



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

CENTRO DE NANOCIENCIAS Y NANOTECNOLOGÍA

SÍNTESIS DE NANO-RODILLOS DE ORO Y
SINTONIZACIÓN DE SU RESPUESTA PLASMÓNICA
PARA SU DEPÓSITO SOBRE MONOCAPAS DE WS_2

T E S I S

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:

Licenciado en Nanotecnología

PRESENTA:

Mónica Estefanía Martínez Saucedo

TUTOR:

Dr. José Manuel Romo Herrera

Ensenada, Baja California, Diciembre 2017





Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Los números naturales son el conjunto conformado por 1,2,3... de unidad en unidad hasta el infinito.

Los números enteros son todos los números naturales más los negativos de los naturales y son infinitos.

Los números racionales son todos los números que pueden escribirse como el cociente de dos enteros y son infinitos.

Los números irracionales son todos los números que no pueden escribirse como el cociente de dos números enteros y son infinitos.

Para Crecencio, Isabel, Nancy y Fernando.

Agradecimientos

Gracias a mis padres por su apoyo incondicional, por ser un ejemplo y una guía para mi. A mis hermanos por ser mis amigos, confidentes, cómplices y compañeros de vida. A mis compañeros de carrera, quienes más que mis amigos se convirtieron en mi familia de Ensenada.

Gracias al Dr. José Manuel Romo Herrera por permitirme ser parte de su proyecto de investigación, por sus enseñanzas, su paciencia y su apoyo en la realización de la presente tesis. Por su apoyo en el manejo del TEM y del SEM.

Gracias a la UNAM por todos los recursos tanto académicos como materiales que me ha brindado durante mi formación académica. Al CNyN que se convirtió en mi segunda casa. A mis profesores y todos los que conforman la comunidad CNyN-UNAM.

Gracias al Dr. Sergio Aguila, al Dr. Andrés de Luna, a la Dra. Catalina López y al Dr. Oscar Contreras por ayudarme en la revisión y evaluación de la presente tesis.

Agradezco el apoyo del Ing. Israel Gradilla en el manejo del SEM y del M.C. Eduardo Murillo en el manejo del AFM.

Agradezco el apoyo brindado a través del proyecto DGAPA-PAPIIT IA103117(J.M.R.-H.) por parte de la UNAM y a la subvención Fordecyt 272894 por parte de CONACyT (O.E.C.). Así mismo agradezco el apoyo económico otorgado como beca proveniente del proyecto DGAPA-PAPIIT IA103117.

Declaración de autenticidad

Hago constar que el trabajo que presento es de mi autoría y que todas las ideas, citas textuales, datos, ilustraciones, gráficas, etc. sacados de cualquier obra o debidas al trabajo de terceros, han sido debidamente identificados y citados en el cuerpo del texto y en la bibliografía y acepto que en caso de no respetar lo anterior puedo ser sujeto de sanciones universitarias.

Afirmo que el material presentado no se encuentra protegido por derechos de autor y me hago responsable de cualquier reclamo relacionado con la violación de derechos de autor.

Mónica Estefanía Martínez Saucedo. Ensenada, Baja California, Diciembre 2017

Resumen

Los nano-rodillos de oro presentan resonancias plasmónicas superficiales localizadas (LSPR por sus siglas en inglés) de dos tipos: la LSPR-Transversal y la LSPR-Longitudinal. Al modificar el tamaño del nano-rodillo, es posible modificar la frecuencia a la cual se presenta la LSPR-Longitudinal. Se ha reportado que es posible sintonizar la LSPR-Longitudinal dentro de un rango de frecuencias que abarcan el ultravioleta (UV), el visible y el infrarrojo-cercano.

Por otra parte, las monocapas de dicalcogenuros de metales de transición (TMDs por sus siglas en inglés), son materiales bidimensionales que presentan propiedades semiconductoras, lo que las ha convertido en un material muy prometedor para diversas aplicaciones. Sin embargo, la extrema delgadez de los TMDs, limita la eficiencia de estos materiales en algunas aplicaciones ópticas. Una de las propuestas para superar dichas limitaciones, es el diseño y la creación de nanoestructuras híbridas que permitan combinar las propiedades plasmónicas de los TMDs y las nanopartículas plasmónicas.

En el presente trabajo se pretende obtener un decorado de nano-rodillos de oro que recubra las monocapas TMD del tipo WS_2 , utilizando la técnica de recubrimiento por giro. Así mismo se buscará que la LSPR-longitudinal de los nano-rodillos se presente a una longitud de onda tal que la energía que se requiere para excitar el plasmón sea lo más cercana posible al valor de la banda prohibida de las monocapas de WS_2 .

Para obtener los nano-rodillos de oro se utilizó la metodología conocida como síntesis mediada por semillas. Se modificó la razón de aspecto de los nano-rodillos variando la concentración de semillas en la solución de crecimiento y se realizó el depósito de los nano-rodillos sobre las monocapas de WS_2 utilizando la técnica de depósito por giro. Las monocapas de WS_2 fueron proporcionadas mediante una colaboración con el Grupo del Dr. Andrés de Luna Bugallo. La caracterización durante las diferentes etapas experimentales se realizó mediante Espectroscopía UV-Vis, Microscopía Electrónica de Transmisión, Microscopía óptica, Microscopía Electrónica de Barrido y Microscopía de Fuerza atómica.

De manera que, se logró sintonizar el plasmón longitudinal de los nano-rodillos entre los 711nm y los 890nm. A mayor concentración de semillas en la solución de crecimiento se obtuvieron razones de aspecto más grandes y la LSPR-Longitudinal tiende a presentarse en longitudes de onda del IR-cercano. Finalmente, se logró construir un material híbrido compuesto por nano-rodillos de oro, sobre monocapas TMD de WS_2 utilizando el método de recubrimiento por giro. Los nano-rodillos utilizados presentaron un pico en la banda de absorbancia atribuida al LSPR-Longitudinal en los 719nm, mientras que las monocapas TMD presentan una banda de prohibida de 1.92 eV \approx 644 nm. Aún así, valdría la pena realizar más pruebas para mejorar la eficiencia del recubrimiento y/o aumentar la densidad de NPs sobre las monocapas TMDs.

Índice general

Agradecimientos	III
Índice de figuras	XI
Índice de tablas	XV
1. Introducción	1
1.1. Las propiedades del oro a escala nanométrica	1
1.1.1. Las propiedades plasmónicas de las nanoestructuras de oro	1
1.2. Nanoestructuras bidimensionales	3
1.2.1. Monocapas de dicalcogenuros de metales de transición	3
1.3. Nanoestructuras híbridas de nanopartículas/monocapas TMD	4
2. Antecedentes	7
2.1. Nano-rodillos de oro	7
2.1.1. Nano-rodillos modelados	7
2.1.2. Nano-rodillos penta-gemelados	7
2.1.3. Nano-rodillos monocristalinos	8
2.2. Modificación de la razón de aspecto de los nano-rodillos	9
2.3. Construcción de nanoestructuras híbridas de nanomateriales metálicos/- materiales 2D	10
3. Hipótesis y Objetivos	13
3.1. Hipótesis	13
3.2. Objetivo General	13
3.3. Objetivos particulares	13
4. Metodología Experimental	15
4.1. Síntesis de nano-rodillos de oro	16
4.1.1. Preparación de las muestras para UV-Vis	17
4.1.2. Preparación de las muestras para TEM	17
4.2. Sintonización del LSPR-Longitudinal de los nano-rodillos	18

ÍNDICE GENERAL

4.3. Estabilidad de las nanopartículas de oro cuasi-esféricas en concentraciones bajas de CTAB	19
4.4. Depósito de los nano-rodillos de oro sobre los TMDs de WS ₂ mediante la técnica de recubrimiento por giro	19
4.4.1. Pruebas de velocidad y concentración de nanopartículas con el <i>spin-coater</i>	20
4.4.2. Caracterización de los TMDs de WS ₂	21
4.4.3. Depósito de los Nanorodillos sobre los TMDs de WS ₂	21
5. Resultados y Discusión	23
5.1. Síntesis de nano-rodillos de oro	23
5.1.1. Resultados de la caracterización por UV-Vis	23
5.1.2. Resultados de la caracterización por TEM	23
5.2. Sintonización del LSPR de los nano-rodillos	25
5.2.1. Resultados de la caracterización por UV-Vis	26
5.2.2. Resultados de la caracterización por TEM	28
5.3. Estabilidad de las nanopartículas de oro cuasi-esféricas en concentraciones bajas de CTAB	31
5.4. Depósito de los nano-rodillos de oro sobre las monocapas de WS ₂ utilizando la técnica de recubrimiento por giro	34
5.4.1. Resultados de las pruebas de velocidad y de la concentración de NPs con el <i>spin-coater</i>	35
5.4.2. Resultados de la caracterización de los TMDs de WS ₂	38
5.4.3. Resultados del depósito de los nano-rodillos sobre los TMDs de WS ₂	38
6. Conclusiones	45
A. Apéndice 1	47
B. Apéndice 2	49
C. Apéndice 3	51
Bibliografía	53

Índice de figuras

1.1. Esquema descriptivo de la LSPR-Longitudinal y de la LSPR-transversal.	2
1.2. Comparación entre la estructura de bandas y la estructura atómica del grafeno, las monocapas TMD y el Nitruro de Boro(BN).	5
2.1. Modelo de la estructura cristalina de un nano-rodillo penta-gemelado.	8
2.2. Esquema descriptivo sobre diversas metodologías para la construcción de nanoestructuras híbridadas.	11
4.1. Esquema representativo del procedimiento para la formación de semillas para la síntesis de los nano-rodillos de oro	16
4.2. Esquema representativo del procedimiento para preparar la solución de crecimiento de los nano-rodillos de oro. Las molaridades que se describen en el esquema corresponden a la molaridad que tendrá de cada reactivo la solución de crecimiento.	17
4.3. Esquema representativo del procedimiento para crecer los nano-rodillos	18
4.4. <i>Spin-coater</i>	20
5.1. Espectro de absorbancia UV-Vis de los nano-rodillos de oro.	24
5.2. Imágenes de los nano-rodillos de oro obtenidas por TEM.	24
5.3. Análisis de la morfología de los nano-rodillos de oro. (a)Distribución del largo, (b)distribución de la anchura, (c)distribución de la razón de aspecto de los nano-rodillos.	25
5.4. Comparación entre los espectros de absorbancia de los nanorodillos sintetizados con diferentes concentraciones de semillas.	27
5.5. Relación entre la concentración de semillas en la solución de crecimiento y la posición del pico del espectro de absorbancia. La concentración de semillas se mide por (a) el número de semillas por μL de solución de crecimiento y (b)los μL de semillas agregados a la solución de crecimiento.	28
5.6. Comparación de la morfología de los nano-rodillos sintetizados con diferentes concentraciones de semillas. Imágenes obtenidas por TEM.	29
5.7. Comparación entre la distribución del largo de los nano-rodillos con (a) $1\mu\text{L}$, (b) $8\mu\text{L}$ y (c) $25\mu\text{L}$ de semillas	30

ÍNDICE DE FIGURAS

5.8. Comparación entre la distribución de la anchura de los nano-rodillos con (a) $1\mu\text{L}$, (b) $8\mu\text{L}$ y (c) $25\mu\text{L}$ de semillas.	30
5.9. Comparación entre la distribución de la razón de aspecto de los nano-rodillos con (a) $1\mu\text{L}$, (b) $8\mu\text{L}$ y (c) $25\mu\text{L}$	31
5.10. Comparación entre los espectros de absorbancia de las NPs de Au quasi-esféricas con diferentes concentraciones de CTAB. Medición inicial	32
5.11. Comparación entre los espectros de absorbancia de las NPs de Au quasi-esféricas con una concentración de CTAB de 15mM. Seguimiento durante 21 días	33
5.12. Comparación entre los espectros de absorbancia de las NPs de Au quasi-esféricas con una concentración de CTAB de 0.5mM. Seguimiento durante 7 días.	33
5.13. Comparación entre los espectros de absorbancia de las NPs de Au quasi-esféricas con una concentración de CTAB de 0.1mM. Seguimiento durante 22 días.	34
5.14. Comparación entre los espectros de absorbancia de las NPs de Au quasi-esféricas con una concentración de CTAB de 0.1mM, 0.5mM y 15mM.	35
5.15. Imágenes de SEM de la distribución de las NPs de Au sobre los sustratos de Silicio. Las NPs fueron depositadas a diferentes velocidades con el <i>spin-coater</i>	36
5.16. Imágenes de SEM de la distribución de NPs de Au sobre los sustratos de Silicio. Las NPs fueron depositadas a diferentes concentraciones modificando el número de gotas que se agregan al sustrato.	37
5.17. Imágenes de los TMDs de WS_2 obtenidas con el microscopio óptico. En (a) y (b) se muestra el Sustrato 1, las imágenes fueron capturadas a 40x. En (c) y (d) se muestra el Sustrato 2, la imagen en (c) fue capturada a 20x, mientras que en (d) a 40x	39
5.18. Imágenes de los TMDs de WS_2 obtenidas con el AFM. El sustrato 1 se muestra en (a) y (b), mientras que el Sustrato 2 se muestran en (c) y (d)	40
5.19. Imágenes de los TMDs de WS_2 obtenidas mediante SEM. El sustrato 1 se muestra en (a) y (b), mientras que el Sustrato 2 se muestran en (c) y (d)	41
5.20. Densidad de los nano-rodillos de Au sobre los TMDs de WS_2 en el Sustrato 2. Imágenes obtenidas mediante SEM.	42
5.21. Imágenes obtenidas mediante SEM en las cuales se aprecia la “mancha” de la gota que se identificó en el sustrato 2. En la imagen del inciso(a) se puede apreciar el área completa de la “mancha” mientras que en el inciso (b) se muestra un acercamiento al borde de la misma.	43
A.1. Espectros de absorbancia de los nano-rodillos de oro utilizados como decorado de los TMDs.	47
B.1. Comparación entre los espectros de absorbancia de los nanorodillos sintetizados con $15\mu\text{L}$, $20\mu\text{L}$, $25\mu\text{L}$, $30\mu\text{L}$ y $35\mu\text{L}$ de semillas.	49

C.1. Comparación entre los espectros de absorbanza de de las NPs de Au cuasi-esféricas a diferentes concentraciones de CTAB 6 días después de tomar la primera medición. 51

Índice de tablas

4.1. Parámetros para la disminución de la concentración de CTAB	19
4.2. Pruebas de velocidad y concentración de NPs para el depósito por giro .	21

Introducción

1.1. Las propiedades del oro a escala nanométrica

El oro es uno de los llamados metales nobles, clasificado en la tabla periódica dentro del grupo 11, en el período 6, en la posición 79 dentro de la sección de los metales de transición. Su símbolo químico es *Au* que proviene del latín *aurum* que significa amanecer radiante. El oro posee una masa atómica de 197 uma y únicamente dos estados de oxidación (+3 y +1). Su configuración electrónica puede escribirse como $[Xe]4f^{14} 5d^{10} 6s^1$ y es esta distribución electrónica la que le concede propiedades tanto físicas como químicas que han sido valoradas desde épocas antiguas como su brillo, su capacidad para conducir electricidad y su baja reactividad con otros elementos(1).

En las últimas décadas, se ha descubierto que los nanocristales de metales nobles, tales como el oro, presentan propiedades ópticas interesantes. Dichas propiedades provienen de la formación de modos plasmónicos, que ocurren cuando los electrones libres que rodean al nanocristal interactúan con un campo electromagnético. Éstos modos dan lugar a un aumento en la capacidad del material para dispersar y absorber luz. Los modos plasmónicos de una nanopartícula de metal se encuentran determinados por su forma, tamaño, composición y el medio que las rodea(21). Por lo que las nanoestructuras de oro se han convertido en materiales muy prometedores en áreas como la electrónica, la óptica y la biomédica(3, 21).

1.1.1. Las propiedades plasmónicas de las nanoestructuras de oro

Al estado de la materia en el que los átomos se encuentran desasociados conformando un gas de partículas con carga (electrones e iones positivos), las cuales se encuentran libres y en movimiento, se le conoce como plasma(4). Cuando las cargas negativas se mueven con respecto a las cargas positivas se dice que el plasma oscila, como ocurre en los metales conductores, en los cuales los electrones se mueven con respecto a una carga positiva. La cuantización de esta oscilación resulta en una cuasi-partícula llamada plasmón(6).

