



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

SÍNTESIS, DEPÓSITO Y CARACTERIZACIÓN
DE NANOPARTÍCULAS DE PLATA EN
SUSTRATOS ÓPTICOS

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

Físico

PRESENTA:

Imelda Pamela Morales Fernández

DIRECTOR DE TESIS

Dr. Edgar Alvarez Zauco



Ciudad Universitaria, Cd. Mx., 2018



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.

1. Datos del alumno

Morales
Fernández
Imelda Pamela
52 77 71 68
Universidad Nacional Autónoma de México
Facultad de Ciencias
Física
308293816

2. Datos del tutor

Dr.
Edgar
Álvarez
Zauco

3. Datos del sinodal 1

Dr.
Hugo
Martín
Sobral

4. Datos del sinodal 2

Dr.
Augusto
García
Valenzuela

5. Datos del sinodal 3

Dr.
Jose Alvaro
Chavez
Carvayar

6. Datos del sinodal 4

Dr.
Alejandro
Reyes
Coronado

7. Datos del trabajo escrito

Síntesis, Depósito y Caracterización de Nanopartículas de Plata en Sustratos Ópticos.
100 p.
2018

Agradecimientos

A mi alma máter, la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), por la formación de gran calidad con la que fui beneficiada.

Al Taller de Ciencia de Materiales de la Facultad de Ciencias, en el cual se realizó la presente investigación.

A mi director de tesis, el Dr. Edgar Alvarez Zauco, por todo el conocimiento compartido, el tiempo, la dedicación en la planeación y preparación de este proyecto, así como por la revisión de esta tesis.

Al Laboratorio de Nanoestructuras del Instituto de Ciencias Nucleares por permitirme el acceso del Microscopio Electrónico de Barrido.

Al Dr. Víctor Meza Laguna, por su valiosa contribución en la obtención de las Imágenes SEM presentadas en esta tesis.

A mis sinodales por el tiempo dedicado a leer este trabajo y enriquecerlo con sus comentarios:

- Dr. Hugo Martín Sobral
- Dr. Augusto García Valenzuela
- Dr. Edgar Alvarez Zauco
- Dr. José Álvaro Chávez Carvayar
- Dr. Alejandro Reyes Coronado

Al Institute of International Education / ExxonMobil por la *Beca ExxonMobil para la Investigación UNAM* que me integró en su enriquecedor programa de becarios para la investigación.

Al proyecto PAPIIT IG100918 "Tiempo de vuelo y espectroscopia resuelta en tiempo de portadores de carga en la interfase Fulleren-Tetrafenilporfirina" por brindar apoyo financiero para realizar este proyecto.

El presente trabajo muestra la técnica y los resultados de la caracterización del depósito de nanopartículas de plata sobre sustratos ópticos.

La importancia de la técnica aquí desarrollada radica en la unión del método de síntesis de nanopartículas con el desarrollo de dos distintas técnicas de depósito de las nanopartículas de plata a sustratos desarrollados en esta investigación con el fin de mantener las nanopartículas adheridas a él sin tener pérdidas. La adhesión de las nanopartículas al sustrato se logró con la preparación de sustratos funcionalizados con la molécula utilizada como ancla, 3-Aminopropil-trietoxisilano, mejor conocida como APTES, con el objetivo de crear una unión con los sustratos de vidrio y crear enlaces covalentes entre el grupo amina y las nanopartículas de plata, garantizando adhesión a los sustratos resistente a esfuerzos, como el baño de ultrasonido.

Para poder depositar las nanopartículas sobre los sustratos primero se fabricaron los sustratos ópticos: sustratos de vidrio funcionalizados con la molécula de 3-Aminopropil-trietoxisilano (APTES). La característica buscada en dichos sustratos fue las de la **transparencia** para las nanopartículas en cuanto a la zona de interacción de longitudes de onda del espectro electromagnético se refiere y la **no opacidad** para poder realizar las caracterizaciones ópticas de las nanopartículas (UV-Visible y reflectometría).

Se realizó la caracterización por reflectometría encontrando que el tamaño promedio de depósito de APTES sobre los sustratos de vidrio fue de 10 nm. Se realizó la caracterización UV Visible con la que se seleccionaron los sustratos ópticos que presentaron la banda de absorción correspondiente a la concentración de APTES con la que se fabricaron para realizar en ellos el depósito de NPAg.

Se sintetizaron nanopartículas de plata con el método de solución coloidal utilizando como agente reductor N,N-Dimetilformamida (DMF), como precursor metálico Nitrato de Plata (AgNO_3) y como disolvente agua destilada. Se realizaron tres tipos de síntesis utilizando tres variables: la temperatura de la solución coloidal, la cantidad del precursor metálico y la cantidad de agente reductor. La temperatura óptima de elaboración de la solución fue de 40°C .

Se implementaron experimentalmente dos técnicas de depósito de las NPAg sobre los sustratos ópticos: **crecimiento y anclaje**; utilizando los sustratos ópticos seleccionados y el método de síntesis de nanopartículas con las condiciones seleccionadas previamente. Se realizó la caracterización UV-Visible encontrando que para ambas técnicas la variación de la distribución de tamaños fue despreciable, que la intensidad de los espectros de absorción decrece conforme aumenta la concentración de APTES en el sustrato y que, en general, a mayor tiempo de reacción de la solución coloidal aumenta la intensidad de las bandas de absorción.

Se obtuvieron imágenes SEM de 10, 5, 3 y 1 μm de las muestras de nanopartículas sobre los sustratos en las que el resultado principal fue el de observar depósitos uniformes sobre toda el área de barrido para ambas técnicas de depósito.

Se realizó la caracterización AFM en el modo de contacto, obteniendo imágenes de 25, 10 y 2.5 μm . Se midió el tamaño de nanopartículas y se realizó la distribución de tamaños, realizando ajustes Gaussianos a cada distribución. Se obtuvo el valor del tamaño promedio, la desviación estándar y el factor de cubierta para cada muestra. Para la técnica de *crecimiento* se encontró que a mayores tiempos de reacción dentro de la solución se obtienen distribuciones de tamaño de nanopartícula más angostas y de menor tamaño promedio y que a mayores cantidades de APTES se logra mayor anclaje de NPAg. El tamaño de NPAg se mantuvo al rededor de las 40 nm y los factores de cubierta obtenidos tuvieron valores desde 0.003 hasta 0.011. Para la técnica de *anclaje* se obtuvieron nanopartículas de mayor tamaño, valores al rededor de los 120 nm, así como distribuciones más amplias, obteniendo una gran variación en el tamaño de las nanopartículas depositadas sobre los sustratos y se obtuvieron factores de cubierta desde los 0.009 hasta 0.236.

Contenido

1. Objetivos	1
1.1. Objetivo General	1
1.2. Objetivos Secundarios	1
2. Antecedentes	2
2.1. El nacimiento de la idea...	2
3. Marco Teórico	4
3.1. Entonces ¿cómo observar?	4
3.2. Técnicas de caracterización	4
3.2.1. Microscopía de fuerza atómica	4
3.2.2. Microscopía electrónica de barrido	5
3.2.3. Espectrometría UV-Visible	7
3.2.4. Reflectometría	10
3.3. Nanomateriales	12
3.3.1. Nanopartículas	12
3.3.2. Nanopartículas metálicas	12
3.3.3. Nanopartículas de plata	13
3.4. Síntesis de nanopartículas	13
3.4.1. Propuestas <i>Top-Down</i> y <i>Bottom-Up</i>	13
3.4.2. Tipos de síntesis de nanopartículas	14
3.4.3. Importancia de la síntesis de nanopartículas	15
4. Sustratos Ópticos	16
4.1. ¿Para qué usar sustratos ópticos?	16
4.2. Objetivos	17
4.3. Solución APTES + etanol	18
4.3.1. Preparación de solución APTES + etanol	18
4.3.2. Caracterización de la solución APTES + etanol	20
4.4. Sustratos ópticos: Funcionalización de sustrato de vidrio + solución de APTES	26
4.4.1. Preparación y limpieza de sustratos	26
4.4.2. Funcionalización	26
4.4.3. Caracterización de sustratos ópticos	27
4.4.4. Caracterización por reflectometría	28
4.4.5. Caracterización UV-Vis	31
5. Síntesis de Nanopartículas de Plata	37
5.1. Objetivos	37

5.2. Método de síntesis de nanopartículas de plata en solución coloidal	37
5.2.1. Mezclado de soluciones primarias	38
5.2.2. Solución coloidal de nanopartículas de plata	38
5.3. Caracterización de la solución coloidal de NPAg	38
5.3.1. Variación de la temperatura de la solución coloidal	41
5.3.2. Cambio en cantidad de precursor metálico (AgNO_3)	46
5.3.3. Cambio en la cantidad de agente reductor (DMF)	51
6. Depósito de NPAg en Sustratos Ópticos	54
6.1. Objetivos	54
6.2. Técnica de depósito de NPAg en sustratos ópticos	54
6.3. Caracterización de sustratos ópticos con NPAg	56
6.3.1. Caracterización UV-Vis	58
6.3.2. Caracterización por reflectometría	64
6.3.3. Caracterizaciones morfológicas	66
6.3.4. Caracterización SEM	67
6.3.5. Caracterización AFM	70
7. Recuento del trabajo	82
7.1. Sustratos Ópticos	82
7.2. Síntesis de Nanopartículas de Plata	82
7.3. Depósito de NPAg en Sustratos Ópticos	83
8. Conclusiones Generales	85
9. Apéndice	86
9.1. Modelos matemáticos utilizados en la técnica de reflectometría	86
9.2. Cálculo de la longitud de onda correspondiente al máximo de absorción	87
9.3. Síntesis de nanopartículas de plata: variación en T, $T=40 \pm 0.5 \text{ C }^\circ$, $t=24:00 \text{ h}$	89

1.1. Objetivo General

Depositar y adherir de forma controlada nanopartículas de plata sobre sustratos ópticos.

1.2. Objetivos Secundarios

1. Generar sustratos ópticos: Vidrio-APTES con control de recubrimiento.
2. Sintetizar y caracterizar nanopartículas de plata por el método de solución coloidal.
3. Producir una técnica de adhesión de nanopartículas de plata sobre los sustratos ópticos.
4. Caracterizar óptica y morfológicamente los recubrimientos de las nanopartículas sobre los sustratos ópticos.

2.1. El nacimiento de la idea...

En Diciembre del año 1959, para ser específicos, el día 26, en Pasadena, California, la Sociedad Americana de Física convocó a una reunión en el Instituto de Tecnología de California, (CALTECH). Se ofreció una conferencia titulada “There’s Plenty of Room at the Bottom” la cual no fue tan relevante para los asistentes de la reunión. El tema principal era uno del cual no se había investigado de manera tan profunda como se había hecho para los campos de bajas temperaturas o los campos de bajas y altas presiones, si no era un tema más relacionado con el estado sólido. El tema principal de esta sesión fue el de considerar la posibilidad de la manipulación directa de átomos individuales, ya que la manipulación de la materia a menor escala sería el escalón para obtener mayores posibilidades en el desarrollo científico y tecnológico. Richard Feynman, el autor de esta conferencia primero mencionó la posibilidad de almacenar grandes cantidades de información en espacios reducidos, y a reducidos se refirió a espacios comparables con la cabeza de un alfiler en la cual, mencionando técnicas de la época, se podría escribir en su totalidad la Enciclopedia Británica, para lo cual bastaría con reproducir las letras a escala nanométrica. Feynman mencionó que si en lugar de guardar la información en letras, esta se guardara en bits, aparte de escribir en la cabeza del alfiler se podría escribir también dentro de este esto para hacer una comparación de cómo es guardada la información genética dentro del ADN. Otro punto importante mencionado fue el de minimizar la computadora, en el cual discutió sobre minimizar los elementos electrónicos de esta millones de veces para mejorar la capacidad de la computadora de realizar cálculos complejos, así como el uso de haces de partículas para crear patrones de dos dimensiones. Esta sesión fue de gran importancia, ya que, aunque en su momento no hubiera sido de interés, fue la que conceptualmente creó una nueva área de la ciencia relacionada con los materiales a pequeña dimensión, que en la actualidad es de las áreas más estudiadas debido al gran abanico de aplicaciones que se tienen de esta [1].

Fue hasta el año de 1974 en el que se celebró la conferencia “Proceedings of the International Conference on Production Engineering” en la que el profesor Norio Taniguchi de la Universidad de Ciencia de Tokio introdujo por primera vez en la historia el término “nanotecnología” en su discurso titulado “On the Basic Concept of ‘Nano-Technology’” en el cual describió distintos procesos de materiales semiconductores de investigaciones que se llevaban en la época como la fabricación de películas delgadas. Taniguchi definió el

término de nanotecnología como el “proceso de separación, consolidación y deformación de los materiales de un átomo por átomo o molécula por molécula” [2]. Él se encontraba investigando mecanismos abrasivos de alta precisión para materiales frágiles y duros. Gracias a esto se convirtió en uno de los fundadores de técnicas de alta precisión para procesar materiales, con lo que pudo afirmar que para la época de 1980 las técnicas de precisión podrían alcanzar los 100 nm de precisión.

Posteriormente el ingeniero estadounidense Kim Eric Drexler en la época de 1970 a 1980 se dio cuenta de la importancia de la idea de Feynman [1] en la que proponía hacer máquinas más pequeñas de las máquinas existentes hasta llegar a un nivel microscópico, por lo que la microtecnología se dio cuenta de la gran importancia de dar el salto propuesto por Feynman del mundo macroscópico al de lo microscópico. Drexler presentó un trabajo clave para el desarrollo de la tecnología de “lo pequeño”. Al disminuir significativamente el tamaño de los dispositivos de la época la misma naturaleza de la materia ocasionaba que esta se abultara formando irregularidades e imperfecciones en el material lo cual era una clara limitación para poder llevar a cabo la idea original de Feynman que era la de manipular los átomos o moléculas de manera individual. Drexler expone en su trabajo [3] varios campos de la ciencia en la cual sería útil la aplicación de la microtecnología para el beneficio propio, tales como el diseño de proteínas, en el diseño de maquinaria molecular donde la principal idea consiste en formar ensamblajes moleculares de átomos que puedan comportarse como objetos sólidos que ocupan un espacio con una forma definida para que estos puedan actuar como miembros de la estructura de alguna parte movable. Así la tecnología molecular tendría una obvia aplicación en el procesamiento de información, ya que los bits podrían representarse por protones, electrones o grupos reactivos. Si se utilizaran elementos como estos para representar a un bit la transferencia de información sería más veloz ya que las computadoras podrían tener muchos más elementos activos (10^{15}) por centímetro cuadrado. En resumen, en su trabajo alentó a la comunidad a entrar en esta área totalmente nueva debido a las grandes implicaciones y beneficios que se tendrían en general para la computación, la caracterización, manipulación y reparación de materiales biológicos.

Era clara ya la tendencia del interés científico para este momento, ya que al poder manipular objetos de dimensiones tan pequeñas se podrían obtener beneficios innumerables. Pero, ¿cómo se podrían manipular objetos de dicha escala?. Tal como lo dijo Richard Feynman en su discurso de 1959 [1]: *“Si se quieren hacer manipulaciones a un nivel atómico, primero se debe tener la capacidad de observar que es lo que está ocurriendo”*.

Así, como se ha mencionado hasta ahora, uno de los principales retos para esta rama emergente de la ciencia, conocida como nanotecnología y nanociencia, es el de mejorar las técnicas que se utilizan para el estudio en general de los materiales a pequeña escala. En el pasado, los estudios fueron enfocados principalmente en el comportamiento colectivo y las propiedades de una gran cantidad de materiales nanoestructurados, por lo que las propiedades estudiadas eran típicamente características grupales y no individuales. Se sabía que se lograría tener un mejor entendimiento y varias posibles aplicaciones si se lograban obtener las características, así como la observación y la manipulación de las nanoestructuras individualmente y no colectivamente. La caracterización y manipulación de las nanoestructuras de manera individual requeriría no solo una gran resolución y precisión en los aparatos de medición, si no una resolución de nivel atómico [10].

3.1. Entonces ¿cómo observar?

Dicha idea llevó en 1981 a Gerd Binnig, un físico de origen alemán, y Heinrich Rohrer, un físico suizo, ambos empleados de IBM en aquel entonces, a diseñar un dispositivo para poder estudiar conductividad local de superficies. La primer imagen que observaron fue de una muestra de oro en la cual se apreciaban filas de átomos separados continuamente [6]. Fue así como se descubrió un método muy simple para observar “lo pequeño”, que los hizo acreedores al premio Nobel de Física en 1986. Se trató de el primer microscopio que permitía observar objetos a escala atómica. El Microscopio de Efecto Túnel o Scanning Tunneling Microscope (STM por sus siglas en inglés) fue el invento parte aguas del campo de la nanociencia, ya que gracias a el la humanidad fue capaz por primera vez de observar átomos individuales, y por consiguiente, permitió entender y manipular fenómenos de escala nanométrica. El STM emergió como la primer técnica experimental de interacción átomo-átomo para caracterizar materiales. La microscopía de efecto túnel solo fue el escalón para la creación de una técnica de microscopía más flexible con otro tipo de muestras (ya que como se mencionó, el STM solo puede obtener imágenes de muestras conductoras debido a la necesidad de una corriente túnel entre punta y muestra). Se trata de la Microscopía de Fuerza Atómica, a la cual se hará referencia a partir de este punto como AFM (Atomic Force Microscopy). Esta nueva técnica fue desarrollada también por los creadores del STM de IBM en el año de 1982 y una de sus principales cualidades es que es capaz de obtener imágenes de muestras no conductoras lo cual la volvió una de las técnicas de visualización más flexibles que existen [9], [32].

3.2. Técnicas de caracterización

3.2.1. Microscopía de fuerza atómica

El microscopio de fuerza atómica es la técnica de microscopía que en lugar de utilizar lentes para amplificar las imágenes, como lo hacen los microscopios ópticos o convencionales, utiliza las fuerzas de interacción entre el microscopio y la muestra. El principio de funcionamiento del AFM es relativamente simple: Consta de un cantilever flexible con una punta afilada en su extremo libre. Este cantilever escanea la superficie de la muestra “sintiendo” las fuerzas de interacción punta-muestra. Estas interacciones que se deben a fuerzas de contacto, de Van der Waals, capilares, electrostáticas, magnéticas, de Casimir,

etc, causan que el cantilever se acerque o se aleje de la muestra, de acuerdo al principio de los resortes descrito por la ley de Hooke. El movimiento del cantilever es posible debido a que el cantilever tiene constantes de resorte de menor magnitud (1 N/m) que las constantes equivalentes que hay entre los átomos de las superficies de las muestras en general (10 N/m), lo que hace que la interacción punta-muestra no afecte ni haga cambios en la superficie a examinar, ya que no moverá de su lugar a los átomos [13]. El movimiento en Z del cantilever es adquirido por la reflexión de un láser en la parte superior del cantilever. Esta señal es adquirida y digitalizada para brindar la imagen de tres dimensiones de la superficie de la muestra [14]. El funcionamiento general de esta técnica de visualización está ilustrado por la Figura 3.1. Se colocan todos los elementos representativos de la microscopía de AFM haciendo un barrido en el plano XY de la superficie de la muestra con la punta del cantilever interactuando con los átomos superficiales haciendo que el cantilever se deflecte en la dirección z. El láser que llega al fotodetector cambia de posición, lo cual es traducido a una imagen ampliada de la muestra.

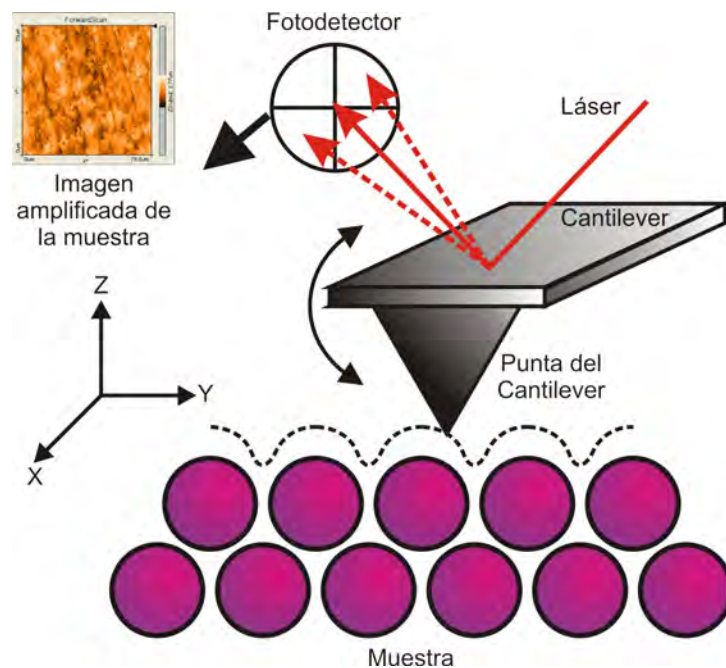


Figura 3.1: Esquema del funcionamiento del microscopio de fuerza atómica en el que se observa la interacción de la muestra con la punta provocando deflexiones del cantilever.

Uno de los resultados más importantes de la técnica de AFM es que es posible tener resolución atómica cuando la punta del cantilever está en contacto con la muestra mientras se escanea la superficie. Como ya se mencionó, el AFM es una técnica que brinda un mayor espectro de aplicaciones, debido a que es posible obtener imágenes de muestras tanto conductoras como no conductoras, lo cual no es posible con la técnica STM, ya que se limita a muestras conductoras.

3.2.2. Microscopía electrónica de barrido

El funcionamiento convencional del SEM consiste en lo siguiente: Se tiene un cañón de electrones que en la mayoría de los casos tiene una punta de tungsteno que produce y acelera los electrones a niveles de energía que van desde los 0.1 hasta los 30 keV. El

diámetro de este haz de electrones es bastante grande en comparación de la muestra lo que hace que, en estas condiciones, sea imposible obtener imágenes con alta resolución. Este contratiempo se resuelve utilizando lentes y aperturas electromagnéticas para enfocar el haz de electrones a un punto sobre la muestra. El uso de estos elementos electromagnéticos (lentes y aperturas) hace que el diámetro del área transversal del haz de electrones decrezca, teniendo en el cañón de electrones un diámetro de aproximadamente $50 \mu\text{m}$ y sobre la muestra diámetros del orden de 1 a 100 nm . Se utiliza una atmósfera de alto vacío para evitar la dispersión de los electrones por la interacción con las partículas del aire. La Figura 3.2 ilustra la estructura interna del SEM en el que se puede apreciar, como fuente de electrones, un filamento de tungsteno que está conectado a una fuente de alto voltaje. Al emitir los electrones estos pasan por un cilindro Wehnelt que es un elemento utilizado como lente convergente electrostática para enfocar el haz producido por la fuente de electrones, haciendo que el diámetro del haz de electrones decrezca. A continuación, dependiendo del equipo SEM, se tienen aperturas que son usadas para excluir los electrones dispersados y para controlar las aberraciones esféricas en el lente final [16].

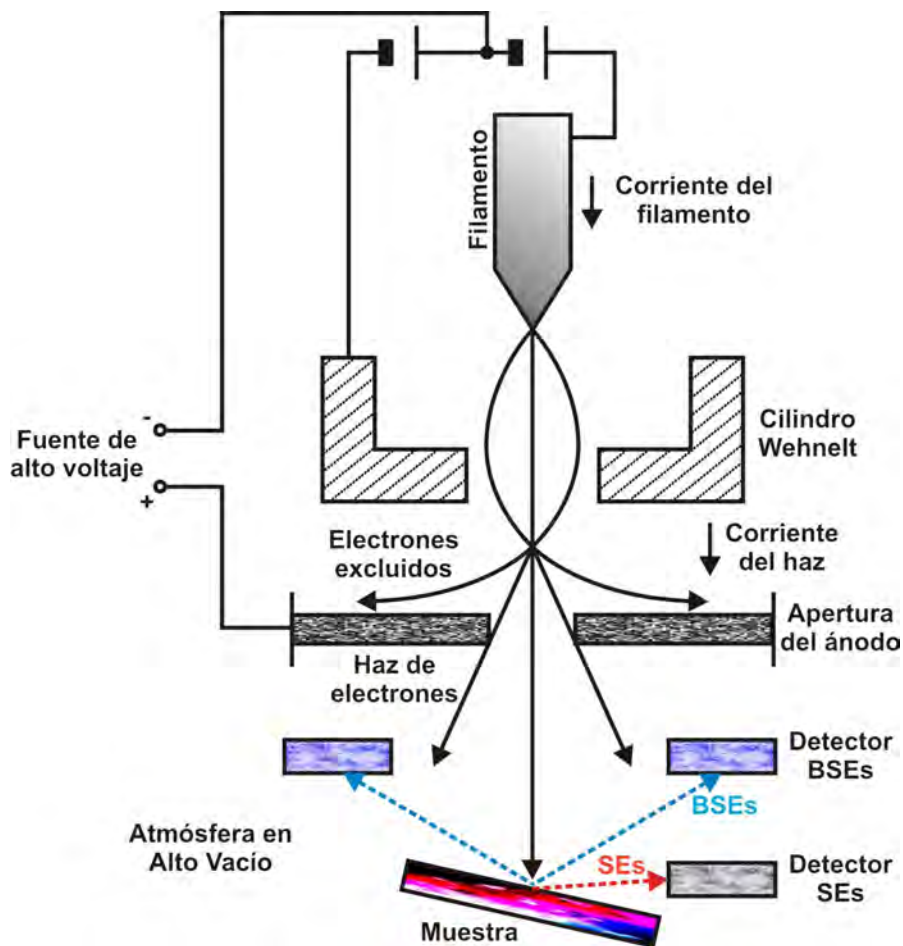


Figura 3.2: Esquema del funcionamiento del Microscopio Electrónico de Barrido en el que se muestran las principales componentes como el filamento o fuente de electrones, la lente electrostática o cilindro Wehnelt para enfocar el haz de electrones, la apertura que evita el paso de los electrones dispersados y los detectores de BSEs y SEs

La interacción del haz de electrones con la muestra ocurre dentro de un volumen de excitación en la superficie de la muestra, cuya profundidad depende de la energía del

haz de electrones, la composición de la muestra y el ángulo de incidencia del haz sobre la muestra. En este volumen de excitación se tienen principalmente dos tipos de interacciones partícula-partícula:

- **Interacciones elásticas:** Si al interactuar el haz incidente con la muestra los electrones conservan toda la energía con la que incidieron entonces se tiene una interacción elástica. La dispersión elástica tiene como resultado **electrones dispersados** (Back-Scattered Electrons), a los cuales se hace referencia como BSEs. Los BSEs se producen dentro de la muestra y regresan al vacío en el que se encuentra el haz de electrones incidente.
- **Interacciones inelásticas:** Las interacciones inelásticas ocurren cuando los electrones incidentes pierden parte de su energía inicial al interactuar con la muestra ya que se excitan electrones dentro de la muestra. Los electrones que pierden energía excitando la muestra y que logran regresar al vacío en el que se encuentra el haz de electrones se llaman **electrones secundarios**, o también denominados SEs por sus siglas en inglés (Secondary Electrons).

Los BSEs suelen provenir de zonas más profundas dentro de la muestra que los SEs, ya que los BSEs conservan su energía inicial y logran salir de la muestra. Los SEs al perder energía, son absorbidos por los átomos de la muestra, haciendo que solo logren escapar los SEs cercanos a la superficie de la muestra. Aparte de las interacciones elásticas e inelásticas se tiene creación de rayos x, catodoluminiscencia, electrones transmitidos, electrones Auger, entre otros. Los detectores de los BSEs y de los SEs se encuentran cercanos a la muestra y son independientes entre ellos tal y como se puede observar en la Figura 3.2. Así, se hace un barrido sobre la superficie de la muestra con el haz de electrones y se registran las señales emitidas por la muestra logrando acomodarlas en una imagen ampliada de la muestra.

La invención del STM y del AFM abrió nuevas posibilidades para mejorar la caracterización, la medición y la manipulación de nanoestructuras y nanomateriales que combinadas con otras técnicas como la microscopía electrónica de barrido (SEM por sus siglas en inglés) hacen posible el estudio y la manipulación de este tipo de materiales alcanzando un gran grado de detalle y precisión. A pesar de los logros ya alcanzados en diferentes ramas como la física, química, ciencia de materiales, entre otras, así como varias investigaciones en el área de la nanotecnología que han sido los pilares de las tecnologías y técnicas de estudio ya establecidas y aceptadas, las investigaciones en esta rama se enfrentan a retos únicos ya que se trata de materia a muy pequeña escala. Estos retos incluyen el diseño, la fabricación y la demostración de nuevas herramientas para el estudio de la materia a un nivel nanométrico, lo que hace que el desarrollo de nuevas tecnologías de medición mucho más desafiante que antes. Así que podemos observar que la nanotecnología no es una ciencia nueva, es la combinación de tecnologías ya existentes con la habilidad que ha adquirido la humanidad de observar y manipular la materia a un nivel atómico, lo que hace que este presente al rededor de nuestra vida diaria, todo lo que se necesita es saber a donde mirar.

3.2.3. Espectrometría UV-Visible

Las técnicas de caracterización hasta aquí descritas son utilizadas principalmente para conocer las propiedades morfológicas de los materiales, sin embargo, existen otras técnicas

de caracterización que proporcionan información sobre la estructura molecular mediante la interacción de la materia con radiación electromagnética. La espectrometría UV-Visible es una técnica de caracterización que utiliza radiación electromagnética en el intervalo de longitudes de onda desde los 200 a los 800 nm, es decir, desde la región UV hasta el infrarrojo cercano, tal como lo ilustra la Tabla 3.1.

Región del Espectro	Categoría	λ (nm)
Ultravioleta	UVC	[100, 280)
	UVB	[280, 315)
	UVA	[315, 400)
Visible	Morado	[360, 450)
	Azul	[450, 500)
	Verde	[500, 570)
	Amarillo	[570, 591)
	Naranja	[591, 610)
	Rojo	[610, 760)
Infrarrojo	IR-A (cercano)	[760, 1400)

Tabla 3.1: Intervalos de longitudes de onda del espectro electromagnético en los que opera la espectroscopia UV-Visible [15].

La espectroscopia UV-Visible, también conocida como espectroscopia de absorción, hace mediciones de la cantidad de luz absorbida en función de la longitud de onda y sirve para obtener información de las transiciones de electrones que ocurren en el material del estado base a estados excitados que ocurren al hacer incidir energía electromagnética sobre el material en cuestión. La energía necesaria para llevar a cabo estas transiciones se puede conocer por medio de la relación de Planck (Ec. 3.1)

$$\Delta E = E_2 - E_1 = h\nu = hc\bar{\nu} = \frac{hc}{\lambda} \quad (3.1)$$

donde $\nu = c/\lambda = c\bar{\nu}$ [17]. La energía necesaria para la transición de electrones provee información de la estructura molecular, ya que dependiendo de esta cantidad se puede conocer el tipo de transición electrónica que se lleva a cabo [18]. Existen cuatro tipos de posibles transiciones electrónicas y todas ocurren en intervalos diferentes de energía:

$$\begin{array}{c} \text{Energía de Transición} \\ \hline n - \pi^* < \pi - \pi^* < n - \sigma^* < \sigma - \sigma^* \end{array}$$

en donde la transición del tipo $\sigma - \sigma^*$ requiere mayor energía que la transición $n - \sigma^*$, la cual es más energética que $\pi - \pi^*$, y que a su vez es más energética que la transición $n - \pi^*$.

La ecuación 3.2 representa la ley de Beer-Lambert que relaciona la absorbancia, A , con la concentración de los cuerpos absorbentes, c , el coeficiente de absorción, ϵ y el tamaño

de la trayectoria que recorre la luz en el material, l ; así como con el cociente de la luz incidente, I_0 , y la transmitida a través del material, I

$$A = \epsilon cl = \log_{10} \frac{I_0}{I}. \quad (3.2)$$

Es importante mencionar que la eficiencia del material del proceso de absorción de fotones llamada absorción, $A\%$, se define como la fracción de los fotones absorbidos con los fotones incidentes en la muestra, tal y como lo muestra la relación (Ec. 3.3)

$$A\% = 1 - \frac{I}{I_0} = 1 - 10^{-A}. \quad (3.3)$$

Al hacer incidir el haz de luz sobre la muestra se tienen distintos fenómenos ópticos: luz absorbida, $A\%$, transmitida, T , reflexiones especulares, R_S , y reflexiones difusas, R_d . La ecuación 3.4 muestra como estas cantidades están relacionadas entre si, añadiendo el término S , que representa a las otras formas de luz refractada que salen del eje de medición

$$I_0 = A\% + T + R_S + R_d + S. \quad (3.4)$$

El funcionamiento del espectrómetro, ilustrado por la Figura 3.3, consiste en tener una fuente de luz (generalmente son lamparas de tungsteno y deuterio) que proporcione longitudes de onda desde los 200 hasta los 800 nm. La luz producida por estas fuentes atraviesa un monocromador, que es un elemento capaz de separar la luz "blanca" en ondas electromagnéticas de una sola longitud de onda, mediante el uso de rejillas de difracción. Un haz de una sola longitud de onda atraviesa un divisor de haz para incidir sobre la referencia y sobre la muestra. La luz transmitida o reflejada es colectada por un detector que transforma la señal electromagnética en datos del software controlador. El software construye el espectro de intensidad (ya sea de luz reflejada o transmitida) vs. λ de la muestra estudiada [20].

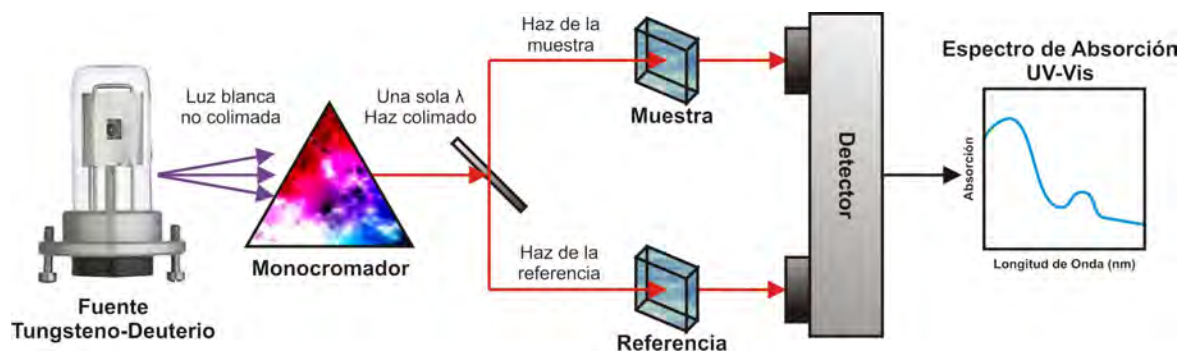


Figura 3.3: Esquema del funcionamiento del espectrofotómetro UV-Visible.

Existe una manera de medir la reflectancia difusa de una muestra, ya que el arreglo discutido previamente (Figura 3.3) sirve para medir luz transmitida y reflejada, mas no es útil para medir la reflectancia difusa. La configuración de reflectancia difusa sirve para medir muestras en polvo o en películas. Este tipo de mediciones involucran el uso de una esfera de integración que es un elemento que sirve para capturar todos los fotones que son reflejados, en todas direcciones, de la muestra. El interior de la esfera de integración esta cubierto por un material altamente reflejante, ya sea politetrafluoretileno (PTFE)

o Ba_2SO_4 , que son materiales útiles dentro del intervalo de λ de medición de la espectroscopia UV-Vis, así como también tienen la propiedad de funcionar como dispersadores Lambertianos, es decir, que distribuyen la luz uniformemente en la superficie completa de la esfera de integración.

El gap de energía en los espectros de absorción obtenidos con esta técnica corresponde al punto en el que la absorción comienza a aumentar su intensidad de la línea base, ya que esta representa la cantidad mínima de energía necesaria para que un fotón logre excitar a un electrón a través del gap de banda. Los espectros UV-Visible son mostrados en términos de la longitud de onda, por lo que para realizar la conversión a unidades de energía basta con utilizar la relación 3.1 para sencillamente llegar a

$$E = h\nu = \frac{1239.8\text{eV nm}}{\lambda}. \quad (3.5)$$

Por lo general, los espectros de absorción tienen incrementos no homogéneos que, por una parte, reflejan la densidad local de estados en la banda de conducción y la banda de valencia, y, por otra parte, defectos en el material [19].

3.2.4. Reflectometría

La reflectometría es un método de caracterización de materiales que utiliza el fenómeno de reflexión en superficies e interfaces [21]. Existen varios tipos de reflectometría ya que su clasificación depende principalmente del tipo de radiación utilizada (radiación electromagnética, ondas mecánicas o haces de partículas). La técnica de reflectometría que es de interés para este trabajo utiliza ondas electromagnéticas para la caracterización de películas delgadas. Este tipo de caracterización ofrece información de la interacción de los fotones de energía variable con el material en cuestión; obteniendo tanto el índice de refracción $n(E)$ como el coeficiente de extinción $k(E)$ en términos de la energía de los fotones incidentes; así como el espesor t del material sobre el sustrato. Al trabajar con películas delgadas, se suelen tener recubrimientos de distintos materiales, por lo que esta técnica es útil para conocer el valor del espesor t_i , así como $n_i(E)$ y $k_i(E)$ de cada uno de los espesores. Como se puede observar, las constantes ópticas n y k que caracterizan al material están en términos de la energía de la radiación incidente, cuyo valor se puede obtener de manera indirecta utilizando la relación de Planck (Ec. 3.1) para poder obtener las constantes ópticas en términos de la longitud de onda, $n = n(\lambda)$ y $k = k(\lambda)$, cuyo valor si es posible conocer directamente gracias a los monocromadores de luz blanca, incluidos en también en los reflectómetros [34].

