la gráfica 31 a) se presentan las medidas que se le hicieron a la muestra irradiada y se observan los cambios que sufrió el plasmon en el tiempo, b) en esta gráfica hay 4 puntos en los cuales se nota la diferencia mas significativa del plasmón. El cambio en el plasmón tiene que ver con la forma de las nanopartículas, con el tamaño y con la agrupación de estas, por eso es que se puede decir que se tuvo cambios ya que el plasmon se hizo mas grande y se hizo ancho.

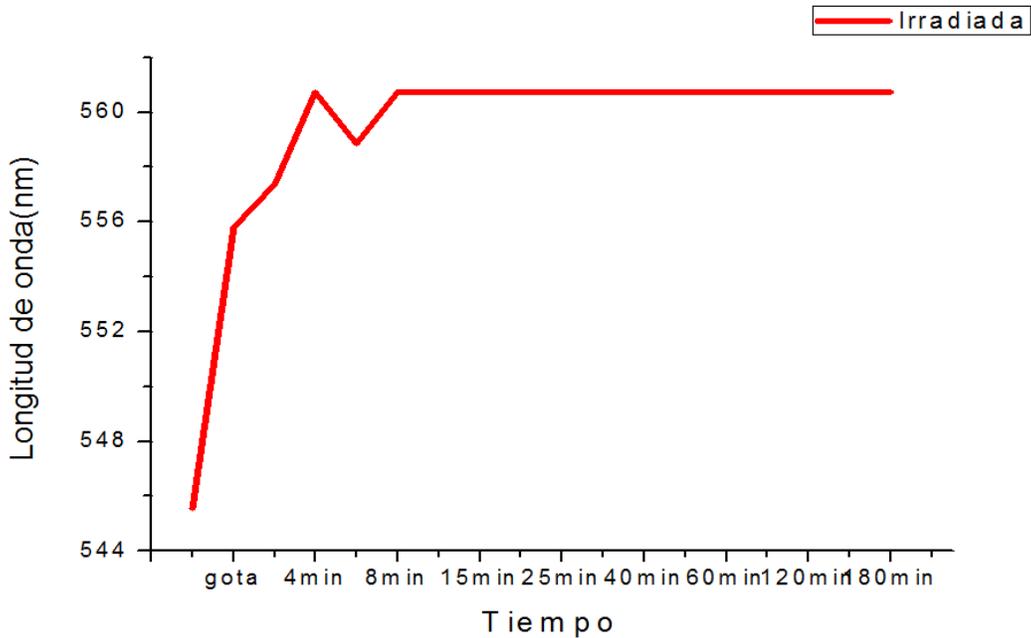


Figura 32. Desplazamiento de plasmón en película irradiada a la cual se le agregó una gota de dodecanotiol para funcionalizar.

En la Fig. 32 se muestra el corrimiento de la longitud de onda del máximo del plasmón, conforme al aumento del tiempo, en el cual se nota que el plasmón tuvo una posición al inicio, al colocar la gota con dodecanotiol, este movimiento aumentó y de ahí comenzó a desplazarse hasta obtener una posición y mantenerse así por el tiempo restante de medición de la muestra. Este resultado, al igual que con las nanopartículas producidas con el horneado de la película inicial, sugiere la presencia de enlaces tiol-Au que se mantienen estables después de los primeros minutos.