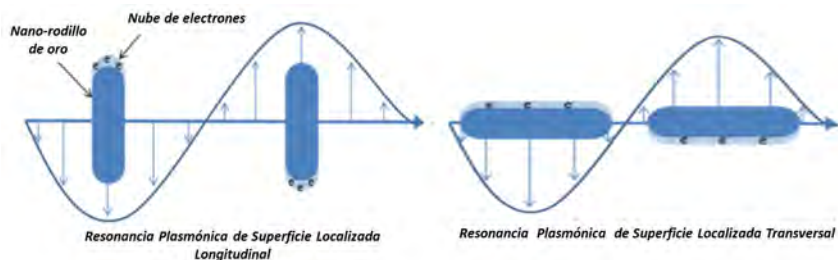


Figura 1.1: Esquema descriptivo de la LSPR-Longitudinal y de la LSPR-transversal.

Ahora imaginemos una nanopartícula de un material conductor, con un diámetro d y que interactúa con un campo electromagnético (un haz de luz), que oscila a una frecuencia tal, que la longitud de onda λ es mucho mayor que d . Cuando el haz de luz interactúa con los electrones de conducción, la carga se polariza sobre la superficie de la nanopartícula. Esta polarización induce un campo eléctrico dentro de la nanopartícula el cual a su vez ejerce una fuerza de restitución efectiva, ocasionando que las cargas oscilen(6). A cierta frecuencia de resonancia, las oscilaciones causadas por la fuerza de restitución efectiva se encuentran en fase con el campo electromagnético oscilante. Como resultado, la luz incidente es absorbida por la nanopartícula y se amplifica el campo electromagnético dentro de la región cercana a la superficie de la misma. A este tipo de resonancia se le conoce como resonancia del plasmón de superficie localizada (LSPR, por sus siglas en inglés) (11).

Entre las primeras nanoestructuras de oro que comenzaron a estudiarse se encuentran las nanopartículas (NPs) esféricas o cuasi-esféricas, las cuales se popularizaron debido a que su síntesis es relativamente sencilla(12). Lo cual se debe a que la estructura esférica es la morfología que se forma de manera más favorable, tanto en términos cinéticos como termodinámicos(20). A pesar, de que es la morfología más común, el rango de longitudes de onda dentro del cual es posible sintonizar el plasmón de la nanopartícula esférica es muy pequeño(12).

Posteriormente comenzaron a investigarse nanoestructuras anisotrópicas de oro, tales como los nano-rodillos. Los nano-rodillos conservan algunas de las propiedades de las nanopartículas cuasi-esféricas, sin embargo, su principal característica es que presentan dos bandas de LSPR, una que se debe al ancho del nano-rodillo denominada LSPR-transversal y otra debida al largo del nano-rodillo, llamada LSPR-longitudinal. En la Figura (1.1) se muestra un esquema descriptivo de cómo interactúa el haz de luz con la estructura del nano-rodillo para generar estas bandas de resonancia plasmónica localizada. La forma más común para describir a estas estructuras es utilizando un parámetro conocido como la razón de aspecto, el cual se define como el cociente entre el largo y el ancho del nano-rodillo. Una de las características más interesantes del plasmón en los nano-rodillos es que al modificar su razón de aspecto es posible sintonizar la longitud de onda a la cual se presenta la LSPR-longitudinal dentro del rango del visible y el infrarrojo-cercano(IR-cercano)(20).

1.2. Nanoestructuras bidimensionales

Los nanomateriales bidimensionales (2D) son materiales que manifiestan propiedades únicas originadas a partir de su grosor atómico y sus características morfológicas 2D, tales como una elevada área superficial y propiedades fisicoquímicas específicas, lo que los transforma en posibles bloques de construcción y plataformas tanto para el avance científico como el desarrollo tecnológico(11).

Si se trata de materiales bidimensionales es obligado hablar del grafeno. Desde su descubrimiento en el 2004, por los físicos Andre Geim y Konstantin Novoselov, premios Nobel 2010, se ha popularizado debido a sus propiedades tanto físicas como químicas. El grafeno es el material más delgado conocido, es 100 veces más fuerte que el acero, un mejor conductor eléctrico y de calor que el cobre, es flexible y en gran medida transparente. Las posibles aplicaciones del grafeno van desde baterías y celdas de combustible hasta una nueva generación de chips para computadoras y pantallas flexibles. Sin embargo, una de las principales limitaciones del grafeno es su incapacidad para actuar como un semiconductor, los cuales son la piedra angular de la microelectrónica (18).

En la búsqueda de superar esta debilidad del grafeno se han descubierto y sintetizado nuevos materiales bidimensionales que prometen fusionar la flexibilidad y la transparencia del grafeno con las propiedades electrónicas necesarias para poder adaptarse a la microelectrónica de hoy en día(18).

1.2.1. Monocapas de dicalcogenuros de metales de transición

Las monocapas de dicalcogenuros de metales de transición, abreviadas TMD por sus siglas en inglés (*transitional metal dichalcogenides*), son nanoestructuras 2D constituidas de algún metal de transición del grupo 6 de la tabla periódica y de un elemento del grupo 16 (un calcógeno). Su estructura atómica es un arreglo tipo sándwich en la que las dos capas externas las forman los átomos del calcógeno mientras que en la sección central se encuentran los átomos del metal de transición, integrando una estructura tipo prismática trigonal. Las monocapas TMD poseen una estructura química de tipo MX_2 (usualmente $M = Mo, W$; $X = S, Se$) y manifiestan bandas prohibidas cuya energía se encuentra dentro de la región del espectro electromagnético que comprende la sección entre el visible y el infra-rojo (IR). Esto las convierte en materiales muy prometedores en áreas como la fotónica y la optoelectrónica(13).

Una de las propiedades que vuelve más atractivas a las TMD es su banda prohibida, la cual es directa y se encuentra dentro del rango de energías que permiten clasificarlas como materiales semiconductores. En la Figura (1.2)(11) se muestra una comparación entre la estructura de bandas y la estructura atómica de 3 nanomateriales bidimensionales representativos: el grafeno, las monocapas TMD y el nitruro de boro (BN). Se puede apreciar que el grafeno posee una banda prohibida de ~ 0 eV lo que le concede más bien propiedades conductoras. También se aprecia que las TMD, en el caso es-

pecífico del MoS_2 , posee una banda prohibida de 1.8 eV, lo que le concede propiedades semiconductoras, mientras que en el BN la banda prohibida es de 5.9 eV, lo que le concede propiedades aislantes(11).

Los dos ejemplos más típicos de las monocapas TMD son el MoS_2 , el cual es un semiconductor tipo-n, y el WSe_2 , el cual es un semiconductor tipo-p. En el caso específico del MoS_2 , puede generar una fotoluminiscencia alta, además posee una absorbancia de 5-10 %, la cual es relativamente mayor que en el grafeno y en el silicio, sin embargo se sigue considerando baja si se compara con los materiales en bulto(11).

1.3. Nanoestructuras híbridas de nanopartículas/monocapas TMD

Algunos materiales 2D (el dióxido de grafeno o el MoS_2 , por citar algunos) pueden presentar fotoluminiscencia. Sin embargo, sus dimensiones tan delgadas (monocapas) ocasionan un gran reto para la interacción de la luz con el material, resultando en una reducida absorción de la luz (11).

Una propuesta para mejorar la absorción de luz en las monocapas TMD, es la elaboración de nanoestructuras híbridas, las cuales combinan nanomateriales metálicos plasmónicos con materiales bidimensionales debido a la presencia del plasmón. En estas estructuras, además, se presentan efectos eléctricos tales como el aumento en la eficiencia del material para conducir cargas eléctricas a partir de fotones. Por lo que han sido ampliamente estudiadas en áreas como la física de dispositivos, las ciencias de la energía, las ciencias ambientales, las ciencias de la información y la biotecnología. Las nanoestructuras híbridas de NPs plasmónicas/materiales 2D tienen aplicaciones en áreas como: señales ópticas, fotocatalisis y optoelectrónica (11).

Interacciones mutuas entre el efecto plasmónico y la fotoluminiscencia de los semiconductores 2D en los materiales híbridos pueden incrementar o extinguir la respuesta óptica original de los materiales semiconductores 2D (11). Ambas situaciones pueden ser aprovechadas en distintas aplicaciones.

Un ejemplo en el que la fotoluminiscencia de los materiales híbrido es incrementada lo representa los resultados reportados por Sobhani y colaboradores quienes lograron triplicar la corriente fotoeléctrica y duplicar la señal fotoluminiscente de las monocapas de MoS_2 utilizando NPs de oro tipo core-shell (19).

Por su parte, Fu Xiuli y colaboradores aprovechan el efecto de poder extinguir la propiedad original de fluorescencia del óxido de grafeno mediante la incorporación de NPs de oro, para poder detectar la presencia de iones de Plomo en medio acuoso (5). El óxido de grafeno por sí sólo presenta fotoluminiscencia, sin embargo, al agregar NPs de Au sobre su superficie la fluorescencia es extinguida debido a un fenómeno conocido como transferencia de energía mediante resonancia fluorescente (FRET). Posteriormente, ante la presencia del ión $Pb(2+)$ la lixiviación de las NPs de Au es acelerada, auxiliada con la presencia de tiosulfato ($S_2O_3(-2)$) y 2-mercaptoetanol. De manera

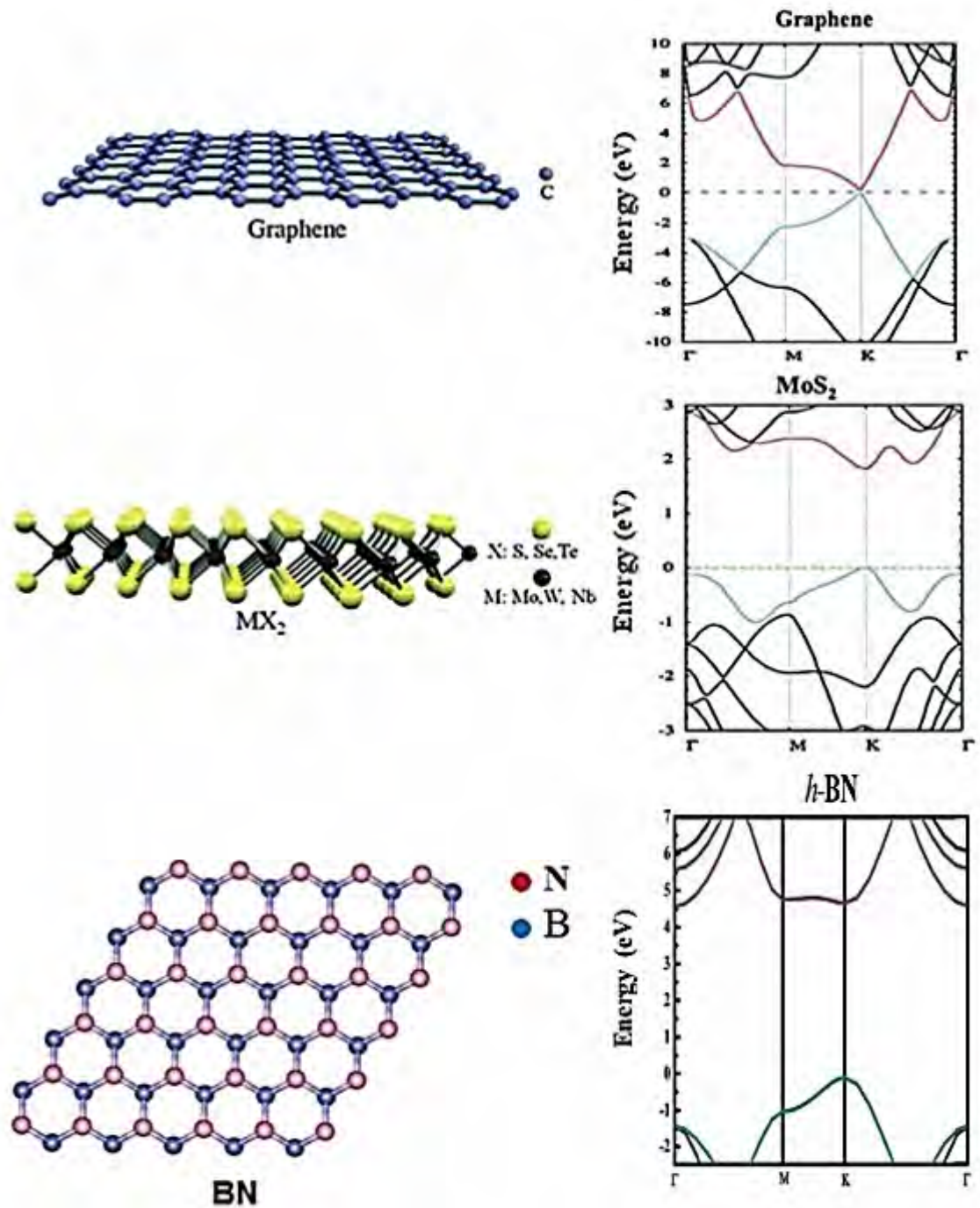


Figura 1.2: Comparación entre la estructura de bandas y la estructura atómica del grafeno, las monocapas TMD y el Nitruro de Boro(BN).

1. INTRODUCCIÓN

que, una vez retiradas las NPs, el óxido de grafeno recupera la fluorescencia y se “enciende” nuevamente el efecto óptico. Así pues, la conjunción del material híbrido y las propiedades ópticas del conjunto permiten presentarlo como un potencial sistema para detectar la presencia del ión $\text{Pb}(2+)$ en el agua (5).

Por su parte, en el área de la fotocatalisis se ha demostrado la posibilidad de utilizar semiconductores para producir H_2 a partir de la descomposición fotocatalítica del agua. Esta es una alternativa muy prometedora, ya que nos permite utilizar la energía solar para producir un combustible amigable con el ambiente(11). En un trabajo publicado en el 2014, Zongyou Yin y colaboradores, demostraron la mejora de la actividad fotocatalítica del MoS_2 al agregarle NPs de Au. Posteriormente implementaron la combinación de estos dos materiales en una celda fotoelectroquímica (PEC por sus siglas en inglés), para romper las moléculas del agua y mejorar la producción de hidrógeno. (23).

En el presente trabajo se pretende diseñar una metodología para el decorado de monocapas TMD con NPs plasmónicas, que permita la obtención de materiales híbridos. En particular se utilizarán nano-rodillos de oro como NPs plasmónicas y monocapas de WS_2 como monocapas TMD.

Antecedentes

2.1. Nano-rodillos de oro

Existen diversos métodos de síntesis que nos permiten obtener nano-rodillos de oro con diferentes estructuras cristalinas, los cuales podemos clasificar en tres grandes grupos: los nano-rodillos modelados, los nano-rodillos penta-gemelados y los nano-rodillos monocristalinos. A continuación se describirán brevemente en qué consiste cada uno.

2.1.1. Nano-rodillos modelados

Los nano-rodillos modelados reciben este nombre debido a que para darles la forma de rodillo se hace uso de un molde, el cual puede ser una membrana nano-porosa de alúmina o policarbonato, sílice mesoporoso SBA-15 o nanotubos de sílice funcionalizados en la parte interna. Para crecer los nano-rodillos se realiza un depósito de oro dentro de los poros. Éste puede llevarse a cabo mediante deposición electroquímica, calcinación o crecimiento selectivo del oro en zonas funcionalizadas. El paso final en todos los casos consiste en disolver el molde para obtener los nano-rodillos suspendidos en una solución(20).

Los nano-rodillos modelados poseen diámetros entre los 6 nm y un poco más de los 50 nm, dependiendo del tipo de molde utilizado. Si se utiliza como molde una membrana nano-porosa o nanotubos de sílice, se obtienen nano-rodillos poli-cristalinos cuyas razones de aspecto varían de 1-21, mientras que si se utiliza sílice mesoporoso los nano-rodillos obtenidos serán monocristalinos(20).

2.1.2. Nano-rodillos penta-gemelados

La principal característica de los nano-rodillos penta-gemelados es su estructura cristalina, la cual se muestra en la Figura (2.1). Consiste en la unión de 5 segmentos triangulares con terminaciones en caras triangulares $\{111\}$ para formar las puntas. Cada

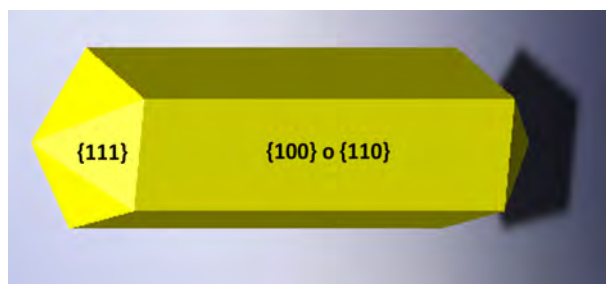


Figura 2.1: Modelo de la estructura cristalina de un nano-rodillo penta-gemelado.

par de segmentos se encuentra unido por una frontera de grano conocida como plano de gemelado(20).