El principio físico de la técnica de reflectometría consiste en hacer incidir normalmente un haz de longitud de onda variable¹, desde los 200 hasta los 800 nm, sobre la superficie de la muestra a estudiar, causando que el haz incidente de intensidad I_0 sufra reflexión R y, si se trata de un material transparente, también transmisión T . Recordando, la reflexión es la proporción de la intensidad de la luz reflejada I_R y la luz incidente I_0 , y la transmisión representa la proporción de la luz transmitida² I_T y la incidente I_0 . El valor de la intensidad tanto de la reflexión como de la transmisión depende de la longitud de onda con la que

¹Al igual que el espectrometro UV-Vis, el reflectometro tiene una fuente de tungsteno-deuterio.

²Las mediciones de luz transmitida siempre irán acompañadas de una señal asociada a la reflexión de la luz.

este interaccionando el material en cuestión, es decir, $R = R(\lambda)$ y $T = T(\lambda)$. Así, se obtienen espectros de reflexión y, si es el caso, de transmisión en función de la longitud de onda.

Sin embargo, de estos datos sin procesar aún no se pueden obtener las características de la película delgada, es necesario hacer un tratamiento de datos. En 1986, A.R. Forouhi e I. Bloomer publicaron el estudio de dispersión para el índice de refracción n para materiales amorfos [22] y, posteriormente, en 1988 realizaron el modelo para el coeficiente de extinción k en materiales cristalinos [23]. El modelo de Forouhi-Bloomer describe la interacción de fotones de distintas energías con películas delgadas ya que es posible encontrar la forma de la dependencia de n y de k con E , que a pesar de que ambas son funciones de la energía de la radiación incidente, se consideran constantes características de cada material. Así, es posible conocer $n(\lambda)$, $k(\lambda)$ y t utilizando las mediciones de $R(\lambda)$ y/o $T(\lambda)$ utilizando en conjunto los modelos:

$$n(\lambda), k(\lambda), t \left\{ \begin{array}{l} \text{Ecuaciones de dispersión de Forouhi-Bloomer} \\ \text{para } n(\lambda), k(\lambda) \\ + \\ \text{Ecuaciones de Fresnel para } R(\lambda), T(\lambda) \\ \text{en una interfaz} \end{array} \right.$$

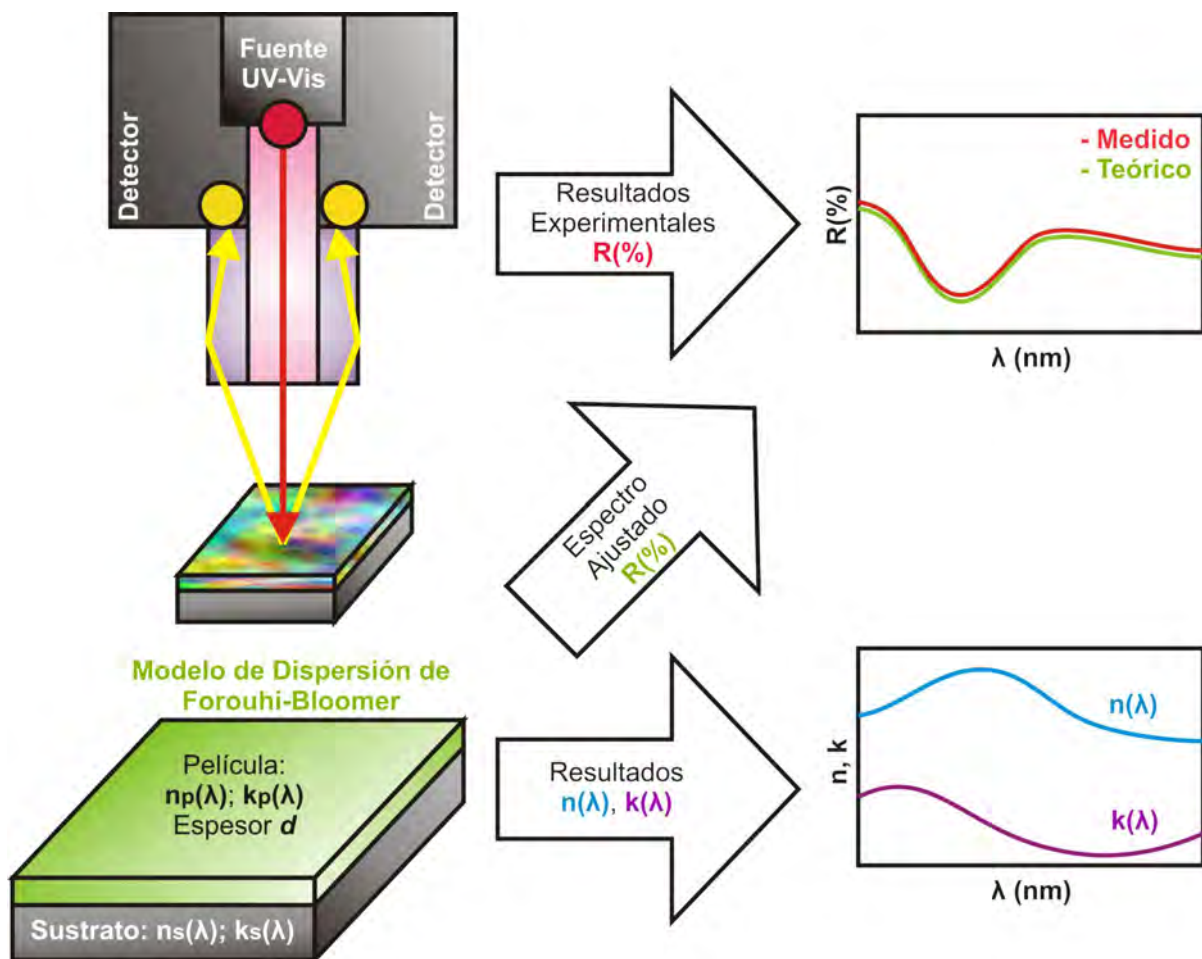


Figura 3.4: Esquema del funcionamiento del reflectómetro.

Los detalles de ambas teorías pueden ser encontradas en el Apéndice 9.1. La Figura 3.4 representa el funcionamiento general del reflectómetro en el que hace la toma de datos (para este trabajo solo se obtuvieron datos de reflectancia normal), y simultáneamente se hace el modelo para $n(\lambda)$ y $k(\lambda)$.

3.3. Nanomateriales

En la actualidad no existe una definición general o aceptada de manera universal de lo que es un nanomaterial, si no más bien se tiene un gran número de definiciones en las cuales se toma en cuenta que las reglas físico-químicas que aplican para los materiales macroscópicos cambian dependiendo de varios parámetros como son el tamaño, la forma, el área superficial específica, etc.

Al hablar de la “escala nanométrica” uno se refiere a la escala en la cual los materiales cambian significativamente su comportamiento del convencional (i.e. el comportamiento macroscópico). Así, la nanotecnología es el estudio y control de la materia en el intervalo de tamaños entre 1 y 100 nm, ya que emergen inusuales propiedades físicas, químicas y biológicas a esta escala. Estas propiedades difieren de manera significativa de las propiedades de los materiales “en bulto”, así como de los átomos o moléculas [7]. A diferencia de su contraparte de material en bulto, los nanomateriales presentan una reducción en dimensión asociada con el incremento en la proporción superficie-volumen ya que esta aumenta con el decrecimiento en el tamaño del nanomaterial.

Existe una definición que permite tener mayor claridad de la diferencia entre materiales particulados y nanomateriales basada en el área efectiva específica de volumen (VSSA). Esta definición dice que un material particulado puede considerarse como un nanomaterial si

$$VSSA \geq 60m^2/(cm^3). \quad (3.6)$$

Los parámetros necesarios para obtener el VSSA son la densidad ρ del material en bulto y el área específica de superficie (SSA) definida por el fabricante del material particulado. Esta definición no reemplaza ninguna de las definiciones ya mencionadas (un material es nanomaterial si tiene dimensiones entre 1 y 100 nm) que se basan en la distribución de tamaños de las estructuras principales del material.

3.3.1. Nanopartículas

Las nanopartículas se definen como partículas con al menos una de sus dimensiones con tamaño de entre 1 y 100 nm que muestran propiedades que no se pueden encontrar en muestras “en bulto” del mismo material [8].

3.3.2. Nanopartículas metálicas

Las nanopartículas metálicas son de gran importancia desde el punto de vista teórico como del práctico, ya que se trata de nanomateriales con propiedades optoelectrónicas, térmicas, magnéticas, entre otras, de gran interés que compiten con las propiedades de los materiales macroscópicos. A diferencia de los materiales macroscópicos, las nanopartículas metálicas reemplazan la banda de conducción por estados discretos en el límite de la

banda debido al confinamiento cuántico de los electrones. Esta propiedad hace que las nanopartículas metálicas sean de gran importancia debido a que pueden ser utilizadas como modelos para el desarrollo de nuevas teorías por lo que existe un enorme interés en la preparación con control de tamaño y forma de las nanopartículas metálicas por medio de una síntesis económica, sencilla y reproducible. En el presente trabajo se propone un método de síntesis de nanopartículas, en este caso, de plata, que cumple con las cualidades buscadas ya que se trata de un método de síntesis económica, sencilla y reproducible para la producción exitosa de nanopartículas de plata.

3.3.3. Nanopartículas de plata

Las nanopartículas de plata son nanopartículas conformadas por iones de plata, y pueden adquirir diversas formas y tamaños, dependiendo del tipo de síntesis con la que sean fabricadas.

Las nanopartículas de plata se caracterizan por presentar la banda de absorción característica dentro del intervalo de los 380 nm hasta longitudes de onda del infrarrojo cercano. La posición del máximo de absorción depende principalmente del tamaño y de la forma de la nanopartícula, sin embargo, existen otros factores que pueden influir en sus propiedades ópticas como son el sustrato o el disolvente utilizado durante la síntesis de las nanopartículas [26].

3.4. Síntesis de nanopartículas

3.4.1. Propuestas *Top-Down* y *Bottom-Up*

A grandes rasgos existen dos enfoques en la fabricación de un nanomaterial conocidos como *Top-Down* y *Bottom-Up*. Se dice que se crea un nanomaterial con la propuesta *Top-Down* cuando se parte de una estructura de un tamaño mayor, la cual es fragmentada o separada, para llegar a estructuras cuyas dimensiones se encuentran en el rango de nanómetros. Algunos ejemplos de síntesis de nanomateriales utilizando una propuesta *Top-Down* son la técnica del *Aguafuerte* o mejor conocida como *Etching* en la cual se utiliza ácido para hacer grabados sobre metales. Dentro de esta categoría también se encuentran técnicas como el desgaste (*attrition*) o la molienda (*milling*) de materiales. La desventaja de este tipo de técnicas son las imperfecciones de las estructuras que se obtienen, ya que se causa un gran daño a la estructura original para poder llegar a lo que es la nanoestructura (tal como la litografía causa un daño cristalográfico significativo a los patrones que se desea procesar [11]). Al no tener control en la formación de imperfecciones al utilizar una técnica *Top-Down* se pierde control en las propiedades del material ya que estas imperfecciones tienen un gran impacto en las propiedades físicas y químicas de las nanoestructuras.

Por otro lado se tiene la propuesta *Bottom-Up* que consiste en crear la nanoestructura a partir de elementos más pequeños, como átomos o moléculas, es decir, crear un material de abajo hacia arriba: "átomo por átomo", "molécula por molécula". Este tipo de técnicas son las maneras más populares y apropiadas para crear un nanomaterial, ya que es

más sencillo partir de estructuras más pequeñas, porque se tiene mayor control sobre los defectos, se obtienen materiales más homogéneos, así como mayor orden a menor y mayor escala. Se puede tener mayor control con técnicas *Bottom-Up* que con *Top-Down* debido a que existe una reducción en la energía libre de Gibbs, es decir, que se tiene un estado de equilibrio termodinámico: existe equilibrio mecánico y térmico. Al existir un mínimo en la energía libre de Gibbs se puede asegurar que las nanoestructuras obtenidas por algún método *Bottom-Up* se encuentran cerca de un estado de equilibrio termodinámico, al contrario de lo que ocurre con las técnicas *Top-Down* que introducen esfuerzos, imperfecciones y contaminantes. Los métodos químicos son las técnicas de síntesis de nanopartículas más populares debido a que presentan bastantes ventajas (a comparación de los métodos *Top-Down*), ya que aparte de tratarse de métodos fidedignos y de bajo costo, permiten tener un control riguroso de la forma y el tamaño de las nanopartículas y la aglomeración de las nanopartículas se puede disminuir con la funcionalización con moléculas que actúen como recubrimiento. Algunos ejemplos de técnicas *Bottom-Up* son el crecimiento de cristales o la deposición de películas delgadas. En el presente trabajo se muestran los resultados de trabajar con una técnica de síntesis de la categoría *Bottom-Up* de la cual se hablará más adelante.

3.4.2. Tipos de síntesis de nanopartículas

En general, existen tres tipos de síntesis de nanopartículas que dependen del proceso físico realizado a los materiales para obtener las nanopartículas:

- Síntesis en fase de vapor
- Síntesis por precipitación de solución
- Síntesis por procesos de estado sólido

La síntesis *en fase de vapor* consiste en condensar átomos y moléculas del material en cuestión cuando este se encuentra en la fase de vapor. Es una técnica utilizada para crear distintos tipos de nanopartículas como las nanopartículas “carbon black“ que son principalmente utilizadas en la fabricación de neumáticos y tintas; nanopartículas de dióxido de silicio, usadas principalmente en cremas para café; o las nanopartículas de dióxido de titanio, utilizadas en geles protectoras de radiación UV [27].

La síntesis por *procesos de estado sólido* consiste en aplicar un tratamiento de calor al material prístino, seguido de un proceso de molienda mecánica. Con esta técnica se producen nanopartículas de tamaños mayores a los 100 nm. Las desventajas de esta técnica son que las nanopartículas obtenidas tienen impurezas y que no hay control sobre la distribución de tamaños de partícula para tamaños menores a los 100 nm. La ventaja de esta técnica es que es versátil para producir micropolvos metálicos cristalinos [29].

La técnica de *precipitación de la solución* consiste en disolver una sal metálica en agua generando cationes metálicos en la solución. Se añade una solución básica para hidrolizar los cationes. Los elementos hidrolizados se condensan entre ellos hasta formar un precipitado en el que se encuentran las nanopartículas. Este proceso es relativamente económico para crear nanopartículas en grandes cantidades [31]. La desventaja es la inhabilidad de controlar el tamaño de partícula durante el proceso. Una técnica que es muy similar y

una de las más populares para realizar la síntesis de nanopartículas es el *método sol-gel*. Dicho método consiste en hidrolizar un precursor metálico en agua, condensándose las especies hidrolizadas formando precipitados de nanopartículas de óxidos metálicos. En este método se seca y se lava el precipitado, para después calcinarlo a altas temperaturas. El resultado son nanopartículas de óxidos metálicos cristalinos [28], [30].

3.4.3. Importancia de la síntesis de nanopartículas

Es totalmente deseado tener el control de las características estructurales de las nanopartículas obtenidas por medio de una síntesis química ya que las propiedades intrínsecas de las nanopartículas están completamente ligadas a sus propiedades físicas tales como su composición, tamaño, topografía de la superficie, entre otras. He aquí la importancia del control en la síntesis de nanopartículas, ya que el cambio en las condiciones de la síntesis conllevará a obtener cambios en las propiedades físicas de las nanopartículas, principalmente porque el tamaño y la forma tienen un rol crucial en las propiedades del material.

Sustratos Ópticos

Este capítulo trata por completo de la elaboración de los sustratos ópticos necesarios para los depósitos de nanopartículas. La preparación de los sustratos ópticos es el primer gran escalón para llevar a cabo los depósitos de nanopartículas. primero se hace referencia a la composición del "sustrato óptico" que por un lado se conforma por un sustrato base y por el otro lado por una molécula ancla. Así, la primera sección que compone este capítulo es acerca de la molécula ancla APTES, en la que se muestra el desarrollo experimental al que fue sometida, se muestran los resultados de la caracterización de el proceso que se llevó a cabo con la molécula y finalmente se discuten y se concluyen los resultados para poder utilizarlos para el siguiente paso que es el de la funcionalización de la molécula ancla con el sustrato base para poder obtener los llamados "sustratos ópticos". De igual manera se realizó la caracterización para poder interpretar el comportamiento de las variables utilizadas para realizar los sustratos ópticos. Con base en los resultados de la funcionalización de sustratos ópticos se eligieron los sustratos más óptimos para poder utilizarlos en el depósito de nanopartículas.

4.1. ¿Para qué usar sustratos ópticos?

Para poder estudiar las propiedades ópticas de interés para este trabajo como la absorción, la reflexión y la transmisión de las nanopartículas de plata es necesario fijarlas en un sustrato, esto con el fin de facilitar su manipulación con los instrumentos de medición. Se eligió realizar sustratos con las siguientes propiedades:

- El sustrato debe de tener aportaciones despreciables en la caracterización UV-Vis y de reflectometría para poder apreciar el comportamiento dominante de las nanopartículas
- El sustrato debe de ser transparente para el intervalo de longitudes de onda del espectro visible y del UV cercano (entre 300 y 700 nm).
- El sustrato debe de funcionar como cimiento de las nanopartículas para poder transportarlas y colocarlas en los instrumentos de medición.

Así, los sustratos que cumplan con estas características serán llamados a partir de este punto "sustratos ópticos".

Un sustrato ("sustrato base"), ya sea silicio u oxido de silicio, por si mismo no es capaz de crear uniones fuertes entre las nanopartículas y su superficie (esto debido a que con trabajo mecánico son fáciles de desprender), si no que es necesaria la presencia de un agente secundario que funcione como una cadena para anclarse por un lado al sustrato base y por el otro a las nanopartículas, por lo que fue necesaria la presencia de una "cadena" durante esta investigación. El agente secundario que funcionó como cadena a lo largo de este trabajo fue la molécula de 3-Aminopropil-trietoxisilano ($H_2N(CH_2)_3Si(OC_2H_5)_3$), mejor conocida como APTES. Así, el término *sustrato óptico* se referirá a los sustratos de vidrio (SiO_2) funcionalizados con la molécula de APTES. Se garantiza que esta molécula sujetará de manera eficiente a las nanopartículas debido a que entre el grupo NH_2 y la nanopartícula con la que se una existirá un enlace covalente lo que evitará que las nanopartículas pierdan adhesión al sustrato óptico. Por el otro lado, el sustrato base compuesto de SiO_2 tendrá un enlace covalente con el Si de la molécula de APTES ??.

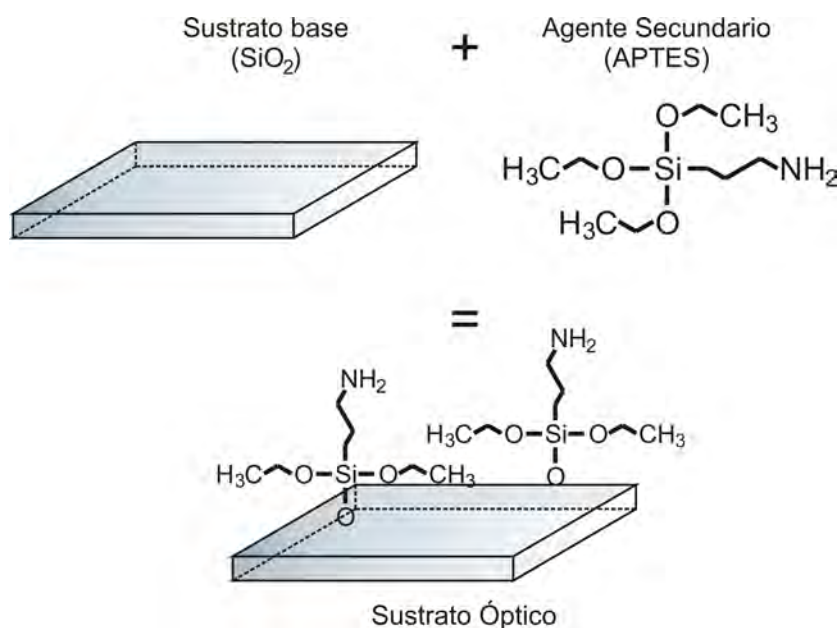


Figura 4.1: Los elementos que componen al sustrato óptico son un sustrato base (SiO_2) y un agente secundario que funciona como ancla para las nanopartículas de plata, en este caso, APTES.

4.2. Objetivos

Los objetivos de este capítulo se enlistan a continuación:

1. Preparación óptima¹ de la solución APTES + etanol en la que se disminuya la cantidad de APTES por unidad de volumen de solución.
2. Fabricación de sustratos ópticos transparentes² y no opacos³.

¹Es decir, se buscan comportamientos de la solución APTES + etanol que sean predecibles y simples.

²El término "transparente" se refiere a que las aportaciones del sustrato óptico en las mediciones ópticas no interfieran con las mediciones ópticas de las nanopartículas de plata.

³Es decir, que sean translucidos.

4.3. Solución APTES + etanol

Antes de dar paso al contenido de esta sección es necesario explicar el porqué es necesario que el APTES se encuentre disuelto en Etanol.

Para poder fabricar los sustratos ópticos es necesario funcionalizar los sustratos base con la molécula de APTES. Como se explicó previamente, el sustrato óptico debe de ser transparente, lo cual, con base en pruebas preliminares realizadas antes de elegir los parámetros de cantidad de APTES para crear sustratos ópticos, no era posible colocando la solución de APTES por si sola en los sustratos base, ya que se formaron depósitos de APTES totalmente opacos, que para los fines de este trabajo, no son útiles. Fue entonces que se decidió diluir el APTES en etanol para lograr disminuir la cantidad de moléculas por unidad de volumen. Se escogió el etanol como disolvente debido a que se trata de un compuesto que se evapora en condiciones de temperatura y presión accesibles, para que así, durante la funcionalización del APTES con el vidrio el etanol se evapore y permita tener depósitos de APTES de menor densidad con el objetivo de lograr sustratos ópticos transparentes.

Uno de los criterios para elegir las concentraciones de APTES + etanol para esta investigación fue el de observar, con ayuda del reflejo de la luz, si existía un depósito de APTES sobre el sustrato de vidrio: se buscó observar la película del APTES transparente a simple vista, ya que este refleja la luz con un color blanco transparente opaco (películas translucidas de APTES). Las concentraciones que formaron películas de un color blanco opaco por completo fueron descartadas, ya que se busca tener la menor interferencia del sustrato óptico para las mediciones de las propiedades de las nanopartículas de plata, ya que el propósito del APTES, como se había mencionado previamente, es el de sujetar las nanopartículas de plata a una base. Para poder saber las concentraciones de solución APTES + etanol que se iban a utilizar se tuvieron que hacer pruebas de concentraciones. La primer prueba consistió en realizar soluciones de APTES + etanol de 1 %, 5 % y 10 %. Los resultados de estas pruebas de altas concentraciones, que se muestran posteriormente, fueron indicativos para utilizar concentraciones menores de 1 %, por lo que se eligieron fabricar las concentraciones de 1.00 %, 0.75 %, 0.50 % y 0.25 %. A continuación se explica detalladamente todo el proceso, primero, de elaboración de solución APTES + etanol para dar paso a la sección de funcionalización de solución APTES + etanol con los sustratos base.

4.3.1. Preparación de solución APTES + etanol

Los sustratos base se funcionalizaron con una solución de 3-Aminopropil-trietoxisilano con pureza $\geq 99\%$ de concentración de la marca *ALDRICH Chemistry* con una densidad de $\rho_{\text{APTES}} = 0.946 \text{ g/mL}$ y una masa molar de 221.37 g/mol ?? (al cual se hará referencia a partir de este punto como *APTES*), para poder formar los sustratos ópticos en los que se anclaran las nanopartículas.

Para llevar a cabo la funcionalización se prepararon 6 soluciones de $10 \pm 0.025 \text{ mL}$ a distintos porcentajes de APTES (como lo muestra la tabla 4.1) diluido en alcohol etílico de la marca *Meyer*, con pureza $\geq 99\%$, siguiendo la siguiente relación de concentraciones

$$C_1V_1 = C_2V_2 \quad (4.1)$$

en donde C_1 es la concentración inicial del APTES, que en este caso el fabricante indica que es de 99 %. C_2 es la concentración final a la que se quiere tener la solución de APTES + etanol. V_2 es el volumen final de la solución de APTES + etanol, que para toda esta investigación se utilizó un valor fijo de 10 mL (ya que se mezclaron las componentes en un matraz aforado a 10mL). Por último, V_1 es el volumen de la sustancia a concentración C_1 necesario para tener una solución de un volumen $V_2 = 10mL$, a una concentración C_2 . Siguiendo este razonamiento se calculó la cantidad necesaria de APTES para obtener las siguientes concentraciones:

Concentración Porcentual (%)	Cantidad de APTES ($V \pm 1.6$) μL	Concentración Molar de Solución (mM)
10.00 ± 0.03	1010.2	431.7 ± 10.9
5.00 ± 0.02	505.2	215.8 ± 10.4
1.00 ± 0.02	101.0	43.2 ± 10.1
0.75 ± 0.02	75.8	32.4 ± 10.0
0.50 ± 0.02	50.6	21.7 ± 9.9
0.25 ± 0.02	25.4	10.8 ± 9.8

Tabla 4.1: Cantidad de APTES para las concentraciones que se utilizaron en esta investigación

Las soluciones que se obtuvieron para todas las concentraciones fueron soluciones translúcidas, por lo que es necesaria una comprobación de que efectivamente se tiene APTES en las soluciones realizadas. La manera de obtener esta verificación fue obteniendo espectros UV-Visible de las soluciones a distinta concentración ya que la interacción de la molécula de APTES con energía electromagnética es, en este caso, una manera efectiva de conocer su existencia y de saber si sus características dependerán de la concentración de cada solución. Se obtuvieron los espectros de absorción directa para cada una de las soluciones preparadas a distinta concentración con un espectrofotómetro *Shimadzu UV2600* en el que se hizo un barrido desde 200 a 700 nm de longitud de onda. Para realizar estas mediciones se utilizaron dos cubetas de cuarzo cuyo intervalo de longitudes de onda de transparencia va desde los 200 hasta los 1000 nm, una que corresponde a la referencia y la otra a la muestra. Primero se realizó una línea base de absorción directa en la que se colocó únicamente alcohol etílico en ambas cubetas de cuarzo, para el rango de 200 a 800 nm. Posteriormente se reemplazó el alcohol etílico por una muestra de cada una de las soluciones de APTES + etanol para poder obtener el espectro de absorción de cada una.

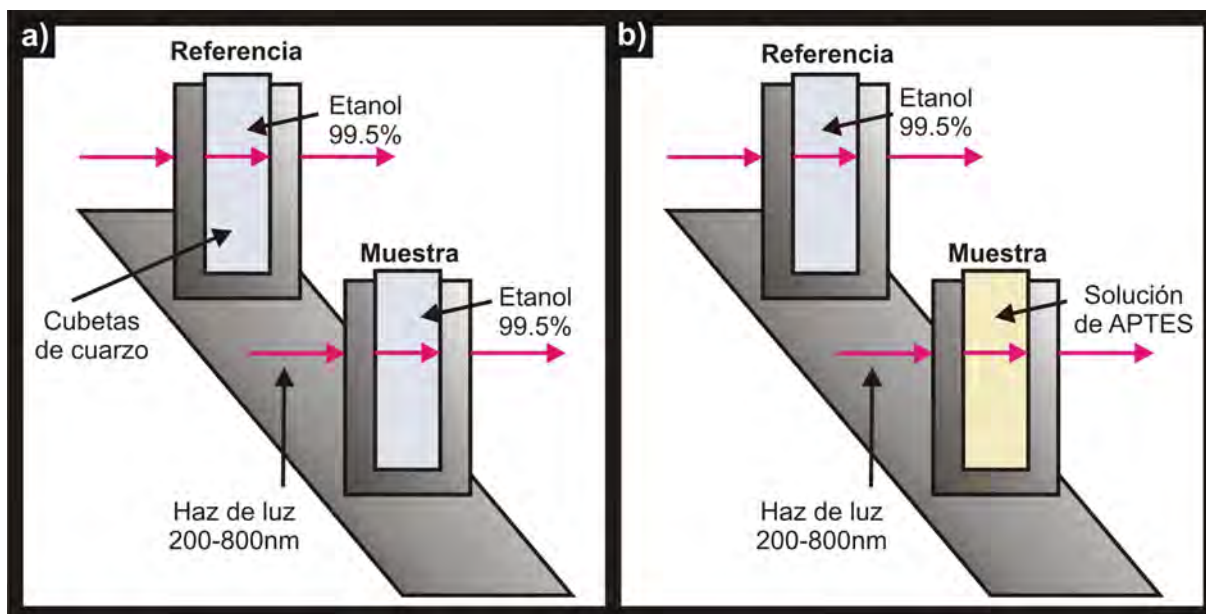


Figura 4.2: Obtención de espectro UV para soluciones líquidas en donde la imagen a) muestra la medición de la línea base y la imagen b) la obtención del espectro de la muestra.

4.3.2. Caracterización de la solución APTES + etanol

Como se mencionó con anterioridad, es necesaria una comprobación de la existencia del APTES en la solución de APTES + etanol, así como una manera de evaluar como se comportan las variables utilizadas en la preparación de las soluciones, que en este caso es la concentración. En esta sección se muestran los resultados de la caracterización UV-Vis realizada a las distintas soluciones de APTES + etanol. Cabe mencionar que se mostrarán los resultados de todas las concentraciones realizadas, ya que se había indicado que se realizó una prueba previa para conocer las concentraciones de APTES + etanol que se iban a utilizar para la fabricación de los sustratos ópticos, es decir, se mostrarán en conjunto los resultados de las altas concentraciones (10 y 5 %) y de las bajas concentraciones (1.00, 0.75, 0.50 y 0.25 %) y se discutirán las razones por las que las altas concentraciones no son adecuadas para realizar sustratos ópticos, a parte de la ya mencionada acerca de la opacidad de los depósitos.

Dicho lo anterior, se procede a el contenido de está sección. Se tomó el espectro UV-Vis de absorción directa de las soluciones de APTES + etanol (0.25 %, 0.50 %, 0.75 %, 1.00 %, 5.00 % y 10.00 %) con el espectrofotómetro *Shimadzu UV2600* dentro del intervalo de longitudes de onda de 200 a 700 nm. La Figura 4.3 muestra la forma del espectro dentro del intervalo mencionado. Se puede apreciar que el espectro absorción es despreciable para longitudes de onda mayores a 300 nm, lo que quiere decir que la molécula de APTES no absorbe radiación electromagnética de longitudes de onda del UV cercano y del espectro visible. La interacción que tiene la molécula de APTES con la radiación electromagnética se encuentra dentro del rango del UV. Se tiene interacción con la región UVC y UVB, por lo que a partir de este punto se trabajará únicamente en la zona de interacción (200 a 300 nm), en lo que a la molécula de APTES se refiere. Es importante mencionar que el tener únicamente interacción luz-APTES para las bajas concentraciones en la región UVC

amplia el intervalo de “transparencia” de la molécula a las longitudes de onda mayores a los 280 nm, porque, como ya se mencionó, con esta molécula se crearán los sustratos ópticos y una de las características que se busca tengan estos sustratos es que sean “transparentes.” en las mediciones ópticas, para que no intervengan con el comportamiento atribuido a nanopartículas de plata.

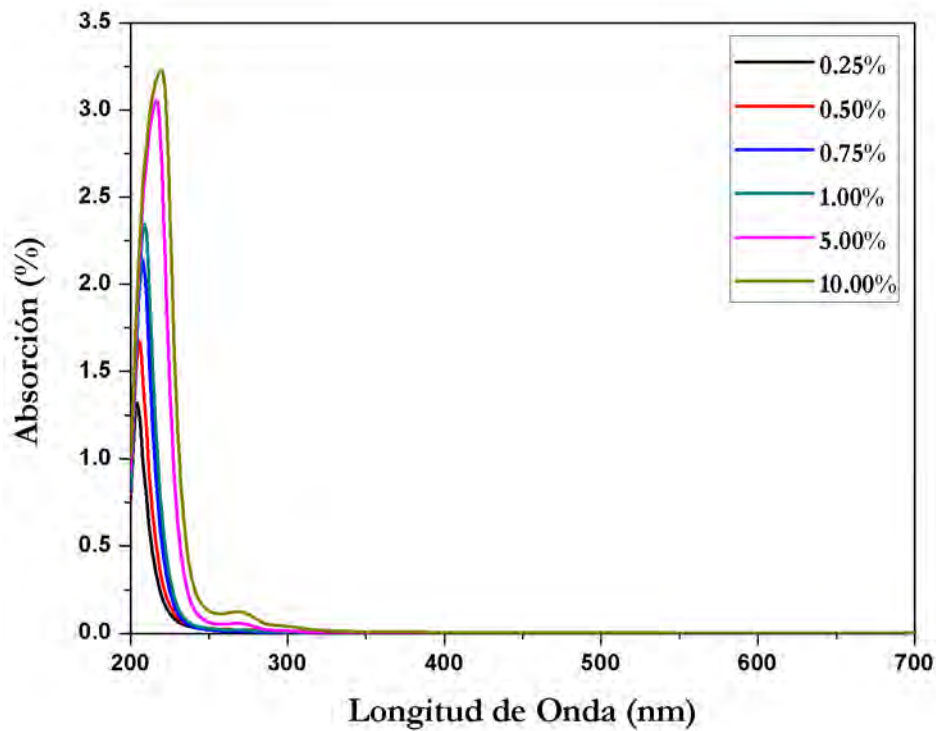


Figura 4.3: Espectro UV-Vis de absorción para las soluciones de APTES + etanol de 0.25 % a 10.00 % de concentración, para el barrido de longitudes de onda de 200 a 700 nm (Regiones UVC, UVB, y visible).

En la Figura 4.3 se puede apreciar que se tiene una banda “principal” característica en el intervalo de 200 a 250 nm, es decir, en la región UVC. Pasando de los 250 nm los únicos espectros que mostraron absorción distinta del 0 % fueron los correspondientes a las soluciones de altas concentraciones de APTES de 5.00 y 10.00 %, como lo muestra la Figura 4.4, en la cual se puede apreciar la presencia de una banda extra de absorción de menor intensidad, para ambos casos, en una longitud de onda de 268 nm y 269 nm, respectivamente. Es posible que aparezca esta nueva banda debido a que el tamaño de los cuerpos absorbentes cambio, es decir, que las moléculas de APTES se están aglomerando. La presencia de esta banda extra también es un indicativo de que las altas concentraciones se comportan de manera distinta y más compleja que las bajas concentraciones.

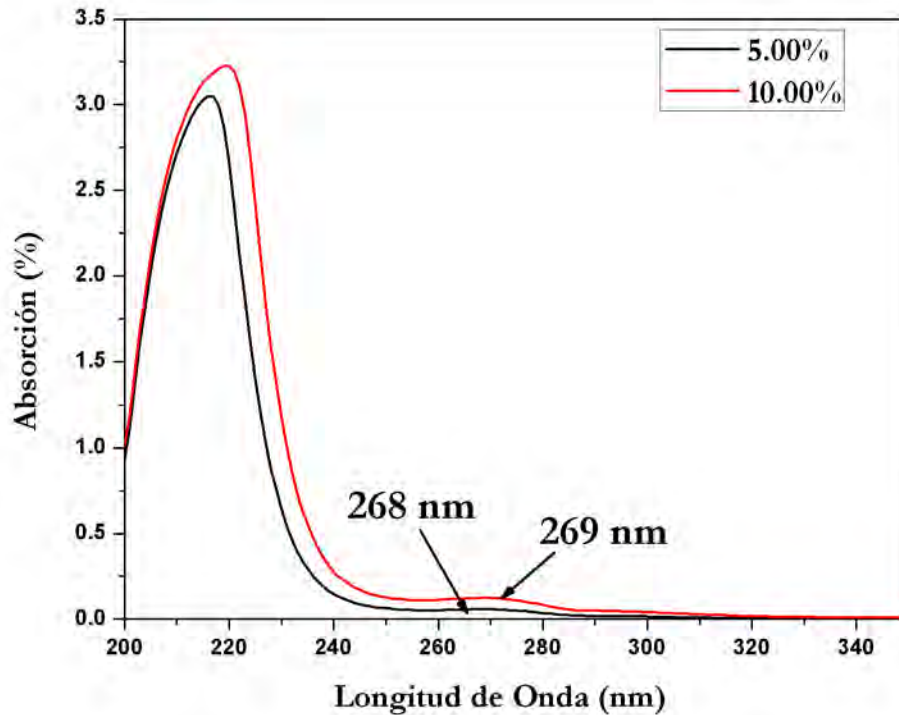


Figura 4.4: Espectros de absorción directa de las soluciones de APTES + etanol de las concentraciones 5 y 10 %, en las cuales aparece una segunda banda de absorción más pequeña que la principal, para la longitud de onda entre 268 y 269 nm, correspondientemente.