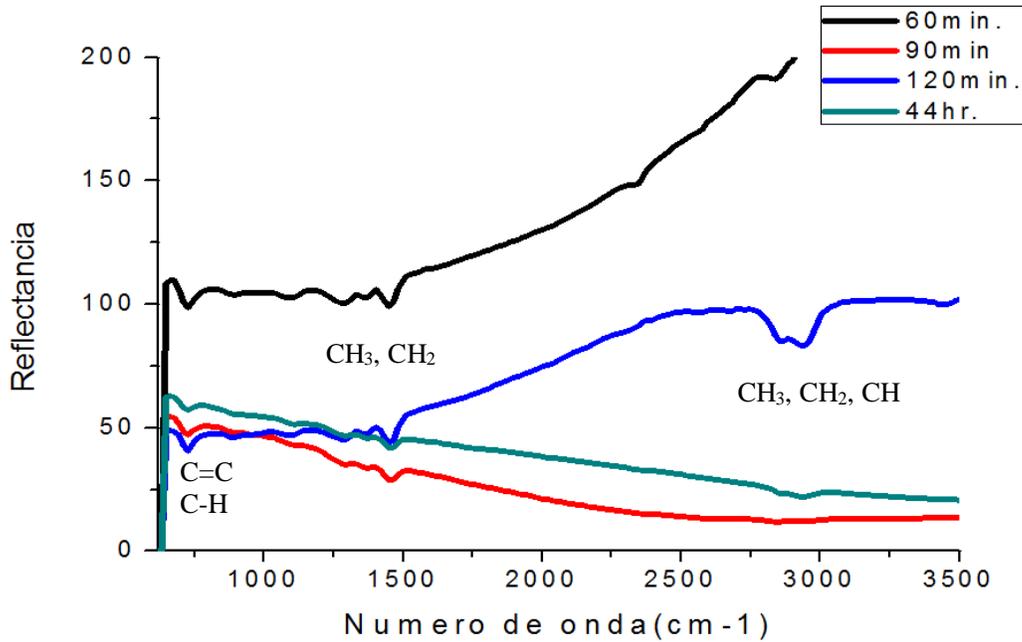


Figura 33. Picos obtenidos por FTIR de película irradiada de Au en sustrato de Si

En la gráfica 33 se observan los espectros de FTIR de una muestra representativa de nanopartículas producidas con irradiación láser. Se muestran los picos obtenidos C=C (780 cm^{-1}), C-H (790 cm^{-1}), CH₃, CH₂ (1470 cm^{-1}), CH₃, CH₂, CH ($2850\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$) y el tipo de enlace al que corresponden, lo cual indica que tienen las uniones de la cadena de carbonos que contienen el dodecanotiol. Dando como resultado el decir que se tiene unido a las nanopartículas de Au el dodecanotiol.

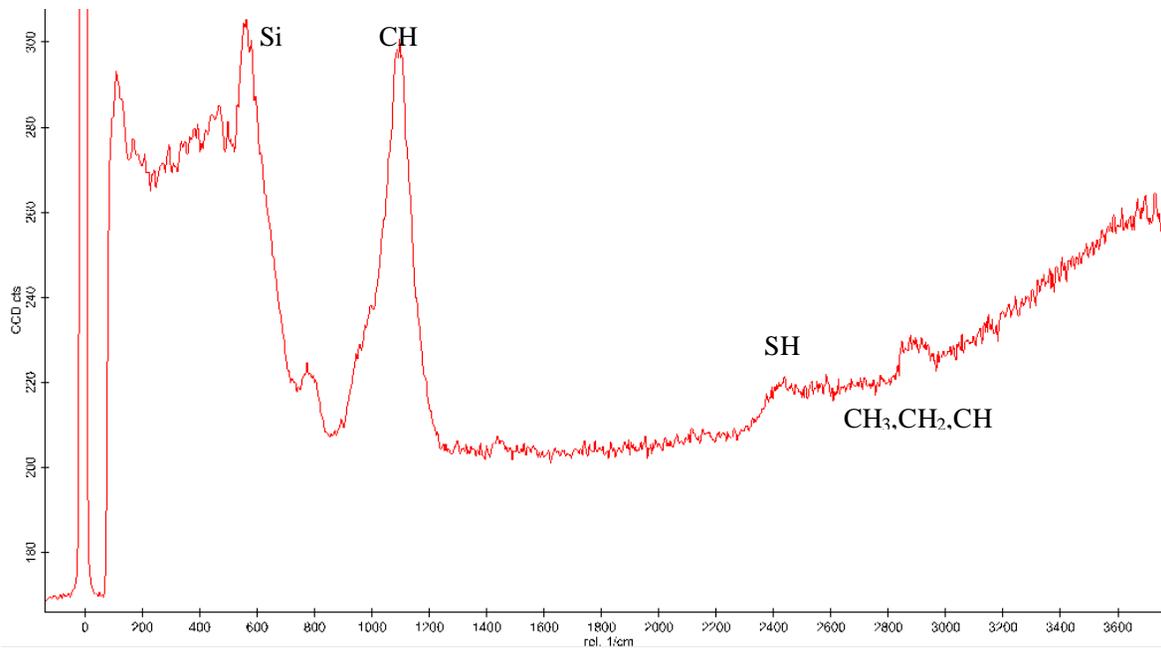


Figura 34. Espectro Raman de película de Au sobre sustrato de Si funcionalizada con dodecanotiol