De manera general, el método de síntesis para obtener nano-rodillos penta-gemelados está basado en el popular método de química coloidal de síntesis “mediado por semillas” (9). Consiste en la preparación de semillas de oro de ~ 3.5 nm de diámetro estabilizadas con citrato y la preparación de 3 soluciones de crecimiento, de manera que, se colocan las semillas en la primera solución de crecimiento y después se van realizando transferencias de la primera solución a la segunda y finalmente de la segunda a la tercera, por lo que también se le conoce como el método de los 3 pasos. Los nano-rodillos resultantes presentan diámetros entre los 20-22 nm y razones de aspecto de ~ 20 (20).

2.1.3. Nano-rodillos monocristalinos

En esta sección se engloba a los nano-rodillos de oro resultantes de las síntesis químicas húmedas, en las cuales se utiliza CTAB (bromuro de cetil-trimetilamonio) como surfactante y plata como elemento indispensable para la formación de los nano-rodillos (15).

El método más común para sintetizar nano-rodillos de oro mono-cristalinos mediados por plata es la síntesis mediada por semillas, la cual fue desarrollada inicialmente por Murphy y colaboradores(8) y El Sayed y colaboradores(15). Consiste en dos etapas: la primera es la preparación de nanopartículas esféricas de oro de ~ 3 nm de diámetro estabilizadas con CTAB, las cuales cumplirán la función de semillas en la formación de los nano-rodillos. La segunda etapa consiste en la preparación de una solución de crecimiento en la cual se formarán los nano-rodillos a partir de las semillas previamente preparadas. Existen diversas variaciones en el método, sin embargo de manera general se utiliza como fuente de oro al ácido cloro-áurico y como agentes reductores del oro al borohidruro de sodio (en la preparación de semillas) y al ácido ascórbico (en la solución de crecimiento). La solución de crecimiento contiene, entre otros elementos, nitrato de plata, compuesto que se considera indispensable para la formación de los nano-rodillos monocristalinos(8, 15, 20).

2.2. Modificación de la razón de aspecto de los nano-rodillos

Debido a que las propiedades tanto físicas como químicas de los nano-rodillos dependen en gran medida del tamaño de las nanopartículas, la búsqueda de una síntesis que permita modificar la razón de aspecto y consecuentemente la LSPR-longitudinal de los nano-rodillos, ha sido el objeto de diversas investigaciones. Bajo estos términos el método de síntesis mediada por semillas, anteriormente descrito ha sido bien documentado(22).

En la síntesis mediada por semillas se pueden variar diversos parámetros para modificar el tamaño de los nano-rodillos. En el 2013, Hormozi-Nezhad y colaboradores(7) usaron un modelo al que llamaron modelo RMS para analizar el efecto que podría tener en los nano-rodillos el modificar ciertos parámetros representativos: la razón entre el ácido ascórbico y los iones de Au^{3+} , la concentración del nitrato de plata, la concentración de CTAB y la concentración de semillas que se agrega a la solución de crecimiento. Encontraron los resultados que a continuación se describen.

Efecto al modificar la proporción entre el Ácido Ascórbico y los iones Au^{3+} :

La razón de aspecto de los nano-rodillos decrece con el incremento de la concentración del ácido ascórbico. Como resultado la banda de absorbancia que corresponde a la LSPR-longitudinal de los nano-rodillos se mueve hacia el ultravioleta (UV); sin embargo, cuando la relación molar entre el ácido ascórbico y el Au^{3+} excede la proporción estequiométrica, se incrementa la presencia de productos secundarios tales como cubos y nanopartículas esféricas(7).

Efecto al modificar la concentración de Nitrato de Plata: Al incrementar la concentración de nitrato de plata, también se incrementa la razón de aspecto de los nano-rodillos. Lo cual genera un corrimiento de la banda de absorbancia, correspondiente a la LSPR-longitudinal, hacia el IR-cercano. Sin embargo, si la concentración sobrepasa los 1.2×10^{-4} , la razón de aspecto de los nano-rodillos comienza a decrecer, moviendo el plasmón hacia el UV(7).

Efecto al modificar la concentración de CTAB: Si se aumenta la concentración de CTAB se obtienen nano-rodillos con razones de aspecto más grandes. Por lo tanto la banda de absorbancia que corresponde a la LSPR-longitudinal se mueve hacia el IR-cercano(7).

Efecto al modificar la concentración de semillas: Por último, si se incrementa la concentración de semillas en la solución de crecimiento se incrementa la razón de aspecto de los nano-rodillos. Lo cual resulta en un corrimiento de la banda de la LSPR-longitudinal hacia el IR-cercano(7).

Este último resultado coincide con lo reportado por Nikoobakht & El-Sayed, (15) quienes concluyeron que al incrementar la concentración de semillas en la solución de

crecimiento se provoca una reducción tanto en la longitud como en el ancho del nano-rodillo al mismo tiempo. Sin embargo, la proporción en la que ocurre éste fenómeno es mayor en el eje transversal que en el eje longitudinal, lo cual resulta en la formación de nano-rodillos más pequeños con razones de aspecto más grandes(7).

Por otra parte, Jana N., Gearheart L. & Murphy C. (8) reportaron que a medida que la concentración de semillas en la solución de crecimiento decrece, la razón de aspecto de los nano-rodillos incrementa. Es importante resaltar que las metodologías utilizadas por cada grupo de trabajo varían en ciertos parámetros, provocando el contraste en los resultados. Este hecho nos demuestra lo sensible que es el método de síntesis mediada por semillas a los cambios en las condiciones experimentales.

2.3. Construcción de nanoestructuras híbridas de nano-materiales metálicos/materiales 2D

Para poder construir una nanoestructura híbrida eficiente existen tres puntos claves que se deben tener en cuenta. Primero, los nanomateriales metálicos pre-sintetizados deben de presentar propiedades plasmónicas, mientras que los nanomateriales 2D pre-sintetizados deben de presentar características tanto físicas como químicas óptimas dependiendo de la aplicación particular que se les quiera dar. En segundo lugar, se deben de considerar todas las posibles configuraciones y tipos de contacto que puedan existir entre los dos tipos de materiales. En tercer lugar, se debe de evitar dañar la superficie y la estructura de los dos materiales durante el proceso de integración(11).

Se han reportado diversas metodologías para la construcción de nanoestructuras híbridas las cuales se resumen en el esquema que se muestra en la Figura 2.2. Uno de los métodos más convenientes para construir híbridos de nanopartículas metálicas y materiales 2D es el depósito físico, debido a su rapidez y eficiencia(11).

El método de recubrimiento por giro, mejor conocido por su nombre en inglés *spin-coating*, es un método físico utilizado para proveer a un sustrato de un recubrimiento líquido de grosor uniforme. Básicamente se trata de colocar la solución deseada sobre un sustrato horizontal el cual rota alrededor de un eje perpendicular al sustrato. De manera que la solución administrada se distribuye radialmente sobre el sustrato en rotación, formando una película uniforme cuyo grosor depende de la velocidad de rotación(19). Al aparato diseñado para realizar ésta técnica le denominaremos *spin-coater*. En el 2007, Novo Carolina y colaboradores utilizaron el método de recubrimiento por giro para dispersar eficazmente nanopartículas sobre un sustrato de óxido de indio y estaño(16).

En teoría, es posible construir un nanomaterial híbrido a partir de monocapas de WS₂ (material que se desea utilizar) y de nano-rodillos de oro (nanomaterial metálico con propiedades plasmónicas), utilizando el método físico de recubrimiento por giro (no dañaría ni la superficie ni la estructura de los dos materiales) ya que la presentación de los nano-rodillos es en solución, mientras que las monocapas de WS₂ están crecidas sobre un sustrato de silicio.

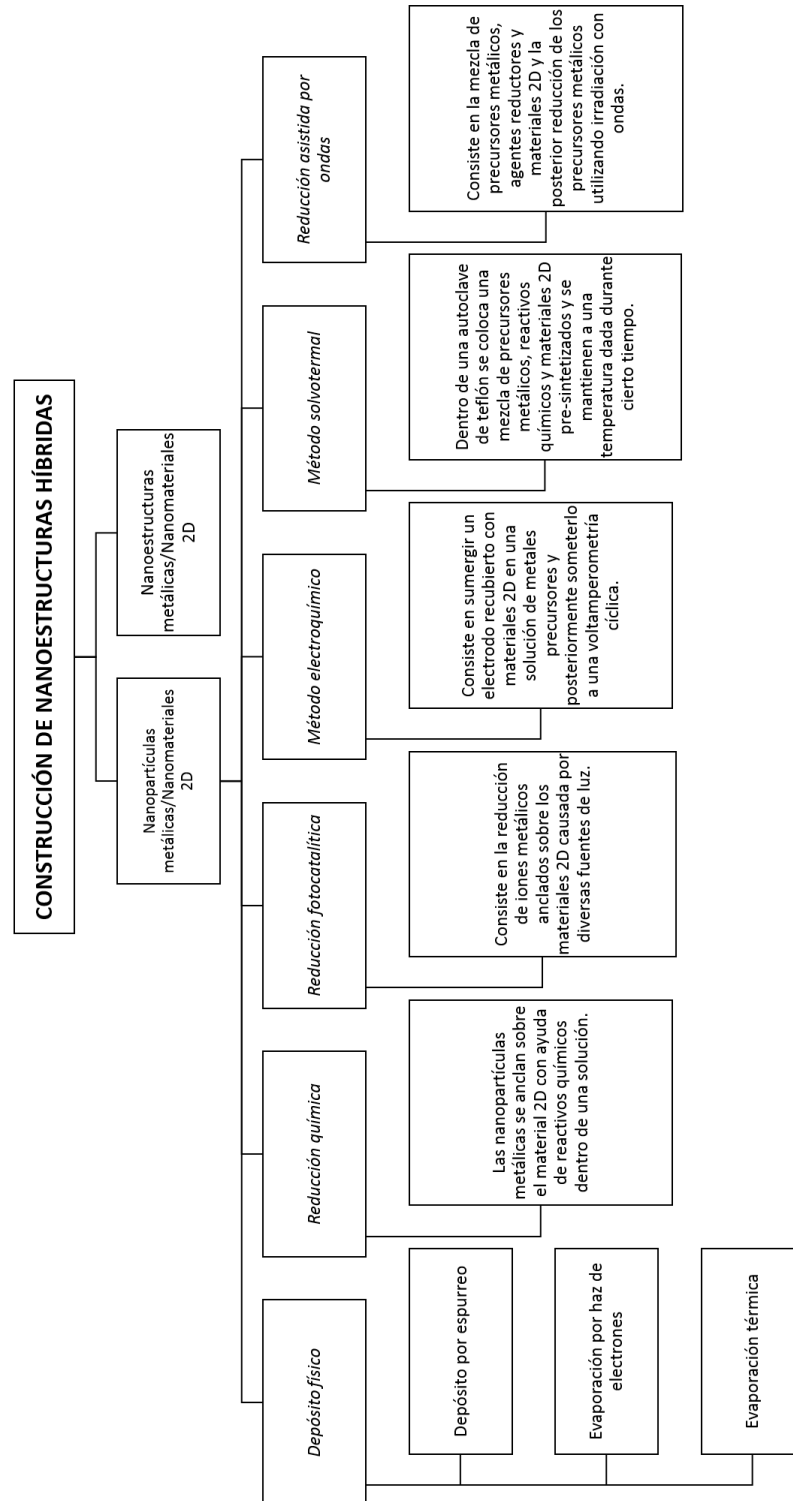


Figura 2.2: Esquema descriptivo sobre diversas metodologías para la construcción de nanoestructuras híbridas.

Hipótesis y Objetivos

3.1. Hipótesis

El recubrimiento por giro permite distribuir NPs plasmónicas sobre monocapas de TMDs para la obtención de un material híbrido utilizando como NPs plasmónicas nano-rodillos de oro y como TMDs monocapas de WS_2 .

3.2. Objetivo General

Obtener un decorado de nano-rodillos de oro que recubra las monocapas de dicalcogenuros de metales de transición del tipo WS_2 , utilizando la técnica de recubrimiento por giro. Así mismo se buscará que la LSPR-longitudinal de los nano-rodillos se presente a una longitud de onda tal que la energía que se requiere para excitar el plasmón sea lo más cercana posible al valor de la banda prohibida de las monocapas de WS_2 .

3.3. Objetivos particulares

Para poder alcanzar el objetivo general se cumplieron los siguientes objetivos particulares:

- Sintetizar nano-rodillos de oro utilizando el método de química húmeda denominado síntesis mediada por semillas.
- Sintonizar la respuesta plasmónica de los nano-rodillos al modificar la razón de aspecto de los mismos.
- Determinar los parámetros óptimos para el depósito y dispersión de los nano-rodillos de oro utilizando nanopartículas cuasi-esféricas de oro para recubrir sustratos de silicio mediante la técnica de recubrimiento por giro.

3. HIPÓTESIS Y OBJETIVOS

- Realizar el depósito y dispersión de los nano-rodillos de oro sobre las monocapas de WS₂

Metodología Experimental

Para poder construir un nanomaterial híbrido de nano-rodillos de oro/monocapas de WS₂, primeramente debemos obtener los nano-rodillos de oro. Para ello se utilizó la síntesis mediada por semillas. La metodología se basó en los trabajos de Pastoriza-Santos y colaboradores (2, 10, 17). La caracterización se llevó a cabo utilizando Espectroscopía UV-Vis y Microscopía Electrónica de Tránsmisión (TEM por sus siglas en inglés).

En segundo lugar se buscó variar la razón de aspecto de los nano-rodillos. Como se mencionó anteriormente, existen diversos métodos para lograrlo. En el presente trabajo se escogió modificar la concentración de semillas en la solución de crecimiento. Al igual que en la primera parte, la caracterización se llevó a cabo utilizando Espectroscopía UV-Vis y TEM.

Una vez obtenidos los nano-rodillos de oro con diferentes razones de aspecto, el siguiente paso consiste en disminuir las concentraciones de CTAB. El CTAB es un surfactante que en contacto con el agua forma micelas con estructura tipo rodillo(14). De manera que, en la síntesis mediada por semillas impide que los nano-rodillos se agreguen y formen cúmulos grandes de oro. Sin embargo, al encontrarse en exceso en la dispersión coloidal, puede formar una capa que limite el contacto entre las NPs y las monocapas de WS₂ al momento del depósito. Por lo cual, encontrar una concentración de CTAB mínima en la que los nano-rodillos se mantengan estables es una parte relevante en el presente trabajo. Para ello se buscó realizar un seguimiento de la estabilidad de nanopartículas cuasi-esféricas a concentraciones bajas de CTAB, durante 3 semanas. El seguimiento consiste en realizar caracterización por UV-Vis a las muestras cada cierto periodo de tiempo.

Finalmente, para realizar el depósito de los nano-rodillos sobre las monocapas de WS₂, se utilizó la técnica de depósito por giro. Las monocapas de WS₂, previamente sintetizadas sobre sustratos de Silicio, fueron proporcionadas mediante una colaboración con el Grupo del Dr. Andrés de Luna Bugallo. Dichas muestras fueron analizadas con Microscopía Óptica, Microscopía Electrónica de Barrido (SEM por sus siglas en inglés) y con Microscopía de Fuerza Atómica (AFM por sus siglas en inglés), antes de realizar el depósito de los nano-rodillos. Una vez realizado el depósito, las muestras se



Figura 4.1: Esquema representativo del procedimiento para la formación de semillas para la síntesis de los nano-rodillos de oro

caracterizaron por SEM.

A continuación se detallan las técnicas y los parámetros experimentales utilizados en cada etapa.

4.1. Síntesis de nano-rodillos de oro

La síntesis de nano-rodillos de oro se llevó a cabo en tres etapas: la formación de semillas, la preparación de la solución de crecimiento y finalmente el crecimiento de los nano-rodillos. Primeramente, para la formación de semillas, se elaboró una solución de Borohiduro de Sodio (NaBH_4) a 20mM que se mantuvo bajo refrigeración, también se elaboró una solución acuosa de CTAB a 100mM y una solución de Ácido Cloroáurico (HAuCl_4) a 10mM. Posteriormente a 4.9 mL de solución de CTAB se le agregaron 0.125mL de la solución de HAuCl_4 y 0.3mL de la solución de NaBH_4 , éste último se encontraba a temperatura baja y se agregó abruptamente. El procedimiento se ilustra en la Figura (4.1).