A continuación, la Figura 4.5 muestra el zoom de la Figura 4.3 dentro de la zona que abarca la parte de las regiones UVC y UVB ya antes mencionada. Se muestran los espectros de todas las soluciones elaboradas, de 0.25 a 10.00 % de concentración, en la que se puede observar claramente que la simetría de la banda de absorción se pierde para las dos altas concentraciones, es decir, para las concentraciones de 5.00 y 10.00 %. Esta pérdida de simetría en la banda principal y la banda extra ya mencionada que aparece para ambos casos, hasta este punto, ya son indicativos de que sucede algo diferente y fuera de control para altas concentraciones de APTES en la solución de etanol, ya que estas dos soluciones no se comportan como las soluciones de menores concentraciones en cuanto a simetría de la banda características, así como a lo que el número de bandas de absorción obtenidas se refiere.

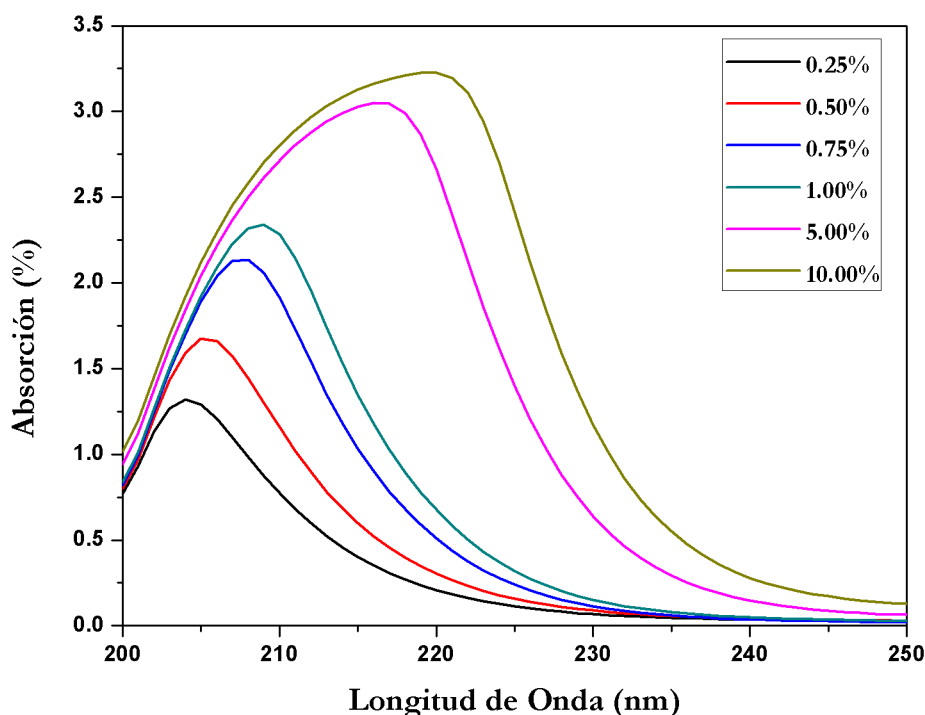


Figura 4.5: Espectro UV-Vis de absorción para las soluciones de APTES + etanol a concentraciones porcentuales de 0.25 % a 10.00 %, únicamente dentro del rango de longitudes de onda de 200 a 250 nm (parte de la región UVC).

Se obtuvo la longitud de onda correspondiente a la máxima absorción para cada uno de los casos representados por la Figura 4.5. El procedimiento para obtener estas longitudes de onda se encuentra en el Apéndice 9.2. Una vez obtenidas las longitudes de onda correspondientes al máximo de absorción para la banda característica de cada solución ($\lambda_{\text{máx}}$) se realizaron las siguientes representaciones gráficas:

1. Representación gráfica de la dependencia de la longitud de onda correspondiente al máximo de la banda de absorción ($\lambda_{\text{máx}}$) en función de la concentración de la solución APTES + etanol (Figura 4.6).
2. Representación gráfica de la dependencia de la intensidad de la Absorción de en función de su correspondiente concentración de solución APTES + etanol (Figura 4.7).

Para cada gráfica se realizó un ajuste lineal únicamente dentro del intervalo de concentraciones en las que los datos se comportan de tal manera. A continuación se explica de manera específica el tratamiento que se le da a los datos representados por las Figuras 4.6 y 4.7. Es importante mencionar que se busca trabajar únicamente con las concentraciones de solución APTES + etanol que se comporten de manera lineal respecto a la longitud de onda de absorción del máximo de la banda característica y de la absorción ya que así se puede establecer un patron general y sencillo del comportamiento dentro del intervalo de concentraciones de la solución APTES + etanol que cumplan con dicho comportamiento.

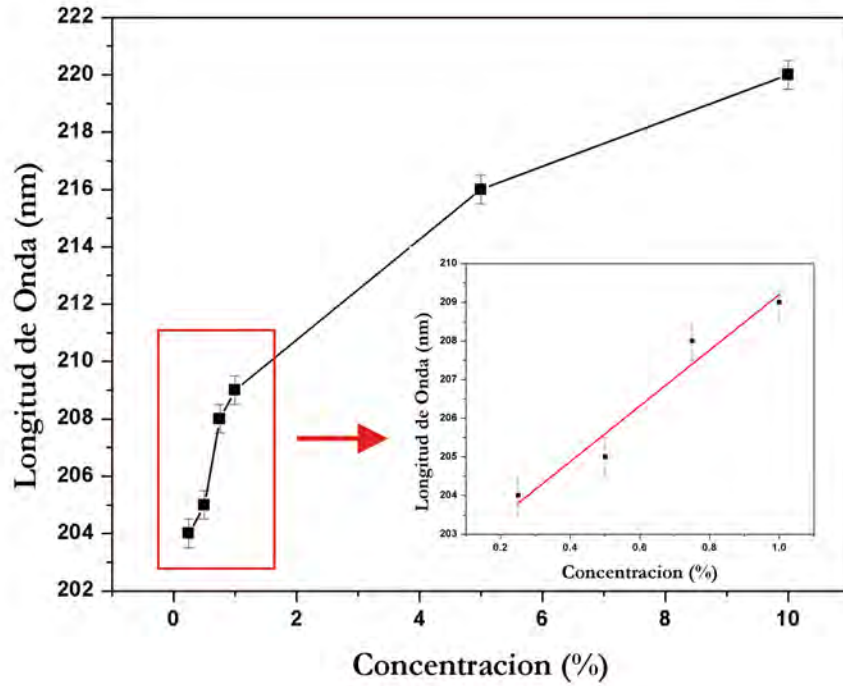


Figura 4.6: Concentración de solución APTES + etanol graficada contra la longitud de onda correspondiente al máximo de la banda de absorción a escala de 0.25 % a 10.00 % de concentración, en el que se aprecia un comportamiento lineal para concentraciones menores a 1.00 %, rango para el cual se realizó un ajuste lineal.

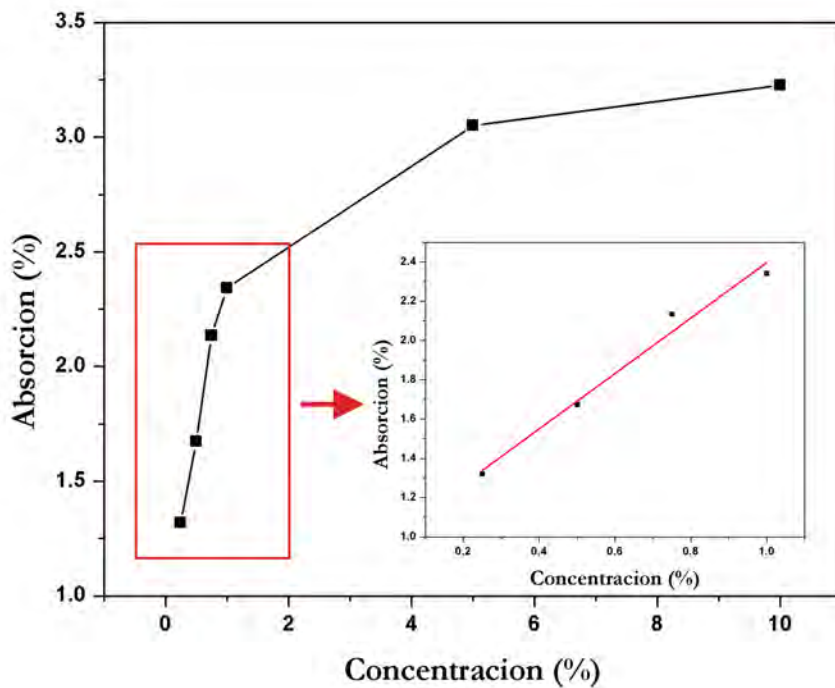


Figura 4.7: Comportamiento gráfico del cambio de la absorción (%) respecto al cambio de la concentración de la solución APTES + etanol dentro del rango 0.25 % a 10.00 %, en el cual se aprecia un comportamiento lineal para las concentraciones menores a 1.00 %, con el cual se realizó un ajuste lineal.

La importancia de esta discriminación yace en que se tomó como criterio el comportamiento lineal de la solución para poder elegir las concentraciones de solución APTES + etanol con las que se fabricaron los sustratos ópticos, que posteriormente fueron los sustratos en los cuales se depositaron las nanopartículas de plata, ya que se simplifica el análisis y el tratamiento de los resultados obtenidos.

La Figura 4.6 representa el aumento de la longitud de onda correspondiente al máximo de absorción contra el cambio en la concentración de la solución de APTES + etanol. Se puede observar que el comportamiento se aproxima al de una función lineal únicamente dentro del rango de 0.25 % a 1.00 % de concentración, por lo que se decidió realizar un ajuste lineal para obtener la relación entre la concentración (C) y la longitud de onda $\lambda_{\text{máx}}$. El ajuste lineal para este intervalo de concentraciones corresponde a la ecuación (4.2), en donde $\lambda_{\text{máx}}$ es la longitud de onda para la que se tiene un máximo de absorción y C es la concentración de la solución APTES + etanol, para el que se obtuvo un coeficiente de correlación de $R^2 = 0.929$.

La Figura 4.7 representa el cambio de la absorción porcentual de la solución de APTES + etanol respecto al cambio de concentración de solución. De la misma manera que la Figura 4.6, se realizó un ajuste lineal para las concentraciones menores del 10 %, ya que en esa zona se tiene un cambio constante, con el fin de obtener la relación Absorción-Concentración. El ajuste aplicado a dicho rango de datos es el correspondiente a la ecuación (4.3), en donde $\text{Abs}_{\text{máx}}$ es el máximo de absorción obtenido para cada caso y C es la concentración de la solución APTES + etanol, para la cual se obtuvo un coeficiente de correlación de $R^2 = 0.978$.

$$\lambda_{\text{máx}}(C) = (7.2 \pm 0.89)C + (202 \pm 0.61) \quad (4.2)$$

$$\text{Abs}_{\text{máx}}(C) = (1.4 \pm 0.01)C + (0.9 \pm 0.01) \quad (4.3)$$

Las ecuaciones 4.2 y 4.3 claramente ayudan a predecir el comportamiento en cuanto a absorción y en cuanto a longitud de onda correspondiente al máximo de absorción respecto a la concentración de solución APTES + etanol dentro del intervalo de 0.25 % a 1.00 %. Es esta una razón más para utilizar dicho intervalo de concentraciones para la fabricación de los sustratos ópticos. El comportamiento que refleja la ecuación 4.2 es indicativo de que hay un crecimiento en el tamaño de los cuerpos absorbentes debido al corrimiento de la $\text{Abs}_{\text{máx}}$ conforme aumenta la concentración. Al aumentar la concentración se está aumentando la cantidad de moléculas de APTES por unidad de volumen, por lo que pueden existir aglomeraciones de dicha molécula que hacen que el tamaño de estos cuerpos absorbentes aumente. Por otro lado, la ecuación 4.3 que representa a la Figura 4.7 indica que al aumentar la concentración aumentará la cantidad de luz absorbida. Esto ocurre debido a que, como ya se mencionó, existe una mayor cantidad de cuerpos absorbentes en la solución que contribuyen al aumento en la absorción.

4.4. Sustratos ópticos: Funcionalización de sustrato de vidrio + solución de APTES

Una vez seleccionadas las concentraciones de solución de APTES se llevó a cabo la funcionalización de esta molécula con el sustrato de vidrio para dar origen a los ya mencionados *sustratos ópticos*, con el objetivo de lograr obtener un depósito uniforme en la cara superior de los sustratos de vidrio. El proceso de funcionalización consiste en crear enlaces covalentes para anclar la molécula de APTES al sustrato de vidrio, con el uso de temperatura.

4.4.1. Preparación y limpieza de sustratos

Como sustrato base se utilizaron sustratos de vidrio (SiO_2) marca *Madesa* de 1.05 ± 0.005 mm de espesor, 1×1 cm² de área para el depósito de nanopartículas y un valor de 1.5 para el índice de refracción. El proceso de limpieza de los vidrios consistió en sumergirlos en propanol de la marca *Meyer* de pureza $\geq 99.5\%$, dentro de un baño de ultrasonido durante 15 minutos. Posteriormente se secaron a una temperatura constante de 89 °C.

4.4.2. Funcionalización

Se colocaron los sustratos limpios de vidrio (sustratos base) dentro de la solución de APTES + etanol a una temperatura constante de 40°C, utilizando una agitación moderada de la solución. Se varió el tiempo de inmersión de cada sustrato, utilizando 1/2, 1, 3, 5, 10 y 30 minutos para cada una de las concentraciones seleccionadas, con el fin de conocer la existencia de alguna dependencia entre el espesor de la película de APTES y el tiempo de inmersión, para cada concentración de solución APTES + etanol. Se limpió la cara inferior del sustrato para quitar el APTES de ella.

Posteriormente, para lograr conseguir una película uniforme de APTES en la cara superior de los sustratos, estos se colocaron sobre una superficie a una temperatura constante de 40°C, utilizando un ángulo de inclinación de 45° para cada uno, para que el depósito de APTES sea distribuido lo más uniforme posible, ya que a este ángulo la solución de APTES + etanol se distribuye sin escurrir, y hace que la solución APTES + etanol se seque uniformemente sobre el sustrato. Una vez que se evaporó el etanol, se almacenaron los sustratos ópticos en una atmósfera de 4×10^{-3} Torr. El procedimiento de funcionalización está ilustrado en la Figura 4.8 en la que se muestra muestra el proceso completo de funcionalización: A la izquierda se muestra la técnica de inmersión de los sustratos base en la solución de APTES + etanol, variando el tiempo de inmersión y a la derecha el proceso de secado de el etanol de la solución de APTES + etanol. La Figura 4.9 muestra los sustratos base funcionalizados con la molécula de APTES sobre una superficie opaca oscura en la que, gracias al contraste, se puede observar el cambio en la tonalidad de la película de APTES. Todos los sustratos ópticos mostrados en esta Figura corresponden a sustratos funcionalizados un tiempo de inmersión de 1 minuto. El sustrato correspondiente a la concentración 0.00% es el sustrato base sin funcionalizar con el APTES. Hacia la derecha se muestran en orden creciente de concentración de APTES los sustratos base ya funcionalizados con APTES. A primer vistazo se puede observar que el depósito de APTES se va haciendo notorio al aumentar la concentración, ya que se observan acumulaciones translucidas blancas opacas.

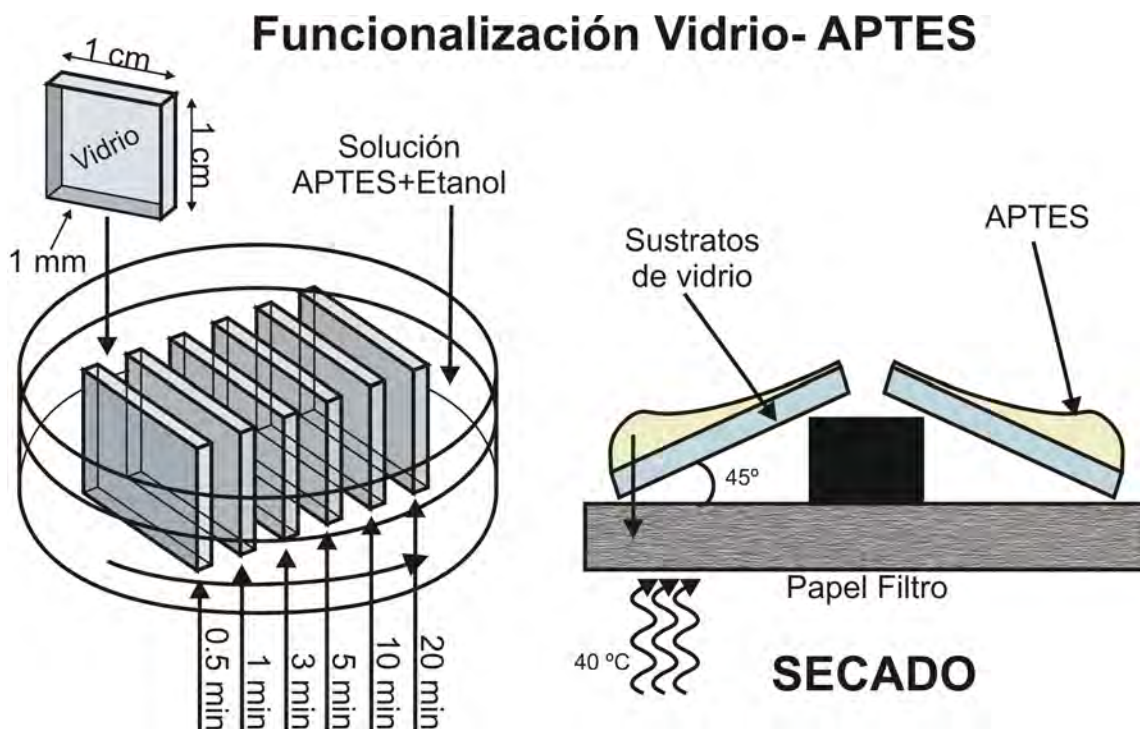


Figura 4.8: A la izquierda: Proceso de funcionalización de sustratos de vidrio+APTES, utilizando sustratos de 1×1 cm, variando el tiempo de inmersión dentro de la solución APTES + etanol a una temperatura de 40°C . A la derecha: Proceso de secado del etanol, utilizando inclinación de 45° sobre una superficie a temperatura constante para obtener una película uniforme de APTES.

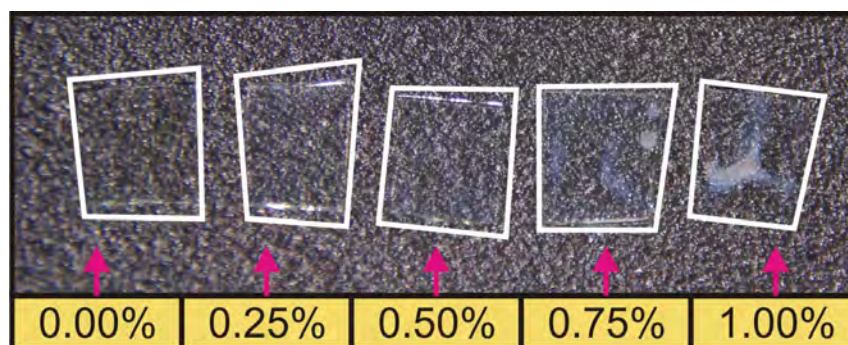


Figura 4.9: Foto de sustratos ópticos: Vidrio+APTES en la que se puede observar la disminución de la película translúcida de APTES conforme aumenta la concentración de APTES. En la foto se muestra desde 0.00 hasta 1.00% de concentración de la solución APTES + etanol.

4.4.3. Caracterización de sustratos ópticos

De igual manera que para la solución APTES + etanol, el análisis a simple vista de los sustratos ópticos fabricados no es suficiente para conocer la influencia de las variables utilizadas en su fabricación (concentración y tiempo de inmersión), pero si es una buena primer referencia de lo que esta sucediendo con las variables utilizadas. Así que lo que procede es llevar a cabo la caracterización de los sustratos ópticos. Se llevaron a cabo dos tipos distintos de caracterización:

- Caracterización por Reflectometría: Esta caracterización tiene el propósito de medir el espesor promedio del depósito de APTES en el sustrato base, con el fin de conocer si existe una dependencia del espesor del depósito con la concentración de APTES + etanol, así como con el tiempo de inmersión.
- Caracterización UV-Vis: Este tipo de caracterización será de utilidad, por una parte, a buscar la presencia del APTES en los sustratos con base en los resultados de la caracterización UV-Vis de la solución de APTES + etanol; y por otra parte dará conocimiento del comportamiento del sustrato óptico bajo la interacción con radiación electromagnética dentro del intervalo de longitudes de onda de 200 a 700 nm.

Es necesario añadir que la caracterización UV-Vis, de cierta manera, puede dañar los depósitos de APTES debido al sistema de medición del equipo UV-Vis que hace que los sustratos ópticos sean colocados con el depósito de APTES + etanol en contacto con el portamuestras. Este daño es una variable sobre la que no se tiene control, por lo que se decidió llevar a cabo la caracterización UV-Vis después de la caracterización por reflectometría.

4.4.4. Caracterización por reflectometría

Los espesores de los depósitos de APTES se midieron utilizando la técnica de reflectometría del equipo *SEMICONSOFT MProbe Thin Film Measurement System* para conocer las relaciones concentración-espesor y tiempo de inmersión-espesor. Al igual que las mediciones de espectros UV, para realizar estas mediciones primero se originó una línea base del sustrato de vidrio, tal como lo muestra la Figura 4.10, que para todos los casos es el mismo tipo de sustrato.

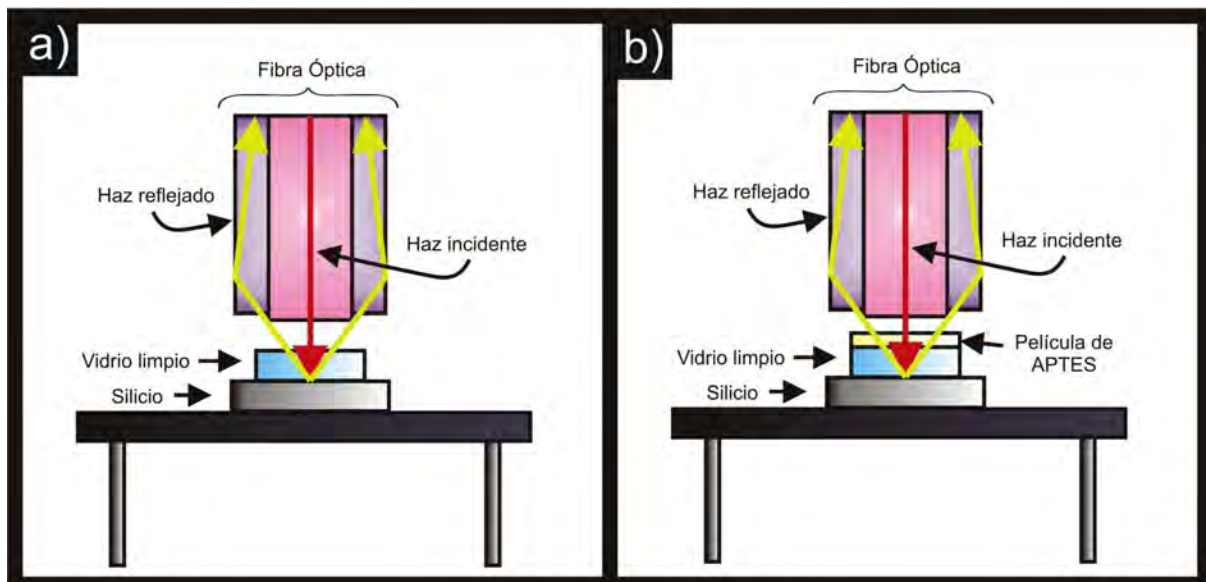


Figura 4.10: Mediciones de espesores de las películas de APTES haciendo a) la línea base, utilizando sustratos limpios (sin APTES), y b) midiendo el espesor de las películas por medio de la comparación de los ángulos e intensidades del haz reflejado respecto a los vidrios sin APTES.

Se tomaron varias mediciones del espesor de la película de APTES con el reflectómetro las cuales fueron tomadas a los largo de la diagonal de los sustratos para poder hacer un promedio del espesor de cada muestra, tal como lo muestra la Figura 4.11. Se graficó el espesor de la película de APTES contra el tiempo de inmersión para conocer si existe alguna dependencia entre ambas variables.

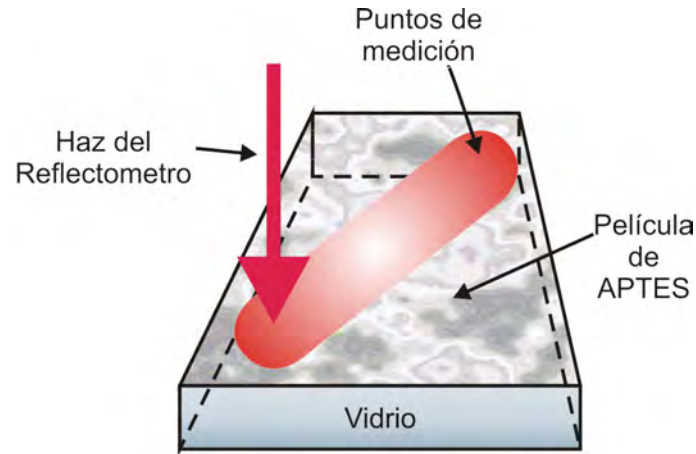


Figura 4.11: Mediciones de espesores de las películas de APTES realizadas en la diagonal de cada sustrato para obtener un promedio de espesores.

A continuación se presentan los resultados de la caracterización por reflectometría. Como ya se mencionó esta técnica es útil para proporcionar el espesor promedio del depósito de APTES en los sustratos base. La Figura 4.12 muestra los resultados de cada lote de concentraciones de APTES + etanol (señalado en la parte superior derecha de cada subgráfica) con los que se elaboraron los sustratos ópticos, en la que se representa el espesor promedio del depósito en función del tiempo de inmersión de los sustratos base en la solución APTES + etanol. Aquí se nota que para todos los casos parece haber una tendencia constante, por lo que se hizo un ajuste lineal a cada subgráfica, para conocer el comportamiento del espesor de los depósitos de APTES dependiente del tiempo de cada lote de resultados de cada concentración de APTES + etanol utilizada para elaborar los sustratos ópticos.

Para conocer el tipo de comportamiento que tienen estos espesores se realizó un ajuste lineal del tipo $E_i(t) = m_i t + b_i$. Las rectas ajustadas a los datos se muestran en la Tabla 4.2 de los que se puede interpretar que se trata de un comportamiento casi constante ya que, para todos los casos, el valor de la pendiente tiende a cero y el valor de la ordenada al origen es el valor constante al que tienden los espesores de los depósitos de APTES, que para todos los casos, oscila alrededor de los 10.4 nm.

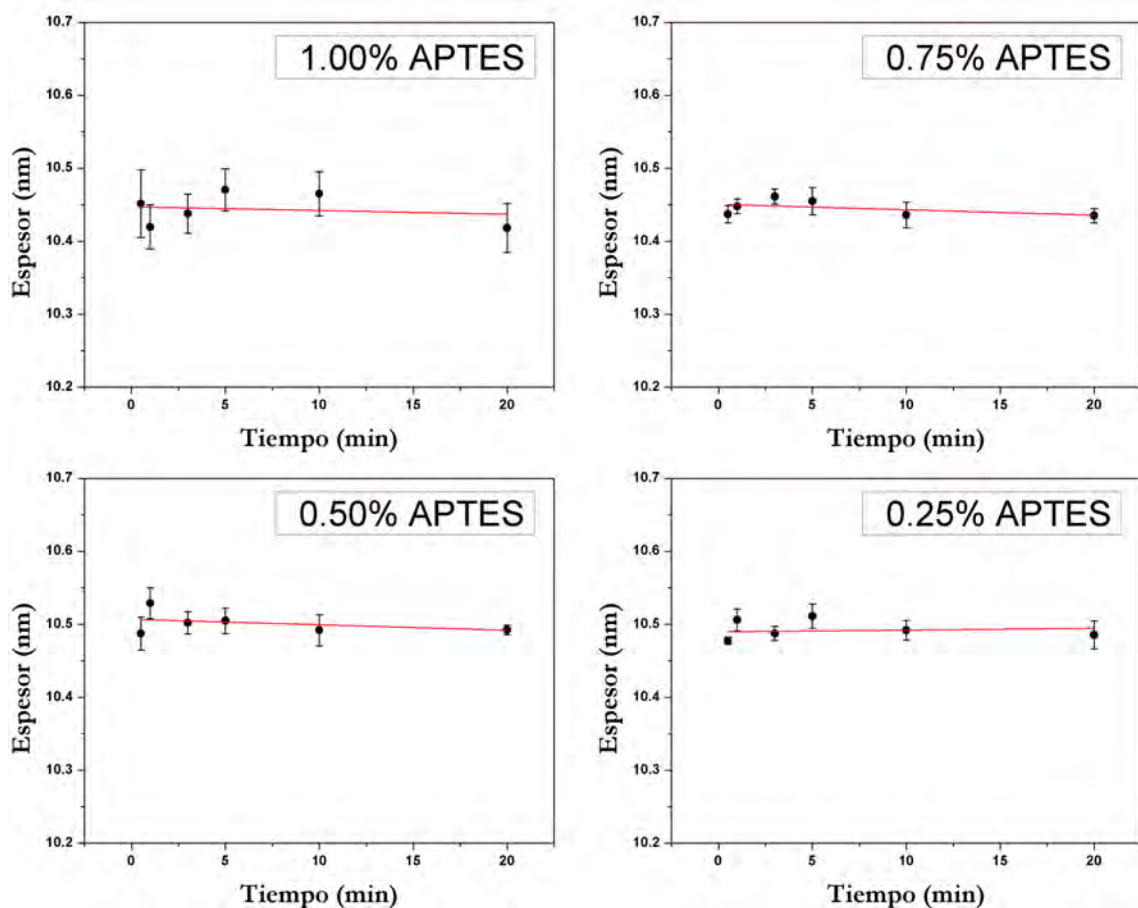


Figura 4.12: Tendencia del espesor de la película de APTES respecto al incremento en el tiempo de inmersión, para las concentraciones de 0.25 % a 1.00 %, que para todos los casos se realizó un ajuste del tipo $E_i(t) = m_i t + b_i$ con el que se puede observar que es un comportamiento casi constante.

La Figura 4.13 es útil porque se puede observar que, en efecto, todos los espesores de los depósitos de APTES tienen cambios muy suaves, lo que se traduce en depósitos de espesor constantes, ya que el cambio que tienen se encuentra en el orden de Angstroms, que para fines prácticos, no son medibles. Es por esta razón que se puede decir que los depósitos de APTES son constantes sin importar el tiempo de inmersión. Otro de los fines de realizar esta caracterización es el de obtener prueba de que existe depósito de la molécula de APTES en los sustratos de vidrio que, por lo que arroja esta caracterización, es efectivo el método de funcionalización, ya que se obtuvieron depósitos de al rededor de los 10.4 nm.

Concentración APTES (%)	Pendiente m_i (nm/min)	Ordenada al origen b_i (nm)
1.00	-0.0005 ± 0.0002	10.45 ± 0.02
0.75	-0.0007 ± 0.0002	10.45 ± 0.01
0.50	-0.0007 ± 0.0003	10.51 ± 0.01
0.25	0.0002 ± 0.0002	10.49 ± 0.01

Tabla 4.2: Valor de los parámetros del ajuste lineal del tipo $E_i(t) = m_i t + b_i$ realizado al espesor de la película de cada concentración contra el tiempo de inmersión.

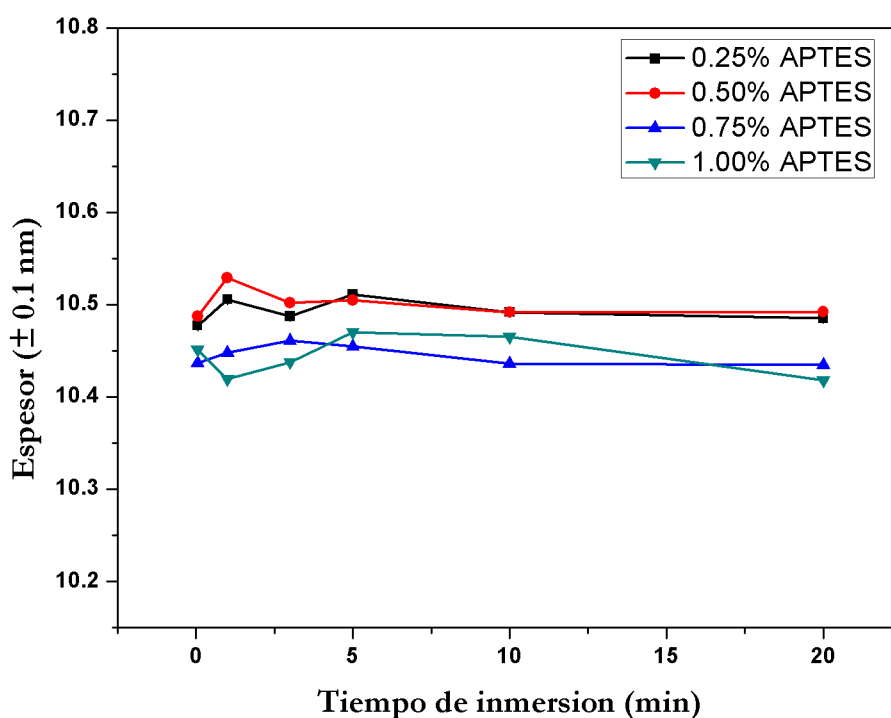


Figura 4.13: Comportamiento del espesor de la película de APTES respecto de la concentración de APTES, para los tiempos de inmersión fijos que se especifican en la parte superior derecha de la gráfica.

4.4.5. Caracterización UV-Vis

A continuación se obtuvo el espectro de absorción directa de todas las películas de APTES con el mismo equipo que se utilizó para obtener los espectros de absorción de la solución de APTES + etanol: el reflectómetro *Shimadzu UV2600*. En este caso el montaje de la muestra fue diferente ya que no se trata de una solución, si no de depósitos de APTES sobre un sustrato. La manera en la que se hacen las mediciones de absorción para este tipo de muestras esta ilustrada por la Figura 4.14.

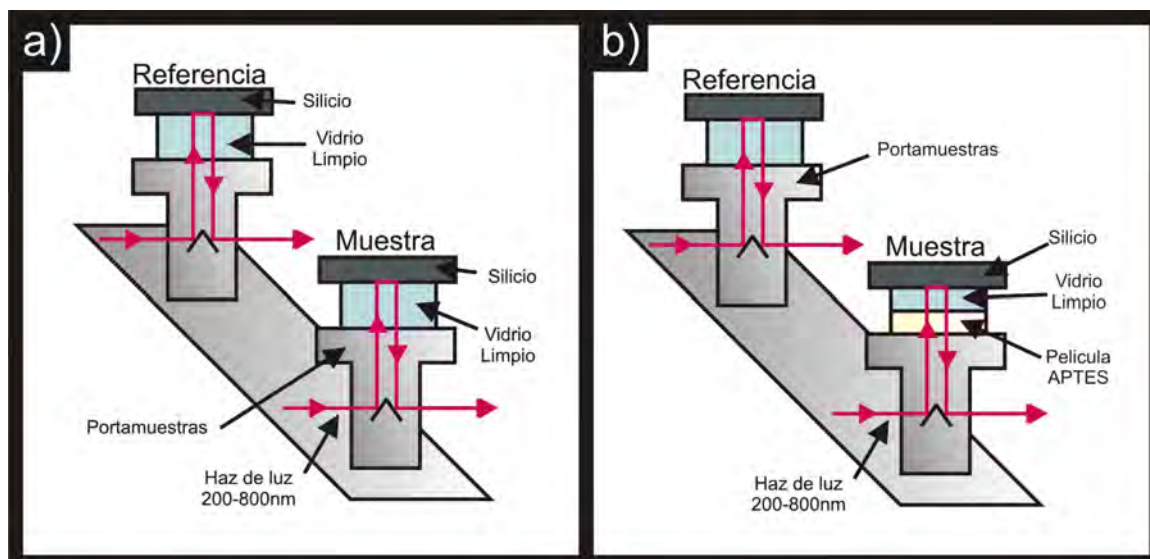


Figura 4.14: Montaje experimental para la toma de espectros de absorción UV-Vis directa de los sustratos ópticos fabricados con las concentraciones APTES + etanol elegidas para formar los sustratos ópticos: sustrato de vidrio + película de APTES.

De acuerdo a la figura mencionada primero es necesario hacer una línea base (a), utilizando dos sustratos de vidrio limpios, sin ningún tipo de depósito. Se tienen dos haces de luz, uno que corresponde a la muestra referencia y el otro que corresponde a la muestra por analizar. Para todos los casos se hizo una línea base dentro del rango de 200 a 800 nm. Se colocó un sustrato de silicio sobre los sustratos de vidrio para asegurar que el haz que interactúa con ambas muestras (la de referencia y la de análisis) sea reflejado por el silicio y así poder detectar la cantidad porcentual del haz que llega al detector. Una vez realizada la línea base se prosiguió a obtener los espectros de absorción de cada uno de los sustratos ópticos (b) para lo que solo se colocó el sustrato óptico a estudiar en el portamuestras que corresponde a la muestra.