En la Fig. 34, se observa una película irradiada de Au sobre un sustrato de Si funcionalizada con dodecanotiol, en la cual no se pueden distinguir los picos de las cadenas de carbono presentes en el dodecanotiol. En esta gráfica se nota que la señal es mayor de lo normal, por la cantidad de Au que se tiene en la muestra, debido a la fluorescencia y a que las nanopartículas son mas pequeñas.

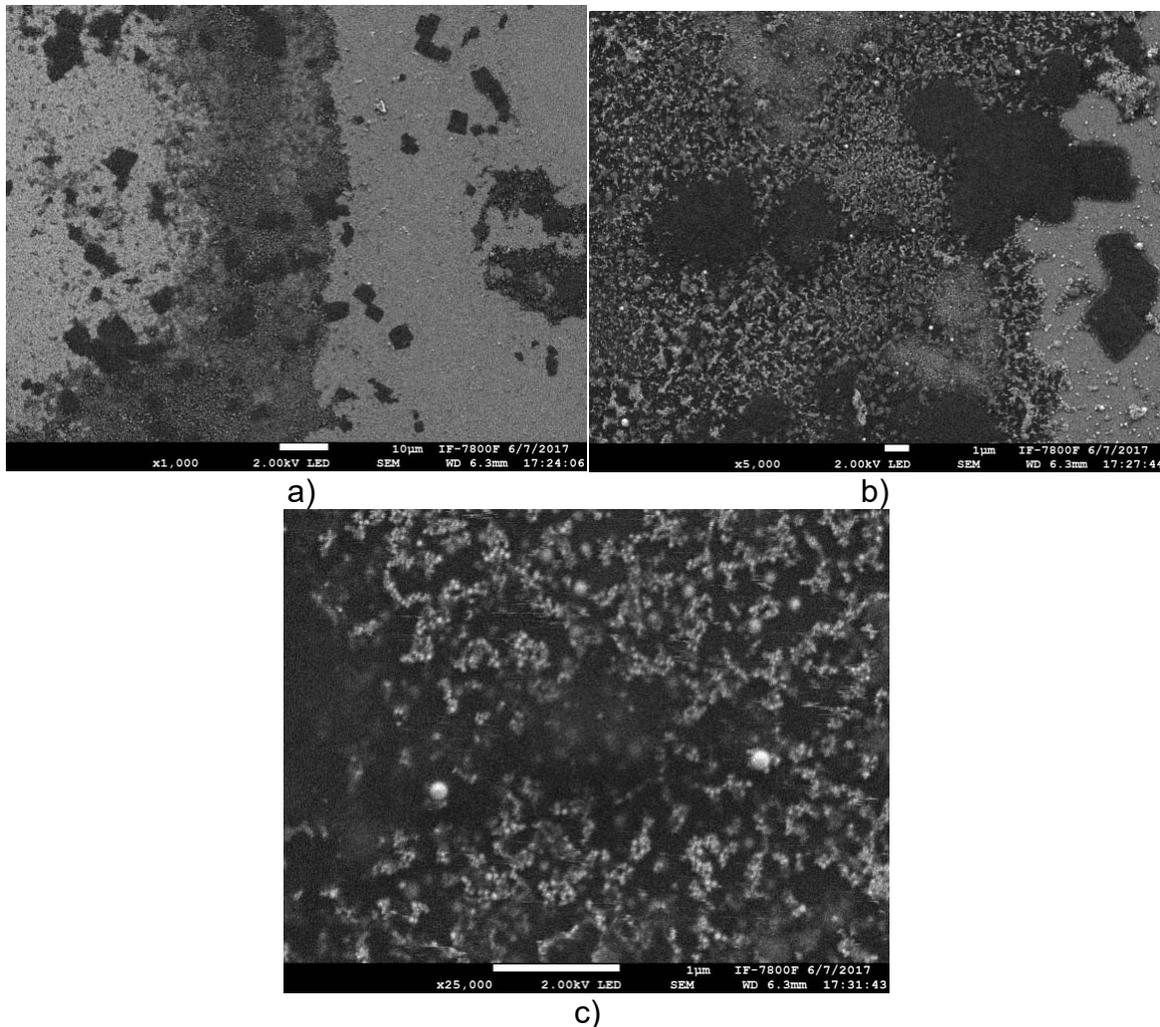


Figura 35. Micrografías SEM de una película de Au irradiada y funcionalizada sobre sustrato de Si.

La Fig. 35. muestra micrografías de una película de Au irradiada y funcionalizada sobre sustrato de Si, aquí se observa como las nanopartículas tuvieron un desplazamiento diferente en comparación a las muestras antes de ser funcionalizadas con dodecanotiol, se aprecia como las nanopartículas no están dispersas, a causa de los enlaces del dodecanotio que hace que se agrupen.

Al observar estos resultados se puede decir que la funcionalización por gota, resultó mejor para ambos casos, sin embargo en el caso de las nanopartículas obtenidas por recocido térmico, los resultados que obtuvimos fueron mejor en todos los aspectos que las obtenidas por láser, esto es debido a la pérdida de material que se tuvo al irradiar una película de Au.

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Las NPs obtenidas en sustratos sólidos, se funcionalizaron y se estudió su estabilidad. Se midió, la absorción óptica de las muestras ya funcionalizadas. Las nanopartículas de Au se produjeron por dos métodos físicos, lo que lo distingue de otros estudios basados en métodos químicos.