La segunda etapa es la preparación de la solución de crecimiento, la cual se ilustra en la Figura (4.2). Previo a este paso, se prepararon soluciones *stock* de Nitrato de Plata (AgNO_3) a 50mM, de Ácido Ascórbico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$) a 100mM y de Ácido Clorhídrico (HCl) a 1000mM. Posteriormente a 9.5mL de solución de CTAB a 100mM se le agregaron los siguientes reactivos: 0.5mL de HAuCl_4 a 10mM, 0.024mL de la solución de AgNO_3 a 50mM, 0.08mL de la solución de $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ a 100mM y 0.186mL de la solución de HCl a 1000mM.

Finalmente para el crecimiento de los nano-rodillos de oro, a 10mL de la solución de crecimiento se le agregaron $24\mu\text{L}$ de semillas de oro y se mantuvo bajo agitación durante 2 horas. El tiempo transcurrido entre la preparación de semillas y el último paso es únicamente el tiempo que se requiere para preparar la solución de crecimiento,



Figura 4.2: Esquema representativo del procedimiento para preparar la solución de crecimiento de los nano-rodillos de oro. Las molaridades que se describen en el esquema corresponden a la molaridad que tendrá de cada reactivo la solución de crecimiento.

el cual es de aprox. 1 hora. El procedimiento se ilustra en la Figura (4.3). Todos los procedimientos anteriores se llevaron a cabo sobre una parrilla, a temperatura ambiente y bajo agitación vigorosa.

4.1.1. Preparación de las muestras para UV-Vis

Para determinar las condiciones adecuadas bajo las cuales se puede caracterizar los nano-rodillos de oro por UV-Vis, se realizaron las siguientes pruebas:

Se realizaron mediciones en UV-Vis de la solución coloidal de los nano-rodillos, variando las concentraciones de oro en 0.5mM, 0.25mM, 0.17mM y 0.125mM. Cada dilución se llevó a cabo agregando 0mL, 1mL, 2mL y 3mL de solución acuosa de CTAB 100mM a 1 mL de solución coloidal de nano-rodillos respectivamente.

También se realizaron pruebas modificando el modo bajo el cual se lleva a cabo la medición el equipo de UV-Vis, cambiando de "fastest" a "medium" y finalmente a "slow" en la solución con menor concentración de oro.

Todas las caracterizaciones por UV-Vis realizadas en la presente tesis se llevaron a cabo en el equipo *Cary 60 Agilent Technologies*, barriendo el espectro electromagnético de los 300nm-1000nm y utilizando como "blanco" agua destilada.

4.1.2. Preparación de las muestras para TEM

Para poder observar los nano-rodillos por TEM, primeramente se disminuyó la concentración de CTAB en la solución coloidal de nano-rodillos de oro, de 100mM a 1 mM. Para ello se centrifugaron 1.5mL de solución coloidal de nano-rodillos de oro



Figura 4.3: Esquema representativo del procedimiento para crecer los nano-rodillos

durante 30 minutos a 6000rpm. Se retiraron 1.4mL del sobrenadante y se le agregó la misma cantidad de agua. Posteriormente se sonicaron hasta que ya no se observó precipitado. Se repitieron los pasos anteriores, sólo que en vez de retirar 1.4mL del sobrenadante se retiraron 1.3mL y se agregó la misma cantidad de agua. Finalmente se depositó una gota de la solución final sobre una rejilla de TEM y se dejó secar a temperatura ambiente.

Todas las caracterizaciones por microscopía electrónica de transmisión realizadas en la presente tesis se llevaron a cabo con el equipo JEOL JEM-2010 operado a 200kV.

4.2. Sintonización del LSPR-Longitudinal de los nano-rodillos

En esta sección, se prepararon 5mL de semillas y 50mL de la solución de crecimiento siguiendo el mismo procedimiento que se utilizó para la síntesis de nano-rodillos, únicamente cambiando el volumen que se agrega de cada reactivo en la solución de crecimiento, de manera que las concentraciones finales de cada reactivo en la solución de crecimiento permanecieron constantes. Posteriormente se distribuyeron los 50mL de la solución de crecimiento en 5 viales (10mL c/u) y se mantuvieron bajo agitación vigorosa. Finalmente se agregaron 1 μ L, 4 μ L, 8 μ L, 12 μ L y 16 μ L de semillas respectivamente en cada vial y se mantuvieron bajo agitación durante 2 horas.

En un experimento alterno, se repitió el procedimiento anterior, pero agregando 15 μ L, 20 μ L, 25 μ L, 30 μ L y 35 μ L de semillas respectivamente en cada vial.

Todas las muestras se caracterizaron por UV-Vis y se escogieron algunas muestras representativas para caracterizarlas mediante TEM.

4.3. Estabilidad de las nanopartículas de oro cuasi-esféricas en concentraciones bajas de CTAB

Para cambiar la concentración de CTAB en la solución coloidal de nanopartículas de oro cuasi-esféricas de $\sim 40\text{nm}$, se utilizó el siguiente procedimiento: se prepararon 7 muestras de la solución de nanopartículas de 1.5ml cada una. Se centrifugaron 6 de ellas a 4000rpm durante 30 minutos y se retiró el sobrenadante de acuerdo a los valores que se describen en la Tabla(4.1) y se agregó el mismo volumen de agua destilada. Finalmente se sonicaron durante 5 minutos.

Muestra	Molaridad inicial	Volumen a retirar	Molaridad Final
1	15mM	0mL	15mM
2	15mM	0.5mL	10mM
3	15mM	1mL	5mM
4	15mM	1.3mL	2mM
5	15mM	1.4mL	1mM
6	1mM	0.75mL	0.5mM
7	1mM	1.35mL	0.1mM

Tabla 4.1: Parámetros para la disminución de la concentración de CTAB

El seguimiento de la estabilidad de las NPs a diferentes concentraciones de CTAB, se realizó durante 21 días después de realizar los cambios en las concentraciones. Se caracterizaron por UV-Vis en modo *fastest*. Las muestras 2-5 únicamente se caracterizarán el día 1 y el día 6. La muestra 6, se caracterizó los días 1, 6 y 7. Mientras que la muestra 1 y 7 se caracterizaron los días 1, 6-8, 13, 21 y 22.

4.4. Depósito de los nano-rodillos de oro sobre los TMDs de WS_2 mediante la técnica de recubrimiento por giro

En esta sección, primeramente se buscó estandarizar los parámetros de velocidad y concentración de nanopartículas a los cuales realizar el depósito por giros. Para ello se realizaron diversas pruebas con el *spin-coater* utilizando las NPs cuasi-esféricas de oro y sustratos de silicio. Posteriormente se caracterizaron las monocapas de WS_2 y finalmente se realizó el depósito de los nano-rodillos de oro.

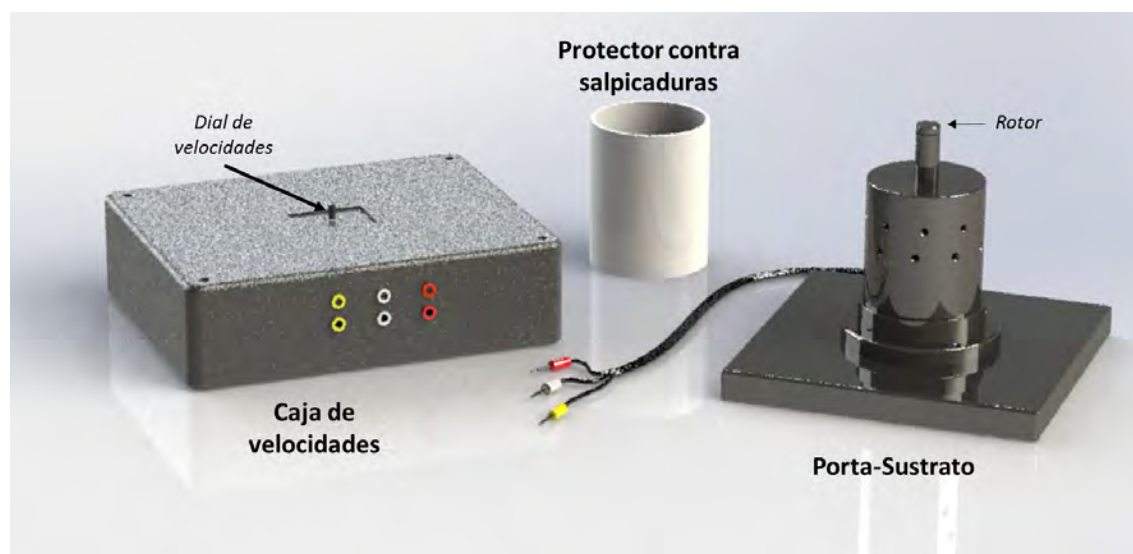


Figura 4.4: *Spin-coater*

4.4.1. Pruebas de velocidad y concentración de nanopartículas con el *spin-coater*

Para comenzar se realizó un lavado de los sustratos de silicio. Se sumergieron en agua y se sonicaron durante 15 minutos, luego se sonicaron 15 minutos en alcohol etílico y finalmente otros 15 minutos en agua.

Posteriormente, se colocó un sustrato en el *Spin-coater* y se comenzó a revolucionar. En la Figura 4.4 se puede apreciar un esquema del *Spin-coater*. Con ayuda de un tacómetro *Digital tacometer DT-2234C⁺* se buscó que el sustrato girara ~ 300 rpm, los valores exactos a los que se logró que girará el sustrato se pueden apreciar en la Tabla 4.2. Una vez alcanzada la velocidad deseada, se colocó una gota de $5\mu\text{L}$ sobre el sustrato en revolución y se mantuvo girando un lapso de tiempo (ver Tabla 4.2). El procedimiento anterior se repitió para diversas velocidades, las cuales se describen en la Tabla 4.2 (sustrato 1-5).

Para realizar las pruebas de concentración de nanopartículas, se modificó la cantidad de gotas que se agregan al sustrato en revolución, las condiciones bajo las cuales se llevaron a cabo las pruebas se describen en la Tabla 4.2 (sustrato 6 y 7).

La caracterización de los sustratos de silicio con NPs de oro cuasi-esféricas y de todas las caracterizaciones posteriores realizadas mediante SEM se llevaron a cabo en el equipo JEOL JIB-4500.

4.4 Depósito de los nano-rodillos de oro sobre los TMDs de WS₂ mediante la técnica de recubrimiento por giro

Sustrato	CTAB [mM]	Velocidad de giro [rpm]	Concentración de NPs [Número de gotas]	Tiempo x gota [minutos]
1	0.1	320-350	1	44
2	0.1	920-1200	1	14
3	0.1	1650-1730	1	7
4	0.5	1990-2000	2	0.3
5	0.5	4396-4398	2	0.26
6	0.1	2000-2300	3	5
7	0.1	2000-2110	4	5

Tabla 4.2: Descripción de los parámetros utilizados para realizar las pruebas de velocidad y concentración de NPs con la técnica de depósito por giro

4.4.2. Caracterización de los TMDs de WS₂

Las monocapas de WS₂ fueron sintetizadas previamente sobre 2 sustratos de Silicio. Dichas muestras fueron sintetizadas en el CINVESTAV de Querétaro por el Dr. Andrés de Luna Bugallo y colaboradores, las cuales presentan una banda prohibida de 1.92eV \approx a 644 nm. Los sustratos se caracterizaron primeramente en el Microscopio Óptico Nikon Eclipse Ni, después en el AFM Park System modelo XE-70 y finalmente por SEM.

4.4.3. Depósito de los Nanorodillos sobre los TMDs de WS₂

Primeramente se prepararon nano-rodillos de oro con una concentración de CTAB de 0.1mM, los cuales presentaron un pico en la banda de absorbanza atribuida al LSPR-Longitudinal en los 719nm(ver Apéndice 1). Posteriormente se colocó el sustrato con las monocapas de WS₂ sobre el *spin-coater* a una velocidad de \sim 2000rpm, lo cual se midió con el tacómetro. Después se colocó una gota de 5 μ L sobre el sustrato en revolución y 5 minutos después se colocó una segunda gota. Se repitió el proceso hasta completar 3 gotas. El procedimiento se llevó a cabo en 2 sustratos con monocapas de WS₂. La caracterización se llevó a cabo mediante SEM.

Resultados y Discusión

5.1. Síntesis de nano-rodillos de oro

Una vez realizada la síntesis, se verificó la obtención de nano-rodillos de oro mediante: un análisis de la solución coloidal por espectroscopía UV-Vis y analizando una gota de la misma mediante TEM. De la primera se esperaba obtener el doble pico característico de la forma tipo rodillo en el espectro de absorbancia, mientras que en la segunda se espera obtener micrografías donde se pueda observar la forma y dimensiones de las NPs obtenidas.

5.1.1. Resultados de la caracterización por UV-Vis

El espectro que se muestra en la Figura (5.1) muestra el doble pico característico de los nano-rodillos de oro. La primera banda de absorbancia presenta un pico en $\sim 525\text{nm}$. La presencia de esta banda se atribuye a la LSPR-transversal de los nano-rodillos, comunmente se ubica entre los 500nm y los 550nm lo cuál tiene un símil con las bandas convencionales de las nano-partículas esféricas(8).

La segunda banda de absorbancia, que se puede apreciar en el espectro, muestra un pico en los 814nm , esta banda se atribuye a la LSPR-longitudinal de los nano-rodillos. La posición de esta banda depende de la razón de aspecto(8). Se ha reportado que es posible variar la posición de esta banda dentro de las regiones del visible y el infra-rojo cercano ($600\text{nm}-1100+\text{nm}$)(20).

5.1.2. Resultados de la caracterización por TEM

La Figura (5.2) muestra micrografías representativas obtenidas del análisis por TEM, en las cuales se verifica la estructura tipo rodillo de las nanopartículas. También, en menor medida, se aprecian algunas impurezas cúbicas.

Para obtener la razón de aspecto de los nano-rodillos, se realizaron mediciones del ancho y del largo de 100 nano-rodillos en las micrografías de TEM. Para ello se utilizó el

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN



Figura 5.1: Espectro de absorbanca UV-Vis de los nano-rodillos de oro.

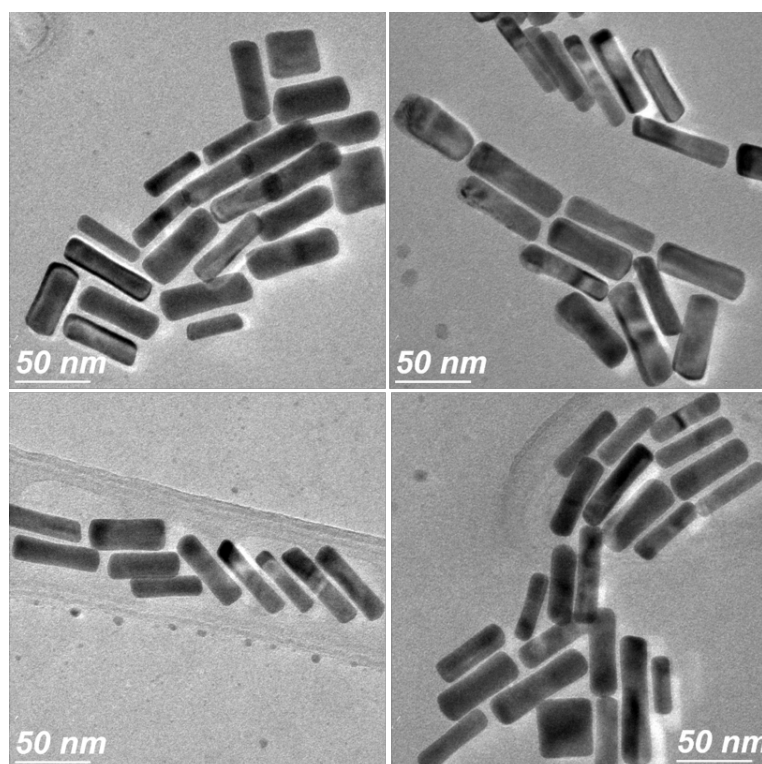


Figura 5.2: Imágenes de los nano-rodillos de oro obtenidas por TEM.