Los espectros de absorción de los depósitos de APTES tienen dos principales objetivos: primero, tener otra prueba de que existe APTES adherido al sustrato de vidrio y segundo, es la capacidad de discriminar a los sustratos ópticos para poder elegir los más apropiados para el depósito de nanopartículas de plata. Los espectros de absorción obtenidos muestran el cambio en la absorción de la muestra respecto al cambio en la longitud de onda, para cada concentración de APTES + etanol aquí utilizada, para cada uno de los tiempos de inmersión utilizados. Todos los espectros fueron tomados dentro del intervalo de 200 a 700 nm, teniendo todos ellos una forma similar al espectro que muestra la Figura 4.15, es decir, todos los espectros tienen un máximo de absorción inmediatamente después de los 300 nm. Para este trabajo la zona de interés se encuentra únicamente dentro del intervalo de 200 a 300 nm, ya que es en esta zona en la que se encuentra la banda de absorción de la molécula de APTES para las concentraciones de 0.25 % a 1.00 % como lo muestra la Figura 4.3. Así, el criterio para escoger los sustratos ópticos más adecuados para el depósito de nanopartículas de plata es el de encontrar la banda de absorción correspondiente a la molécula de APTES ya que esto asegurará la presencia de dicha molécula anclada al sustrato de vidrio.

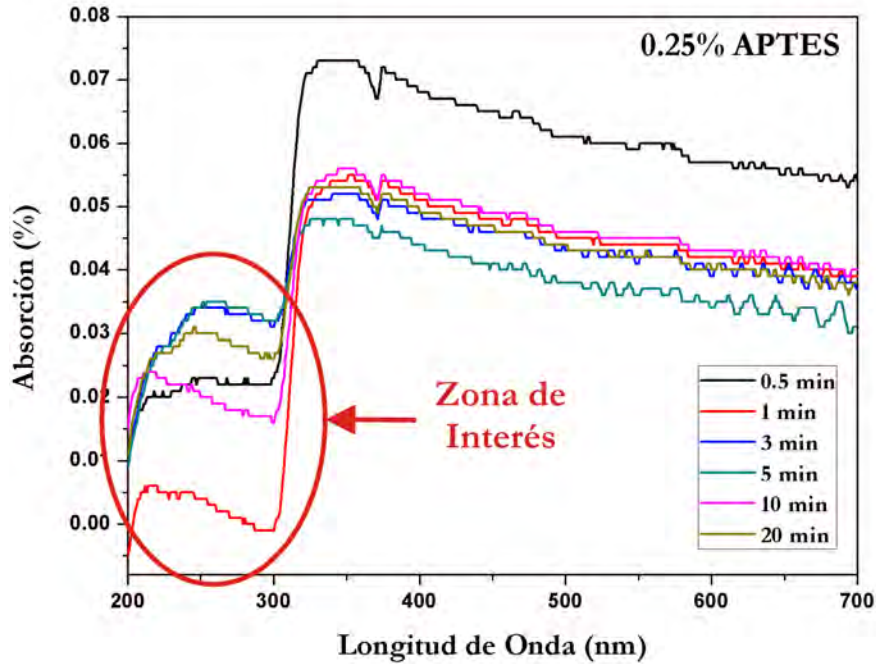


Figura 4.15: Forma general del espectro de absorción directa de los sustratos ópticos, en este caso, variando el tiempo de inmersión para la concentración fija de 0.25 % de solución de APTES + etanol. En este caso se muestra cual será la zona de interés dentro del rango de 200 a 300 nm.

La Figura 4.16 contiene las zonas de interés de las cuatro concentraciones con las que se crearon los sustratos ópticos, en las que se especifica el tiempo de inmersión de cada sustrato óptico dentro de la solución APTES + etanol. Los espectros de las cuatro soluciones que se utilizaron para crear los sustratos ópticos se muestran en la misma escala de ejes y se puede apreciar a simple vista que la absorción va disminuyendo en intensidad conforme la concentración de APTES es menor, lo cual es una señal de que la molécula APTES está presente en los sustratos de vidrio y que al haber menor concentración de APTES, es decir, menor cantidad de moléculas ancladas al sustrato óptico, la intensidad de la luz absorbida será menor, ya que existe menor cantidad de moléculas que interactúen con las longitudes de onda que envía el fotómetro, por lo que la cantidad de luz absorbida respecto al haz de referencia será menor.

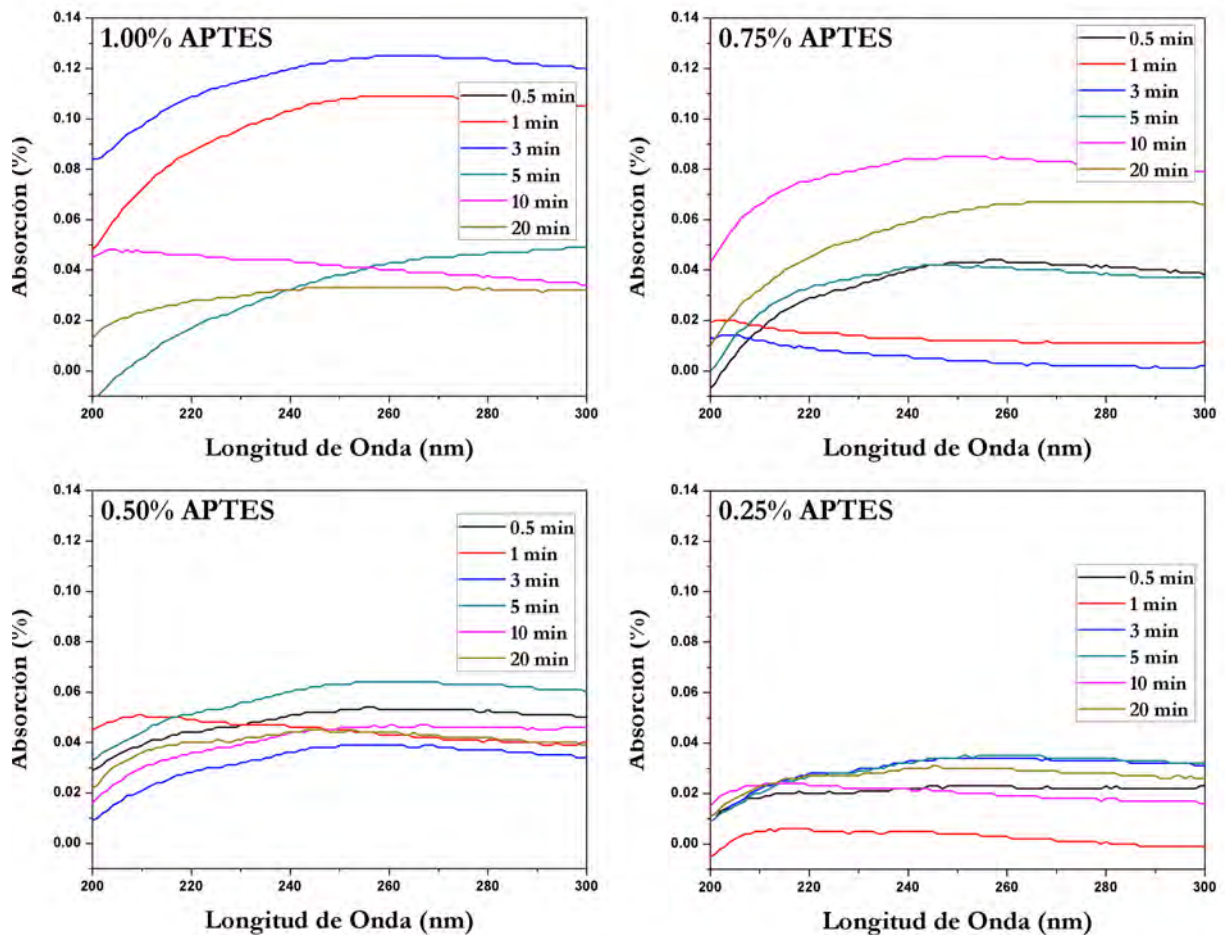


Figura 4.16: Espectros de absorción de los sustratos ópticos para cada una de las concentraciones de APTES + etanol utilizadas para crear las películas, variando el tiempo de inmersión, dentro de la zona de interés de 200 a 300 nm.

El fin de obtener los espectros de todos los sustratos ópticos fabricados es el de poder discriminar cuales serian los sustratos que se utilizarían para hacer el depósito de nanopartículas de plata. La selección de sustratos ópticos consistió en observar el máximo de absorción en sus respectivos espectros de absorción dentro de la zona de interés. Ahora bien, la mayoría de los sustratos ópticos tuvo un máximo en la zona de interés al rededor de los 250 nm de longitud de onda. Los sustratos ópticos cuyos espectros tuvieron el máximo de absorción en la zona de 240 nm a 300 nm fueron descartados para hacer el depósito de nanopartículas de plata, ya que, como se mencionó anteriormente, el máximo de absorción para la molécula de APTES se desplaza hacia longitudes de onda mayores cuando aumenta el tamaño del aglomerado, tal como lo muestra la Figura 4.3, en la que se argumentó el porque no se utilizarían las soluciones correspondientes al 5.00 % y 10.00 % de concentración. Así, se puede decir que los sustratos que tienen máximos de absorción en longitudes de onda mayores a 240 nm tienen un depósito de aglomerados o bultos de la molécula APTES, que para fines prácticos, en el presente trabajo no se tratará con este tipo de aglomerados.

Se eligieron los sustratos ópticos que se utilizaron durante este trabajo para realizar el depósito de nanopartículas de plata mediante la ubicación del máximo de absorción en su respectivo espectro. La Figura 4.17 ilustra, señalando con una flecha, un espectro de

absorción que representa a un sustrato óptico que es candidato para la deposición de las nanopartículas. A la derecha de dicha Figura se muestra una tabla (Tabla 4.3) en la que se colocan los sustratos que tienen dicho máximo de absorción para longitudes de onda de entre 200 y 250 nm, para cada concentración de APTES utilizada.

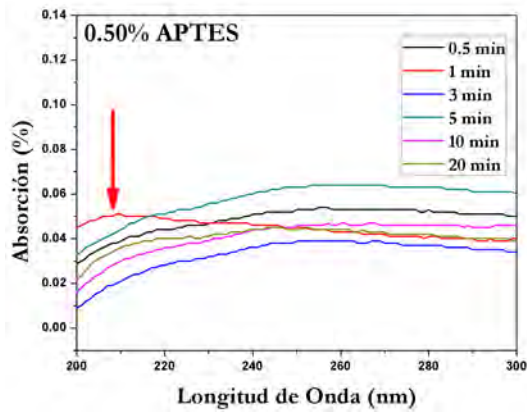


Figura 4.17: Ejemplo del máximo de absorción buscado en la zona de interés de los espectros de los sustratos ópticos.

Concentración APTES $C \pm 0.02$ (%)	Tiempo de inmersión $t \pm 0.02$ (min)
1.00	10
0.75	1 y 3
0.50	1
0.25	1 y 10

Tabla 4.3: Muestras cuyos espectros de absorción muestran la presencia de APTES para cada concentración utilizada para crear los sustratos ópticos.

Un detalle que hay que enfatizar en este punto es que, de acuerdo a la Tabla 4.3, para tres de las cuatro concentraciones de APTES + etanol con la que se fabricaron los sustratos ópticos se encuentra seleccionado el sustrato óptico fabricado a 1 minuto de inmersión. Este resultado es curioso ya que, si se observa la Figura 4.13 de la sección de resultados de la caracterización por reflectometría, el espesor de depósito de APTES que tiene más dispersión es el correspondiente al de un minuto de inmersión, ya que de acuerdo a este resultado a mayor concentración de APTES menor espesor.

En la Tabla 4.4 se muestran las longitudes de onda para las que se tiene el máximo de absorción dentro del intervalo de 200 nm a 250 nm ($\lambda_{\text{máx}}$) de la solución de APTES + etanol usada para preparar los sustratos ópticos, así como la de los espectros obtenidos para los sustratos ópticos seleccionados para la deposición de nanopartículas. La columna de la derecha (Diferencia Porcentual) muestra que tanto difiere la $\lambda_{\text{máx}}$ de los sustratos ópticos respecto de la $\lambda_{\text{máx}}$ de la solución APTES + etanol utilizada para preparar los sustratos ópticos. Se puede observar que los casos que más se alejan del valor esperado⁴ son los que corresponden a los sustratos ópticos fabricados con la solución de 0.25 ± 0.02 % de concentración de APTES, ambos casos con una diferencia porcentual de 3.92 % y 3.43 % para los casos de 1 y 10 minutos de inmersión respectivamente.

⁴Se toma como el valor esperado de $\lambda_{\text{máx}}$ la longitud de onda correspondiente al máximo de absorción de los espectros de la solución APTES + etanol.

Concentración APTES $C \pm 0.02$ (%)	$\lambda_{\text{máx}}$ Solución $\lambda \pm 0.5$ (nm)	Tiempo de inmersión $t \pm 0.02$ (min)	$\lambda_{\text{máx}}$ Sustrato Óptico $\lambda \pm 0.5$ (nm)	Diferencia Porcentual (%)
1.00	209	10	207	0.96
0.75	208	1	205	1.44
		3	206	0.96
0.50	205	1	209	1.95
0.25	204	1	212	3.92
		10	211	3.43

Tabla 4.4: Espectros de absorción que muestran la presencia de APTES para cada concentración utilizada para crear los sustratos ópticos.

Un detalle que se puede observar de los sustratos ópticos seleccionados para el depósito de nanopartículas de plata es que cumplen con tener la banda de absorción en la zona del UVC, por lo que siguen siendo candidatos para realizar el depósito en lo que a “transparencia” se refiere.

Síntesis de Nanopartículas de Plata

Este capítulo está dedicado únicamente al método experimental, la caracterización, el análisis y las conclusiones que se refieren a la síntesis llevada a cabo para obtener nanopartículas de plata. La síntesis de nanopartículas de plata se realizó por el método de solución coloidal utilizando un agente reductor, N,N-Dimetilformamida, y un precursor metálico, AgNO_3 . Se identificaron las variables presentes en la síntesis de nanopartículas de plata: Temperatura de solución, cantidad de agente reductor, cantidad de precursor metálico y tiempo de reacción de la solución coloidal. Se varió cada una de las variables mencionadas dejando fijas las restantes para observar su influencia en el producto obtenido por la síntesis. Al igual que la solución de APTES + etanol, se utilizó el método de caracterización de UV-Vis para toda la síntesis de nanopartículas de plata.

5.1. Objetivos

Los objetivos de este capítulo de la investigación son:

1. Conocer la dependencia de la temperatura, la cantidad de agente reductor DMF y la cantidad de precursor metálico AgNO_3 en la síntesis de NPAg¹.
2. Encontrar las condiciones experimentales para obtener soluciones coloidales de NPAg con distribuciones de tamaño estrechas.
3. Encontrar las condiciones experimentales que mantengan a la solución coloidal de NPAg estable el mayor tiempo posible.

5.2. Método de síntesis de nanopartículas de plata en solución coloidal

Se utilizó el método de solución coloidal para la síntesis de nanopartículas de plata. Para preparar la solución coloidal de nanopartículas se utilizó como disolvente agua destilada, como agente reductor se utilizó N,N- Dimetilformamida ($\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$) de la marca *Sigma Aldrich*, con pureza $\geq 99.8\%$, peso molecular de 73.09 g/mol y densidad de 0.944

¹A partir de este punto se puede hacer referencia a las nanopartículas de plata por su nombre completo o con la abreviación de NPAg

g/mL. Como precursor metálico se utilizó Nitrato de Plata (AgNO_3) de la marca *Sigma Aldrich* de pureza $\geq 99.0\%$ y peso molecular de 169.87 g/mol. La síntesis de nanopartículas de plata por solución coloidal tiene distintas variables que influyen en la obtención exitosa de nanopartículas de plata. Las variables que en este trabajo se utilizaron son:

- Temperatura de la solución coloidal
- Cantidad de precursor metálico (AgNO_3)
- Cantidad de agente reductor (DMF)
- **Tiempo de solución coloidal²**

La forma general de preparar la solución coloidal consiste en crear dos soluciones primarias de 20 ± 1 mL cada una de volumen:

- Solución 1: Agua desionizada + AgNO_3
- Solución 2: Agua desionizada + DMF

5.2.1. Mezclado de soluciones primarias

Se calentaron ambas soluciones hasta que alcanzarán la misma temperatura³. Con un equipo de venoclisis se goteó de manera moderada y constante la Solución 1 dentro de la Solución 2, la cual se encontró en agitación moderada en contacto con la fuente de calor que la mantuvo a temperatura constante, tomando al rededor de 5 minutos en concluir el goteo.

5.2.2. Solución coloidal de nanopartículas de plata

De la mezcla de las soluciones 1 y 2 se obtuvo una nueva solución de 40 ± 2 mL la cual se mantuvo a la temperatura de las soluciones primarias antes de ser mezcladas y en agitación. Esta nueva solución se convertirá en la solución coloidal de nanopartículas de plata. La evolución de la solución coloidal se discutirá a continuación.

5.3. Caracterización de la solución coloidal de NPAg

Durante los experimentos de prueba se pudo observar un cambio en la coloración de la solución de transparente a marrón o a violeta conforme aumentó el tiempo de reacción, lo que indicó que se necesita caracterizar la solución en tiempo real, ya que no es una solución coloidal constante⁴. El método de caracterización que se utilizó para la solución coloidal de NPAg fue el de absorción directa con espectroscopia UV-Vis.

²Se utilizó como variable independiente

³El valor de la temperatura utilizada para la preparación de la solución coloidal se discutirá en la sección 5.3.1.

⁴De acuerdo al sistema utilizado, no se llega a un punto de equilibrio en el que la solución no cambie de color.

En este caso para crear la línea base se utilizó agua desionizada, ya que esta se eligió como disolvente de la solución coloidal.

Para tener una caracterización adecuada de la solución es necesario conocer como son las Soluciones 1 y 2 antes de ser mezcladas, por lo que se obtuvo el espectro de absorción directa de ambas soluciones estando a la temperatura que se halla utilizado para crear la solución coloidal.

La solución coloidal fue caracterizada en tiempo real: se utilizó el tiempo de reacción de la solución coloidal como variable independiente para obtener los espectros de la solución coloidal, siendo el tiempo cero el momento en el que se comenzó a gotear la Solución Primaria 1 dentro de la Solución Primaria 2. Se tomaron espectros de absorción directa conforme avanzó el tiempo de solución coloidal. La Figura 5.1 muestra el proceso de síntesis y caracterización hasta aquí descrito.

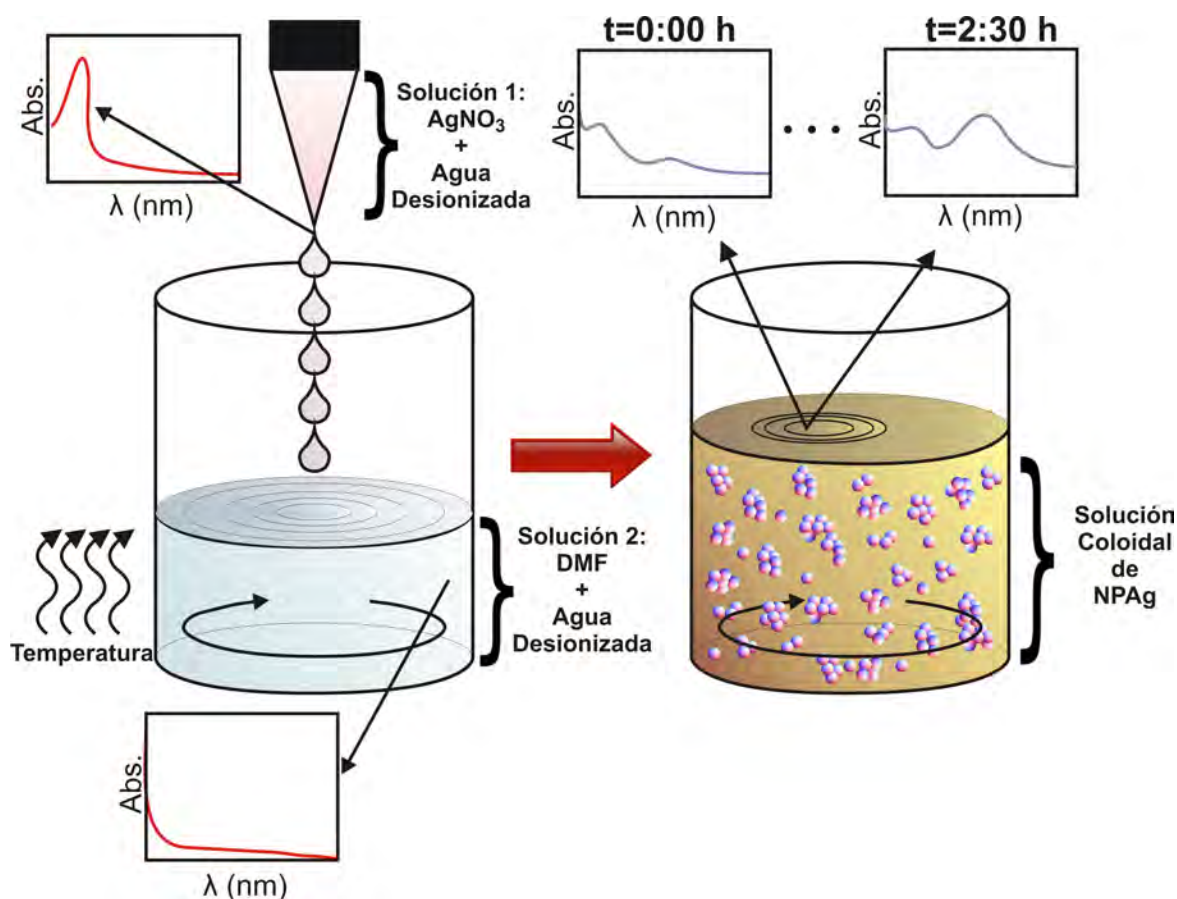


Figura 5.1: Montaje experimental de la síntesis de nanopartículas en solución coloidal. Primero se gotea la Solución 1 (AgNO₃ + Agua desionizada) a la Solución 2 (DMF + Agua Desionizada) que se encuentra en agitación, con ambas soluciones a la misma temperatura. La solución coloidal se caracteriza en tiempo real con espectroscopia UV-Vis de absorción.

Antes de exponer los resultados de la caracterización obtenidos para la síntesis de NPAg se muestra la Figura 5.2 que representa la forma general del espectro de absorción de la solución coloidal de NPAg dentro de todo el intervalo de medición (200 a 700 nm):

- **DMF:** La zona dentro del espectro de absorción que le corresponde al DMF se encuentra en el intervalo de 200 a 265 nm.
- **AgNO₃:** Su banda característica se encuentra dentro del intervalo de longitudes de onda de 265 y 345 nm.
- **Nanopartículas de Plata:** Las bandas de absorción características de las NPAg comprenderán la zona de 340 a 700 nm, donde la posición del máximo de la banda de absorción dependerá de la distribución de formas y de tamaños de NPAg.

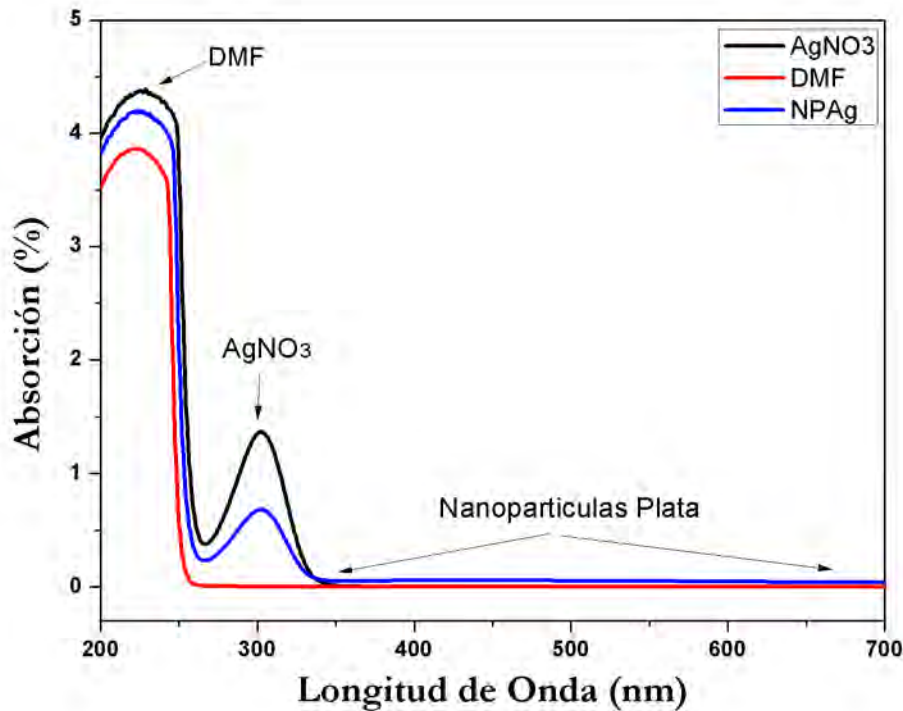


Figura 5.2: Espectro de absorción directa UV-Vis de solución coloidal de NPAg en el que se resaltan las zonas de las bandas características correspondientes al DMF, AgNO₃ y a las nanopartículas de Plata.

De acuerdo a la literatura [26], [27] y a la Figura 5.2, se puede afirmar que la zona de interacción de las NPAg con la radiación electromagnética en la que se observará su banda de absorción es en el intervalo de 340 a 700 nm. Por otra parte, se obtuvo como resultado que los sustratos ópticos en los que se depositarán posteriormente las NPAg (APTES funcionalizado con sustratos de SiO₂) tienen contribución en la zona del UVC (200 a 250 nm), lo cual es conveniente, ya que no interfiere con la zona de absorción de las nanopartículas de plata. Así que los sustratos ópticos cumplirán acertadamente su propósito, previamente discutido.

Al hacer síntesis de NPAg con el método de solución coloidal se tienen cuatro variables previamente mencionadas: temperatura de la solución coloidal, cantidad de precursor metálico (AgNO₃), cantidad de agente reductor (DMF) y tiempo de solución coloidal, cuyo funcionamiento se indica a continuación:

5.3.1. Variación de la temperatura de la solución coloidal

Se realizaron diferentes soluciones a distintas temperaturas, manteniendo la temperatura elegida fija durante todo el tiempo de su solución coloidal correspondiente. Se dejaron fijas las concentraciones de las soluciones primarias 1 y 2 y se caracterizó la solución coloidal en tiempo real, mientras el tiempo de reacción de la solución coloidal avanzó. La tabla 5.1 muestra las concentraciones específicas de las soluciones primarias 1 y 2, así como la temperatura utilizada para cada una de las soluciones preparadas con las concentraciones fijas de las soluciones⁵ 1 y 2.

Condiciones Experimentales de Variación de Temperatura	
Concentración Solución 1 (AgNO ₃)	(0.135 ± 0.008) M
Concentración Solución 2 (DMF)	(12.5 ± 1.2) %
Temperatura de cada solución	(37 ± 0.5) °C
	(40 ± 0.5) °C
	(47 ± 0.5) °C

Tabla 5.1: Concentraciones de las soluciones primarias 1 y 2 utilizadas para realizar las soluciones de cambio en la temperatura de cada solución. El tercer renglón indica las temperaturas utilizadas para cada solución coloidal de NPAg.

Para calcular la concentración de la solución 1 se utilizó la ecuación 5.1 en donde M es la molaridad que se mide en $\frac{mol}{L}$, m es la masa del soluto de AgNO₃ en gramos, PM es el peso molecular del AgNO₃ en $\frac{g}{mol}$ y V es el volumen de la solución primaria, que como ya se había indicado con anterioridad, fue de 20 ± 1 mL (0.02 ± 0.001 L)

$$M = \frac{m}{PM} \frac{1}{V}. \quad (5.1)$$

A continuación se muestran los resultados de las tres soluciones coloidales elaboradas a 37, 40 y 47 ± 0.5 °C de temperatura cuyos resultados de caracterización en tiempo real son representados por las Figuras 5.3, 5.4 y 5.5, respectivamente. Los tiempos a la derecha superior de cada gráfica representan el tiempo de reacción de la solución coloidal de NPAg. Las tres Figuras se presentan en la misma escala de ejes, para poder apreciar el cambio en la intensidad de la absorción, dependiendo de la temperatura de la solución de NPAg.

⁵A lo largo de esta sección se puede hacer referencia a las soluciones primarias como soluciones primarias 1 y 2 o simplemente como soluciones 1 y 2.

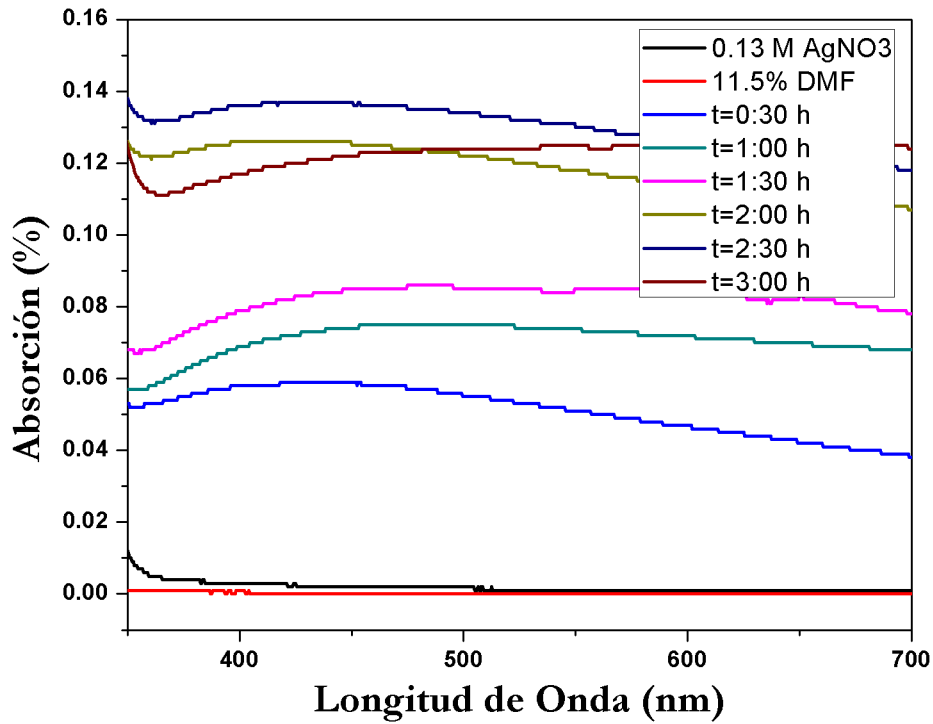


Figura 5.3: Espectros de absorción de la solución coloidal de NPAg en el modo de *cambio de temperatura* a $37 \pm 0.5 \text{ }^\circ\text{C}$.

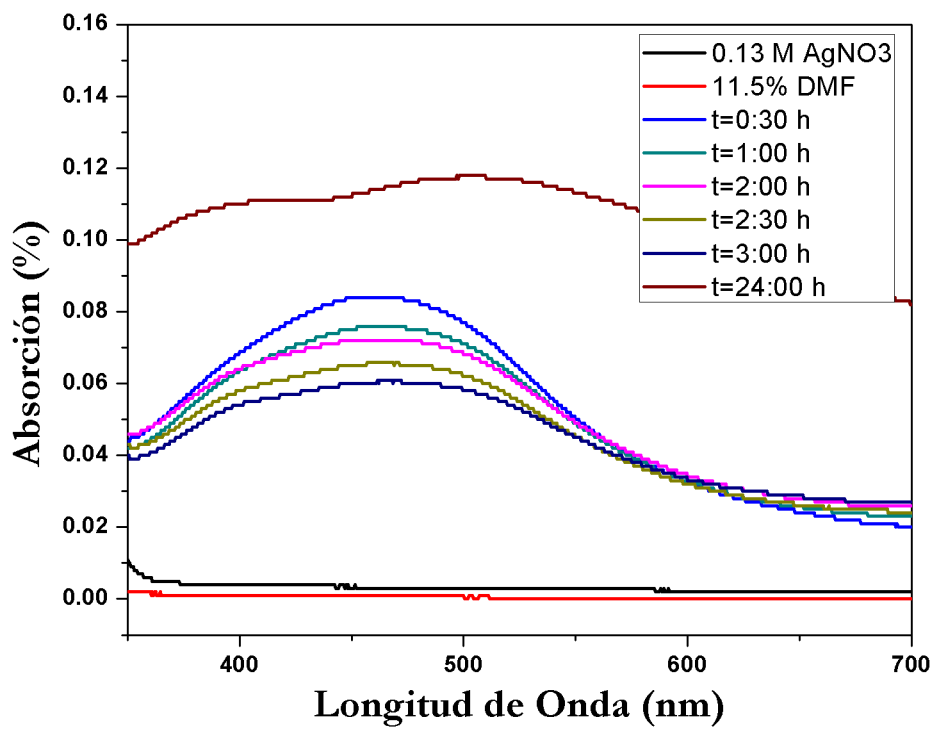


Figura 5.4: Espectros de absorción de la solución coloidal de NPAg en el modo de *cambio de temperatura* a $40 \pm 0.5 \text{ }^\circ\text{C}$.

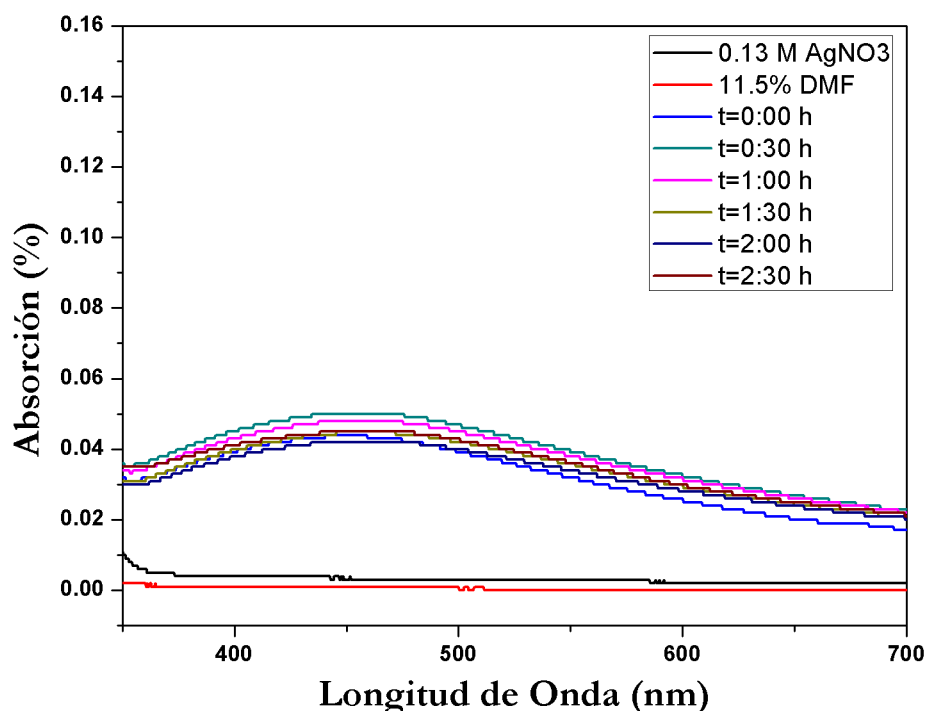


Figura 5.5: Espectros de absorción de la solución coloidal de NPAg en el modo de *cambio de temperatura* a 47 ± 0.5 °C.

De los tres grupos de espectros obtenidos para cada solución coloidal a diferente temperatura representados por las Figuras 5.3, 5.4 y 5.5 claramente se pueden percibir las siguientes diferencias entre si: el cambio de la intensidad en la absorción y el cambio en la forma de la banda de absorción.

Los espectros tomados de la solución coloidal a 37 °C son suaves y se nota un incremento en la intensidad en la zona de nanopartículas no constante ya que parece incluso cambiar la forma de la banda de absorción conforme va aumentando el tiempo de reacción de la solución coloidal. Se trata de bandas muy anchas lo que se traduce en una distribución de tamaños de NPAg bastante amplia, es decir, los tamaños de las NPAg son reducidamente dispersos del valor medio. Otra observación de los resultados de la Figura 5.3 es la de el aumento gradual en la intensidad de la absorción al aumentar el tiempo de reacción de la solución coloidal de 0:30 a 2:30 h de reacción. Este resultado se traduce en que al aumentar el tiempo de reacción va aumentando la cantidad de NPAg y se sigue manteniendo la distribución de tamaños variados ya que no cambia el ancho de las bandas características, solo cambia la intensidad. Para el caso de 3:00 h de reacción se aprecia que el máximo de absorción se recorrió a longitudes de onda mayores, que disminuyó la intensidad de la absorción y que incluso cambió la forma de la banda de absorción. La interpretación de estas observaciones es que el tamaño promedio de NPAg disueltas en la solución coloidal aumentó, la disminución en la intensidad de la absorción se debe a que o está disminuyendo la cantidad de NPAg o se están aglomerando para formar cúmulos.