Según los resultados, encontramos que la funcionalización con dodecanotiol de nanopartículas de Au adheridas a sustratos sólidos, es posible y que la mejor manera de hacerlo es, colocando una gota de la mezcla etanol-tiol. Lo cual desempeña un papel importante no solo por la afinidad a grupos funcionales, también por las propiedades ópticas de las nanopartículas. No es común utilizar nanopartículas adheridas a sustratos sólidos, sin embargo, el utilizar sustratos sólidos nos ayuda para producir sensores aprovechando la absorción óptica de las nanopartículas.

5. CONCLUSIONES

Se fabricaron nanopartículas de Au por dos diferentes métodos aplicados a películas delgadas sobre sustratos de vidrio y Si: por recocido térmico (Horno) y por irradiación láser. Todas las muestras se caracterizaron por UV-Vis para poder observar la diferencia entre ellas y con la película de Au. Las películas delgadas se depositaron por sputtering. Como primer paso, se analizó la uniformidad y reproducibilidad de las películas mediante la medición de absorbancia en 350 nm. Se encontró que para diferentes repeticiones el promedio de $Abs_{350nm} = 0.346$ con desviación estándar de 0.007, confirmando la reproducibilidad de las muestras. Por otro lado, se estimó la proporción de Au sobre el sustrato después del tratamiento en comparación con antes del tratamiento; encontrando que la muestra que se hizo por horno tiene un porcentaje de Au de 79.27%, mientras que la muestra que se lleva por irradiación tiene un porcentaje 45.20% de Au. Esto nos lleva a concluir que la película que se hizo por horno pierde menos material que la que se hace por irradiación laser, con respecto a la película inicial de Au. El mismo análisis de absorbancia demostró presencia de plasmón para todas las muestras después de recibir el tratamiento ya sea con horno o por láser, indicando la formación de nanopartículas.