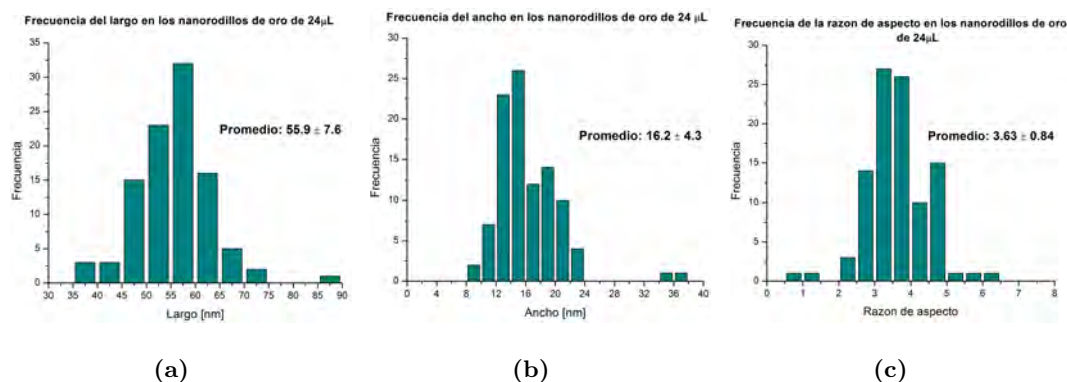


Figura 5.3: Análisis de la morfología de los nano-rodillos de oro. (a) Distribución del largo, (b) distribución de la anchura, (c) distribución de la razón de aspecto de los nano-rodillos.

programa *GIM 2.8.18 (Programa de manipulación de imágenes GNU)*. Las mediciones se encuentran resumidas en los histogramas que se muestran en la Figura(5.3).

Como se puede apreciar en la Figura 5.3a la distribución del largo de los nano-rodillos se encuentra entre los 35nm y los 90nm con un promedio de 55.9 ± 7.6 nm. En la Figura 5.3b se puede apreciar que el ancho de los nano-rodillos varía entre los 8nm y los 38nm, con un promedio de 16.2 ± 4.3 nm. Por último en la Figura 5.3c se puede apreciar que la razón de aspecto varía entre los 0.5 y 6.5 con 3.63 ± 0.84 como promedio.

Por su parte, los valores reportados en los trabajos de Pastoriza-Santos et al.(17), Karg et al.(10) y Carbó-Argibay et al.(2), en los cuales se fundamenta la metodología utilizada, son: para el promedio del largo de los nano-rodillos un rango entre los $52.1 \text{nm} \pm 8.2 \text{nm}$ - $60.8 \text{nm} \pm 8.7 \text{nm}$; para el ancho un rango entre $12.9 \text{nm} \pm 1.9 \text{nm}$ - $15.1 \text{nm} \pm 3.6 \text{nm}$; mientras que para la razón de aspecto los valores se encuentran entre los 4.1 ± 0.8 - 4.2 ± 0.6 . Por lo que los promedios obtenidos se encuentran dentro del rango esperado.

De manera que, con base en los resultados obtenidos en las caracterizaciones realizadas por UV-Vis y por TEM podemos asegurar que se obtuvieron nano-rodillos de oro.

5.2. Sintonización del LSPR de los nano-rodillos

La teoría indica que es posible variar la intensidad y la longitud de onda de la resonancia LSPR-longitudinal si se varía la razón de aspecto del nano-rodillo(20), es decir, si se modifican las dimensiones del nano-rodillo. Para lograrlo se requiere modificar algún parámetro en la síntesis de estas nanoestructuras.

La síntesis mediada por semillas consiste, a grandes rasgos, en la preparación de nanopartículas esféricas de oro de entre 3-5nm de diámetro las cuales funcionan como

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

semillas cuando se adicionan a la solución de crecimiento, en la cual se lleva a cabo la formación de los nano-rodillos. Existen diversas posibilidades que nos brinda éste método de síntesis para variar el tamaño de los nano-rodillos. Una de las más simples es el variar la concentración de semillas que se adicionan a la solución de crecimiento, ya que al agregar más semillas, la cantidad de oro que habrá disponible en la solución de crecimiento para cada semilla será menor y por lo tanto los nano-rodillos serán más cortos; mientras que si se agregan menos semillas sucederá el caso contrario.

Como punto de referencia para la primera síntesis de nano-rodillos de oro que se reporta en el presente trabajo se agregaron $24\mu\text{L}$ de semillas a la solución de crecimiento. En esta sección, se hicieron pruebas añadiendo $1\mu\text{L}$, $4\mu\text{L}$, $8\mu\text{L}$, $12\mu\text{L}$, $15\mu\text{L}$, $16\mu\text{L}$, $20\mu\text{L}$, $25\mu\text{L}$, $30\mu\text{L}$ y $35\mu\text{L}$ de la solución de semillas.

5.2.1. Resultados de la caracterización por UV-Vis

Todas las muestras se caracterizaron por UV-Vis, sin embargo, los espectros de las muestras con $25\mu\text{L}$, $30\mu\text{L}$ y $35\mu\text{L}$ de semillas varían muy poco (ver Apéndice 2). Por claridad se presentan los espectros correspondientes a las muestras con $1\mu\text{L}$, $4\mu\text{L}$, $8\mu\text{L}$, $12\mu\text{L}$, $16\mu\text{L}$, $20\mu\text{L}$ y $25\mu\text{L}$ de semillas.

En la Figura 5.4a se muestran los espectros de absorbancia normalizados en su valor a 400nm . Podemos apreciar que efectivamente el pico de la banda de absorbancia correspondiente a la LSPR-Longitudinal se presenta a diferentes longitudes de onda dependiendo de la cantidad de semillas que se agregaron a la solución de crecimiento. Mientras que la banda de absorbancia correspondiente a la LSPR-transversal, sí varía, pero varía muy poco en comparación con la variación presente en la banda de absorbancia longitudinal, además, se presenta en todos los casos entre los $500\text{-}550\text{nm}$.

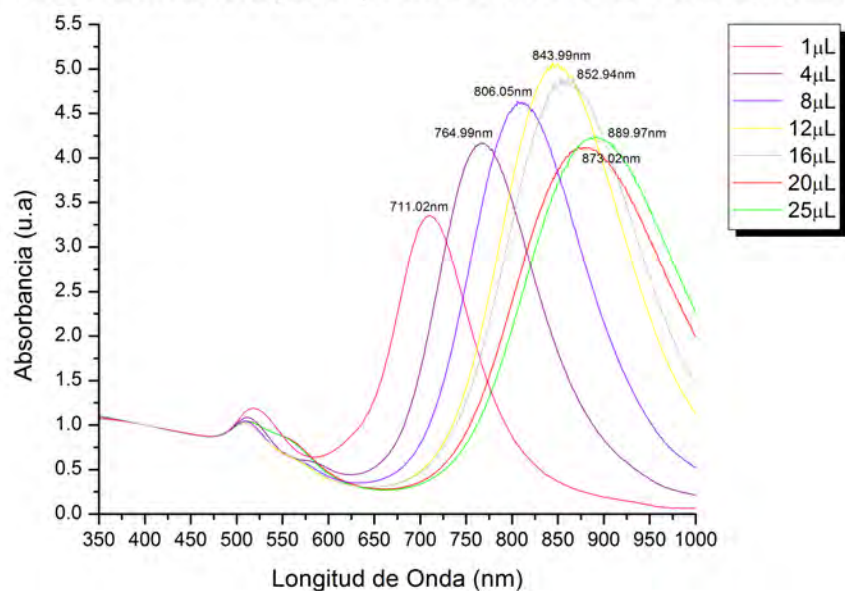
La variación en la banda de absorbancia longitudinal se esquematiza mejor en la Figura 5.4b, en la cual se presentan los espectros normalizados en el valor máximo de absorbancia. Podemos apreciar que se logró variar la longitud de onda a la cual se presenta la LSPR-Longitudinal desde los 711nm hasta los 890nm conforme se fue aumentando la concentración de semillas en la solución de crecimiento. Es decir que se logró barrer al espectro electromagnético entre el visible y el IR-cercano.

En la gráfica de la Figura 5.5 se muestra la relación entre la concentración de semillas en la solución de crecimiento y la posición del pico de la banda de absorbancia longitudinal. El punto marcado con una estrella roja corresponde a la posición del pico de los resultados de la primera síntesis, es decir en la cual se utilizaron $24\mu\text{L}$ de semillas.

En general, la tendencia nos indica que a mayor concentración de semillas en la solución de crecimiento la LSPR-Longitudinal se presenta a una longitud de onda más grande, es decir tiende al IR-cercano. Se puede apreciar que el punto en los 72×10^9 semillas/ μL queda demasiado separado de la curva de ajuste. Esto se atribuye a las variaciones en los parámetros no controlados (temperatura, humedad etc.) que hubo durante cada síntesis.

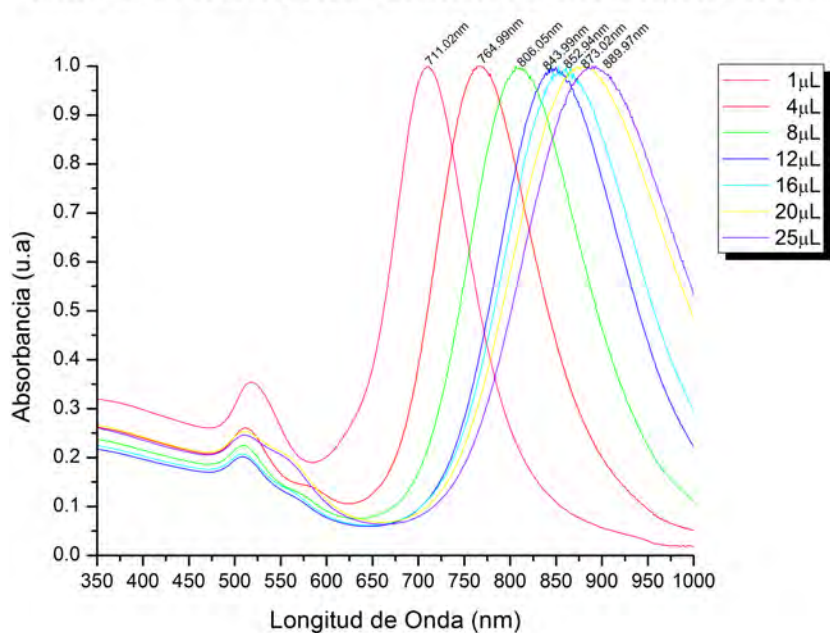
También se puede apreciar que entre mayor sea la concentración de semillas el cambio en la posición del pico va siendo cada vez menor, lo cual nos indica un posible

Sintonización de la respuesta plasmonica variando la cantidad de semillas



(a) Normalizada al valor de absorbancia en 400nm

Sintonización de la respuesta plasmonica variando la cantidad de semillas



(b) Normalizada en el valor máximo de absorbancia

Figura 5.4: Comparación entre los espectros de absorbancia de los nanorodillos sintetizados con diferentes concentraciones de semillas.

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

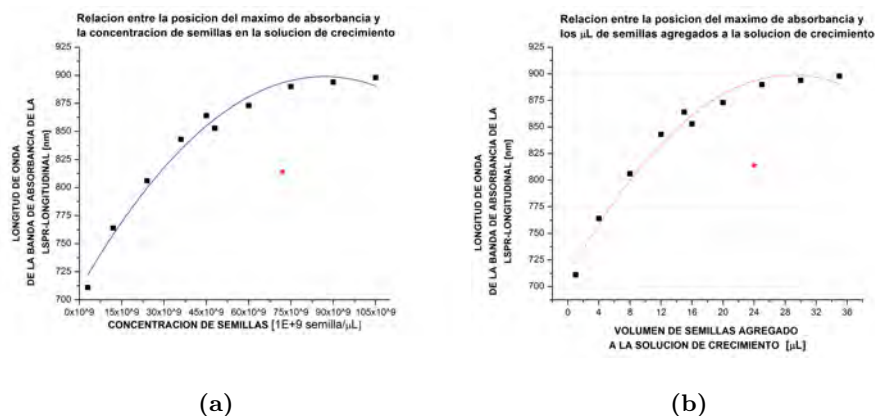


Figura 5.5: Relación entre la concentración de semillas en la solución de crecimiento y la posición del pico del espectro de absorbanca. La concentración de semillas se mide por (a) el número de semillas por μ L de solución de crecimiento y (b) los μ L de semillas agregados a la solución de crecimiento.

punto de saturación, en el cual por más semillas que se agreguen ya no se obtenga un cambio en la banda de absorbanca longitudinal.

5.2.2. Resultados de la caracterización por TEM

Para la caracterización por TEM se escogieron 3 muestras representativas: las de 1μ L, 8μ L y 25μ L de semillas. La comparación entre las imágenes obtenidas de cada muestra se puede apreciar en la Figura 5.6. A simple vista podemos decir que efectivamente se obtuvieron nano-rodillos de diferentes tamaños. También se pueden apreciar impurezas cúbicas y cuasi-esféricas.

Al igual que en la sección anterior, para obtener la razón de aspecto de los nano-rodillos se realizaron mediciones de la anchura y del largo de 100 nano-rodillos, a partir de las micrografías de TEM de cada muestra. En la Figura 5.7 se puede apreciar una comparación entre los histogramas que representan la distribución del largo de los nano-rodillos. Para los de 1μ L se presentan nano-rodillos desde los 70nm de largo hasta los 125nm con un promedio de 87.5 ± 7.6 nm. Para los de 8μ L van desde los 55nm hasta los 85nm con un promedio de 67.3 ± 5.3 nm y para los de 25μ L se presentan desde los 20nm hasta los 75nm con un promedio de 49.8 ± 7.1 nm. Por lo que podemos decir que entre mayor sea la concentración de semillas de oro en la solución de crecimiento los nano-rodillos serán más cortos.

En la Figura 5.8 se puede apreciar una comparación entre los histogramas de la distribución de anchura de los nano-rodillos. Para los de 1μ L se midieron anchuras desde los 28nm hasta 42nm con un promedio de 35.6 ± 2.7 nm. Para los de 8μ L, el rango

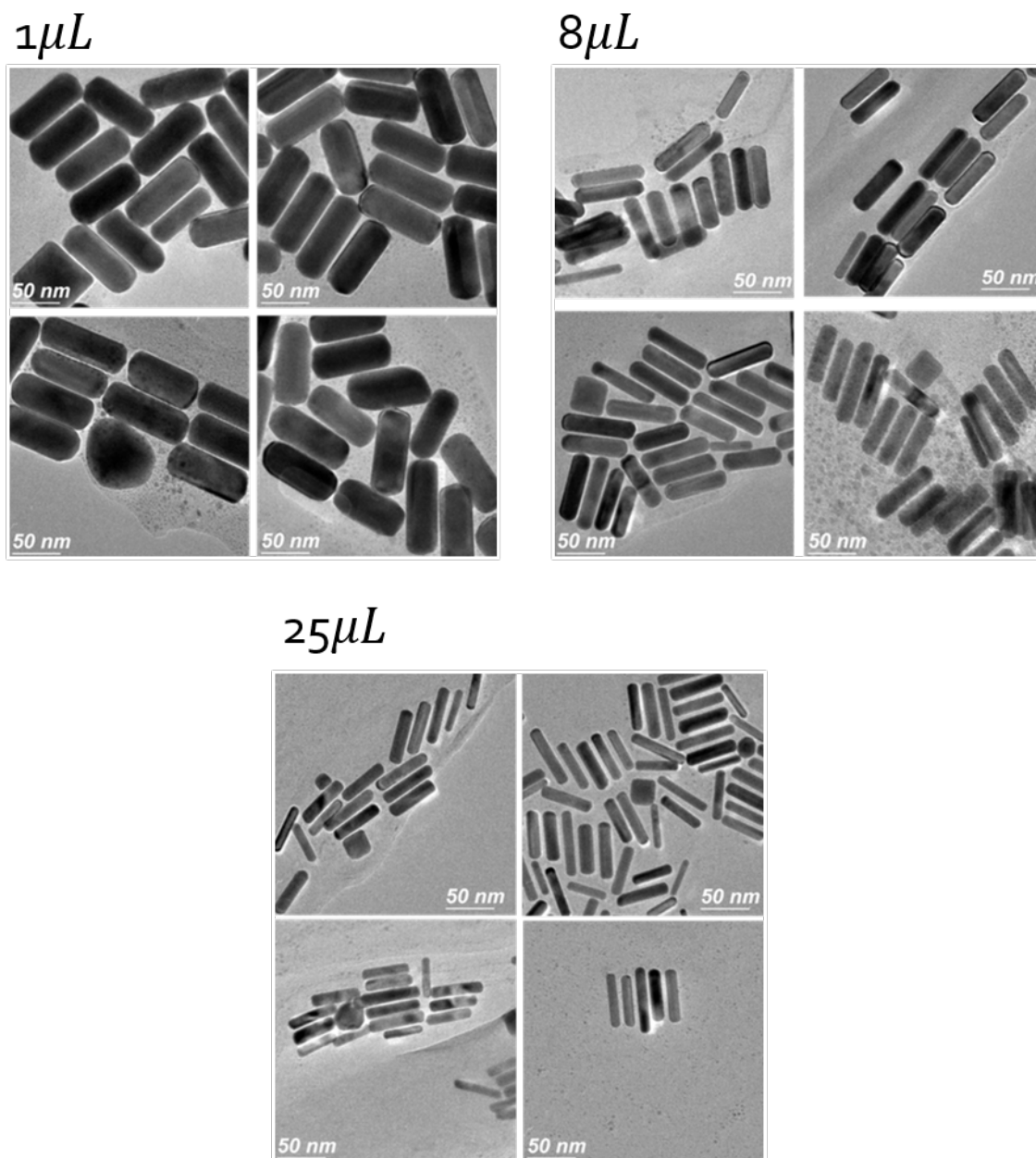


Figura 5.6: Comparación de la morfología de los nano-rodillos sintetizados con diferentes concentraciones de semillas. Imágenes obtenidas por TEM.