Al observar la Figura 5.4 de la solución coloidal a 40 °C se puede apreciar un notable cambio en intensidad y forma respecto a la solución elaborada a 37 °C: espectros con ban-

da de absorción más estrecha que se puede interpretar como una distribución de tamaño de NPAg más uniforme. La intensidad de la absorción va disminuyendo conforme aumenta el tiempo de reacción, siendo la banda con mayor intensidad la que corresponde al menor tiempo de reacción de 0:30 h y para longitudes de onda mayores a los 580 nm ocurre lo contrario con la intensidad. Esto se puede deber a que a menor tiempo de reacción la mayoría de la plata está formando NPAg de tamaños uniformes siendo este tamaño el que da la contribución a la banda de absorción. Este fenómeno hace que aumente la intensidad de las bandas. Conforme avanza el tiempo, las NPAg se van aglomerando haciendo que la distribución de tamaños se haga más dispersa del valor medio, quitando así contribución para la intensidad de las bandas y haciéndolas más ancha. El caso de 24 h no es relevante, sin embargo, es discutido en el Apéndice 9.3.

Por último, en la Figura 5.5 que representa la solución a 47 °C es notable la disminución en la intensidad de las bandas características de la solución coloidal debido a que puede que no todo el material utilizado esté formando NPAg. Esto se puede deber a que al haber una mayor temperatura en el medio de las NPAg, se tiene mayor cantidad de energía que hace que los enlaces entre los átomos de plata se rompan, provocando que se forme menor cantidad de NPAg. También se pierden los espectros estrechos, por lo que la distribución de tamaños es amplia; sin embargo, a simple vista, no existió un corrimiento en la longitud de onda correspondiente al máximo de absorción. Esta razón permite afirmar que se mantuvo constante el tamaño predominante de NPAg en la solución coloidal durante toda la reacción. En este caso se observa que, igual que para la solución coloidal a 40 °C, la banda de mayor intensidad corresponde al menor tiempo de reacción y la de menor intensidad corresponde al tiempo de 2:00 h.

En general, la manera de apreciar explícitamente el cambio de la intensidad de la luz absorbida es comparando el valor del máximo de cada banda de absorción, así como la longitud de onda correspondiente a este. Para poder hacer esta comparación se realizaron las siguientes gráficas:

- La Figura 5.6 representa la **longitud de onda correspondiente al máximo de absorción** $\lambda_{\text{máx}}$ para cada solución coloidal realizada (las etiquetas de cada solución coloidal se muestran en la esquina superior izquierda), para los tiempos de solución mostrados en cada una de las Figuras 5.3, 5.4 y 5.5. En esta figura ya se puede apreciar explícitamente el cambio en $\lambda_{\text{máx}}$. Para los casos de 40 y 47 °C es claro que el cambio en $\lambda_{\text{máx}}$ es casi constante, lo que es confirmación de lo discutido previamente acerca de las longitudes de onda correspondientes al máximo de absorción. Dicho resultado se puede interpretar como que el tamaño predominante de nanopartícula en la solución no varía dentro del intervalo de tiempos de reacción utilizados. Por otra parte, el resultado correspondiente a la solución elaborada a 37 °C no tiene una tendencia clara ya que la $\lambda_{\text{máx}}$ varía demasiado respecto al tiempo de solución. Este resultado interpreta como una solución coloidal no estable ya que, como el cambio en $\lambda_{\text{máx}}$ indica cambio en el tamaño de NPAg, la longitud de onda correspondiente al máximo crece y decrece conforme avanza el tiempo de reacción; es decir, el tamaño de NPAg predominante en la solución crece y decrece conforme avanza el tiempo de reacción.

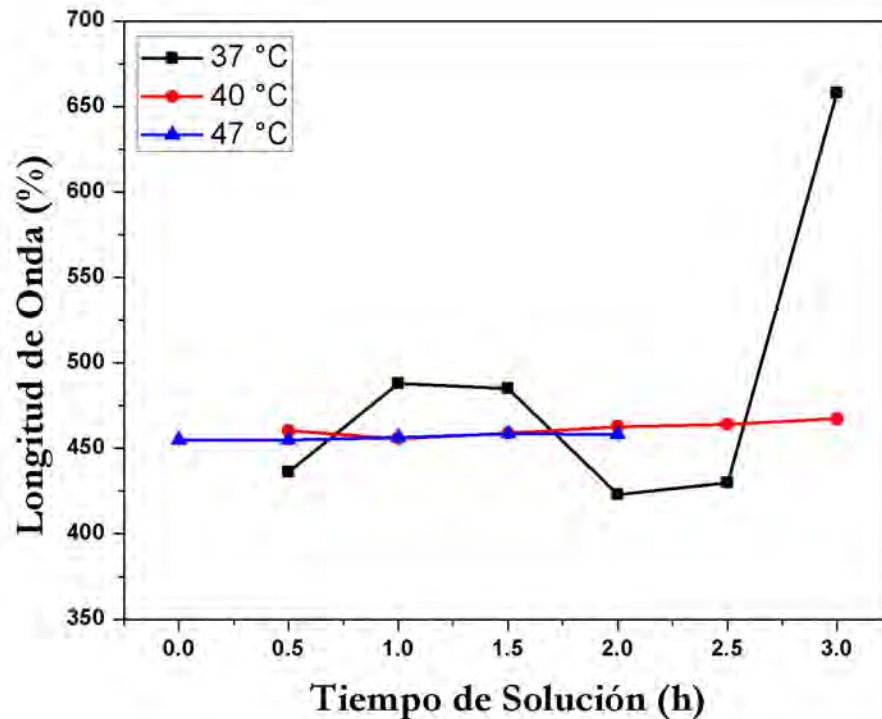


Figura 5.6: Cambio en la longitud de onda correspondiente al máximo de absorción respecto al tiempo de reacción de la solución coloidal de NPAg, para cada una de las temperaturas de reacción.

- La Figura 5.7 representa el **cambio en la intensidad del máximo de absorción** respecto al tiempo de reacción de la solución coloidal de NPAg. De nuevo, los resultados con cambios más suaves corresponden a las reacciones de 40 y 47 °C. Los máximos de cada resultado representan el tiempo de reacción más efectivo para cada solución coloidal ya que en ese tiempo hubo una mayor síntesis de NPAg: para las soluciones elaboradas a 40 y 47 °C el tiempo de reacción más efectivo fue el de 30 min, mientras que para la solución elaborada a 37 °C fue de 2:30 h. De nuevo, este cambio entre tiempos de reacción de máxima producción de NPAg entre la solución a 37 °C y las soluciones a 40 y 47 °C se puede deber a la inestabilidad de la solución a menor temperatura ya que los tamaños de NPAg predominantes cambian por lo que, en este caso, o puede existir un gran número de NPAg pequeñas o puede haber aglomeraciones de NPAg haciendo que la absorción aumente, caso contrario a lo que ocurre en las soluciones elaboradas a 40 y 47 °C, en el que la absorción tiene un cambio casi despreciable y que si se toma en cuenta la discusión previa, se debe a que el cambio en la longitud de onda correspondiente al máximo de absorción es muy pequeño que significa que el tamaño de NPAg dominante casi no cambia. Por otra parte, como se había discutido previamente, se tiene una menor intensidad en la absorción para el caso de 47 °C, después aumenta la intensidad en el caso de 40 °C y como solución coloidal con mayor intensidad de absorción se tiene la elaborada a 37 °C. Esto es un indicativo de que el aumento en la temperatura disminuye la cantidad de NPAg ya que, en general, la absorción disminuye al aumentar la temperatura.

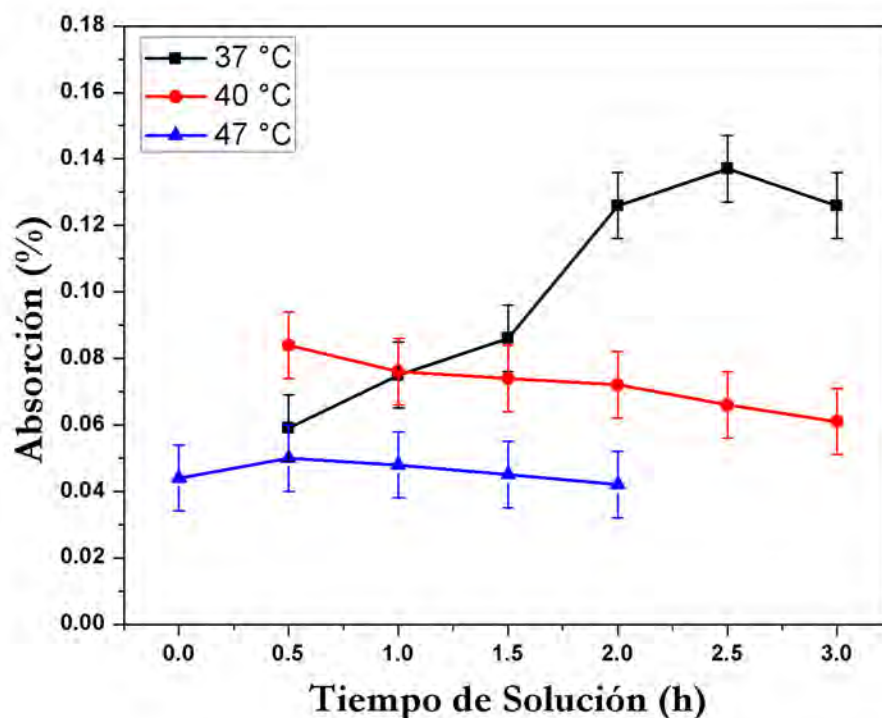


Figura 5.7: Cambio en la intensidad de la absorción correspondiente al máximo de la banda característica de absorción respecto al tiempo de reacción de la solución coloidal de NPAg, para cada una de las temperaturas de reacción.

Como el primer acercamiento a las variables involucradas en la síntesis de NPAg fue el de variar la temperatura de la solución coloidal, se decidió elegir la más efectiva para realizar las siguientes soluciones coloidales del cambio de las otras dos variables: la cantidad de AgNO_3 y la cantidad de DMF. De acuerdo a lo discutido se decidió que la temperatura más óptima es la de $40\text{ }^\circ\text{C}$ ya que lo que se busca no es cantidad, si no una distribución de tamaños lo más estrecha posible. Los resultados que cuentan con esta característica son los de la solución elaborada a $40\text{ }^\circ\text{C}$, por lo que fue la temperatura utilizada para los siguientes experimentos.

5.3.2. Cambio en cantidad de precursor metálico (AgNO_3)

Al decir *cambio en la cantidad del precursor metálico* se hace referencia a el cambio en la concentración de la solución primaria 1 (AgNO_3 + Agua Desionizada). Se prepararon diferentes soluciones primarias de AgNO_3 de $20 \pm 1\text{ mL}$, con diferentes concentraciones. Para esta sección se dejaron fijas la concentración de la solución primaria 2 (DMF + Agua Desionizada) y la temperatura de la solución coloidal de NPAg. La tabla 5.2 muestra los datos específicos que tomaron las variables que quedaron fijas y el valor de las concentraciones de la solución primaria 1 utilizadas para cada solución coloidal de NPAg.

Condiciones Experimentales de Variación de AgNO_3	
Concentración Solución 1 (AgNO_3)	(50 ± 8) mM
	(135 ± 8) mM
	(210 ± 9) mM
Concentración Solución 2 (DMF)	(12.5 ± 1.2) %
Temperaturas (de cada solución coloidal)	(40 ± 0.5) °C

Tabla 5.2: Concentración de las solución primaria 1 y la temperatura de la solución coloidal utilizadas para realizar las soluciones de cambio en la cantidad del precursor metálico de cada solución. El primer renglón indica las concentraciones de la solución primaria 1 (AgNO_3) utilizadas para cada solución coloidal de NPAg.

Las concentraciones de la solución primaria 1 utilizadas para cada solución coloidal se calcularon de igual manera con la ecuación 5.1, y la concentración de la Solución 2 se calculó con la ecuación 4.1, utilizando en ambas ecuaciones un valor de 20 ± 1 mL para el elemento de volumen de disolución.

A continuación se muestran los espectros de absorción Uv-Vis en el intervalo de 350 a 700 nm de las soluciones coloidales preparadas con la variación de cantidad de precursor metálico AgNO_3 (el cambio en la concentración de la solución primaria 1 representa cambio en la cantidad de precursor metálico). Las Figuras 5.9, 5.10 y 5.8 representan los espectros tomados para cada una de las concentraciones de solución primaria 1 de 50 ± 8 , 135 ± 8 y 210 ± 9 mM, respectivamente. Los valores de las concentraciones de la solución primaria 1 fueron elegidos de acuerdo a experimentos de prueba de soluciones coloidales a 40 ± 0.5 °. De nuevo, en cada una de las figuras que representan los resultados de este apartado, se obtuvieron espectros de absorción para diferentes tiempos de reacción de la solución coloidal de NPAg.

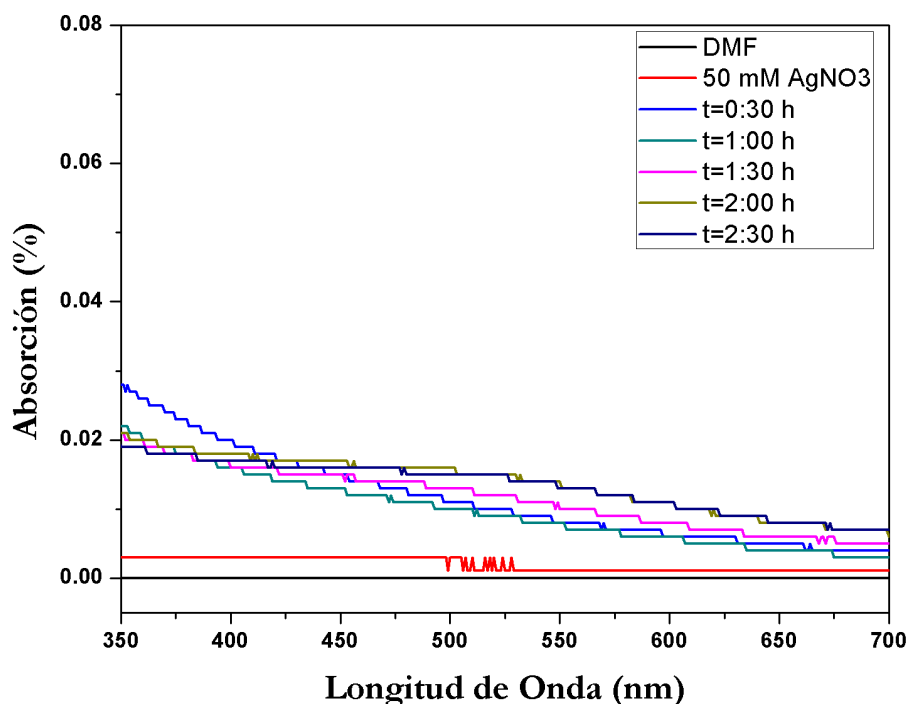


Figura 5.8: Espectros de absorción de la solución coloidal de NPAg en el modo de *cambio en cantidad de precursor metálico AgNO_3* utilizando una concentración de 50 ± 8 mM de la Solución 1.

La solución coloidal de NPAg correspondiente a la concentración de 50 ± 8 mM de AgNO_3 Figura 5.9 indica que para las condiciones experimentales utilizadas se obtuvo un incremento en la intensidad de la absorción a partir de la primera medición correspondiente a 30 minutos, respecto al espectro de absorción que representa a la Solución primaria 1. Para el tiempo de 1:00 hora de reacción se mantuvo la forma del espectro de absorción que se había medido para el primer tiempo de 30 minutos a excepción de la intensidad, que en este caso decreció. Para los tiempos de reacción que se tuvo síntesis de NPAg “exitosa” fue para los correspondientes a 2:00 y 2:30 h. Se dice “exitosa” debido a que para dichos tiempos hubo un incremento en la absorción en la zona correspondiente a bandas de absorción debidas a NPAg. Sin embargo, la “banda” obtenida que indica la presencia de NPAg es muy amplia y poco intensa, que significa que la distribución de tamaños de NPAg obtenidas es extensa y que hay poca cantidad de NPAg.

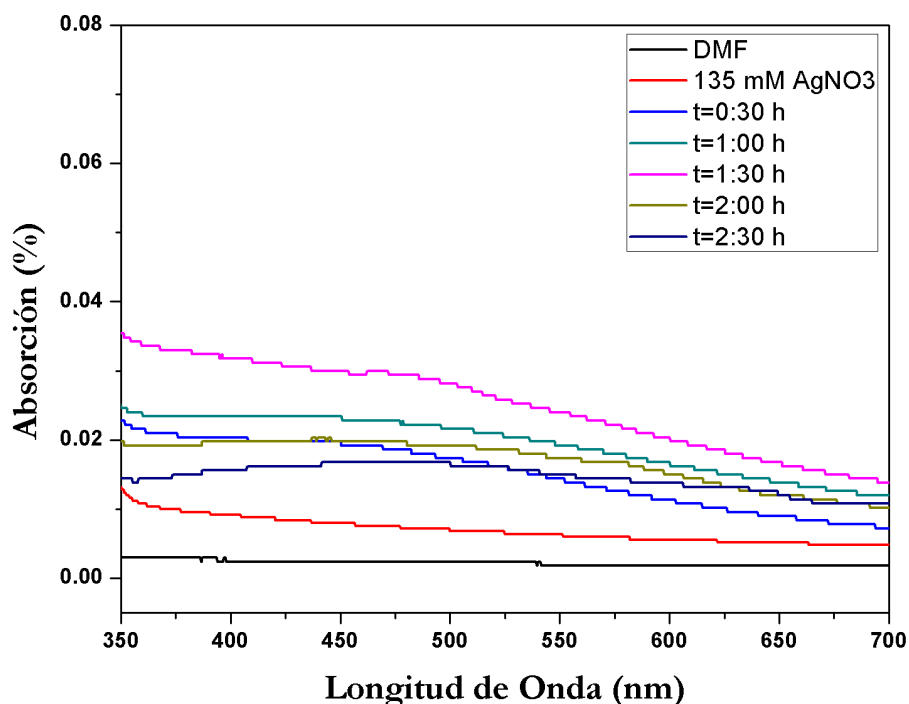


Figura 5.9: Espectros de absorción de la solución coloidal de NPAg en el modo de *cambio en cantidad de precursor metálico AgNO₃* utilizando una concentración de 135 ± 8 mM de la Solución 1.

La Figura 5.10 representa la caracterización elaborada para la solución coloidal preparada con 135 ± 8 mM de concentración de AgNO₃. En este caso la intensidad del espectro correspondiente a la solución primaria 1 de AgNO₃ incrementó respecto a la intensidad obtenida en el espectro de absorción de la solución primaria correspondiente a 50 ± 8 mM de AgNO₃. También se tuvo un incremento gradual en la intensidad de la absorción en los espectros de absorción con el aumento en los tiempos de reacción de 0:30, 1:00 y 1:30 h, siendo este último el que alcanzó máxima intensidad respecto a todos los espectros. Los dos espectros restantes, el correspondiente a las 2:00 h de reacción tuvo un decremento en la intensidad y el correspondiente a las 2:30 h obtuvo la menor absorción de todos los tiempos de reacción. Ahora, en cuanto a la forma de los espectros los primeros tres tiempos de 0:30, 1:00 y 1:30 h son los que comienzan a formar una banda de absorción correspondiente a NPAg. Sin embargo se trata de bandas cuyo ancho abarca toda la zona de NPAg (350 a 700 nm) lo que significa que la distribución de tamaños de NPAg es amplia y no existe un tamaño predominante. La banda con forma simétrica más definida es la correspondiente al tiempo de 2:30 h de reacción y se puede afirmar que para ese tiempo de reacción se tienen NPAg de tamaños mejor distribuidos, es decir, ya existe un tamaño de NPAg predominante que permite que la forma de la banda sea mejor marcada, aunque siga siendo amplia. Lo discutido se interpreta como una solución coloidal de NPAg que para tiempos menores de 1:30 h de reacción se tiene una producción de NPAg debido al incremento en la intensidad de la absorción conforme el tiempo aumenta, sin embargo se tiene una extensa distribución de tamaños que hace que las "bandas" sean muy amplias. Al pasar las dos h se obtuvo una distribución de tamaños más precisa sin embargo la intensidad disminuyó lo que se puede deber a que las NPAg se acumularon entre sí formando NPAg de tamaños más similares, pero al acumularse disminuyó el número de NPAg por lo tanto disminuyó la cantidad de NPAg absorbentes. De la misma manera que el caso de 50 mM,

la síntesis de NPAg más eficiente en cuanto a distribución de tamaño se llevo a cabo en tiempos mayores a las 2:00 h de reacción.

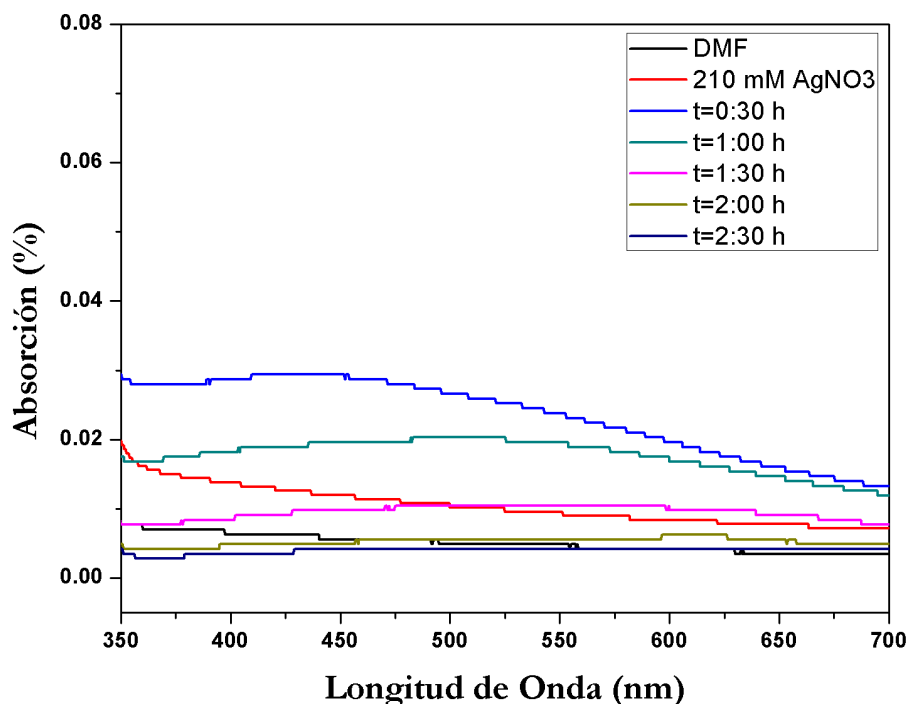


Figura 5.10: Espectros de absorción de la solución coloidal de NPAg en el modo de *cambio en cantidad de precursor metálico AgNO₃* utilizando una concentración de 210 ± 9 mM de la Solución 1.

En los resultados correspondientes a la solución coloidal elaborada con 210 ± 9 mM de concentración de AgNO_3 representadas por la Figura 5.8 se obtuvo, como primera observación, que esta solución tiene los espectros con mayor absorción de las tres soluciones elaboradas a diferente concentración de AgNO_3 . El primer tiempo de reacción correspondiente a 30 minutos es el que tiene mayor absorción respecto a todos los espectros representados por la Figura 5.8. Para este tiempo de reacción y las condiciones con las que se elaboró esta solución coloidal se tiene una máxima producción de NPAg. Aunque dicha banda, al igual que los espectros obtenidos para la solución primaria 1 a 135 ± 8 mM, es tan amplia que abarca desde los 350 a los 700 nm de longitudes de onda, por lo que se afirma que se tiene una amplia distribución de tamaños de NPAg. La intensidad de la absorción de los siguientes espectros decrece conforme crece el tiempo de reacción hasta llegar a la inexistencia de la banda característica de NPAg para el mayor tiempo de reacción utilizado de 2:30 h. Conforme va decreciendo la intensidad de las bandas de absorción con el tiempo de reacción se puede apreciar como el máximo correspondiente a dichas bandas, que es indicativo del tamaño predominante de NPAg en la solución coloidal, se va recorriendo hacia longitudes de onda mayores. Esto quiere decir que el tamaño predominante de NPAg está cambiando conforme aumenta el tiempo de reacción. Este comportamiento puede ocurrir por la saturación de AgNO_3 .

En resumen, los resultados de variar la cantidad del precursor metálico indican que en general estas tres soluciones coloidales si sintetizan NPAg, aunque las tres soluciones no son estables conforme pasa el tiempo de reacción. Otra característica común que tuvieron

las tres reacciones es la de que las tres generaron una banda de absorción correspondiente a NPAg amplia, por lo que las tres soluciones generaron, para su respectivo tiempo de reacción, una amplia distribución de tamaño de nanopartícula. Para los casos de 50 y 135 ± 8 mM de concentración de AgNO_3 los tiempos de reacción productores de NPAg fueron los más largos de 2:00 y 2:30 h, mientras que para la solución coloidal con mayor concentración de AgNO_3 fue el tiempo más corto de 30 minutos.

5.3.3. Cambio en la cantidad de agente reductor (DMF)

El *Cambio en la cantidad de agente reductor* se refiere al cambio en la concentración de la solución primaria 2 (DMF + Agua Desionizada). Se prepararon soluciones primarias 2 a diferentes concentraciones de DMF. En este caso se dejaron fijas las variables de temperatura de la solución coloidal y la de concentración de solución 1 (cantidad de precursor metálico). La tabla 5.3 indica los valores que tomaron las variables que se dejaron fijas y los valores de la concentración de la solución primaria 2 utilizadas para crear las distintas soluciones coloidales de NPAg.

De igual manera se utilizaron las relaciones 5.1 y 4.1 para calcular la concentración de la solución primaria 1 y 2, respectivamente. Para todos los cálculos se utilizaron 20 ± 1 mL de volumen de disolvente (Agua Desionizada).

Condiciones Experimentales de Variación de DMF	
Concentración Solución 1 (AgNO_3)	(52 ± 7) mM
Concentración Solución 2 (DMF)	(0.25 ± 0.003) %
	(0.50 ± 0.003) %
	(1.00 ± 0.005) %
Temperaturas (de cada solución coloidal)	(40 ± 0.5) °C

Tabla 5.3: Concentración de las solución primaria 2 y la temperatura de la solución coloidal utilizadas para realizar las soluciones de cambio en la cantidad del agente reductor (DMF) de cada solución. El segundo renglón indica las concentraciones de la solución primaria 2 (DMF) utilizadas para cada solución coloidal de NPAg.

A continuación se muestran los espectros de absorción de las soluciones coloidales realizadas con el cambio de cantidad de agente reductor DMF, manteniendo constantes la temperatura de la solución coloidal y la cantidad de precursor metálico AgNO_3 . Todos los espectros aquí obtenidos obedecen el mismo comportamiento ilustrado por la Figura 5.2, que indica la correspondencia de cada banda de absorción. Las Figuras 5.11, 5.12 y 5.13 representan los resultados de la variación del DMF para cada solución coloidal utilizando 0.25, 0.50 y 1.00 % de concentración de DMF, respectivamente. Los resultados son mostrados dentro del mismo intervalo de longitudes de onda que en el que se mostraron los resultados para el cambio en la temperatura de la solución coloidal: de 350 a 700 nm.

Los resultados de la Figura 5.11 muestran que para la concentración de 0.25 % de DMF los

tiempos de reacción que sintetizaron NPAg fueron los de 1:30, 2:00 y 2:30 h debido a que existe un incremento en la intensidad del espectro de absorción. Sin embargo, el máximo de absorción se encuentra al rededor de los 0.02 %, lo cual es pequeño en comparación de los resultados obtenidos en la sección anterior en la que se varió la temperatura de la solución coloidal. Esta intensidad del máximo de absorción se traduce en síntesis de NPAg en menor cantidad. Por otro lado se puede observar que las bandas que se produjeron son anchas, que significa que se tiene una amplia distribución de tamaños de NPAg. Retomando los resultados obtenidos en el caso de variación de temperatura, se encontró que la síntesis de NPAg más efectiva se daba para tiempos de reacción cortos, en general, y al aumentar el tiempo de reacción la intensidad de las bandas de absorción disminuye, lo que podría traducirse en una disminución de cantidad de NPAg. Para este caso de variación de cantidad de DMF ocurre lo contrario, ya que la síntesis de NPAg se da para tiempos de reacción mayores y aumenta la intensidad conforme aumenta el tiempo de reacción.

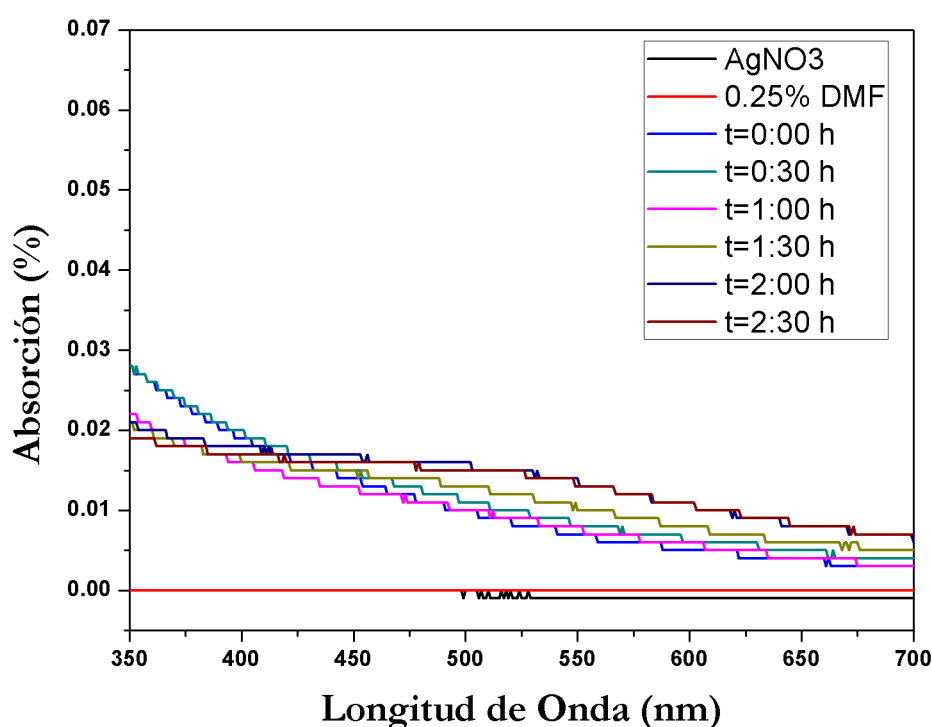


Figura 5.11: Espectros de absorción de la solución coloidal de NPAg en el modo de *cambio de cantidad de agente reductor DMF* a 0.25% de concentración.

Las Figura 5.12 y 5.13 representan los resultados obtenidos para la solución coloidal realizada con 0.50% y 1.00% de concentración de DMF, respectivamente. En ambas gráficas se observa que no hay existencia de la banda de absorción correspondiente a las NPAg, solo hay incremento en la intensidad de la absorción al aumentar el tiempo de reacción, con mayor incremento para el caso de 1.00% de concentración de DMF. Esto significa que para ambos casos no hay síntesis de NPAg debido a la cantidad de agente reductor utilizado en la solución coloidal. El aumento en la intensidad de la absorción se debe a que la solución coloidal se tornó en un tono más oscuro conforme avanzó el tiempo de reacción, lo cual se debe a una oxidación en la plata que se encuentra dentro de la solución.

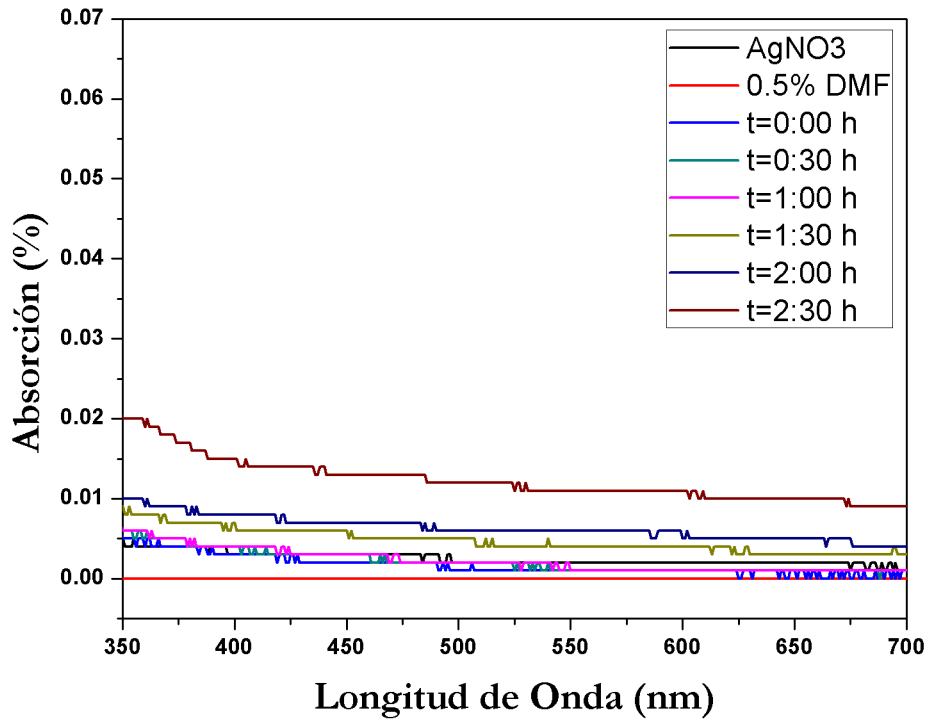


Figura 5.12: Espectros de absorción de la solución coloidal de NPAg en el modo de *cambio de cantidad* de agente reductor *DMF* a 0.50% de concentración.

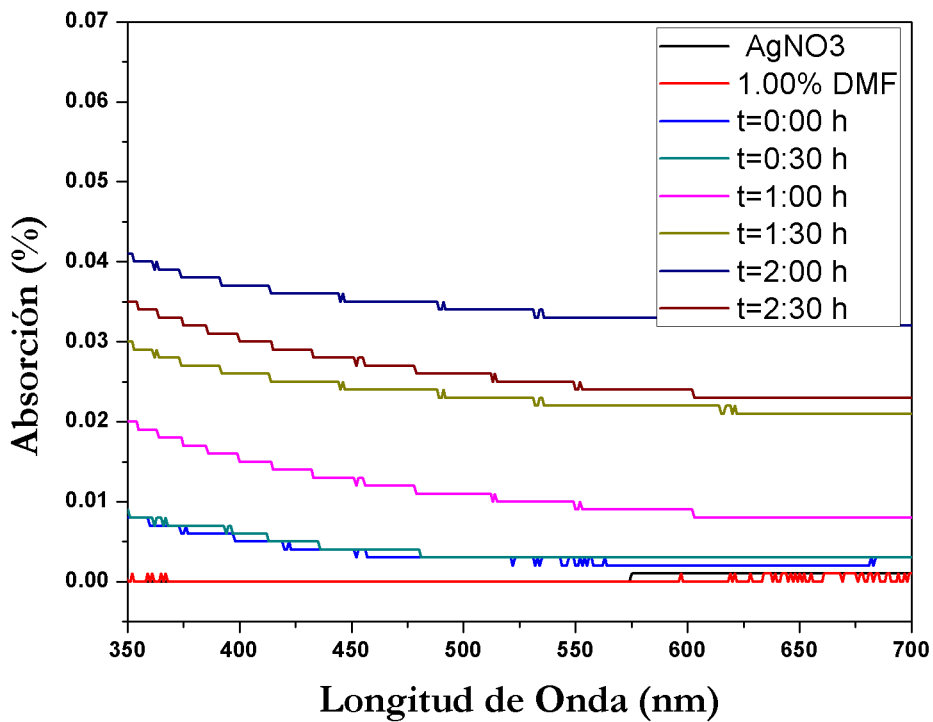


Figura 5.13: Espectros de absorción de la solución coloidal de NPAg en el modo de *cambio de cantidad* de agente reductor *DMF* a 1.00% de concentración.

Depósito de NPAg en Sustratos Ópticos

Una vez que ya se tienen caracterizados los sustratos ópticos y la solución coloidal de nanopartículas de plata se procedió a llevar a cabo el depósito de NPAg en los sustratos ópticos. Este capítulo consiste en mostrar la técnica de depósito de NPAg en los sustratos ópticos seleccionados en el capítulo 4, con NPAg sintetizadas con el método de solución coloidal y con las condiciones de síntesis seleccionadas en el capítulo 5. Se mencionan los dos tipos de depósito realizados, así como las diferencias entre ambos: crecimiento y anclaje de NPAg en sustratos ópticos. En este apartado de la investigación se añadieron dos técnicas de caracterización del tipo morfológico, Microscopía de Fuerza Atómica (AFM) y Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), a parte de las ya utilizadas previamente de reflectometría UV-Visible y Reflectometría. Con base en los resultados de la caracterización AFM se construyó la distribución de tamaños de nanopartículas de plata sobre los sustratos ópticos.

6.1. Objetivos

En general, los objetivos que este capítulo abarca son:

1. Comprobar que la técnica de depósito de NPAg aquí utilizada es efectiva para crear depósitos de NPAg sobre los sustratos ópticos utilizando las caracterizaciones UV-Vis, reflectometría, AFM y SEM.
2. Conocer la dependencia tanto óptica como morfológica con el tipo de depósito de NPAg utilizado, para ambas técnicas de depósito: anclaje y crecimiento.
3. Realizar la distribución de tamaños de nanopartícula de acuerdo a los resultados encontrados con la técnica de caracterización AFM.