Por otro lado, obtuvimos imágenes de microscopia electrónica (SEM) de las muestras horneadas que confirmaron la formación de nanopartículas y mostraron que, dependiendo del sustrato, el tamaño y morfología de las mismas es diferente debido a las propiedades de conducción térmica y adherencia del mismo. Para las muestras horneadas, las nanopartículas no son esféricas y muestran agregación entre ellas, con un tamaño aproximado de cientos de nm. Las muestras irradiadas sobre sustrato de vidrio se lograron observar con una forma completamente redondas y con un tamaño que van de los 10 a 50nm. Estas diferencias de formas y tamaños se deben a que la temperatura con la cual fueron formadas es diferente en los dos métodos, mientras que en el recocido térmico se alcanza 400°, por irradiación láser se alcanzan temperaturas de hasta 900°. Adicionalmente, el intervalo de tiempo en que la muestra se somete a la máxima temperatura es

radicalmente distinto, en recocido es de horas, mientras que en irradiación láser es de nanosegundos.

También se puede concluir que la funcionalización en la que se sumergía completamente la película en la mezcla tiol-etanol no fue de gran utilidad, ya que, al sacar la muestra de dicha mezcla, las películas se desprendían del sustrato ya fuera de vidrio o de silicio. Por esta razón nos enfocamos en la funcionalización con una sola gota de mezcla tiol-etanol, la cual nos dio una mejor respuesta al funcionalizar y sin la pérdida de material. La funcionalización con una gota la seguimos durante 3 horas ya que al observar el espectro que se obtenía por UV-Vis nos dimos cuenta que ese tiempo era donde se obtenían cambios en todas las muestras.

Utilizamos la mezcla tiol-etanol por la ventaja de no ser tan tóxica, como otras mezclas utilizadas comúnmente como tiol-tolueno.

FTIR y Raman son resultados complementarios y ya que miden las vibraciones de los enlaces se sabe que ciertos picos obtenidos pueden ser similares y en ambos casos obtuvimos resultados en la que los enlaces de carbono están presentes y en Raman pudimos observar el pico de SH, el cual nos puede decir que existe una unión de tiol con Au.

Nuestros resultados muestran que las nanopartículas producidas por ambos métodos pueden ser funcionalizadas con tiol y permanecer adheridas al sustrato. La presencia del tiol desplaza la posición de la banda de absorción.

APLICACIONES

Como ya se sabe las nanopartículas se utilizan en la industria y por tanto nosotros podemos obtener diferentes formas y tamaños de estas y funcionalizarlas para futuros trabajos, algunos ejemplos podrian ser:

- Aplicación en terapia del cáncer son la conjugación con PEG-tiolado para conseguir una vectorización pasiva hacia células tumorales (aumenta el tiempo de vida media en el torrente sanguíneo y mejora de la permeabilidad y del efecto de retención en el tumor).
- La utilización de anticuerpos específicos de biomarcadores moleculares sobre-expresados en la superficie de células cancerígenas.
- La utilización de péptidos con propiedades de reconocimiento específico de componentes intracelulares.
- Sensores: Detectar cancer de pulmón, salmonela en aves para consumo humano.

REFERENCIAS

Introducción

1. C. Burda, X. Chen, R. Narayanan, M. A. El-Sayed, *Chemical Reviews.*, 2005, 105, 1025–1102.
2. Vargaftik, M. N.; Zagorodnikov, V. P.; Stolyarov, I. P.; Moiseev, I. I.; Likholobov, V. A.; Kochubey, D. I.; Chuvilin, A. L.; Zaikovsky, V. I.; Zamaraev, K. I.; Timofeeva, G. I. *Journal of the American Chemical Society, Chemical Communications.* 1985, 937-939.
3. Ulman A., *An Introduction to Ultrathin Organic Films from Langmuir-Blodgett to Self-Assembly*, Academic Press, California, 1991.
4. Somsakul Watcharinyanon, *Structure of Self-Assembled Monolayers on Gold Studied by NEXAFS and Photoelectron Spectroscopy*, 2008
5. Blackman L. C. F. and Dewar M. J. S., *Journal of the American Chemical Society*, 1957, 162.
6. Schmid, G. (2004). *Nanoparticles. From theory to application*. Weinheim: Wiley-VCH.
7. Mario German Friederici Muñoz, *Nanopartículas de Au y Pd: Síntesis, funcionalización y aplicaciones catalíticas*. Barcelona 2013.
8. Francisco Tenopala Carmona, *microestructuración de películas delgadas para sensores fotónicos*. México 2014