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

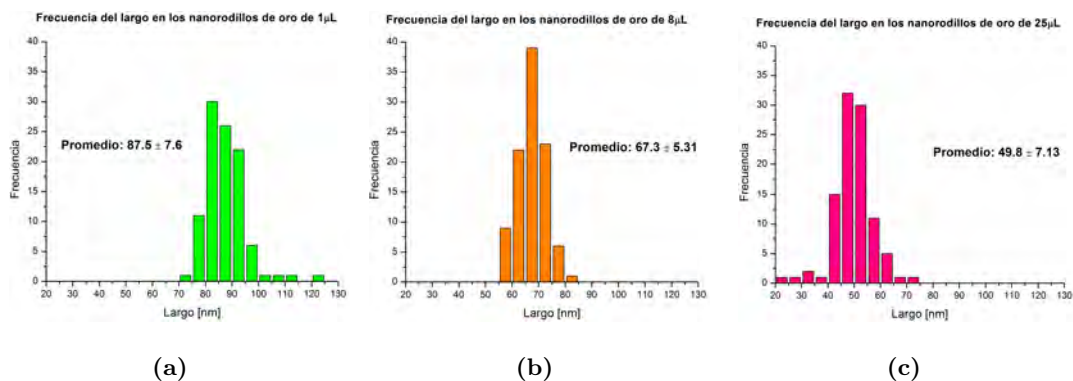


Figura 5.7: Comparación entre la distribución del largo de los nano-rodillos con (a)1 μL , (b)8 μL y (c)25 μL de semillas

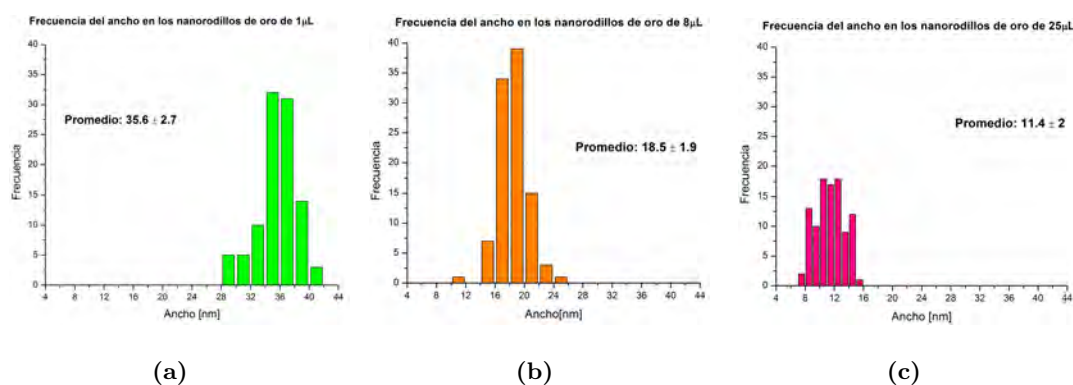


Figura 5.8: Comparación entre la distribución de la anchura de los nano-rodillos con (a)1 μL , (b)8 μL y (c)25 μL de semillas.

va desde los 10nm hasta los 26nm con un promedio de 18.5 ± 1.9 nm. Por último para los de 25 μL se midieron anchos desde los 7nm hasta los 16nm y presentaron un promedio de 11.39 ± 2 nm. De manera que los nano-rodillos tienden a ser menos anchos a una mayor concentración de semillas en la solución de crecimiento.

En la Figura 5.9 se presenta una comparación entre los histogramas de la distribución de razones de aspecto de los nano-rodillos elaborados a partir de 1 μL , 8 μL y 25 μL de semillas. Los de 1 μL presentan un promedio de 2.47 ± 0.30 , los de 8 μL un promedio de 3.68 ± 0.51 y los de 25 μL un promedio de 4.44 ± 0.68 . La tendencia indica que a mayor concentración de semillas de oro en la solución de crecimiento se obtendrán nano-rodillos con razones de aspecto más grandes.

De manera que, es posible modificar el tamaño de los nano-rodillos de oro al modificar la concentración de semillas de oro que se agregan a la solución de crecimiento,

5.3 Estabilidad de las nanopartículas de oro cuasi-esféricas en concentraciones bajas de CTAB

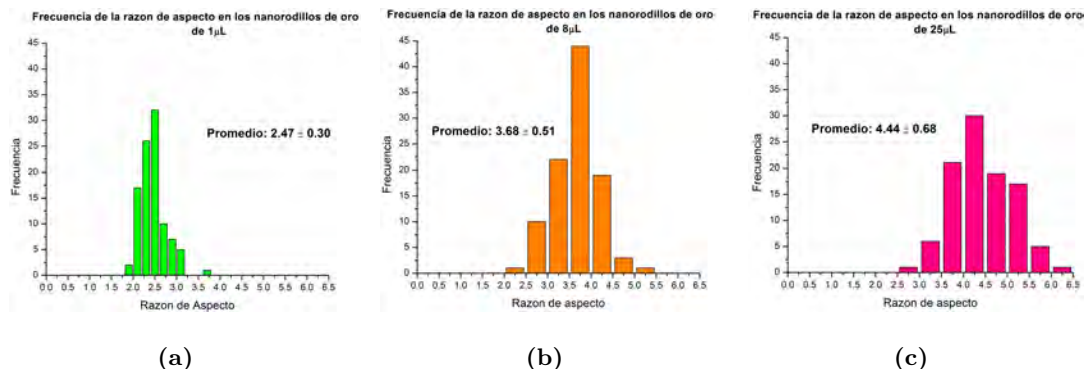


Figura 5.9: Comparación entre la distribución de la razón de aspecto de los nano-rodillos con (a) $1\mu\text{L}$, (b) $8\mu\text{L}$ y (c) $25\mu\text{L}$.

cuando se utiliza la síntesis mediada por semillas. Al cambiar el tamaño de los nano-rodillos se modifica la longitud de onda a la que se presenta la LSPR-Longitudinal. En el presente trabajo se logró sintonizar el plasmón logitudinal entre las regiones del visible y del IR-cercano. A mayor concentración de semillas en la solución de crecimiento, efectivamente, se obtienen nano-rodillos más cortos pero también menos anchos por lo que presentan razones de aspecto más grandes. Entre mayor sea la razón de aspecto de los nano-rodillos la LSPR-Longitudinal tiende a presentarse en longitudes de onda del IR-cercano.

5.3. Estabilidad de las nanopartículas de oro cuasi-esféricas en concentraciones bajas de CTAB

Para encontrar la concentración más baja de CTAB a la cual las nanopartículas de oro pueden mantenerse sin agregarse, se realizó un seguimiento de la estabilidad de NPs de oro a diferentes concentraciones de CTAB, primero utilizando NPs cuasi-esféricas como NPs de prueba. El seguimiento se llevó a cabo utilizando espectroscopía UV-Vis. Las concentraciones de CTAB a las cuales se prepararon las diferentes muestras son: 15mM, 10mM, 5mM, 2mM, 0.5mM y 0.1mM.

En la Figura 5.10 se pueden observar los espectros de absorbancia iniciales de todas las muestras. Se puede apreciar que el único espectro de absorbancia que varía es el de 0.1mM de CTAB (a partir de los 650nm), sin embargo la variación que presenta nos indica una agregación de las NPs mínima.

En la Figura 5.11 se muestra una comparación de los espectros de absorbancia obtenidos a diferentes períodos de tiempo, durante 21 días, de las NPs cuasi-esféricas con una concentración de CTAB de 15mM. Esta concentración es la original, por lo que el espectro de absorbancia en esta molaridad funcionará como nuestro lote testigo.

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

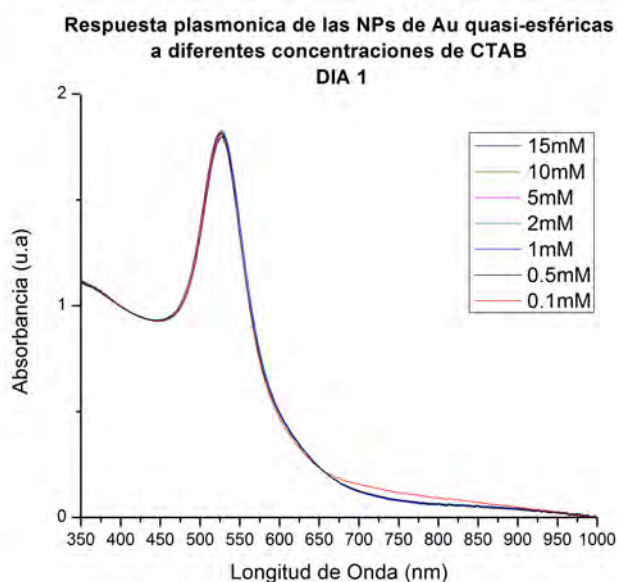


Figura 5.10: Comparación entre los espectros de absorción de las NPs de Au quasi-esféricas con diferentes concentraciones de CTAB. Medición inicial

Como se puede apreciar en la gráfica, el espectro se mantiene constante, presentando solo una ligera variación en la intensidad de la absorción que puede considerarse despreciable.

Se realizó una medición de todas las muestras a diferentes concentraciones de CTAB 6 días después de la primera medición y no se apreció gran cambio en los espectros (ver Apéndice 3) por lo que las siguientes mediciones se realizaron únicamente en las muestras de mayor interés, aquellas con menor concentración de CTAB. En la Figura 5.12 se comparan los espectros de absorción obtenidos a diferentes períodos de tiempo, durante 7 días, de las NPs a 0.5mM de CTAB. Como se puede apreciar, el espectro se mantuvo constante, demostrando una buena estabilidad a los 0.5mM de concentración de CTAB.

En la Figura 5.13 se muestra la comparación de los espectros de absorción de las NPs a una concentración de CTAB de 0.1mM obtenidos a diferentes períodos de tiempo, durante 22 días. En este caso, los espectros comienzan a variar en la caída del pico con el paso del tiempo, sobre todo al día 6 y al día 22. Estas variaciones en el espectro nos indican que las NPs cuasi-esféricas a 0.1mM de CTAB se están agregando con el paso del tiempo, sin embargo, esta agregación se está observando a intervalos de tiempo muy largos para los fines prácticos que perseguimos, por lo que podemos considerar esta concentración de CTAB como la concentración mínima a la cual podemos trabajar.

Por último, en la Figura 5.14 se muestra una comparación entre una sección de los espectros de absorción de las NPs a una concentración de CTAB de 0.1mM, 0.5mM y 15mM en la medición al día 1 (línea continua) y la medición al día 6 (línea punteada).

5.3 Estabilidad de las nanopartículas de oro cuasi-esféricas en concentraciones bajas de CTAB

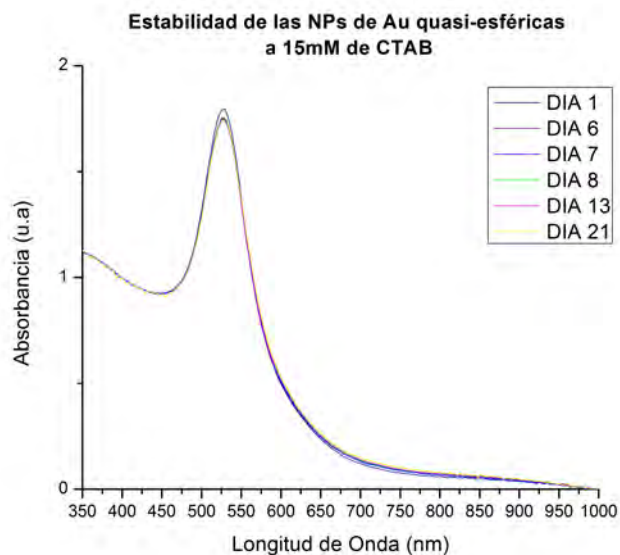


Figura 5.11: Comparación entre los espectros de absorción de las NPs de Au quasi-esféricas con una concentración de CTAB de 15mM. Seguimiento durante 21 días

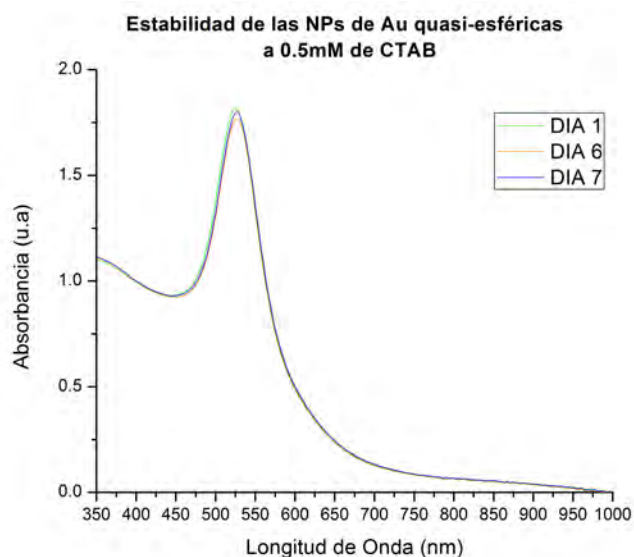


Figura 5.12: Comparación entre los espectros de absorción de las NPs de Au quasi-esféricas con una concentración de CTAB de 0.5mM. Seguimiento durante 7 días.

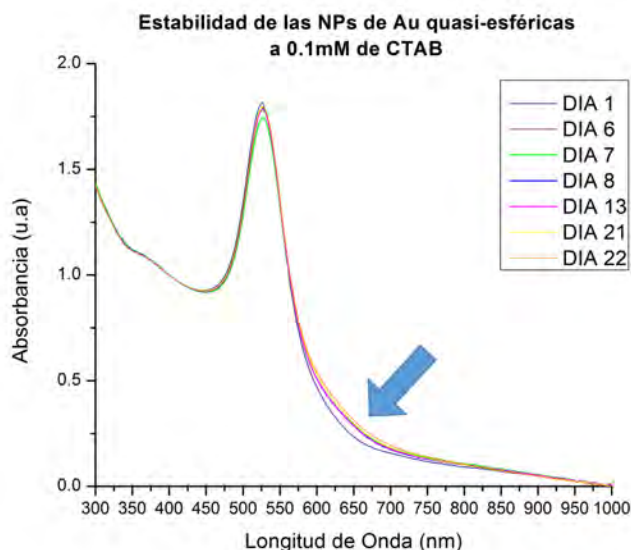


Figura 5.13: Comparación entre los espectros de absorción de las NPs de Au quasi-esféricas con una concentración de CTAB de 0.1mM. Seguimiento durante 22 días.

Con base en los espectros, podemos decir que la muestra de NPs a 0.1mM comienza agregarse con el paso del tiempo a diferencia de las muestras de NPs a 0.5mM y a 15mM de CTAB. Sin embargo, para los fines prácticos que se persiguen en el presente trabajo, es posible utilizar las NPs a una concentración de 0.1mM de CTAB como caso límite de la disminución de la concentración de CTAB.