6.2. Técnica de depósito de NPAg en sustratos ópticos

La forma general para depositar¹ las nanopartículas de plata a los sustratos ópticos consiste en introducir los sustratos ópticos dentro de la solución coloidal de NPAg. Los

¹Más adelante se discutirá el término “depósito“ ya que se refiere a ambas técnicas de crecimiento y de anclaje de NPAg a los sustratos ópticos

sustratos ópticos se introdujeron de tal manera que la cara con APTES estuviera hacia el centro del recipiente de la solución coloidal en agitación, esto para garantizar contacto del sustrato óptico con una mayor densidad de NPAg dentro de la solución coloidal. Dicho método es ilustrado por la Figura 6.1, que es el que se utilizó para los dos tipos de depósito de NPAg que se discuten a continuación.

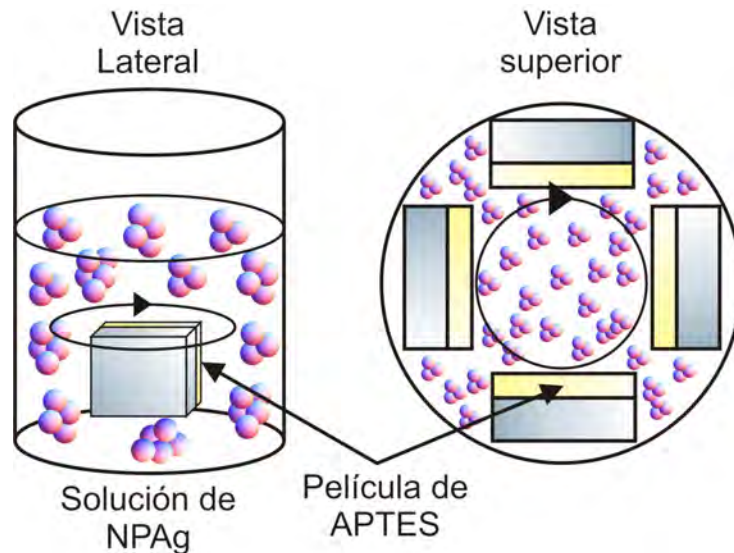


Figura 6.1: Montaje experimental general para el anclaje de NPAg en los sustratos ópticos, en la que la cara con APTES mira hacia el centro de la solución coloidal de NPAg.

En el presente trabajo se utilizaron dos métodos para realizar el depósito de nanopartículas de plata en el sustrato óptico para su fácil manipulación en los equipos de medición y caracterización. Dichos métodos consisten en:

- Técnica de depósito por **crecimiento**:
 Consiste en sumergir los sustratos ópticos dentro de la solución coloidal (como ya se mencionó previamente) desde el tiempo cero de reacción de la solución hasta un tiempo establecido. Así, se lleva a cabo el crecimiento de NPAg durante el periodo en el que los sustratos ópticos se encuentran dentro de la solución coloidal de NPAg. Los resultados que se refieran a la técnica de *crecimiento* serán denotados con una letra **C**.
- Técnica de depósito por **anclaje**:
 Se realiza la caracterización UV-Vis de la solución coloidal de NPAg en tiempo real. Con base en estos resultados se selecciona el tiempo de reacción de la solución en la cual ya se tiene presencia de NPAg para que en ese tiempo se introduzca el sustrato óptico en el que se hará el anclaje de las NPAg. Dicho sustrato queda inmerso en la solución solo durante 5 minutos para garantizar que las NPAg presentes en la solución coloidal únicamente se anclen a la superficie del sustrato y así evitar el crecimiento de nanopartículas en el sustratos. Los resultados que se refieran a la técnica de *anclaje* serán denotados con una letra **A**.

Se realizaron estos dos tipos de depósito para conocer si existe alguna dependencia morfológica con la técnica de depósito de NPAg realizada de una u otra manera. Los sustratos

ópticos utilizados para el depósito de las NPAg fueron seleccionados de acuerdo a los resultados arrojados por la caracterización hecha en la sección 4.4. Las muestras obtenidas de ambos tipos de depósito fueron limpiadas de residuos y de NPAg no adheridas al sustrato con un baño de ultrasonido en agua desionizada (que desde el principio de todo este trabajo fue el disolvente de la solución coloidal de NPAg), para garantizar que solo se tengan NPAg con enlaces **covalentes** depositadas en los sustratos ópticos.

6.3. Caracterización de sustratos ópticos con NPAg

Se utilizaron cuatro técnicas distintas de caracterización de las muestras del depósito de NPAg en los sustratos ópticos:

1. **Caracterización de Espectroscopía UV-Visible**

Servirá para conocer la existencia de NPAg en los sustratos ópticos por medio de la caracterización con espectros de absorción. Permitirá discriminar a las muestras fabricadas para elegir cuales son las más adecuadas para las siguientes tres caracterizaciones.

2. **Caracterización por Reflectometría**

Esta caracterización proporcionará el espesor promedio del depósito de NPAg realizado en los sustratos ópticos de las muestras seleccionadas.

3. **Caracterización de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)**

Esta técnica permite observar la morfología a gran escala de los depósitos de NPAg en los sustratos ópticos para saber si se trata de un depósito uniforme o no.

4. **Caracterización de Microscopía de Fuerza Atómica (AFM)**

La caracterización AFM permite conocer con mayor precisión las características morfológicas de las nanopartículas, como el tamaño y la forma.

Las siguientes cuatro secciones consisten en hacer referencia al objetivo de la técnica de caracterización utilizada, así como el montaje experimental necesario y las condiciones experimentales para realizar la caracterización correspondiente. En la misma sección se muestran los resultados obtenidos, así como el tratamiento de datos y la discusión de estos.

Antes de mostrar los resultados de la caracterización de los depósitos de NPAg es necesario definir una nomenclatura (Tabla 6.1) de las muestras utilizadas, ya que cada muestra de depósito de NPAg se realizó con los sustratos ópticos seleccionados en la Tabla 4.3. La primer columna a la izquierda será la nomenclatura a usar, en la que se difiere del tipo de sustrato y del tipo de depósito, ya sea crecimiento (**C**) o anclaje (**A**). La segunda columna *Tiempo de reacción de sol NPAg* representa, por un lado, para el caso de crecimiento de NPAg el tiempo de crecimiento de las NPAg sobre el sustrato, que coincide con el tiempo de reacción de la solución coloidal; y por otro lado, para el caso de anclaje de NPAg, representa el tiempo de solución coloidal en el que los sustratos ópticos se sumergieron durante cinco minutos para realizar el anclaje de las NPAg². Así, una muestra C₁0:30 será un depósito de NPAg en el modo de crecimiento en el sustrato óptico de 0.25 % APTES, 1 min de inmersión, con 30 minutos inmerso en la solución coloidal de NPAg, mientras que

²Las muestras marcadas con un * a un lado del tiempo de NPAg son las muestras seleccionadas para el análisis morfológico

una muestra C_1 1:15 tendrá las mismas características, excepto por el tiempo de reacción de la solución coloidal de NPAg, que para este caso, sería de 1:15 h de crecimiento de NPAg o de reacción de la solución coloidal de NPAg.

Lote	Características del depósito de APTES	Tiempo de reacción de sol NPAg (h)
Crecimiento de NPAg		
C_1	0.25 % APTES, 1min inmersión	0:30
		0:45
		1:00*
		1:15*
C_2	0.50 % APTES, 1 min inmersión	0:30
		0:45
		1:00*
		1:15*
Anclaje de NPAg		
A_1	0.25 % APTES, 10 min de inmersión	1:30
		1:45
		2:00*
		2:15*
A_2	0.75 % APTES, 1 min de inmersión	1:30
		1:45
		2:00*
		2:15*

Tabla 6.1: Nomenclatura para hacer referencia a las muestras de depósito de NPAg. Los primeros dos renglones representan las muestras que tuvieron depósito por medio de crecimiento de NPAg (C_1 y C_2 y los dos últimos renglones representan las muestras que tuvieron depósito por anclamiento de NPAg(A_1 y A_2).

De igual forma, antes de dar paso a los resultados de la caracterización es necesario mostrar la caracterización UV-Vis representada por la Figura 6.2 de la solución coloidal de NPAg con la que se fabricaron las muestras de crecimiento y anclaje de NPAg en sustratos ópticos, ya que esta fue la solución en la que se sumergieron los sustratos ópticos para realizar los depósitos de NPAg.

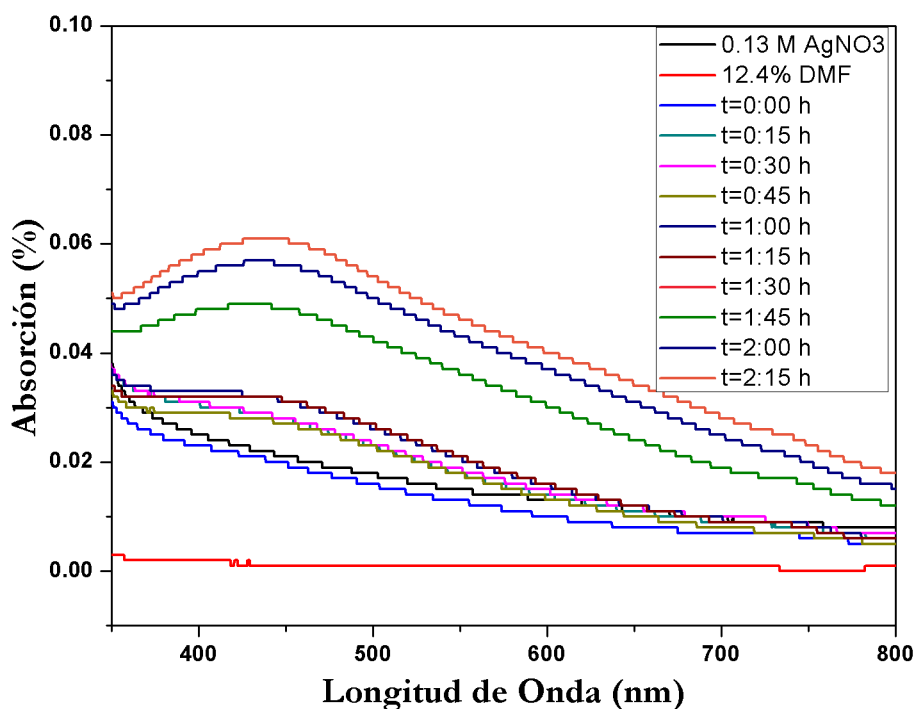


Figura 6.2: Caracterización UV-Vis de la solución coloidal con la que se realizaron los depósitos de NPAg sobre los sustratos ópticos en modo de *crecimiento* y *anclaje*.

6.3.1. Caracterización UV-Vis

En primer lugar se realizó la caracterización de espectroscopia UV-Vis de absorción de cada una de las muestras obtenidas para ambos tipos de depósito de NPAg. El montaje experimental es el mismo que ilustra la Figura 4.14. En esta ocasión se realizó la línea base con los sustratos ópticos sin el depósito de NPAg. Para esta ocasión, el intervalo de medición de longitud de onda fue dese los 350 hasta los 700 nm.

En primer lugar se mostrarán los resultados correspondientes al crecimiento de NPAg y a continuación se encuentran los resultados que corresponden al anclaje de NPAg en los sustratos ópticos.

i. Crecimiento de NPAg en sustratos ópticos

La Figura 6.3 representa el crecimiento de NPAg en sustratos ópticos nombrados como C_1 , es decir, sustratos ópticos de 0.25 % APTES, 1 minuto de inmersión, para los tiempos de crecimiento de 0:30, 0:45, 1:00 y 1:15 h, que coincide con el tiempo de solución coloidal. Por otro lado, la Figura 6.4 representa el crecimiento de NPAg en sustratos ópticos de 0.5 % APTES, 1 minuto de inmersión (lote C_2), para los mismos tiempos de crecimiento que las muestras del lote C_1 . Para ambos gráficos se muestra, a la izquierda de las etiquetas de cada espectro, la longitud de onda correspondiente al máximo de absorción de cada uno de los espectros, a la que se hace referencia como $\lambda_{\text{máx}}$.

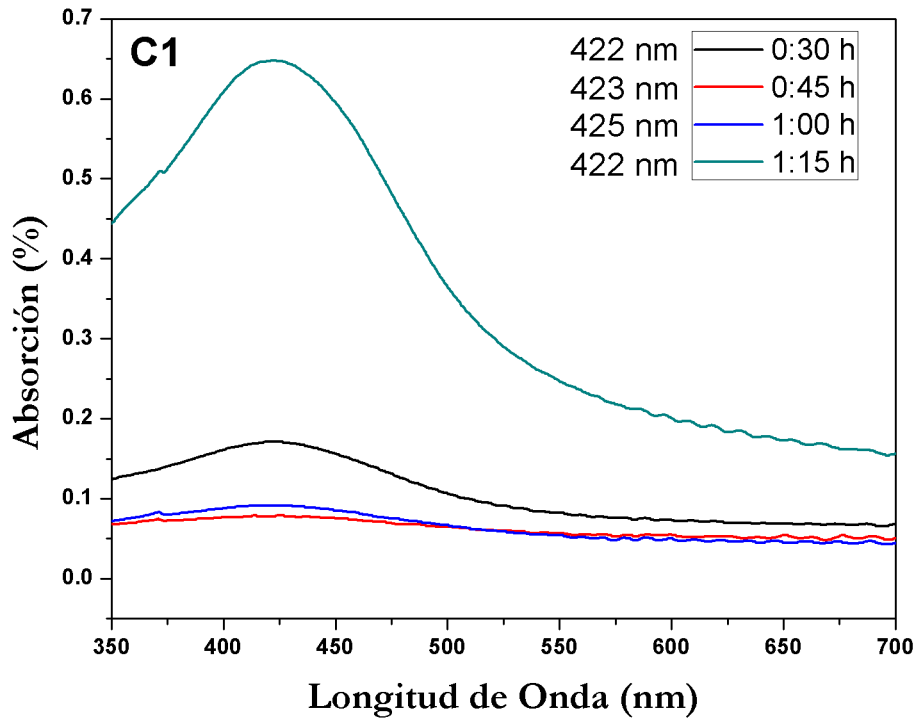


Figura 6.3: Espectro de absorción directa UV-Vis de las muestras de crecimiento de NPAg en los sustratos de 0.25% APTES, 1 min de inmersión (lote C₁).

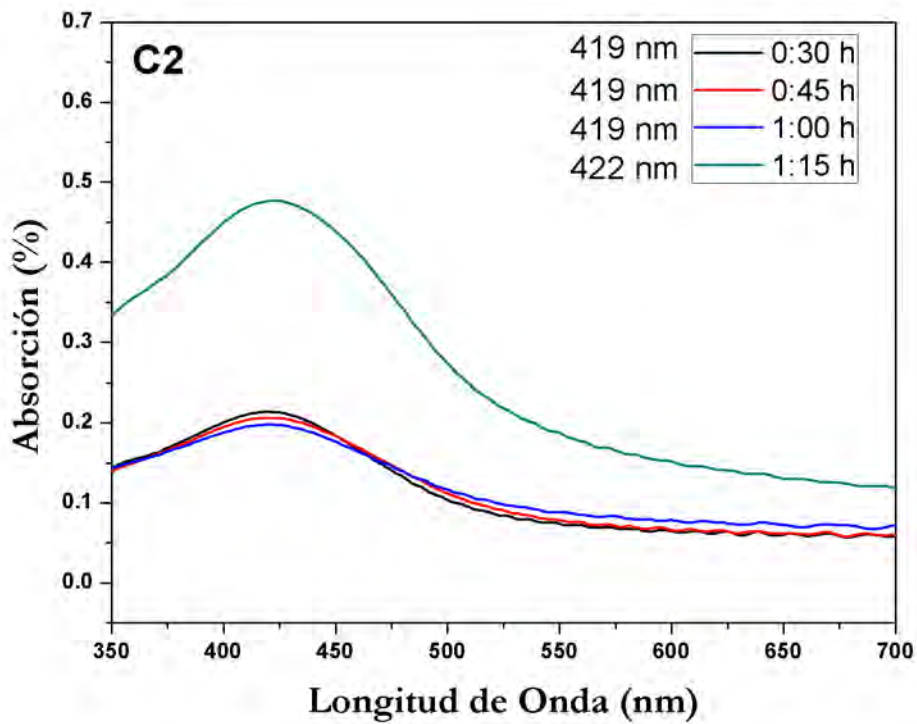


Figura 6.4: Espectro de absorción directa UV-Vis de las muestras de crecimiento de NPAg en los sustratos de 0.50% APTES, 1 min de inmersión (lote C₂).

Como primera observación se hace referencia a que las longitudes de onda $\lambda_{\text{máx}}$ varían muy poco para ambos lotes de muestras C_1 y C_2 . Para ver esto explícitamente se muestra la Tabla 6.2 en la que se colocan los valores de $\lambda_{\text{máx}}$ para cada tiempo de crecimiento de cada lote de muestras (C_1 y C_2), con su respectiva desviación estándar. Se puede apreciar que para el lote de muestras C_1 la desviación de la $\lambda_{\text{máx}}$ promedio corresponde a 1.4 nm, mientras que para el lote C_2 tiene un valor de 1.5 nm. Esta comparación permite afirmar, como primer resultado, que las $\lambda_{\text{máx}}$ para cada lote de muestras de crecimiento de NPAg tienen una dispersión pequeña. Así, se puede decir que el tamaño promedio de las nanopartículas que crecieron en los sustratos ópticos de los lotes C_1 y C_2 y para todos los tiempos de crecimiento de NPAg varía despreciablemente, ya que la posición de $\lambda_{\text{máx}}$ define el tamaño promedio de las NPAg y esta tiene una pequeña dispersión, para ambos casos.

Lote	Tiempo de reacción NPAg (h)	$\lambda_{\text{máx}}$ Muestra (nm)	$\lambda_{\text{máx}}$ promedio (nm)	Desviación Estándar (nm)
C_1	0:30	423	423	1.4
	0:45	425		
	1:00	422		
	1:15	422		
C_2	0:30	419	420	1.5
	0:45	419		
	1:00	419		
	1:15	422		

Tabla 6.2: Longitudes de onda correspondientes al máximo de absorción $\lambda_{\text{máx}}$ de cada muestra de depósito en forma de crecimiento de NPAg. Se muestra la $\lambda_{\text{máx}}$ promedio con su desviación estándar.

Como siguiente observación, se aprecia que tanto la intensidad, como la forma de los espectros cambian dependiendo del tiempo de reacción de la solución coloidal, que en este caso, coincide con el tiempo de crecimiento de las NPAg en los sustratos ópticos. La intensidad en la absorción correspondiente al máximo de las bandas de absorción características va aumentando conforme aumenta el tiempo de reacción, teniendo el mayor incremento en la absorción para el mayor tiempo de reacción utilizado de 1:15 h. Como primera interpretación este incremento gradual en la absorción con el tiempo de reacción se puede interpretar de dos maneras: ya sea como un incremento gradual en el número de NPAg depositadas en los sustratos ópticos, o como un aumento en el tamaño de las NPAg conforme avanza el tiempo de reacción, es decir, un crecimiento de NPAg en el sustrato. Sin embargo, ya se había mencionado que el tamaño de las nanopartículas define la posición de $\lambda_{\text{máx}}$ y si hubiera un incremento en el tamaño de las NPAg depositadas en los sustratos ópticos dependiente del tiempo de reacción, habría un corrimiento de $\lambda_{\text{máx}}$ para cada una de las bandas de absorción, caso que no ocurre en las Figuras 6.3 y 6.4. Esto se interpreta entonces que para todos los tiempos de crecimiento aquí utilizados la distribución de tamaños de las NPAg se mantuvo con cambio despreciable. Entonces este aumento en la absorción conforme aumento el tiempo de crecimiento se debe a que aumenta la cantidad de nanopartículas de plata depositadas en los sustratos.

Este es el comportamiento general de ambos lotes de muestras de crecimiento de NPAG C_1 y C_2 , sin embargo, eso no significa que ambos lotes se comporten de manera totalmente similar.

La principal diferencia entre ambos lotes de muestras se puede apreciar para los casos de tiempo de crecimiento de 1:15 h, donde la banda de absorción es de mayor intensidad que las demás. Dicha banda del lote C_1 es de mayor intensidad, sobrepasando las 0.6 unidades de absorción, que la banda del lote C_2 que no alcanza las 0.5 unidades de absorción. Esta diferencia de intensidad entre ambos lotes se puede deber únicamente al tipo de sustrato utilizado, ya que ambos lotes fueron sintetizados con la misma solución coloidal de NPAG, utilizando las mismas condiciones y tiempos de crecimiento. Recordando las características de los lotes C_1 C_2 , ambos sustratos ópticos fueron sintetizados con un minuto de inmersión en la solución de APTES + etanol. La diferencia entre ambos es la concentración de APTES utilizada: para el lote C_1 se utilizó concentración de 0.25 %, mientras que para el C_2 se utilizó 0.50 % de concentración de APTES. Este resultado se puede interpretar como que *los sustratos ópticos del lote C_2 están más saturados de APTES que los de lote C_1 ³ haciendo que esta mayor saturación de APTES no permita que se anclen tantas NPAG como en el caso del lote C_1* . Por lo tanto se resume que, para el caso de crecimiento de NPAG, a mayor concentración de APTES en el sustrato óptico se tiene una menor cantidad de NPAG depositadas en él.

De cada lote de muestras se eligió una para realizar la caracterización morfológica. La muestra elegida debe tener la característica principal de ser la que tenga la banda de absorción correspondiente a NPAG mejor “marcada”, es decir, con mayor intensidad en la absorción. Esto debido a que se asegura que hay una mayor cantidad de cuerpos absorbentes (en este caso, NPAG) lo que garantiza que se tendrá una mayor cantidad de cuerpos en los resultados de la caracterización morfológica y así hacer más finos los análisis morfológicos. Para ambos lotes se eligió la muestra correspondiente al tiempo de 1:15 h.

ii. Anclaje de NPAG en sustratos ópticos

En esta sección se muestran los espectros de absorción directa normal (sobre la perpendicular a la superficie) UV-Vis dentro del intervalo de longitudes de onda de 350 a 700 nm de las muestras utilizadas para anclaje de NPAG. La figura 6.5 representa el anclaje de NPAG en sustratos del lote A_1 , es decir, sustratos ópticos de 0.25 % APTES, 10 minutos de inmersión; mientras que la Figura 6.6 representa las muestras de anclaje de NPAG en sustratos ópticos de 0.75 % APTES, 1 minuto de inmersión. En este tipo de depósito de NPAG por anclaje el tiempo mostrado para cada espectro corresponde al tiempo de reacción de la solución coloidal de NPAG. Una vez que la solución alcanzó ese tiempo, se sumergieron los sustratos durante 5 minutos dentro de la solución, para llevar a cabo el anclaje de NPAG. Los tiempos de reacción de la solución coloidal de NPAG utilizados fueron de 1:30, 1:45, 2:00 y 2:15 h. En ambos gráficos se muestra a la izquierda de las etiquetas de cada espectro la longitud de onda correspondiente al máximo de la banda de absorción $\lambda_{\text{máx}}$.

³Basandose en los resultados de la Figura 4.16 del capítulo 2

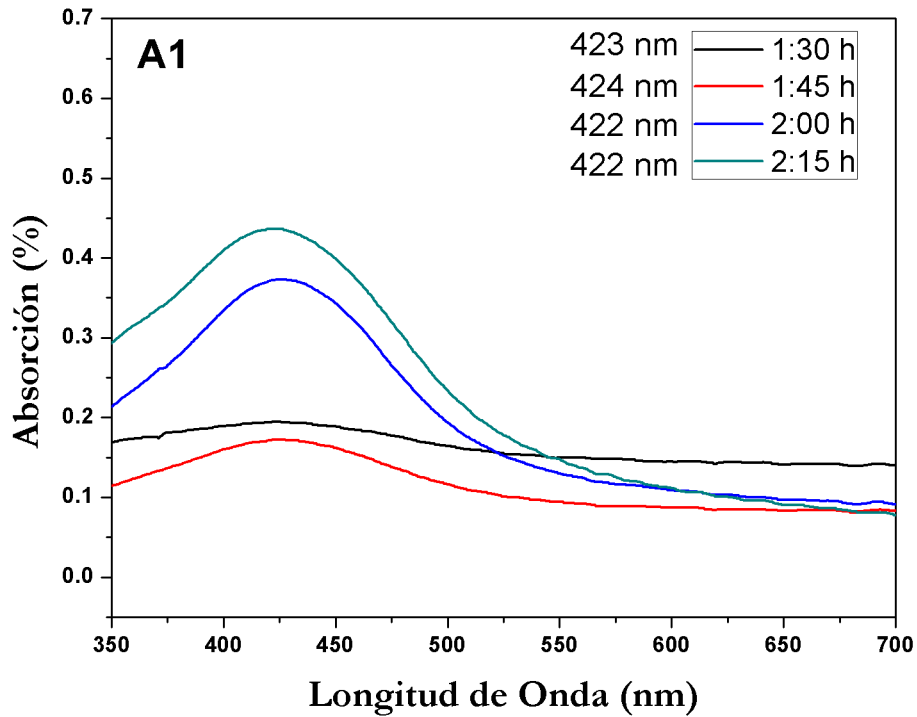


Figura 6.5: Espectro de absorción directa UV-Vis de las muestras de anclaje de NPAg en los sustratos de 0.25 % APTES, 10 min de inmersión (lote A₁).

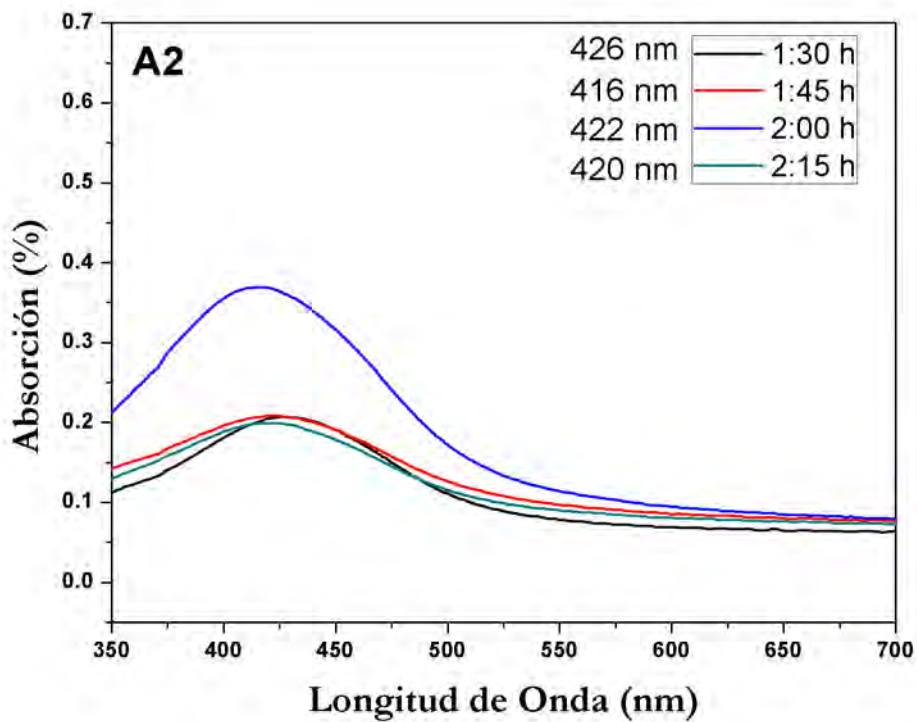


Figura 6.6: Espectro de absorción directa UV-Vis de las muestras de crecimiento de NPAg en los sustratos de 0.75 % APTES, 1 min de inmersión (lote A₂).

Lote	Tiempo de reacción NPAg (h)	$\lambda_{\text{máx}}$ Muestra (nm)	$\lambda_{\text{máx}}$ promedio (nm)	Desviación Estándar (nm)
A₁	1:30	423	423	0.9
	1:45	424		
	2:00	422		
	2:15	422		
A₂	1:30	426	421	4.2
	1:45	416		
	2:00	422		
	2:15	420		

Tabla 6.3: Longitudes de onda correspondientes al máximo de absorción $\lambda_{\text{máx}}$ de cada muestra de depósito en forma de anclaje de NPAg. Se muestra la $\lambda_{\text{máx}}$ promedio con su desviación estándar.

Ahora, por otra parte, de la Figura 6.5 correspondiente al lote A_1 se puede observar que las bandas de absorción de NPAg siguen un comportamiento similar a las muestras de los lotes de depósito por crecimiento, obteniendo la banda con máxima absorción para el tiempo de 2:00 h. Esto se explica como un aumento en la cantidad de nanopartículas ancladas en el sustrato óptico debido a que al aumentar el tiempo de reacción de la solución coloidal de NPAg existe un aumento en la cantidad de NPAg presentes en la solución, que hace que haya un mayor número de NPAg por unidad de volumen.

En la Figura 6.6, con los resultados del lote A_2 , se aprecia un comportamiento similar al de las muestras del lote A_1 en lo que a la banda de máxima absorción se refiere ya que se volvió a obtener para el tiempo de reacción de la solución coloidal de 2:00 h. Recordando las condiciones con las que se fabricaron los lotes de anclaje se tiene que el lote A_1 corresponde a sustratos ópticos fabricados con una concentración de APTES de 0.25 %, mientras que para el A_2 se utilizó una concentración de APTES de 0.75 %. De nuevo, el lote elaborado con mayor concentración permitió que un menor número de NPAg se depositaran en los sustratos ópticos, comparado con el lote elaborado con menor concentración de APTES (solo fijandonos en la intensidad del máximo de la banda de absorción correspondiente al tiempo de reacción de 2:00 h, para ambos lotes A_1 y A_2). Por esta razón, de nuevo se puede decir que la cantidad de NPAg depositadas en los sustratos ópticos depende totalmente de la concentración de APTES con la que se haya fabricado dicho sustrato. Por otra parte, se puede afirmar que la distribución de tamaños de NPAg ancladas en los sustratos ópticos se mantiene con variación despreciable.

Se eligió una muestra de cada lote que lo representa por completo para la caracterización y análisis morfológicos, que de la misma manera que para las muestras de crecimiento, se eligió la muestra cuya absorción es la mayor. Las muestras seleccionadas para la caracterización morfológica fueron: del lote A_1 las muestras A_1 2:00 h y la A_1 2:15 h; mientras que para el lote A_2 fueron las muestras A_2 2:00 h y la A_2 2:15 h.

Comparación de resultados de técnica de *crecimiento* con técnica de *anclaje*

En este apartado se comparan los principales resultados obtenidos del depósito de NPAg por las técnicas de crecimiento y de anclaje:

1. Para ambas técnicas de crecimiento y anclaje, la distribución de tamaños de nanopartículas depositadas en los sustratos ópticos vario de manera despreciable.
2. Haciendo referencia a las bandas de máxima absorción de cada lote de crecimiento y de anclaje, se encontró que se depósito el mayor número de NPAg en los sustratos a los que se les realizó depósito por la técnica de crecimiento.
3. En ambas técnicas de depósito se observó que la cantidad de NPAg depositadas en los sustratos ópticos decrece con el aumento en la concentración de APTES con la que se fabricaron los sustratos ópticos.
4. En el caso de *crecimiento* de NPAg en sustratos ópticos se tuvo la mayor cantidad de nanopartículas depositadas para el mayor tiempo de crecimiento (tiempo de reacción de la solución coloidal), mientras que para el caso de *anclaje* de NPAg la mayor cantidad de nanopartículas depositadas en el sustrato óptico se obtuvo para el tiempo de reacción de la solución coloidal de 2:00 h.

6.3.2. Caracterización por reflectometría

El objetivo de esta caracterización es tener prueba de la existencia de nanopartículas en los sustratos ópticos por medio de una técnica alterna a la de espectroscopia UV-Visible. Para esto se utilizó el equipo de reflectometría *MProbe Semiconsoft*, utilizado en la sección de sustratos ópticos, para obtener el espectro de reflexión normal y el espesor de ambas técnicas de depósito de NPAg. El montaje experimental es el mismo que ilustra la Figura 4.10. En esta ocasión la línea base se realizó con los sustratos ópticos sin el depósito de NPAg correspondientes a la muestra a medir que tiene NPAg ancladas.

Con la caracterización por reflectometría se midieron los espesores promedio en la diagonal del sustrato con el depósito de NPAg; la Tabla 6.4 muestra los resultados de la caracterización ya mencionada. Se muestran únicamente los espesores de las muestras seleccionadas para la caracterización morfológica.

Lote	Tiempo de reacción NPAg (h)	Espesor Promedio (nm)	Desviación Estándar (nm)
Crecimiento de NPAg			
C₁	1:00	7.3	0.9
	1:15	8.5	0.6
C₂	1:00	7.9	0.5
	1:15	9.0	0.1
Anclaje de NPAg			
A₁	2:00	8.4	0.1
	2:15	9.0	0.7
A₂	2:00	8.9	0.2
	2:15	9.4	0.8

Tabla 6.4: Espesores promedio de los depósitos de crecimiento y anclaje de NPAg en los sustratos ópticos.

Los resultados de la Tabla 6.4 claramente muestran mediciones no nulas por lo que este resultado prueba que existe el depósito de NPAg, tanto en el modo de crecimiento como en el de anclaje. Para el modo de Crecimiento se obtuvo el resultado de que el tiempo de reacción menor (1:00 h) produjo los espesores más pequeños, y el tiempo de reacción mayor (1:15 h) produjo los depósitos de mayor espesor. Los resultados son similares para el caso de depósito por anclaje, en el que coincide que el menor tiempo de reacción produjo los espesores de menor tamaño y viceversa para el tiempo mayor.

Estos resultados se cumplen comparando entre lotes de muestras, es decir, entre los distintos sustratos utilizados. Para el caso de crecimiento se obtuvieron mayores espesores con el lote C₂ que con el lote C₁, y recordando que el lote C₂ corresponde a sustratos ópticos de 0.50 % de APTES, 1 minuto de inmersión, y el C₁ corresponde a 0.25 % APTES, 1 minutos de inmersión, por lo que se puede decir que utilizar una mayor concentración de APTES hace que mayor cantidad de material crezca en la superficie, ya que el espesor del depósito medido con el reflectómetro es una medida indirecta y proporcional del volumen de material absorbente. Para el caso de Anclaje se obtuvieron resultados de espesor muy similares a los obtenidos para el caso de Crecimiento, donde se vuelve a cumplir que el sustrato con mayor concentración de APTES logra retener mayor cantidad de NPAg.

Interpretando dichos resultados desde el punto de vista de medición de volumen, al tener mayor tiempo de reacción se tiene la posibilidad de depositar más material en los sustratos, es decir, más NPAg, para ambas técnicas de depósito.

En resumen, los resultados principales de la caracterización por reflectometría son

- Las mediciones de espesor obtenidas con la reflectometría son una medida indirecta de la cantidad de nanopartículas depositadas sobre el sustrato, a pesar de que las nanopartículas no forman un depósito continuo.
- A menor tiempos de reacción, tanto en crecimiento como en anclaje, se obtienen

menores espesores, lo que indica que hay menor cantidad de NPAg depositadas sobre el sustrato. Ocurre lo contrario para el mayor tiempo de reacción, en ambas técnicas de depósito, se obtuvieron los espesores más grandes, por lo que se interpreta que hay mayor cantidad de NPAg sobre el sustrato.

- Para ambas técnicas, crecimiento y anclaje, se encontró que los sustratos ópticos preparados con menor concentración de APTES son los que retienen la menor cantidad de NPAg, ya que producen los espesores más pequeños. Los sustratos ópticos preparados con las mayores concentraciones de APTES producen mayores espesores, por lo que logran almacenar mayor cantidad de material absorbente.

6.3.3. Caracterizaciones morfológicas

Se realizó la misma caracterización morfológica para ambas técnicas de depósito de NPAg (crecimiento y anclaje) obteniendo imágenes AFM y SEM de las muestras seleccionadas⁴. Para ambas caracterizaciones morfológicas se muestran en primer lugar los resultados de los depósitos con la técnica de crecimiento y posteriormente con la técnica de anclaje.

Antes de mostrar los resultados de la caracterización morfológica es necesario hacer referencia tanto a las muestras seleccionadas de acuerdo a la caracterización UV-Visibles, como la nomenclatura con la que se nombran las muestras por lo que se elaboró el Cuadro 6.5 que representa lo mencionado. La columna izquierda hace referencia a la técnica de depósito de las NPAg en los sustratos ópticos, ya sea por crecimiento o por anclaje. La siguiente columna menciona el nombre del lote al que pertenece cada muestra, que recordando el cuadro 6.1, se refiere principalmente al tipo de sustrato óptico utilizado para realizar el depósito. La siguiente columna nombrada como “tiempo de NPAg” se refiere a el tiempo de reacción de la solución coloidal de NPAg en la que se sumergieron los sustratos ópticos para llevar a cabo el depósito de NPAg. Por último se muestra la nomenclatura con la que se hará referencia a las muestras seleccionadas de acuerdo a las condiciones con las que hayan sido preparadas. Por ejemplo, la muestra C₁ 1:00 se refiere a la muestra preparada con la técnica de depósito de crecimiento del lote 1, es decir, con un sustrato óptico preparado con la solución de APTES de 0.25 % de concentración; sumergido durante 1:00 hora dentro de la solución coloidal de NPAg, es decir, 1:00 hora de tiempo de reacción de la solución coloidal de NPAg.