Capítulo 1

1. Tenopala, F., *Microestructuración de películas delgadas para sensores fotónicos*. México 2014, Universidad Nacional Autónoma de México. p.79.
2. Ratautas, K., *Transformation of a Thin Gold Film to Nanoparticles after Nanosecond– Laser Irradiation*. *J. Laser Micro/Nanoeng*, 2012. 7: p. 355-361.
3. Qiu, T., *Thermal and mechanical responses of gold films during nanosecond laser- pulse heating*. *Experimental heat transfer An International Journal*, 1994. 7(3): p. 175-188.
4. Hashimoto, S., D. Werner, and T. Uwada, *Studies on the interaction of pulsed lasers with plasmonic gold nanoparticles toward light manipulation, heat management, and nanofabrication*. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 2012. 13(1): p. 28-54.

5. Henley, S., J. Carey, and S. Silva, *Pulsed-laser-induced nanoscale island formation in thin metal-on-oxide films*. Physical Review B, 2005. **72**(19): p. 195408.
6. Kalyanaraman, S.Y.R., *Fabricating metal nanostructures with pulsed laser dewetting self-assembly*. Advanced Materials & Processes, 2013. **171**(7): p. 22-26.
7. Ratautas, K., *Nanoparticle formation after nanosecond-laser irradiation of thin gold films*. Journal of Applied Physics, 2012. **112**(1): p. 013108.
8. SHIRATO, N., *Morphology-properties studies in laser synthesized nanostructured materials*. 2012.
9. Thompson, C.V., *Solid-state dewetting of thin films*. Annual Review of Materials Research, 2012. **42**: p. 399-434.
10. Favazza, C., R. Kalyanaraman, and R. Sureshkumar, *Robust nanopatterning by laser-induced dewetting of metal nanofilms*. Nanotechnology, 2006. **17**(16): p. 4229.
11. Trice, J., *Pulsed-laser-induced dewetting in nanoscopic metal films: theory and experiments*. Physical Review B, 2007. **75**(23): p. 235439.
12. Bubb, D., *Size control of gold nanoparticles produced by laser ablation of thin films in an aqueous environment*. Chemical Physics Letters, 2013. **565**: p. 65-68.
13. Bischof, J., *Dewetting modes of thin metallic films: nucleation of holes and spinodal dewetting*. Physical review letters, 1996. **77**(8): p. 1536.
14. Toth, Z., *Pulsed laser ablation mechanisms of thin metal films*. in *Industrial Lasers and Inspection (EUROPTO Series)*. 1999. International Society for Optics and Photonics.
15. Veiko, V.P. and V.I. Konov, *Fundamentals of Laser-Assisted Micro-and Nanotechnologies*. Vol. 195. 2014: Springer.
16. Veiko, V., *Laser ablation and local deposition: physical mechanisms and application for decontamination of radioactive surfaces*. Journal of Korean Physical Society, 2007. **51**: p. 345.
17. Carey, J. D., L. L. Ong, and S. R. P. Silva. "Formation of low-temperature self-organized nanoscale nickel metal islands." Nanotechnology 14.11 (2003): 1223.
18. Chhowalla, M., "Growth process conditions of vertically aligned carbon nanotubes using plasma enhanced chemical vapor deposition." Journal of Applied Physics 90.10 (2001): 5308-5317.
19. Noguez C., Física a la escala nanométrica, En: Miramontes O. y Volke K. Fronteras de la Física en el siglo XXI, México D.F., Copit-arXives y Universidad Nacional Autónoma de México, 2013. pp. 161-175.
20. Cornejo Monroy Delfino (Preparación y bioconjugación de Nanocorazas Metálicas con Actividad en el Cercano Infrarrojo) Tesis Doctoral. IPN (2009)
21. Garcia, M., *Surface plasmons in metallic nanoparticles: fundamentals and applications*. Journal of Physics D: Applied Physics, 2011. **44**(28): p. 283001.
22. Garcia, M., *Surface plasmons in metallic nanoparticles: fundamentals and applications*. Journal of Physics D: Applied Physics, 2011. **44**(28): p. 283001.