5.4. Depósito de los nano-rodillos de oro sobre las monocapas de WS₂ utilizando la técnica de recubrimiento por giro

Por último, para el depósito de los nano-rodillos de oro sobre las monocapas de WS₂, primeramente se realizaron pruebas de velocidad y de concentración de NPs con el *spin-coater* utilizando NPs de oro cuasi-esféricas. Posteriormente se caracterizaron las monocapas mediante diferentes técnicas antes de ser utilizadas para el depósito de NPs y finalmente se realizó el depósito de los nano-rodillos sobre las monocapas de WS₂.

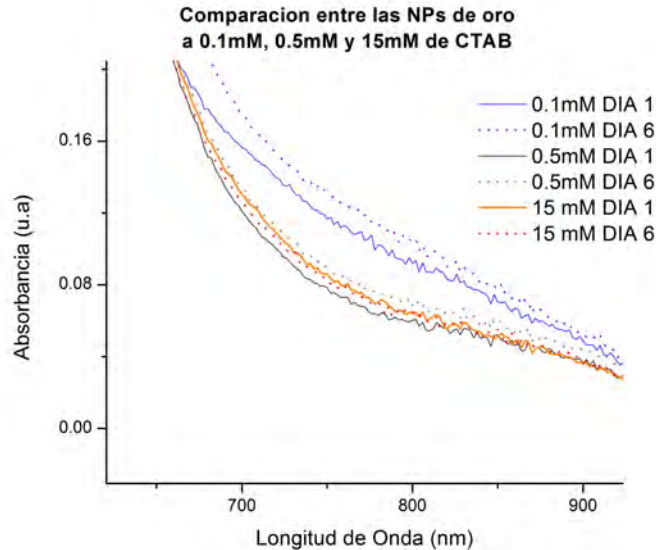


Figura 5.14: Comparación entre los espectros de absorción de las NPs de Au cuasi-esféricas con una concentración de CTAB de 0.1mM, 0.5mM y 15mM.

5.4.1. Resultados de las pruebas de velocidad y de la concentración de NPs con el *spin-coater*

Los parámetros que se utilizaron para llevar a cabo las pruebas de velocidad y de concentración de NPs se describen en la Tabla 4.2(ver metodología). En la Figura 5.15 se muestra una comparación de las distintas distribuciones de las NPs de oro cuasi-esféricas que se obtuvieron al variar la velocidad de revolución en el *spin-coater*. Como se puede apreciar en las imágenes, la mejor distribución se obtuvo a ~ 2000 rpm, ya que a ~ 4000 rpm disminuyó la densidad de partículas, mientras que a ~ 300 rpm y ~ 1700 rpm se aprecian muchos agregados y a ~ 1000 rpm no se encontraron NPs en el sustrato.

En la Figura 5.16 se muestra la comparación entre las distribuciones que se obtuvieron al variar la cantidad de gotas de solución de NPs cuasi-esféricas depositadas sobre el sustrato. Como se aprecia en las imágenes, la mejor densidad de NPs se obtuvo al agregar 3 gotas al sustrato. Aunque el resultado sea inesperado, ya que se esperaba que al agregar más gotas se obtuviera una densidad mayor de NPs sobre el sustrato. Puede ser que la distribución no sea homogénea y por lo tanto el resultado depende del área que se barre con el SEM. Sin embargo, desde 3 gotas se considera que la distribución de NPs es adecuada.

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

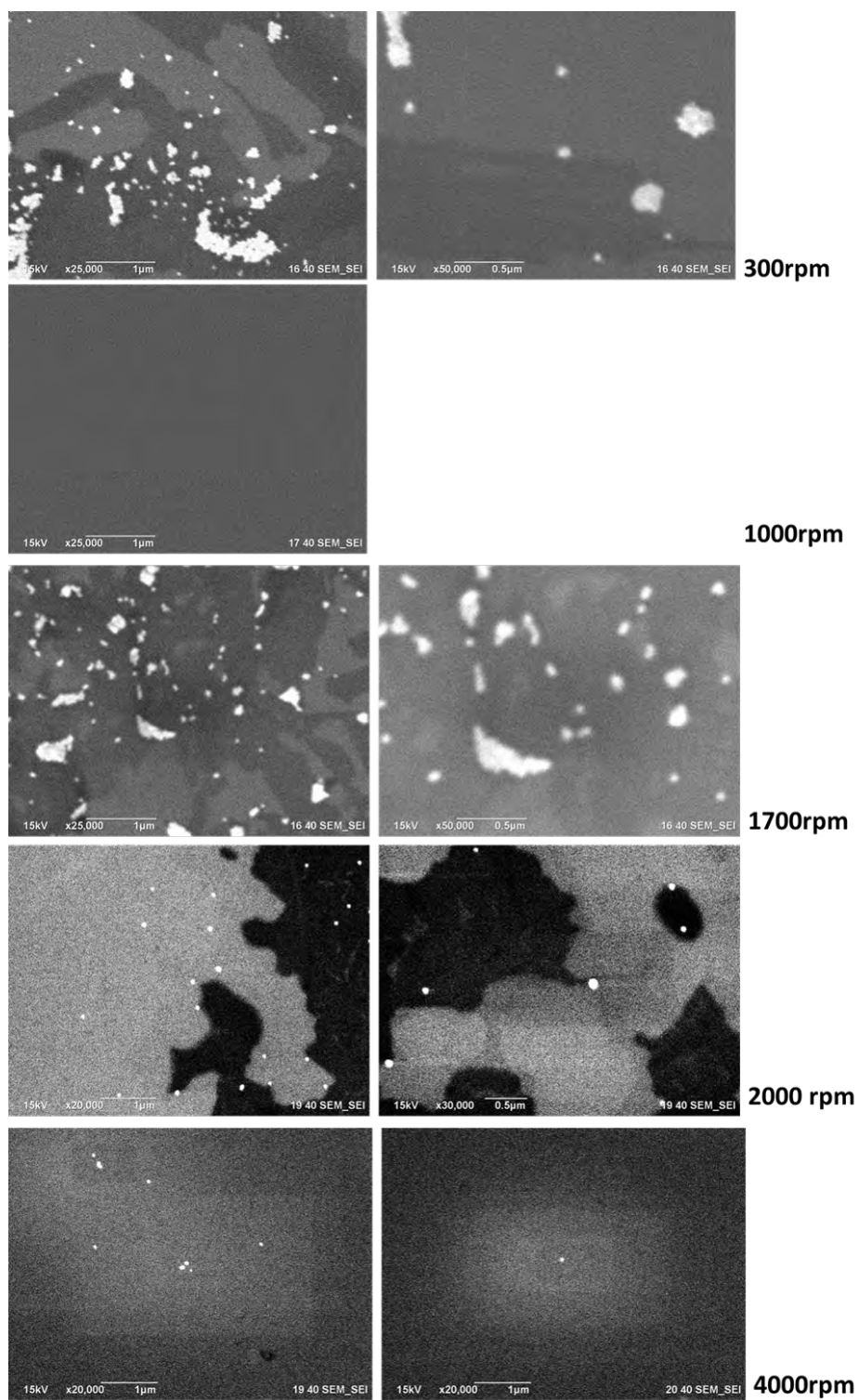


Figura 5.15: Imágenes de SEM de la distribución de las NPs de Au sobre los sustratos de Silicio. Las NPs fueron depositadas a diferentes velocidades con el *spin-coater*.

5.4 Depósito de los nano-rodillos de oro sobre las monocapas de WS₂ utilizando la técnica de recubrimiento por giro

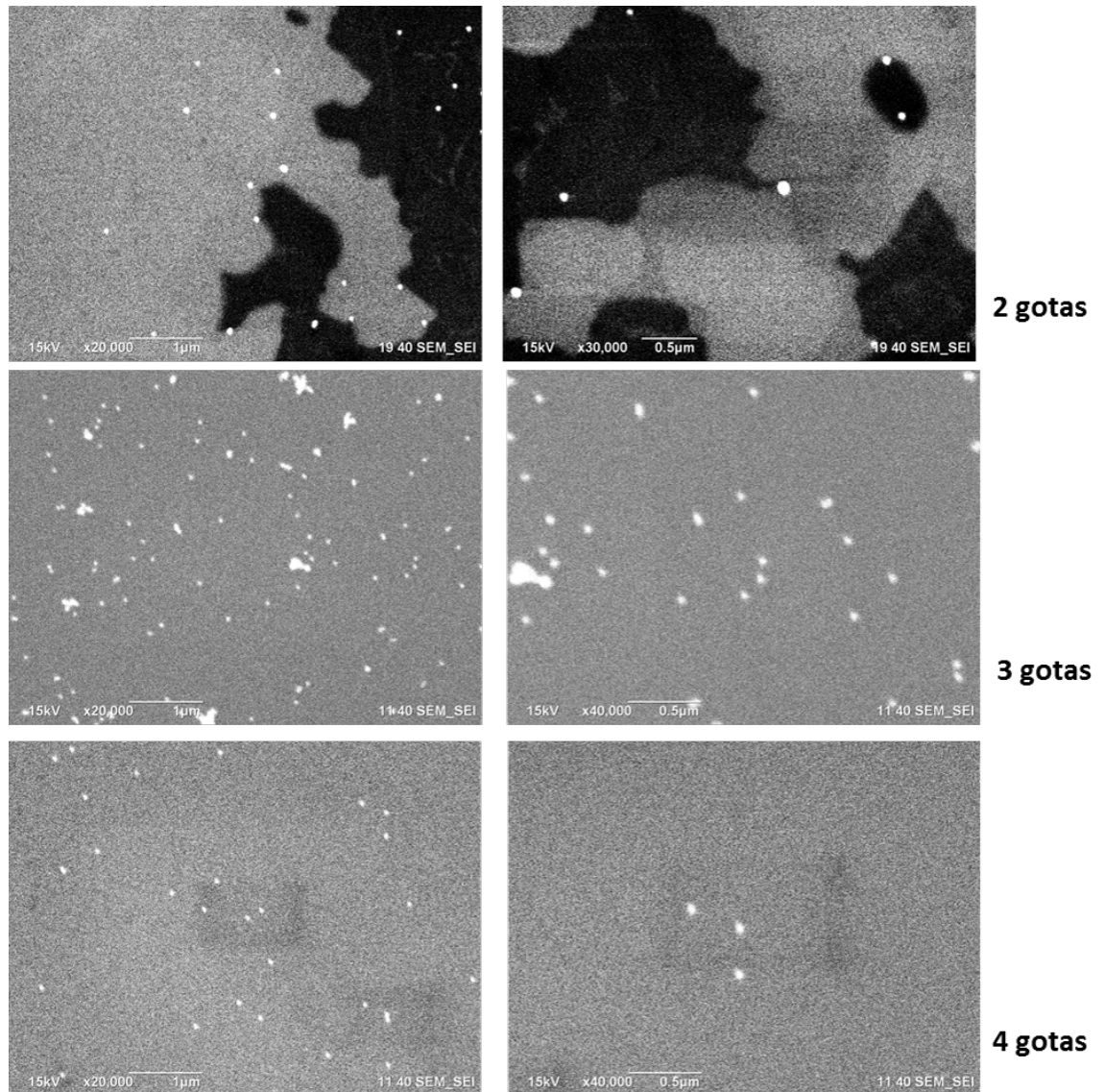


Figura 5.16: Imágenes de SEM de la distribución de NPs de Au sobre los sustratos de Silicio. Las NPs fueron depositadas a diferentes concentraciones modificando el número de gotas que se agregan al sustrato.

5.4.2. Resultados de la caracterización de los TMDs de WS₂

Se caracterizaron 2 sustratos con TMDs de WS₂ antes de realizarles los depósitos de los nano-rodillos, a los cuales citaremos como sustrato 1 y sustrato 2. En la Figura 5.17 se presenta una comparación entre las imágenes obtenidas mediante el microscopio óptico de ambos sustratos. Se puede apreciar que los TMDs tienen forma triangular y un tamaño en el orden de los micrómetros. Las imágenes 5.17(a) y (b) corresponden a la zona centro del sustrato 1, que fue donde se encontró mayor densidad de monocapas. El tamaño de las monocapas es parecido. En la Figura 5.17(b) se puede apreciar la presencia de multicapas.

Las imágenes 5.17(c) y (d) corresponden al sustrato 2. Se puede apreciar que en este sustrato hay mayor densidad de monocapas, sobre todo en los bordes del sustrato (Figura 5.17c) y son de tamaños más variados (Figura 5.17(d)).

En la Figura 5.18 se presenta una comparación de las imágenes de los TMDs de WS₂ obtenidas mediante AFM. En la Figura 5.18(a) se puede apreciar una monocapa y en la Figura 5.18(b) se presentan una multicapa del sustrato 1. En la Figura 5.18(c) y (d) se presentan dos multicapas del sustrato 2. Sin embargo en todas las imágenes se puede apreciar la presencia de contaminantes sobre los TMDs lo cual podría dificultar el depósito de los nano-rodillos.

En la Figura 5.19(a) y (c) se presenta una imagen de SEM de una monocapa y en la Figura 5.19(b) y (d) una imagen de una multicapa. En las imágenes de la multicapa, el crecimiento parece ser piramidal.

5.4.3. Resultados del depósito de los nano-rodillos sobre los TMDs de WS₂

El depósito de los nano-rodillos de oro sobre los TMDs de WS₂ se llevó a cabo mediante recubrimiento por rotación, a una velocidad ~ 2000 rpm y utilizando 3 gotas (de $5\mu\text{L}$ c/u) de solución coloidal de nano-rodillos de oro (los cuales presentaron una LSPR-Longitudinal en 719nm) con una concentración de CTAB de 0.1mM. El recubrimiento se llevó a cabo sobre los 2 sustratos con TMDs de WS₂. La caracterización se realizó mediante SEM.

En el primer sustrato analizado (sustrato 2) se encontraron nano-rodillos sobre los TMDs de WS₂. En la Figura 5.20 se muestran las imágenes de algunas monocapas y multicapas sobre las cuales se encuentran distribuidas NPs, que debido al contraste de la imagen se asignan como las NPs de Au que se utilizaron para el depósito (aunque la resolución del equipo no nos permite definir la forma de las NPs con precisión). En la Figura 5.20 también se muestra el área de cada monocapa/multicapa y la densidad de partículas en cada una. Las mediciones se llevaron a cabo utilizando el programa *GIM 2.8.18 (Programa de manipulación de imágenes GNU)*. Se puede apreciar que la densidad es de ~ 1 Nano-rodillo/ μm^2 .