⁴No a todas las muestras de depósito se les realizó la caracterización SEM. Las muestras para análisis SEM se seleccionaron con base en los resultados de la caracterización UV-Visible

Forma de Depósito	Lote de Muestras	Tiempo de NPAg (h)	Nomenclatura
Crecimiento	C ₁	1:00	C ₁ 1:00
		1:15	C ₁ 1:15
	C ₂	1:00	C ₂ 1:00
		1:15	C ₂ 1:15
Anclaje	A ₁	2:00	A ₁ 2:00
		2:15	A ₁ 2:15
	A ₂	2:00	A ₂ 2:00
		2:15	A ₂ 2:15

Tabla 6.5: Muestras seleccionadas para la caracterización morfológica de los depósitos de crecimiento y anclaje. Se muestra el lote de muestras que representan, el tiempo de solución coloidal de NPAg y la nomenclatura para denominar cada muestra.

6.3.4. Caracterización SEM

Para obtener las imágenes SEM se utilizó el microscopio electrónico de barrido JEOL JSM-6510LV del Instituto de Ciencias Nucleares de la UNAM. Se utilizó el mismo aumento para todas las imágenes SEM representadas por las Figuras 6.7 y 6.8. En las imágenes presentadas en este apartado los renglones representan a la muestra y las columnas el aumento utilizado.

i. Crecimiento de NPAg en sustratos ópticos

La Figura 6.7 representa la caracterización realizada a las muestras de crecimiento de NPAg en sustratos ópticos. Se puede observar que, para todas las muestras de crecimiento, hay pequeñas acumulaciones blancas de NPAg. En las imágenes obtenidas para el aumento de 10 μm se puede observar que la distribución de estos cúmulos de NPAg es uniforme en toda el área de barrido de el sustrato óptico, ya que el área de barrido es grande en comparación del tamaño de NPAg y la presencia uniforme de estos cúmulos es un buen primer indicador de una *distribución uniforme de NPAg* a lo largo de toda la superficie con APTES. La existencia uniforme de aglomeraciones indica la existencia uniforme de NPAg, esto basado en los resultados arrojados por la caracterización UV-Visible en la que las bandas obtenidas son las correspondientes a NPAg, y no a aglomeraciones de dicha nanopartícula. Al observar las imágenes de mayor aumento se puede aproximar a ojo que las aglomeraciones más grandes de NPAg son aproximadamente de 1/4 del tamaño de la barra que representa 1 μm , es decir, de aproximadamente 250 nm. La técnica que permitirá conocer el tamaño de las nanopartículas de plata será la de AFM debido a que la resolución se encuentra en el intervalo de nanómetros.

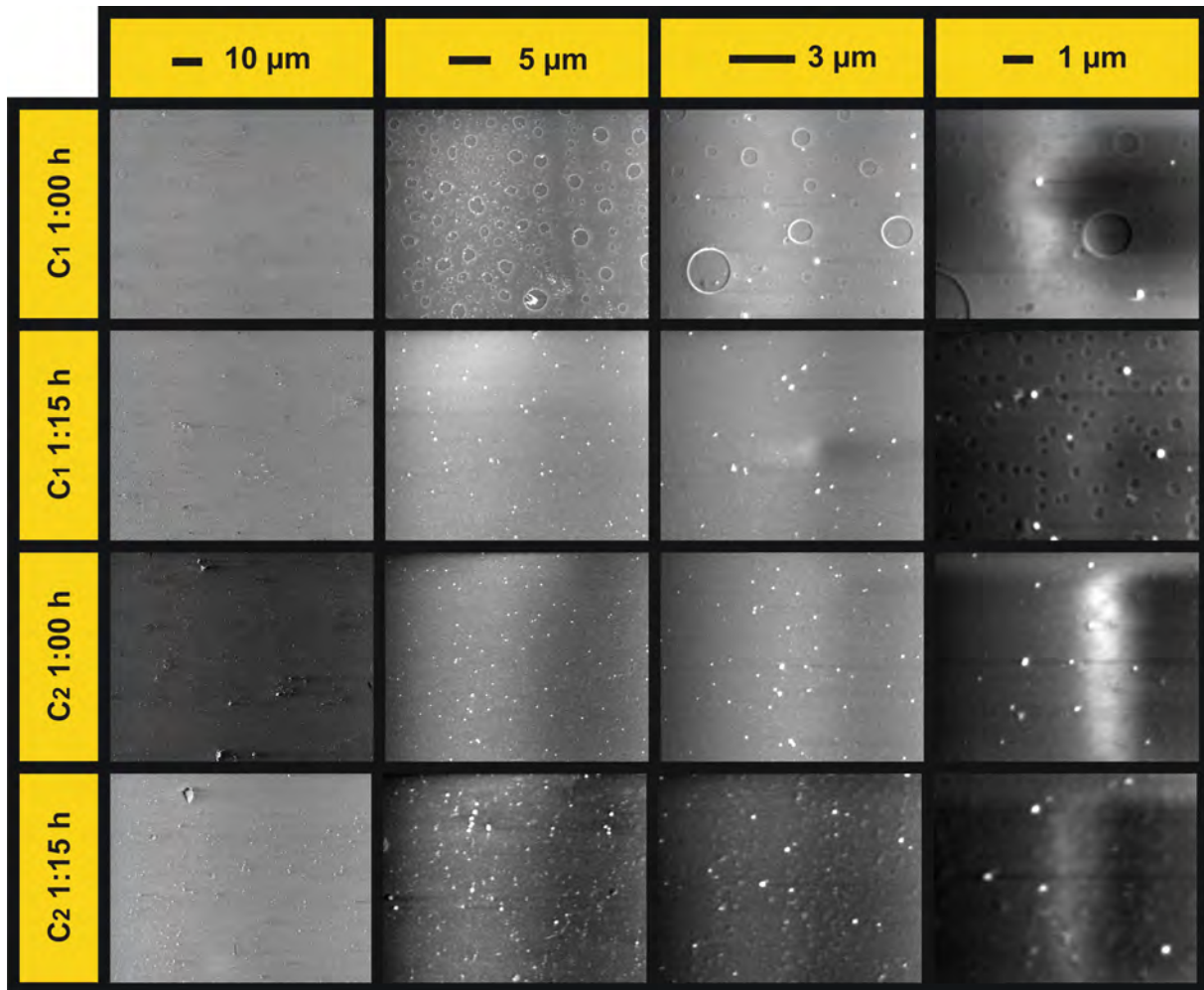


Figura 6.7: Imágenes SEM de las muestras con depósito de NPAg en forma de **crecimiento** de nanopartícula (muestras de los lotes C₁ y C₂ para los tiempos de NPAg de 1:00 y 1:15 h), para los aumentos de 10, 5, 3 y 1 μm .

ii. Anclaje de NPAg en sustratos ópticos

La Figura 6.7 representa la caracterización realizada a las muestras de anclaje de NPAg en sustratos ópticos. Se puede observar que los resultados obtenidos para esta técnica de depósito son muy similares a los obtenidos para la técnica de crecimiento. Examinando los resultados de mayor aumento, se puede observar que las aglomeraciones de NPAg de mayor tamaño parecen ser más pequeñas que $1/4$ de la barra oscura del encabezado de la tabla que representa 1 μm . Es decir, su tamaño es menor que los 250 nm obtenidos para el caso de las aglomeraciones de la técnica de crecimiento. Esto se debe a que los sustratos ópticos estuvieron menor tiempo inmersos en la solución coloidal de NPAg por lo que quizás no hubo tiempo suficiente para que se crearán aglomerados más grandes o que ya existen estos aglomerados en la solución, pero el tiempo no fue suficiente para crear los enlaces necesarios para lograr que un aglomerado “grande”, como los de 250 nm, pudiera anclarse al sustrato óptico.

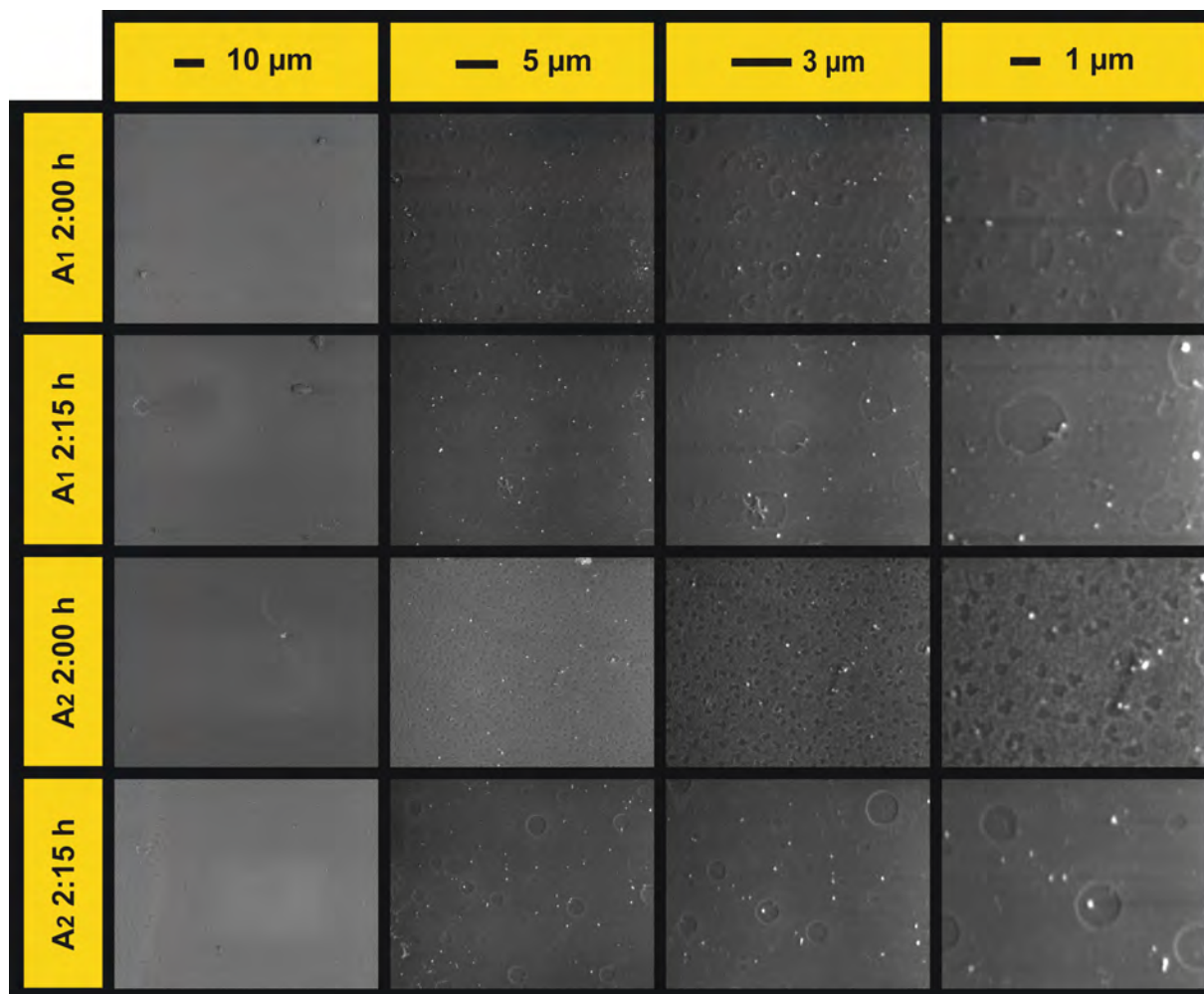


Figura 6.8: Imágenes SEM de las muestras con depósito de NPAg en forma de **anclaje** de nanopartícula (muestras de los lotes A₁ y A₂ para los tiempos de NPAg de 2:00 y 2:15 h), para los aumentos de 10, 5, 3 y 1 μm .

Como se puede apreciar en las imágenes, los puntos blancos representan acumulación de NPAg, y se dice que son acumulaciones de NPAg ya que son puntos relativamente grandes para tratarse de NPAg. Esta caracterización SEM no tiene la resolución necesaria para poder observar las nanopartículas. Sin embargo, es de utilidad desde el punto de vista de la uniformidad del depósito de NPAg sobre toda el área, ya que para ambas técnicas de depósito se obtuvieron resultados similares, obteniendo imágenes con depósitos uniformes en toda el área de barrido.

La Figura 6.9 muestra un resultado particular de la muestra de anclamiento de NPAg A₂ 2:00 h en la que hubo acumulación de plata de tal manera que se formó una dendrita⁵. La resolución de la imagen está denotada por el rectángulo superior en el que la línea negra representa 10 μm .

⁵Estructura con ramificaciones repetitivas características de procesos de crecimiento de cristales.

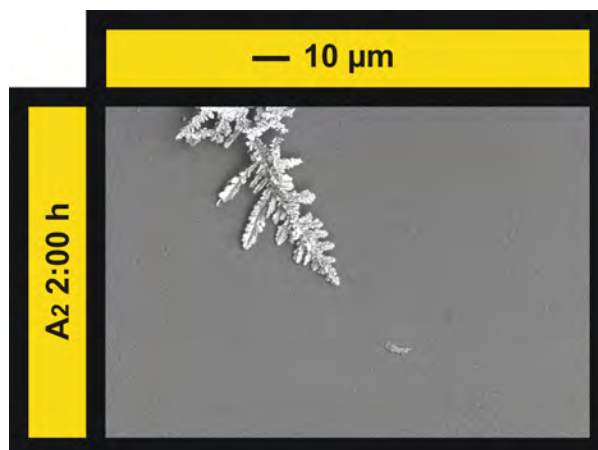


Figura 6.9: Imagen SEM de la muestra A₂ 2:00 h con depósito de NPAg en forma de **anclaje** de nanopartícula en la que se muestra que la acumulación de la plata formó una dendrita.

En resumen, los resultados de la técnica de caracterización de SEM son:

- La técnica SEM es útil para hacer la introducción a la morfología de las muestras.
- Se observaron depósitos uniformes de NPAg sobre el sustrato, es decir, no existen zonas sin NPAg, tanto para crecimiento como anclaje.
- Se observaron aglomeraciones de NPAg no despreciables, del orden de 100 nm, para ambas técnicas de depósito.

6.3.5. Caracterización AFM

En esta sección se muestran los resultados de la caracterización AFM de las muestras seleccionadas que representa el Cuadro 6.5. El microscopio de fuerza atómica utilizado para obtener las imágenes AFM fue el microscopio *nanoSurf easyScan* que opera en el modo de contacto, del Taller de Ciencia de Materiales de la Facultad de Ciencias, UNAM. Para todas las muestras se utilizaron los mismos tres acercamientos de AFM: 50, 20 y 5 μm . De igual manera que las Figuras 6.7 y 6.8, en los resultados de la caracterización AFM de las muestras de depósito de NPAg, los renglones representan imágenes de la misma muestra, cuyo nombre se encuentra en el recuadro amarillo a la izquierda, y las columnas representan la escala o aumento de cada columna. A la derecha de cada imagen AFM se encuentra un código de color en el que se muestra el valor de la profundidad de cada imagen.

Como primer ejemplo se muestra la Figura 6.10 que es la imagen de una de las muestras de crecimiento de nanopartículas en sustratos ópticos (C₂ 1:15 h) en la que se incremento la resolución. En este caso el aumento fue de 1 μm en el que se puede apreciar en su totalidad una de las formaciones de plata, así como fracciones de las formaciones vecinas.

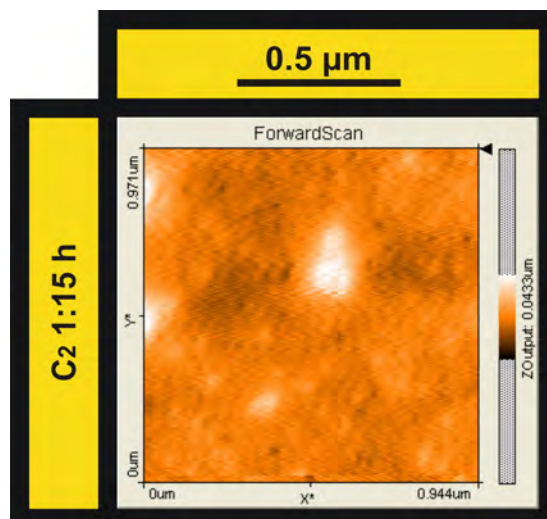


Figura 6.10: Imagen AFM de la muestras con la técnica de depósito en forma de **crecimiento** correspondiente al lote C₂ con un tiempo de reacción de 1:15 h con un aumento de 0.5 μm .

i. Crecimiento de NPAg en sustratos ópticos

La Figura 6.11 representa las imágenes AFM de las muestras de crecimiento de NPAg en sustratos ópticos. La primer característica que resalta son los agujeros en el depósito de APTES, que son de mayor tamaño (en cuanto a diámetro) para la muestra C₁ 1:00 hora, aunque para la muestra C₂ 1:00 hora dichos agujeros tienen menor tamaño e incrementa la cantidad. En las imágenes de 25 μm de aumento aun no es posible observar la presencia de NPAg, sin embargo al incrementar el aumento hasta las 2.5 μm ya es posible observar la presencia de nanopartículas. Haciendo referencia únicamente a las muestras de mayor aumento, se puede observar que la que aparenta tener menor cantidad de NPAg (casi nada) es la correspondiente a C₁ 1:00 hora. En la imagen correspondiente a la muestra C₁ 1:15 h ya se nota un incremento en el número de NPAg en el sustrato y las nanopartículas de plata depositadas parecen tener un tamaño promedio aproximado y menor de 1/10 parte del tamaño de la barra negra superior que denota las 2.5 μm . Es decir, aproximadamente se trata de NPAg de tamaños menores de 25 nm. En las imágenes correspondientes a las muestras C₂ 1:00 hora y C₂ 1:15 h ya es apreciable el aumento en el número de NPAg depositadas en esa área de barrido. Para ambos casos se nota, de igual manera, un pequeño incremento en el tamaño promedio de las NPAg.

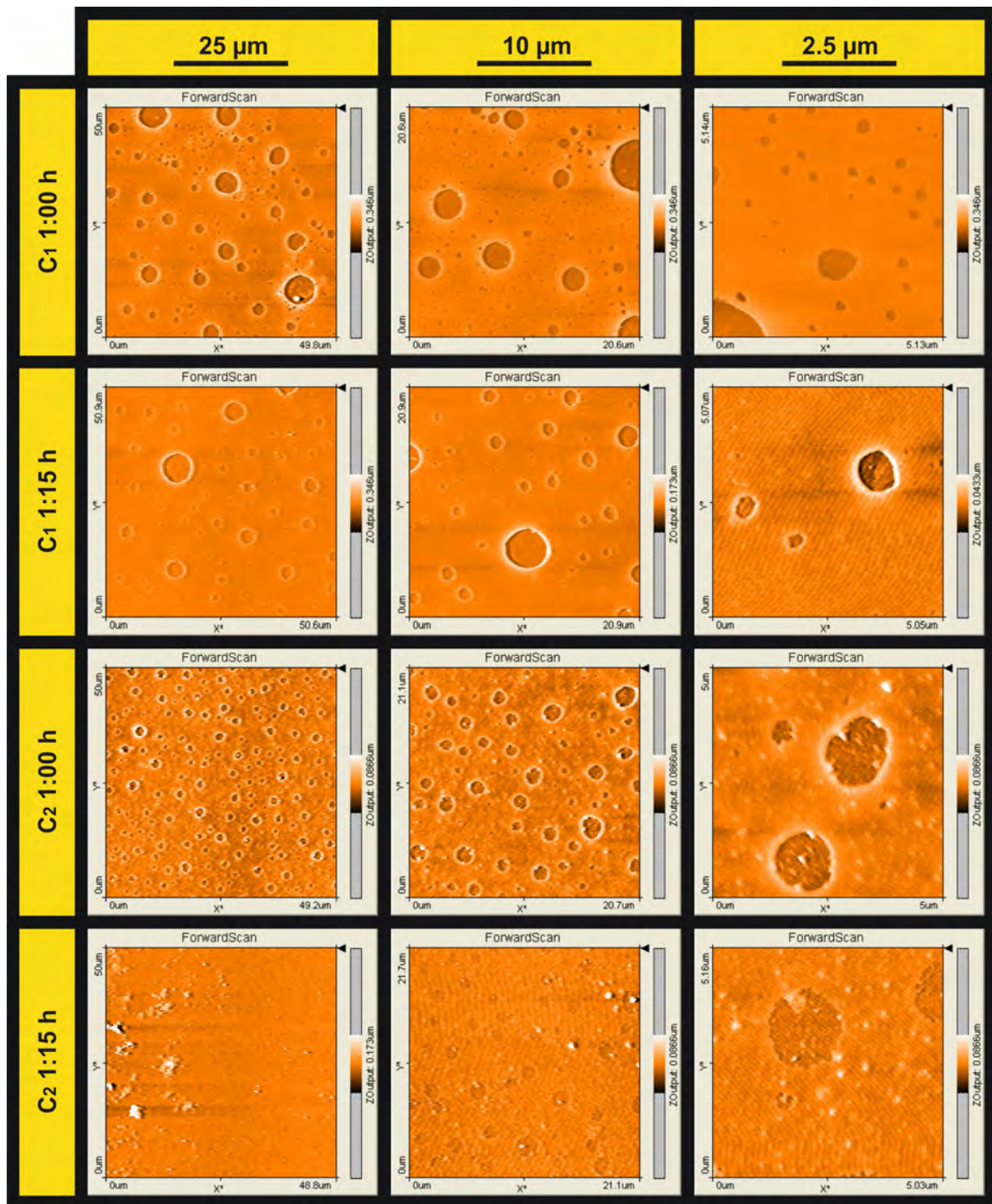


Figura 6.11: Imágenes AFM de las muestras con depósito de NPAg en forma de **crecimiento** de nanopartícula (muestras de los lotes C_1 y C_2 para los tiempos de NPAg de 1:00 y 1:15 h), para los aumentos de 50, 20 y $5 \mu\text{m}$.

Este pequeño análisis es una buena introducción a la descripción de la morfología de las muestras de depósito por crecimiento de NPAg en los sustratos ópticos, sin embargo, no es suficiente para poder comparar cuantitativamente los resultados de AFM respecto a los resultados de la caracterización UV-Visible. Para realizar la comparación analítica se utilizaron únicamente las imágenes AFM con mayor aumento, es decir, las de $2.5 \mu\text{m}$. Se midió el tamaño de todas las nanopartículas observables en las imágenes de AFM con el

uso del software libre Image J con la aproximación de que todas las nanopartículas son circulares. Una vez medidos los diámetros de todas las NPAg observables en cada imagen se realizó la distribución de tamaños para cada una de las muestras de análisis morfológico. Se obtuvo el valor promedio de NPAg, la desviación estándar de la distribución y se ajustó la curva que mejor describió el comportamiento de la distribución. Posteriormente se calculó el factor de cubierta de las NPAg en los sustratos ópticos mediante el cociente entre el área total ocupada por todas las NPAg observables de la superficie analizada con el área total de barrido. El objetivo de este análisis es el de tener datos cuantitativos para poder comparar los resultados obtenidos de utilizar la técnica de depósito de crecimiento de NPAg en los sustratos ópticos seleccionados.

La Figura 6.12 muestra los resultados de dicho análisis en la que se coloca, en la columna izquierda, el nombre de la muestra así como la imagen analizada; a la derecha se muestra la distribución de tamaños de NPAg con su respectiva curva ajustada. En el Cuadro 6.6 se muestra la información detallada de cada distribución de tamaño realizada, tal como el valor del diámetro promedio de nanopartícula de plata, su respectiva desviación y por último se muestra el factor de cubierta.

Muestra	Tamaño Promedio (nm)	Desviación (nm)	Factor de Cubierta
C ₁ 1:00 h	43.0	10.9	0.003
C ₁ 1:15 h	30.6	8.3	0.005
C ₂ 1:00 h	43.5	10.7	0.011
C ₂ 1:15 h	39.2	10.1	0.011

Tabla 6.6: Tabla referente a la Figura 6.12 en la que se tiene la distribución de cada muestra fabricada con la técnica de depósito de **crecimiento** en la que se muestra el valor promedio de nanopartícula, la desviación estándar y el valor del factor de cubierta.

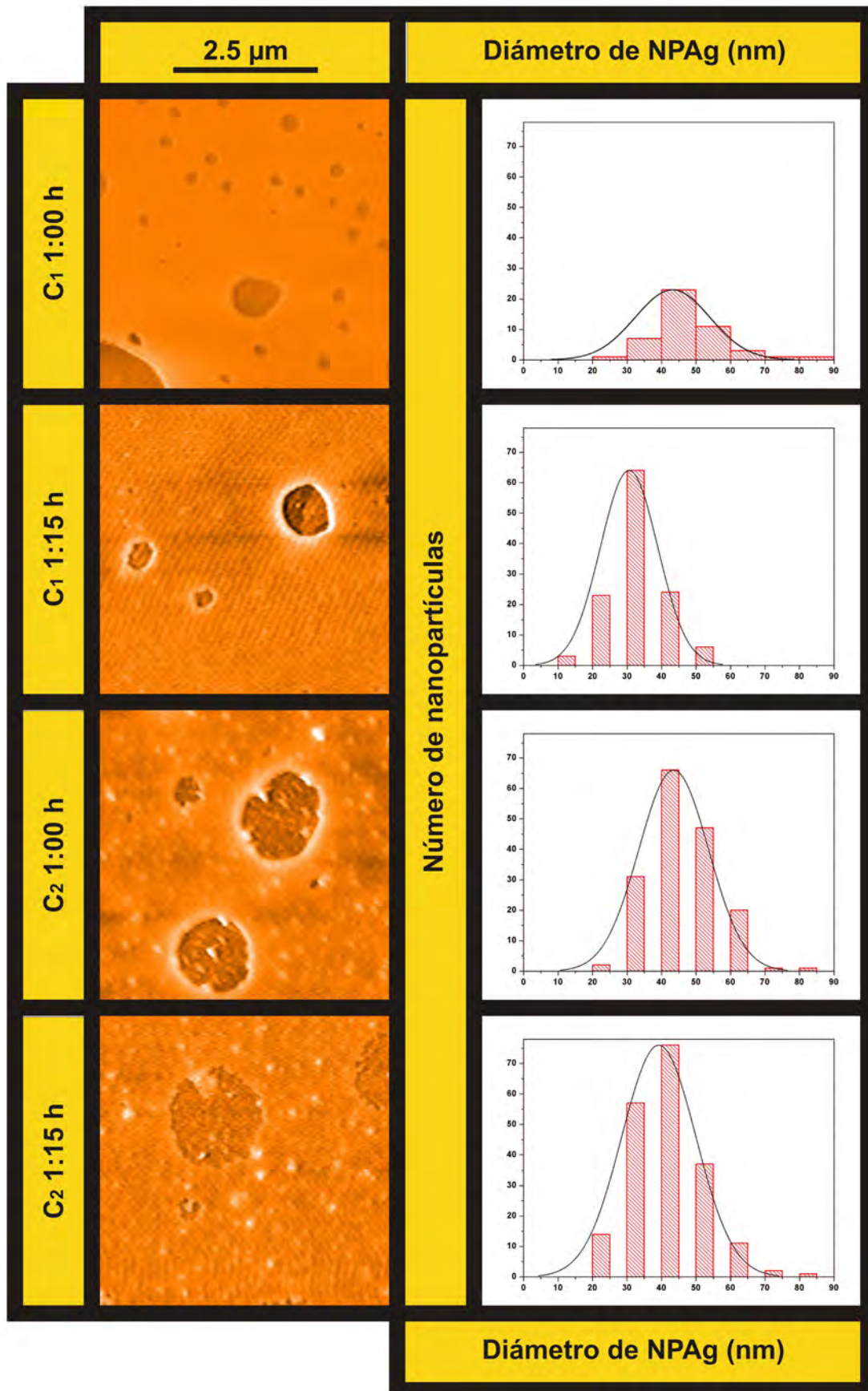


Figura 6.12: Imágenes AFM de mayor aumento de las muestras con depósito de NPAg en forma de **crecimiento** con la respectiva distribución de tamaño de nanopartícula y la curva ajustada a dicha distribución.

De los resultados mostrados en la Tabla 6.6 se muestra que el tamaño promedio de NPAG de las muestras de crecimiento oscila al rededor de 40 nm, siendo la muestra C₁ 1:15 h la que obtuvo el menor tamaño promedio de NPAG con 30.6 ± 8.3 nm. Por otro lado, la muestra con mayor tamaño promedio de NPAG fue la C₂ 1:00 h con 43.5 ± 10.7 nm. Con base en los resultados se puede decir que la muestra con tamaño de NPAG más constante (menos disperso) es la que tiene la menor desviación estándar, es decir, la muestra C₁ 1:15 h. Es decir, la muestra de depósito por crecimiento con mayor tiempo de reacción fue la que obtuvo NPAG más pequeñas y una distribución de tamaños más uniforme. Un resultado que es importante recalcar, es que, si se compara el tamaño promedio de NPAG entre los lotes de sustratos C₁ y C₂ se puede observar que las muestras correspondientes al mayor tiempo de crecimiento son las que producen NPAG de tamaños promedio más pequeñas, así como, distribuciones de tamaño menos dispersas, ya que el valor de la desviación estándar es menor para esos casos.

Ahora, si se comparan los resultados del factor de cubierta, se observa que las muestras realizadas con el sustrato C₂ (0.5% APTES, 1 min de inmersión) fueron las que obtuvieron un valor de 0.011 para el factor de cubierta. Es decir, lograron anclar mayor cantidad de NPAG a su superficie, teniendo el 0.11% de la superficie total ocupada por NPAG. Por otra parte, para las muestras realizadas con el sustrato C₁ (0.25% APTES, 1 minuto de inmersión) se obtuvo el factor de cubierta con los valores menores, 0.003 y 0.005, para las muestras C₁ 1:00 h y C₁ 1:15 h, respectivamente. Estos resultados se ilustran con los ajustes realizados a la distribución de tamaños de la Figura 6.12 en los que se observa que las distribuciones con mayores valores en el eje correspondiente a número de NPAG son las correspondientes a las muestras realizadas con los sustratos con mayor concentración de APTES, es decir, los sustratos del lote C₂ (0.5% APTES).

De este análisis se puede resumir que, para las muestras de crecimiento

- Los sustratos con mayor cantidad de APTES (0.5% APTES) logran un mayor crecimiento en su superficie.
- El mayor tiempo de crecimiento o de reacción dentro de la solución obtiene distribuciones de tamaño de nanopartícula más angostas y de menor tamaño promedio.

ii. Anclaje de NPAg en sustratos ópticos

La Figura 6.13 representa las imágenes de AFM del anclaje de NPAg en sustratos ópticos.

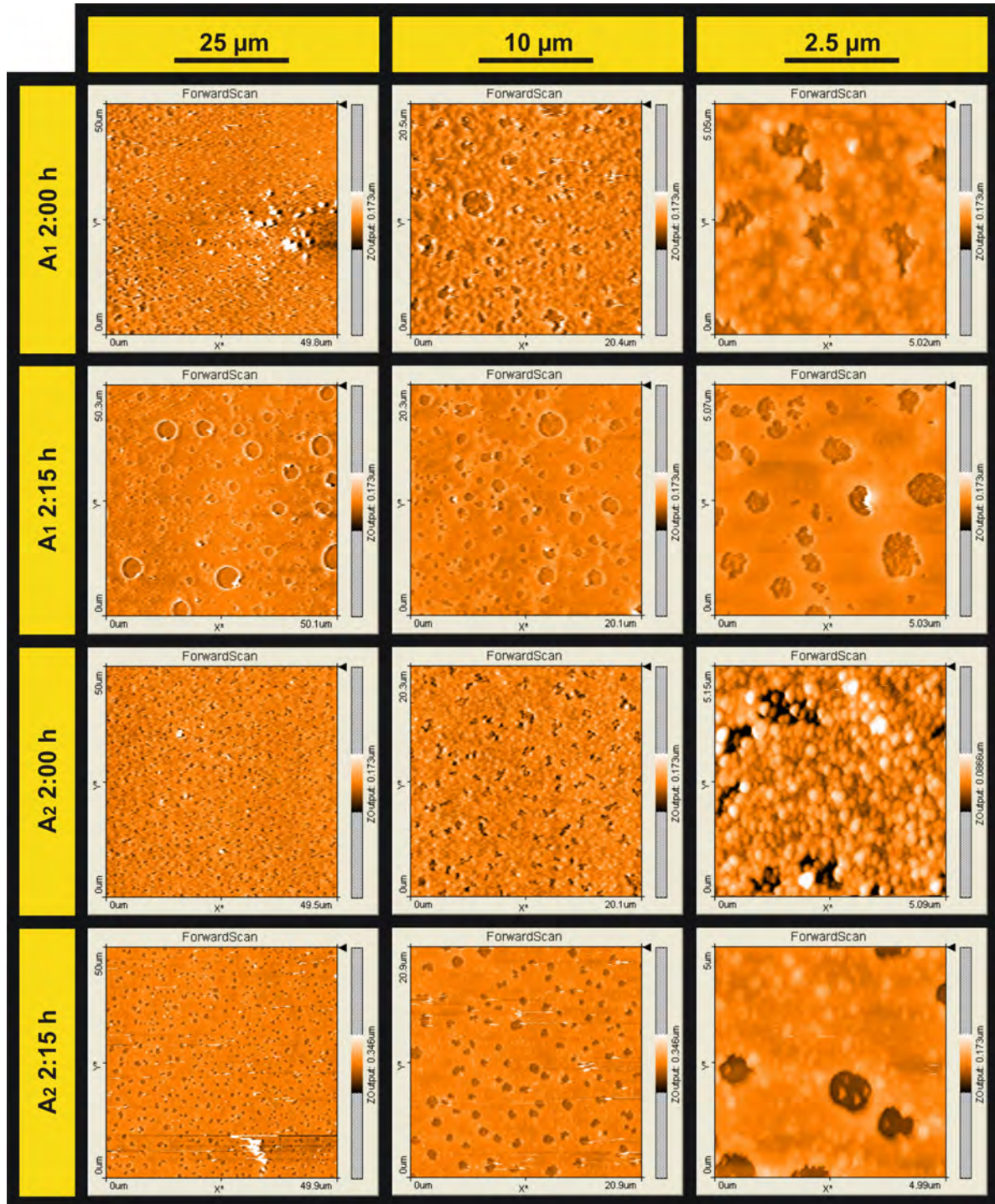


Figura 6.13: Imágenes AFM de las muestras con depósito de NPAg en forma de **anclaje** de nanopartícula (muestras de los lotes A₁ y A₂ para los tiempos de NPAg de 2:00 y 2:15 h), para los aumentos de 50, 20 y 5 μm .

Se puede apreciar en la Figura 6.13 que al crecer el aumento de las imágenes AFM es más sencillo distinguir la existencia de las nanopartículas de plata. En las muestras correspondientes al lote A₁ e, independientemente, al lote A₂ se observa una mayor densidad

de NPAg para el tiempo de 2:00 h que para el tiempo de 2:15 h. Esta observación coincide por completo con la primer caracterización de las muestras (UV-Visible) en la que se encontró, de acuerdo a los espectros de absorción, que el tiempo de 2:00 h tendría mayor número de NPAg que la muestra correspondiente a 2:15 h. Además que el tamaño promedio de NPAg no cambiaría entre las muestras para ambos tiempos, que es lo que se puede observar para cada lote de muestras de anclaje.

Se realizó el mismo análisis de tamaño de NPAg que el elaborado a las muestras de crecimiento; con las imágenes correspondientes al mayor aumento ($2.5 \mu\text{m}$) en las que ya es observable la presencia de NPAg. Es decir, se midió el diámetro de cada NPAg con el uso del software Image J y se creó la distribución de tamaño para cada muestra, para posteriormente ajustar una curva a cada distribución. También se calculó el factor de cubierta, cuyo procedimiento ya se mencionó en la sección de la caracterización AFM de la técnica de depósito de crecimiento. En la Figura 6.14 se muestra la distribución de tamaño realizada para cada muestra realizada con la técnica de depósito de anclaje, con la respectiva curva de ajuste, que para todos los casos, se trata de una Gaussiana. Los detalles de cada distribución se encuentran en el Cuadro 6.7 que contiene el valor promedio de nanopartícula, la desviación estándar y el factor de cubierta correspondiente a cada muestra.

Muestra	Tamaño Promedio (nm)	Desviación (nm)	Factor de Cubierta
A ₁ 2:00 h	132.1	41.8	0.286
A ₁ 2:15 h	61.6	17.7	0.009
A ₂ 2:00 h	119.5	10.1	0.272
A ₂ 2:15 h	131.3	35.3	0.120

Tabla 6.7: Tabla referente a la Figura 6.14 en la que se tiene la distribución de cada muestra fabricada con la técnica de depósito de **Anclaje** en la que se muestra el valor promedio de nanopartícula, la desviación estándar y el valor del factor de cubierta.