23. R. A. Sperling, and W. J. Parak. *Surface modification, functionalization and bioconjugation of colloidal inorganic nanoparticles*
24. Hostetler, M.J., Wingate, J.E., Zhong, C.J., Harris, J.E., Vachet, R.W., Clark, M.R., Londono, J.D., Green, S.J., Stokes, J.J., Wignall, G.D. Glish, G.L., Porter, M.D., Evans, N.D. & Murray, R.W. (1998) Alkanethiolate gold cluster molecules with core diameters from 1.5 to 5.2 nm: core and monolayer properties as a function of core size. *Langmuir*. 14: 17-30.
25. Shimmin, R.G., Schoch, A.B. & Braun, P.V. (2004) Polymer size and concentration effects on the size of gold nanoparticles capped by polymeric thiols. *Langmuir*. 20: 5613-5620.
26. Fan, J., Chen, S.W. & Gao, Y. (2003) Coating gold nanoparticles with peptide molecules via a peptide elongation approach. *Colloids Surf., B Biointerfaces*. 28: 199-207.
27. Ingram., 1997, Templeton., 2000 *Metal Nanoparticles: Synthesis, Characterization, and Applications*
28. Nuzzo, R. G.; Allara, D. L. *J. American Chemical Society*. 1983, 105, 4481.
29. Dubois, L. H.; Nuzzo, R. G. *Annu. Review Physical Chemistry*. 1992, 43, 437.
30. Porter, M. D.; Bright, T. B.; Allara, D. L.; Chidsey, C. E. D. *J. American Chemical Society*. 1987, 109, 3559.
31. Rochow Eugene, *Química Inorgánica Descriptiva*, 1981, Reverte 291.
32. Brio León Ma. Angeles, *Manual de bases teórico prácticas de inmunocitoquímica*, 1995.
33. Jain, P.K., Huang, X., El-Sayed, I.H. & El-Sayed, M.A. (2008) Noble metal son the nanoescale: optical and photothermal properties and some applications in imaging, sensing, biology and medicine. *Accounts of Chemical Research*. 41 (12): 1578-1586.
34. Shukla, R., Bansal, V., Chaudhary, M., Basu, A., Bhonde, R.R., & Sastry, M. (2005) Biocompatibility of gold nanoparticles and their endocytotic fate inside the cellular compartment: A microscopic overview. *Langmuir*. 21 (23): 10644-10654.
35. R.F. Bunshah. *Deposition technologies for films and coatings: developments and applications*. Materials science and process technology series. Noyes Publications, 1982.
36. P.J. Kelly and R.D. Arnell. *Magnetron sputtering: a review of recent developments and applications*. *Vacuum*, 56(3):159 – 172, 2000.
37. Tony Owen *Funfamentos de la espectroscopia UV-visible moderna*. Agilent Technologies 2000.

Capítulo 2

1. Compact Flash-lamp Pumped Q-switched Nd:YAG lasers. [En línea] Disponible en: <http://ekspla.com/product/nl300-series-compact-high-pulse-energy-lasers/>. Última fecha de acceso: 28/11/17
2. 1-Dodecanethiol for synthesis. CAS 112-55-0, chemical formula CH₃(CH₂)₁₁SH. [En línea] Disponible en: http://www.merckmillipore.com/MX/es/product/1Dodecanethiol,MDA_CHEM_820544 Última fecha de acceso: 28/11/17

Capítulo 3

1. Rodriguez, Carlos E., "Plasmonic response and transformation mechanism upon single laser exposure of metal discontinuous films." *Applied Surface Science* 302 (2014): 32-36.
2. Peláez, R. J., "Dynamics of laser induced metal nanoparticle and pattern formation." *Applied Physics Letters* 106.6 (2015): 061914.
3. S. J. Henley,* J. D. Carey, and S. R. P. Silva, Pulsed-laser-induced nanoscale island formation in thin metal-on-oxide films, *physical review b* **72**, 195408 2005
4. George Socrates, *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies Tables and Charts*
5. Garcia, M., *Surface plasmons in metallic nanoparticles: fundamentals and applications*. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2011. 44(28): p. 283001