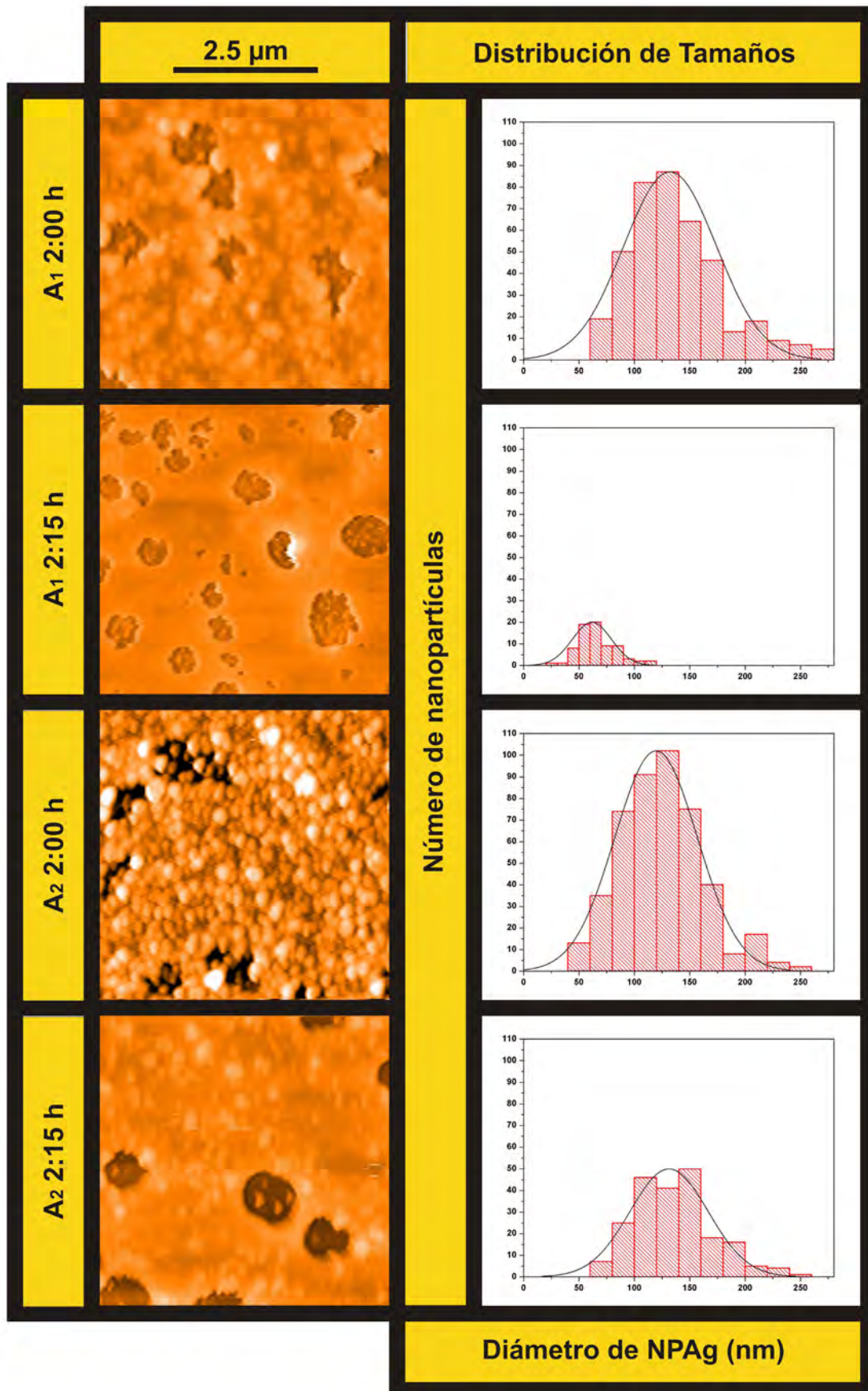


Figura 6.14: Imágenes AFM de mayor aumento de las muestras con depósito de NPAg en forma de **anclaje** con la respectiva distribución de tamaño de nanopartícula y la curva ajustada a dicha distribución.

La primer observación importante por hacer en los resultados, es que tanto el tamaño promedio de nanopartícula como el factor de cubierta aumentaron en al menos un orden de magnitud de los valores obtenidos con el depósito por crecimiento.

Recordando que los lotes A_1 y A_2 corresponden a los sustratos ópticos preparados con las condiciones de 0.25 % APTES, 10 minutos de inmersión y 0.75 % APTES 1 minuto de inmersión, respectivamente, se puede observar que para todos los casos se obtuvieron NPAg de tamaño promedio mayores a los 100 nm, a excepción del caso de A_1 2:15 h, en el que se obtuvo un espesor de 61.6 ± 17.7 nm. Se interpreta que al tratarse de mayores tiempos de reacción para la solución, entonces el tamaño de nanopartícula dentro de está es mayor, y al hacer contacto con el APTES sobre el sustrato, es más sencillo anclar una nanopartícula de estas dimensiones, que hacerla crecer sobre el sustrato. Otra observación está en los valores relativamente grandes de las desviaciones obtenidas porque estas muestras tienen una gran variación de tamaños de NPAg, que para la muestra A_1 2:00 h se encontraron NPAg desde los 90 nm hasta los 174 nm. Se puede decir que a esta altura de la reacción de NPAg dentro de la solución coloidal, ya no hay una uniformidad en los tamaños, y las NPAg que se anclan a los sustratos varían mucho en sus tamaños, a diferencia de los resultados obtenidos con el caso de crecimiento.

Por otra parte, analizando los resultados del factor de cubierta, se puede observar que se incrementó su valor hasta dos ordenes de magnitud, en comparación de los resultados de crecimiento. De nuevo analizando la muestra A_1 2:00 h, a pesar de tratarse de la muestra con la distribución de tamaños más dispersa, también fue la que obtuvo el mayor factor de cubierta, con un valor de 0.286, lo que significa que más de 1/4 del área total de la muestra está cubierta por NPAg. Ambas muestras tienen en común el tiempo de reacción de la solución coloidal. En este tiempo se obtienen NPAg grandes (mayores a los 100 nm), distribuciones de tamaño dispersas, pero factores de cubierta mayores a 1/4. Para los casos de tiempo de reacción de 2:15 h, para ambas muestras A_1 y A_2 , disminuye el valor del factor de cubierta, lo que significa, por una parte, que el número de NPAg ancladas disminuyó para la muestra A_1 2:15 h. Por otra parte, para la muestra A_2 2:15 h, aumentó el tamaño de las NPAg y los huecos entre NPAg grandes no se llenaron como el caso de la muestra A_1 2:00 h en las que la amplia distribución de tamaños permitió que las NPAg pequeñas ocuparan los espacios entre las NPAg grandes y se obtuviera el mayor factor de cubierta.

Las tablas 6.8 y 6.9 muestran los resultados de las técnicas de depósito de NPAg sobre los sustratos ópticos, en las que se pueden comparar los resultados de diámetro promedio de partícula (D_{NPAg}) y el factor de cubierta (F_c) obtenido para cada tipo de depósito. En la tabla 6.8 se muestran los resultados específicos en función del tiempo de reacción de la solución coloidal y de la concentración de APTES con la que se fabricaron los sustratos ópticos sobre los que se hizo el depósito. La tabla 6.9 sirve para comparar el tipo de técnica de depósito utilizada con los resultados de D_{NPAg} y de F_c , separando entre tamaño promedio de nanopartícula mayor y menor de 100 nm y factores de cubierta mayores y menores del valor de 0.1. Como se puede observar, con ninguna técnica de depósito se obtuvieron nanopartículas de tamaños mayores a 100 nm con factores de cubierta menores al 0.1.

	Crecimiento		Anclaje	
	1:00 h	1:15 h	2:00 h	2:15 h
T de reac. APTES				
0.25 %	D = 43 ± 10.9 nm $F_c = 0.003$	D = 30.6 ± 8.3 nm $F_c = 0.005$	D = 132.1 ± 41.8 nm $F_c = 0.286$	D = 61.6 ± 17.7 nm $F_c = 0.009$
0.50 %	D = 43 ± 10.7 nm $F_c = 0.011$	D = 39.2 ± 10.1 nm $F_c = 0.011$	NA	NA
0.75 %	NA	NA	D = 114.5 ± 10.1 nm $F_c = 0.272$	D = 131.3 ± 35.3 nm $F_c = 0.120$

Tabla 6.8: Tabla comparativa de los diámetros de nanopartícula (D) y factores de cubierta (F_c) obtenidos con ambas técnicas, crecimiento y anclaje, en función del tiempo de reacción de la solución coloidal de NPAg (T de reac.) y de la concentración de APTES utilizada para fabricar los sustratos ópticos (APTES).

	$D_{NPAg} < 100$ nm	$D_{NPAg} > 100$ nm
$F_c < 0.1$	Anclaje	NA
$F_c > 0.1$	Crecimiento	Anclaje
	Anclaje	Anclaje

Tabla 6.9: Comparación entre el tamaño promedio de nanopartícula D_{NPAg} y el factor de cubierta F_c obtenidos con las técnicas de crecimiento y anclaje .

Las celdas con la opción **NA** (no aplica) significa que no existe muestra para esas condiciones específicas.

Los resultados generales de la caracterización AFM se resumen a continuación:

- La técnica de depósito con la que se obtuvieron NPAG de menor tamaño promedio, y con distribuciones de tamaño más pequeñas fue la de Crecimiento, obteniendo NPAG de tamaño promedio al rededor de los 40 nm. La técnica de anclaje produjo distribuciones de tamaño de nanopartícula dispersas, así como NPAG de mayor tamaño promedio, de al rededor de los 100 nm.
- La técnica de depósito por anclaje produjo las muestras con mayor factor de cubierta, siendo mayores a 1/4. La técnica de crecimiento produjo las muestras con menores factores de cubierta, siendo el mayor con un valor de 0.011.
- Para el caso de **crecimiento**, los menores tiempos de reacción produjeron NPAG de mayor tamaño promedio, sin importar el sustrato óptico utilizado. Por otra parte, los sustratos con mayor concentración de APTES permitieron que el factor de cubierta aumentará, es decir, hubo un mayor depósito en sustratos ópticos con mayores concentraciones de APTES.
- Para el caso de **anclaje**, se obtuvieron los valores mayores del factor de cubierta para las muestras realizadas con sustratos ópticos con mayor concentración de APTES. Las muestras obtenidas tuvieron distribuciones de tamaño dispersas, y tamaño de NPAG promedio mayor a 100 nm, en general.

7.1. Sustratos Ópticos

Los resultados de la sección correspondiente a la síntesis y caracterización de sustratos ópticos son relevantes ya que todas las secciones subsecuentes requirieron de los resultados y conclusiones más significativos. Primero se realizó la caracterización de la solución de APTES + Etanol donde los resultados relevantes fueron:

- El intervalo de concentraciones de 0.25 a 1.00 % de solución de APTES + etanol tiene un comportamiento predecible y sencillo (comportamiento lineal creciente) en lo que a absorción UV-Vis y a $\lambda_{\text{máx}}$ respecto a concentración.
- Las soluciones de APTES + etanol de bajas concentraciones de 0.25, 0.50, 0.75 y 1.00 % fueron las seleccionadas para la fabricación de los sustratos ópticos.
- Las concentraciones de APTES (de 0.25 % a 1.00 %) con las que se elaborarán los sustratos ópticos pueden considerarse como soluciones “transparentes”.

Posteriormente se realizó la funcionalización de la solución APTES + Etanol con los sustratos vidrio para dar lugar a los “sustratos ópticos”. Los siguientes son los resultados significativos de la funcionalización y caracterización de los sustratos ópticos. Estos resultados fueron utilizados posteriormente para realizar el depósito de nanopartículas de plata.

- El valor del espesor del depósito de APTES se obtuvo al rededor de los 10 nm.
- Se discriminaron los sustratos ópticos candidatos para el depósito de nanopartículas de plata, con base en los resultados de la caracterización UV-Vis.
- Los sustratos ópticos seleccionados para el depósito de nanopartículas de plata cumplen con presentar la banda característica de absorción de la solución APTES + etanol para la concentración en la que fueron fabricados.

7.2. Síntesis de Nanopartículas de Plata

Independientemente se realizó la síntesis de nanopartículas de plata por el método de solución coloidal utilizando las variables presentes en este tipo de síntesis: temperatura

de solución, cantidad de agente reductor DMF y cantidad de precursor metálico AgNO_3 . Los resultados relevantes de este capítulo fueron los siguientes:

1. Las soluciones coloidales elaboradas con variación de temperatura fueron las más eficientes en lo que a síntesis de NPAg se refiere.
2. La solución elaborada a 40 °C en la sección de cambio de temperatura fue la más eficaz ya que se encontró que la distribución de tamaños tuvo cambios insignificantes y fue estable en cantidad de NPAg respecto al tiempo de reacción.
3. La solución que logró sintetizar NPAg en el conjunto de soluciones de variación de cantidad de DMF fue la elaborada con 0.25 % de concentración de DMF.
4. Todas las soluciones elaboradas en el modo de cambio de cantidad de precursor metálico AgNO_3 sintetizaron NPAg con una distribución de tamaño de nanopartícula amplia.

7.3. Depósito de NPAg en Sustratos Ópticos

Utilizando los resultados de la funcionalización de los sustratos ópticos y de la síntesis de nanopartículas por solución coloidal se realizó el depósito de NPAg sobre los sustratos. Se implementaron dos técnicas de depósito: *crecimiento* y *anclaje* y se obtuvieron distintos resultados dependiendo del tipo de depósito realizado, los cuales se enlistan a continuación:

Crecimiento de NPAg en sustratos ópticos

i. Caracterización UV-Vis

1. La forma del espectro de absorción presenta cambio despreciable conforme avanza el tiempo de crecimiento de NPAg en sustrato óptico.
2. Esta técnica de depósito obtuvo los espectros de absorción más intensos.
3. Para la mayor concentración de APTES en sustrato óptico se obtiene menor cantidad de NPAg depositadas en el sustrato óptico.
4. A mayor tiempo de reacción de la solución coloidal se obtienen espectros más intensos, y por lo tanto mayor cantidad de NPAg depositadas sobre el sustrato.

ii. Caracterización por reflectometría

1. Las muestras preparadas con sustratos ópticos a mayor concentración de APTES producen depósitos de mayor espesor que las preparadas a con sustratos a menor concentración de APTES.

iii. Caracterizaciones morfológicas

1. Con la caracterización **SEM** se logró observar que la distribución de las aglomeraciones de nanopartículas de plata en los sustratos ópticos es uniforme para un amplia área de barrido, que se traduce en distribución uniforme de NPAg.
2. La técnica de crecimiento gasta el depósito de APTES de los sustratos ópticos, creando “agujeros” circulares en el depósito de APTES de los sustratos ópticos.

3. De acuerdo a la caracterización **AFM**, se obtuvieron depósitos de NPAg de tamaño promedio de 40 nm, con distribuciones de tamaño poco dispersas.
4. A menor tiempo de reacción se producen NPAg de mayor tamaño, y a mayor tiempo de reacción el tamaño de NPAg disminuye.
5. A mayor concentración de APTES, el factor de cubierta aumenta su valor, obteniendo un máximo de 0.011.

Anclaje de NPAg en sustratos ópticos

i. Caracterización UV-Vis

1. La forma de los espectros no cambia conforme cambia el tiempo de reacción.
2. La intensidad de las bandas características de absorción es menor para los sustratos ópticos preparados con mayor concentración de APTES.
3. La banda de absorción más intensa corresponde a la muestra preparada en el menor tiempo de reacción de la solución coloidal.

ii. Caracterización por reflectometría

1. Las muestras preparadas con sustratos ópticos a mayor concentración de APTES producen depósitos de mayor espesor que las preparadas a con sustratos a menor concentración de APTES.

iii. Caracterizaciones morfológicas

1. Con la caracterización **SEM** se logró observar que la distribución de las aglomeraciones de nanopartículas de plata en los sustratos ópticos es uniforme para un amplia área de barrido, que se traduce en distribución uniforme de NPAg, aunque el tamaño promedio de las aglomeraciones es menor para esta técnica de depósito que para la de crecimiento.
2. La técnica de crecimiento gasta el depósito de APTES de los sustratos ópticos, creando “agujeros“ circulares en el depósito de APTES de los sustratos ópticos, aunque la cantidad y el tamaño de estos agujeros es menor que la registrada para la técnica de crecimiento.
3. De acuerdo a la caracterización **AFM**, se obtuvieron depósitos de NPAg mayores a los 100 nm, con distribuciones de tamaño dispersas.
4. Se obtuvieron factores de cubierta mayores a 1/4 para las muestras preparadas con sustratos ópticos con mayor concentración de APTES.

Conclusiones Generales

- Se sintetizaron sustratos ópticos Vidrio-Aptes sin modificar las propiedades ópticas del vidrio, capaces de enlazar partículas de plata por enlaces del grupo amina.
- Se logró la síntesis por reducción de Nanopartículas de plata, monitoreando la banda de absorción óptica al variar: el tiempo, la temperatura y concentraciones de reactantes durante la reacción.
- Se implementaron dos mecanismos de adhesión de NPAg sobre los sustratos ópticos, Crecimiento y Anclaje, obteniendo recubrimientos uniformes en áreas grandes de hasta 1 cm².
- La adhesión de las NPAg se realizó mediante enlaces covalentes. Esta adhesión se conserva aún después de someter a las muestras a baños de ultrasonido por 5 minutos.
- Se obtuvieron factores de cubierta de NPAg sobre sustrato óptico desde 0.003 hasta 0.28 del total del área.

9.1. Modelos matemáticos utilizados en la técnica de reflectometría

Como se menciona en la Sección 3.2.4 se necesitan los modelos de Fresnel y de Forouhi-Bloomer para conocer las constantes ópticas $n(\lambda)$, $k(\lambda)$, así como el espesor t mediante el uso de las cantidades físicas medidas con el reflectómetro $R(\lambda)$ y/o $T(\lambda)$.

El modelo de Fresnel [25] describe el comportamiento de la luz cuando se propaga entre medios con distintos valores del índice de refracción. El modelo de Fresnel establece que la reflectancia R es la proporción entre la potencia electromagnética reflejada y la incidente y su valor depende de la energía de la radiación incidente, la cual puede ser descrita en términos de λ . Para el caso del reflectómetro utilizado en esta investigación se tiene luz no polarizada, por lo que el valor de la reflectancia está en términos de ambas polarizaciones S¹ y P (Ec. 9.1)²

$$R = \frac{\text{Potencia reflejada}}{\text{Potencia incidente}} = \frac{1}{2}(r_{\perp} + r_{\parallel}) \quad (9.1)$$

en donde r_{\perp} representa el coeficiente de reflexión para polarización S (Ec. 9.2) y el término r_{\parallel} es el coeficiente de reflexión para polarización P (Ec. 9.3). Para el caso del reflectómetro, las ecuaciones 9.2 y 9.3 se reducen únicamente en términos de los índices de refracción del medio incidente y el transmitido ya que tanto el ángulo de incidencia como el ángulo del haz transmitido son cero, ya que se trata de una incidencia normal a la superficie, es decir, $\theta_i = \theta_t = 0$

$$r_{\perp} = \frac{n_i \cos \theta_i - n_t \cos \theta_t}{n_i \cos \theta_i + n_t \cos \theta_t} = \frac{n_i(\lambda) - n_t(\lambda)}{n_i(\lambda) + n_t(\lambda)} \quad (9.2)$$

$$r_{\parallel} = \frac{n_i \cos \theta_t - n_t \cos \theta_i}{n_i \cos \theta_t + n_t \cos \theta_i} = \frac{n_i(\lambda) - n_t(\lambda)}{n_i(\lambda) + n_t(\lambda)}. \quad (9.3)$$

Por otra parte, la transmitancia T se define como la proporción entre la potencia de la luz transmitida y la luz incidente y se cumple que la suma de la reflectancia y la transmitancia

¹Polarización S: El campo eléctrico de la luz es perpendicular al plano de incidencia.

²Polarización P: El campo eléctrico de la luz es paralelo al plano de incidencia.

es equivalente a la unidad (Ec. 9.4). Como la reflectancia está en términos de λ , entonces la transmitancia también estará en términos de λ .

$$R + T = 1 \Rightarrow T(\lambda) = 1 - R(\lambda) = \frac{n_t(\lambda)}{n_i(\lambda)} \left(\frac{2n_i(\lambda)}{n_t(\lambda) + n_i(\lambda)} \right)^2 \quad (9.4)$$

El modelo de Forouhi-Bloomer (Ec. 9.5, 9.6) para materiales cristalinos [23] establece que las constantes ópticas n y k son funciones de la energía E de la radiación incidente en el material, y están descritas en términos de constantes A , B y C que dependen totalmente de la estructura del material y de la energía del band gap E_g

$$k(E) = \frac{A(E - E_g)^2}{E^2 - BE + C} \quad (9.5)$$

$$n(E) = n(\infty) + \frac{B_0E + C_0}{E^2 - BE + C} \quad (9.6)$$

tal que $A, B, C > 0$, con $4C - B^2 > 0$, $n(E = \infty) > 1$, con valores de B_0 y C_0 (Ec. 9.7, 9.8) en términos de A, B, C y E_g

$$B_0 = \frac{A}{Q} \left(-\frac{B^2}{2} + E_g B - E_g^2 + C \right) \quad (9.7)$$

$$C_0 = \frac{A}{Q} \left[(E_g^2 + C) \frac{B}{2} - 2E_g C \right] \quad (9.8)$$

$$Q = \frac{1}{2}(4C - B^2)^{\frac{1}{2}}. \quad (9.9)$$

En el caso de materiales amorfos [22] las ecuaciones para $n(E)$ y $k(E)$ (Ec. 9.10, ??) se convierten en sumas cuyo número de términos q depende del número de bandas encontradas en los espectros de n y k

$$k(E) = \sum_{i=1}^q \frac{A_i(E - E_{g_i})^2}{E^2 - B_i E + C_i} \quad (9.10)$$

$$n(E) = n(\infty) + \sum_{i=1}^q \frac{B_{0_i} E + C_{0_i}}{E^2 - B_i E + C_i}. \quad (9.11)$$

En los modelos para ambos casos, materiales cristalinos y amorfos, es posible encontrar el valor de las constantes A, B, C, E_g y $n(\infty)$ utilizando un método de análisis regresivo para mínimos cuadrados no lineal [24], para poder obtener los valores de $n(E), k(E)$ y t .

9.2. Cálculo de la longitud de onda correspondiente al máximo de absorción

La longitud de onda correspondiente a la máxima absorción para cada uno de los casos representados por la Figura 4.5 se obtuvo mediante el ajuste de un polinomio en la zona dentro de la cuál se desea conocer el máximo, es decir, la zona de la banda de absorción principal, tal como lo muestra la Figura 9.1 para posteriormente obtener el máximo de la curva utilizando la primer derivada de la función ajustada. Para todos los espectros

ajustados con los polinomios de grado cinco se obtuvo un coeficiente de correlación mayor a $r^2 > 0.99$. La Tabla 9.1 muestra las curvas ajustadas para cada concentración de APTES, con su correspondiente valor del coeficiente de correlación y el valor obtenido para la longitud de onda correspondiente al máximo.

Concentración APTES (%)	A_0	A_1	A_2	A_3	A_4	A_5	R^2	λ_{\max} (nm)
10.00	-60632.85	1507.47	-14.93	0.07	-1.81×10^{-4}	1.77×10^{-7}	0.98587	220
5.00	400378.97	-9073.32	82.08	-0.37	8.34×10^{-4}	-7.51×10^{-7}	0.98941	216
1.00	3.1	-73024.59	686.85	-3.22	0.007	-7.12×10^{-6}	0.99654	209
0.75	5.39	-128026.14	1214.9	-5.76	0.02	-1.29×10^{-5}	0.99872	208
0.50	3194130	-76585.34	734.03	-3.52	0.008	-8.04×10^{-6}	0.99317	205
0.25	3122.97	-1397.41	19.37	-0.12	3.51×10^{-4}	3.94×10^{-7}	0.99434	204

Tabla 9.1: Valores de los coeficientes de la curva ajustada a cada uno de los espectros de absorción de APTES + etanol. La curva utilizada para el ajuste fue de la forma $A(\lambda) = A_0 + A_1\lambda + A_2\lambda^2 + A_3\lambda^3 + A_4\lambda^4 + A_5\lambda^5$, mostrando en esta tabla los valores de los coeficientes A_i , así como el coeficiente de correlación R^2 y la longitud de onda λ_{\max} para las cuales se tiene absorción máxima.

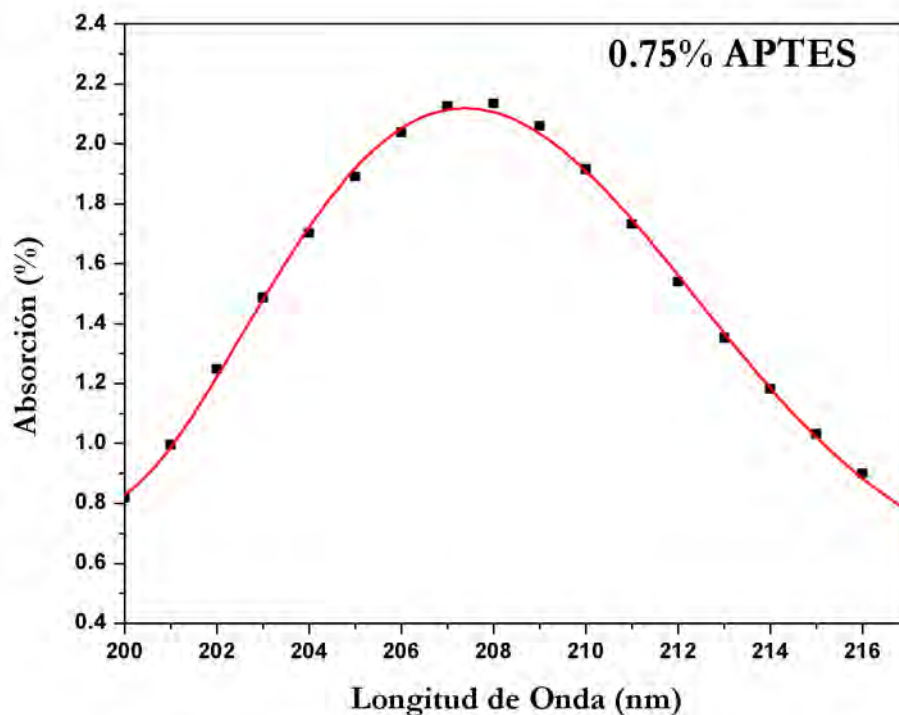


Figura 9.1: Ejemplo del ajuste realizado a los máximos de los espectros de absorción UV de las soluciones de APTES, para conocer el máximo de absorción. Se muestra el ajuste realizado al espectro de absorción de 0.75 % APTES, con un coeficiente de correlación de $r^2 = 0.99872$.

9.3. Síntesis de nanopartículas de plata: variación en T, $T=40 \pm 0.5 \text{ C }^\circ$, $t=24:00 \text{ h}$

El caso de 24:00 h fue un experimento llevado a cabo únicamente para la solución coloidal a la temperatura de $T = 40 \pm 0.5 \text{ C }^\circ$ y se puede interpretar lo siguiente: se pierde la forma de la banda de absorción, comparando con los tiempos de reacción menores, ya que se convirtió en una banda muy ancha lo que significa que la distribución de tamaños es grande; cambia el lugar de la posición del máximo de absorción que se traduce en un cambio en el tamaño de NPAg predominante presente en la solución; y que aumenta la intensidad de la absorción que se debe a que al cambiar el tamaño promedio de los cuerpos absorbentes puede que estos se hallan aglomerado para formar cúmulos y halla aumentado el número de dichos cúmulos debido al tiempo de reacción por lo que al interactuar con la radiación electromagnética va a ser mayor la cantidad absorbida.

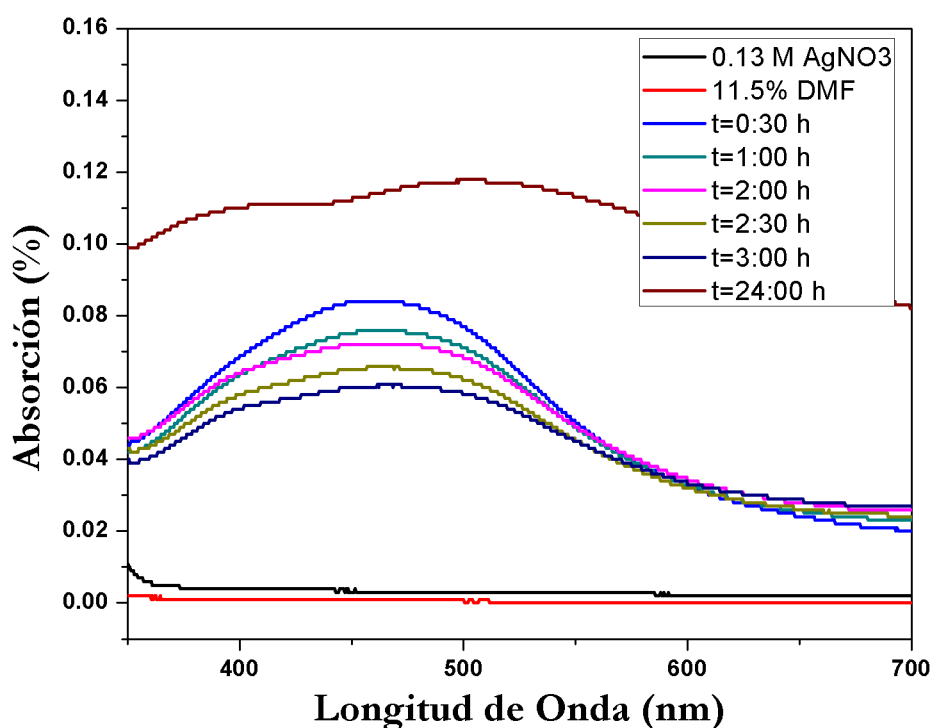


Figura 9.2: Espectros de absorción de la solución coloidal de NPAg en el modo de Cambio de Temperatura a $40 \pm 0.5 \text{ }^\circ\text{C}$.

Bibliografía

- [1] FEYNMAN R. P.; *"There's Plenty of Room at the Bottom"*; Caltech's Engineering and Science, February (1960).
- [2] NORIO T.; *"On the Basic concept of "Nano-Technology"*; in Proceedings of the International Conference on Production Engineering, Tokyo, (1974), part II.
- [3] DREXLER E. K.; *"Molecular Engineering: An Approach to the Development of General Capabilities for Molecular Manipulation"*; Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A. 78 (9), p. 5275-5278, (1974).
- [4] KITTEL C., *"Introduction to Solid State Physics"*, p. 523-530.
- [5] <http://www.azonano.com/article.aspx?ArticleID=1373>; 15 de Febrero del 2017.
- [6] <http://www.britannica.com/technology/scanning-tunneling-microscope>; 15 de Febrero del 2017.
- [7] KREYLING W. G., SEMMLER-BEHNKE M., CHAUDHY Q.; *"A Complementary Definition of Nanomaterials"*; ELSEVIER Science Direct, 5, 165-168, (2010).
- [8] AUFFAN M., ROSE J., BOTTERO J-Y., LOWRY G.V., JOLIVET J-P., WIESNER M. R.; *"Towards a Definition of Inorganic Nanoparticles From an Environmental, Health and Safety Perspective"*; Nature Nanotechnology, DOI: 10.1038/NNANO, p. 242, (2009).
- [9] BINING G. K.; *Atomic force microscope and method for imaging surfaces with atomic resolution*, United States Patent, Patent Number: 4 724 318, Feb 9, (1988).
- [10] CAO G., WANG Y.; *"Nanostructures and Nanomaterials: Synthesis, Properties, and Applications"*; 2nd Edition, World Scientific, p. 433, (2010).
- [11] DAS B., SUBRAMANIAM S., MELLOCH M. R.; *Semicond. Sci. Technol.*; 8, p. 1347, (1993).
- [12] SEMALTONS N. G.; *Nanoparticles by Laser Ablation of Bulk Target Materials in Liquids; Handbook of Nanoparticles*; Maahmood Aliofkhazraei, Springer Reference, (2016).

- [13] RUGAR D., HANSMA P.; *Atomic Force Microscopy*; Physics Today, American Physics Institute, p-23-30, (1990).
- [14] VADILLO-RODRÍGUEZ V., BUSSCHER H, NORDE W., DE VRIES J., DIJKSTRA R. J. B., STOKROOS I., VAN DER MEI H.; *Comparison of Atomic Force Microscopy Interaction Forces between Bacteria and Silicon Nitride Substrata for Thee Commonly Used Immobilization Methods*; Applied and environmental microbiology, p. 5441 - 5446, (2004).
- [15] SPACE ENVIRONMENT TECHNOLOGIES; *ISO 21348 Definitions of Solar Irradiance Spectral Categories*.
- [16] PENNYCOCK S. J., NELLIST P. D.; *Scanning Transmission Electron Microscopy: Imaging and Analysis*; Springer, p. 91-93, (2011).
- [17] PERKAMPUS HEINZ-H.; *UV-Vis Spectroscopy and Applications*; Springer, (1992).
- [18] CHEN Z. ET AL.; *UV-Vis Spectroscopy In: Photoelectrochemical Water Splitting*; SpringerBriefs in Energy, Springer, (2013).
- [19] DOW J. D., REDFIELD D.; *Electroabsorption in Semiconductors: The Excitonic Absorption Edge*; Phys. Rev. B1, 3358-3371, (1970).
- [20] MISRA P., DUBINSKII M.; *Ultraviolet Spectroscopy and UV-Lasers*; Marcel Dekker, (2002).
- [21] SORIN W. V., GRAY D. F.; *Simultaneous Thickness and Group Index Measurement Using Optical LowCoherence Reflectometry*; IEEE Photonics Technology Letters, VOL. 4, NO. 1, p. 105-107, (1992).
- [22] FOROUHI A.R, BLOOMER I.; *Optical Dispersion Relations for Amorphous Semiconductors and Amorphous Dielectrics*, Physical Review, p. 7018–7026, (1986).
- [23] FOROUHI A.R, BLOOMER I.; *Optical Properties of Crystalline Semiconductors and Dielectrics*; Physical Review, p. 1865–1874, (1988).
- [24] LEVENBERG K.; *A Method for the Solution of Certain Non-Linear Problems in Least Squares*; The Quarterly of Applied Mathematics. 2: p. 164, (1944).
- [25] HETCH E.; *Optics*; Addison Wesley, 4th Edition, (2002).
- [26] LAZARIDES A.A., LANCE KELLY K., JENSEN T. R., SCHATZ G.C.; *Optical properties of metal nanoparticles and nanoparticle aggregates important in biosensors*; ELSEVIER, IL 60208-3113, (2000).
- [27] CABOT C., DEGUSSA A.; *Technical Literature*; Personal communication, (2000).
- [28] BRINKER C. J., SCHERER C. W.; *Sol-Gel Science*; Academic Press, San Diego, CA, (1990).
- [29] LUTON M, IYER R., PETKOVIC-LUTON R., VALLONE J., MATRA S.; *Method of extruding oxide dispersion strengthened Alloys*; U.S. Patent 4 818 481, (1989).

- [30] INTERRANTE L. V., HAMPDEN-SMITH M. J.; *Chemistry of Advanced Materials: An Overview*; Wiley-VCH, New York, 1998.
- [31] GOGOTSY Y.; *Nanomaterials Handbook*; Taylor and Francis Group, p. 25 - 36, (2006).
- [32] CHATTOPACHYAY K., SANKAR D. N.; *Size-Dependant Optical Properties of Nanoparticles Analyzed by Spectroscopy Ellipsometry*; Handbook of Nanoparticles, Springer, p. 1 - 24, (2015).
- [33] BASET S., AKBARI H., ZEYNALI H., SHAFIE M.; *Size measurement of metal and semiconductor nanoparticles via UV-Vis absorption spectra*; Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures, Vol. 6, No 2, p. 709 - 716, (2011).
- [34] ROBINSON D. A., JONESB S. B., WRAITHC J. M., ORD D., FRIEDMANE S. P.; *A Review of Advances in Dielectric and Electrical Conductivity Measurement in Soils Using Time Domain Reflectometry*; Vadoze Zone Journal, Vol. 2 No. 4, p. 444 - 475, (2003).
- [35] KREIBIG U.; *Electronic properties of small silver particles: the optical constants and their temperature dependence*; J. Phys. F: Metal Phys, Vol. 4, (1974).
- [36] CHRISTIAN P., VON DER KAMMER F., BAALOUSHA M., HOFMANN TH.; *Nanoparticles: structure, properties, preparation and behaviour in environmental media*, Springer Science+Bussines Media, p. 323-343, (2008).
- [37] TALEB A., PETIT C., M. P. PILENI M. P.; *Optical Properties of Self-Assembled 2D and 3D Superlattices of Silver Nanoparticles*, J. Phys. Chem., p. 2214 - 2220, (1998).
- [38] ANIL KUMAR S., MAJID KAZEMIAN ABYANEH, GOSAVI S. W., SULABHA K. KULKARNI, RENU PASRICHA, ABSAR AHMAD, KHAN M. I.; *Nitrate reductase-mediated synthesis of silver nanoparticles from AgNO₃*; Biotechnology Letters, p.439-445, (2007).
- [39] PASTORIZA-SANTOS I., LUIS M., LIZ-MARZÁN; *Reduction of silver nanoparticles in DMF. Formation of monolayers and stable colloids*, Pure Appl. Chem., Vol. 72, p. 83-90, (2000).
- [40] NURISMALIZA J., RUSLINDA A. R., ARSHAD M. K., SUBASH C. B., FATIN M. F., VOON C. H., FOO K. L., HASHIM U., AYUB R. M.; *Surface Properties of Modified Nanodiamond on Silicon via a Spray Method*, K. Terengganu, Malaysia, (2015).
- [41] SIGMA ALDRICH, CAS Number 919-30-2, Bellstein Registry Number 1754988, EC Number 213-048-4, MDL number MFCD00008207, PubChem Substance ID 24867571.