Todas las monocapas/multicapas que poseían un buen decorado de nano-rodillos de oro que se observaron en el sustrato 2, se encontraban dentro de una “mancha” de

5.4 Depósito de los nano-rodillos de oro sobre las monocapas de WS₂ utilizando la técnica de recubrimiento por giro

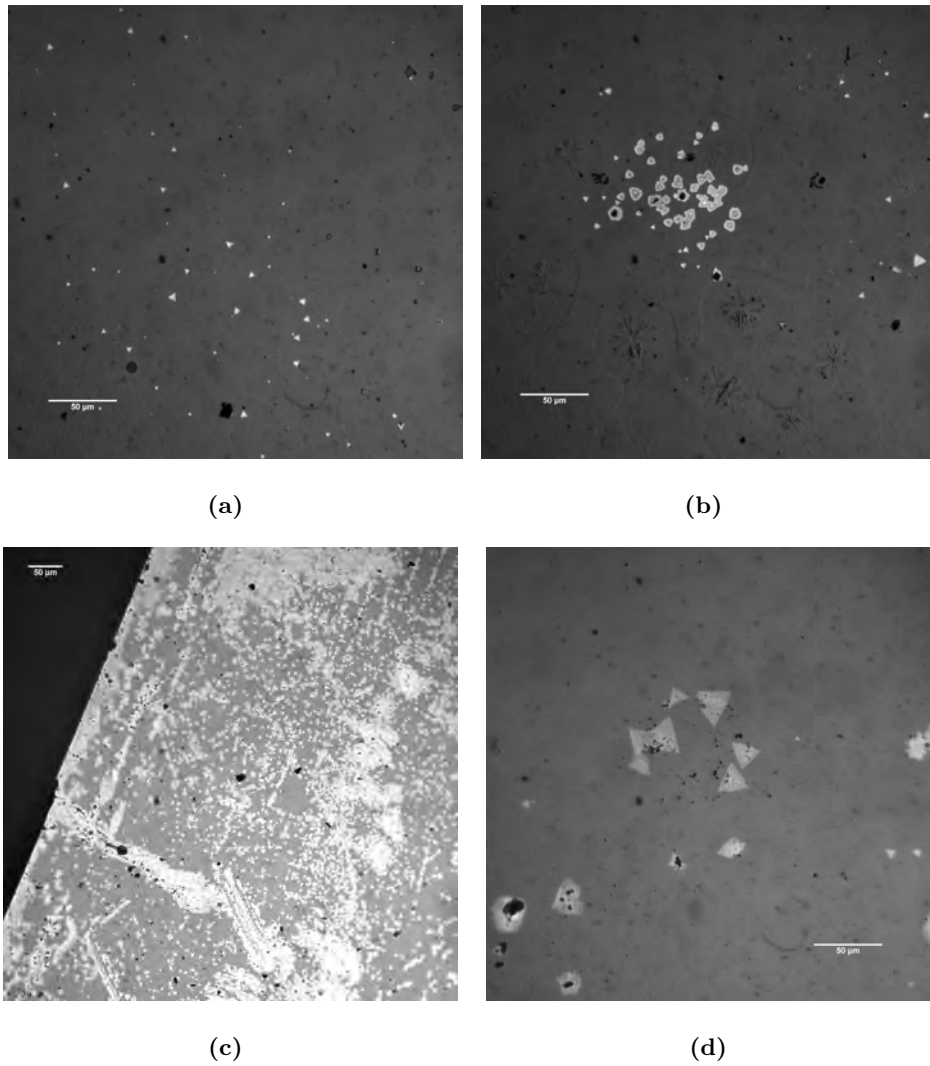


Figura 5.17: Imágenes de los TMDs de WS₂ obtenidas con el microscopio óptico. En (a) y (b) se muestra el Sustrato 1, las imágenes fueron capturadas a 40x. En (c) y (d) se muestra el Sustrato 2, la imagen en (c) fue capturada a 20x, mientras que en (d) a 40x

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

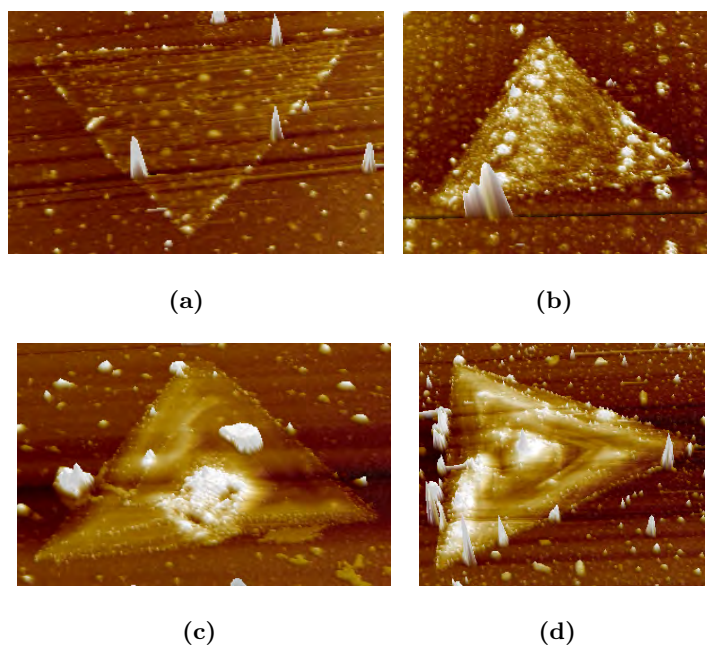


Figura 5.18: Imágenes de los TMDs de WS_2 obtenidas con el AFM. El sustrato 1 se muestra en (a) y (b), mientras que el Sustrato 2 se muestran en (c) y (d)

1244 μm de diámetro, la cual se puede apreciar en la Figura(5.21a). Por otra parte, como se puede apreciar en la Figura (5.21b) las monocapas que se encontraban fuera del perímetro de la “mancha” poseían poco o nulo decorado de nano-rodillos. La presencia de esta “mancha” se atribuye a la marca que dejó la gota de solución de nano-rodillos al secarse después de que se realizara el depósito.

En el segundo sustrato analizado (sustrato 1) no se encontraron nano-rodillos sobre los TMDs de WS_2 . Sin embargo, tampoco logró identificarse la “mancha” de la gota, lo cual puede deberse a que el área que se barrió con el SEM no era la adecuada. También puede deberse a errores al momento del depósito de los nano-rodillos, que incluye la probabilidad de que las gotas hayan rebotado del sustrato al momento del contacto de éstas con el sustrato en revolución. Sin embargo, se requieren más repeticiones del experimento.

5.4 Depósito de los nano-rodillos de oro sobre las monocapas de WS₂ utilizando la técnica de recubrimiento por giro

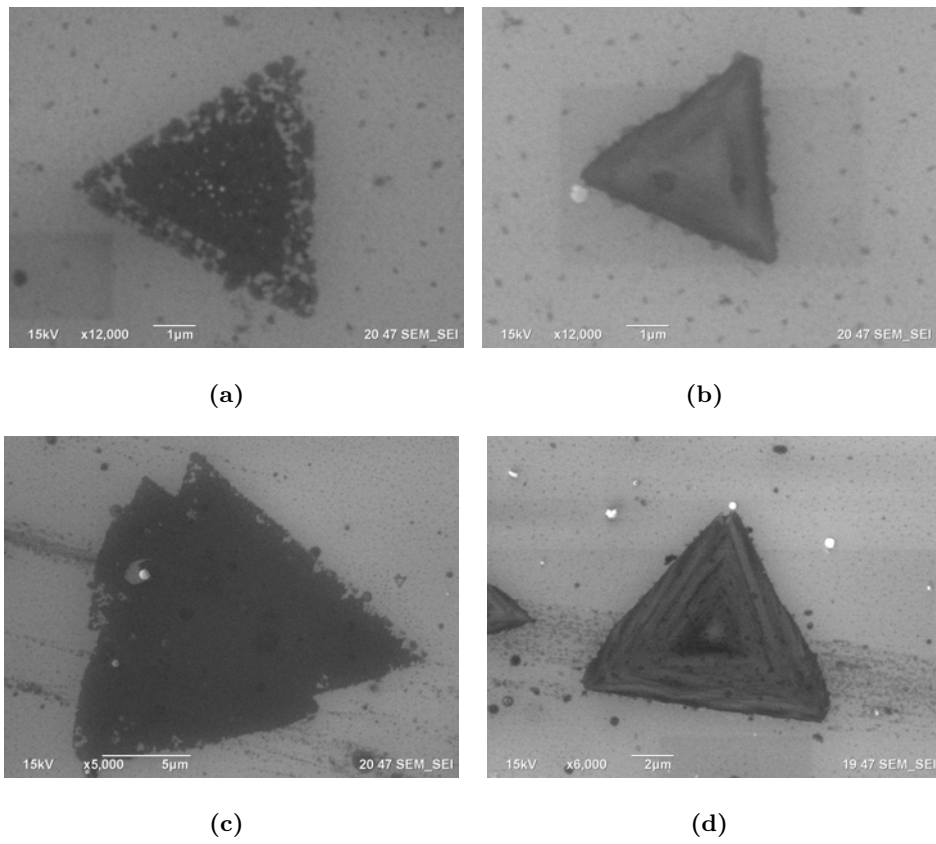


Figura 5.19: Imágenes de los TMDs de WS₂ obtenidas mediante SEM. El sustrato 1 se muestra en (a) y (b), mientras que el Sustrato 2 se muestran en (c) y (d)

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

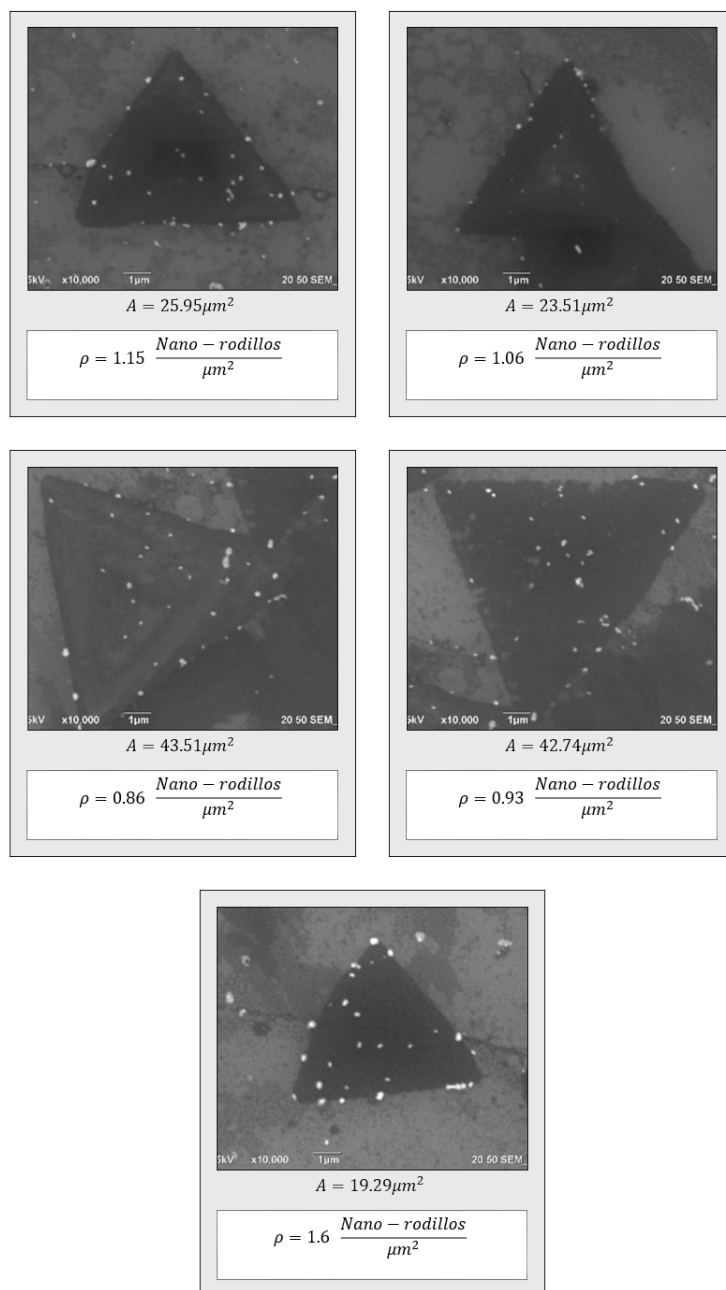
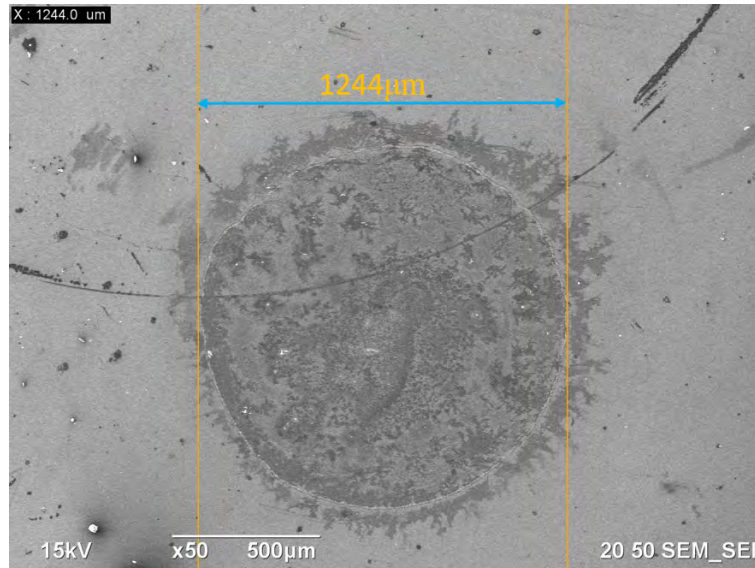
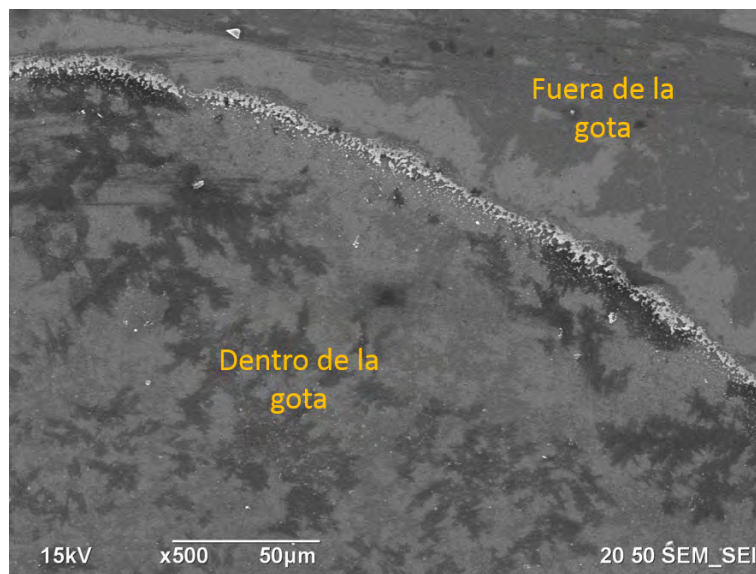


Figura 5.20: Densidad de los nano-rodillos de Au sobre los TMDs de WS₂ en el Sustrato 2. Imágenes obtenidas mediante SEM.

5.4 Depósito de los nano-rodillos de oro sobre las monocapas de WS₂ utilizando la técnica de recubrimiento por giro



(a)



(b)

Figura 5.21: Imágenes obtenidas mediante SEM en las cuales se aprecia la “mancha” de la gota que se identificó en el sustrato 2. En la imagen del inciso (a) se puede apreciar el área completa de la “mancha” mientras que en el inciso (b) se muestra un acercamiento al borde de la misma.

Conclusiones

Se obtuvieron nano-rodillos de oro utilizando la síntesis mediada por semillas. Lo cual se verificó mediante UV-Vis y TEM. Con base a la estadística realizada poseen una razón de aspecto promedio de 3.63 y la banda atribuida al LSPR-Longitudinal presentó un pico a los 814nm.

Es posible modificar el tamaño de los nano-rodillos de oro al modificar la cantidad de semillas de oro que se agregan a la solución de crecimiento, cuando se utiliza la síntesis mediada por semillas. Al cambiar el tamaño de los nano-rodillos se modifica la longitud de onda a la que se presenta la LSPR-Longitudinal. En el presente trabajo se logró sintonizar el plasmón logitudinal entre los 711nm y los 890nm, lo cual abarca la región entre el visible y el IR-cercano. A mayor concentración de semillas en la solución de crecimiento, se obtienen nano-rodillos más cortos pero también menos anchos por lo que presentan razones de aspecto más grandes. Entre mayor sea la razón de aspecto de los nano-rodillos, la LSPR-Longitudinal tiende a presentarse en longitudes de onda del IR-cercano.

En cuanto al seguimiento de la estabilidad de las NPs cuasi-esféricas de $\sim 40\text{nm}$ a diferentes concentraciones de CTAB, se encontró que con el paso del tiempo las NPs a 0.1mM comienzan a agregarse lentamente cuando se le compara con la estabilidad de las NPs a 0.5mM y que las NPs a 15mM de CTAB. Sin embargo, para los fines prácticos que se persiguen en el presente trabajo, es posible utilizar las NPs a una concentración de 0.1mM de CTAB como caso límite de concentración mínima de CTAB.

Se determinó que las condiciones óptimas para llevar a cabo el depósito de los nano-rodillos de oro sobre los TMDs de WS_2 , mediante recubrimiento por giros, fuera a una velocidad $\sim 2000\text{rpm}$ y utilizando 3 gotas (de $5\mu\text{L}$ c/u) de solución coloidal de las nanopartículas con una concentración de CTAB de 0.1mM .

Aunque el depósito se llevó a cabo sobre 2 sustratos con TMDs de WS_2 , únicamente se encontraron nano-rodillos sobre los TMDs de WS_2 en el sustrato 2. Lo cual puede atribuirse a diversos factores como: un error durante el depósito de los nano-rodillos o a que no se barriera un área adecuada del sustrato 1 con el SEM. También debe de resaltarse que en el sustrato 2 los TMDs con un mejor decorado de nano-rodillos se encontraron dentro de la “mancha” de la gota, sin embargo el área de la “mancha” no

6. CONCLUSIONES

se encontró en el sustrato 1.

Se logró construir un material híbrido compuesto por nano-rodillos de oro sobre monocapas TMD de WS₂ mediante el método de recubrimiento por giro. Los nano-rodillos presentaron un pico en la banda de absorbanza atribuida al LSPR-Longitudinal en los 719nm, mientras que las monocapas TMD presentan una banda de prohibida de 1.92 eV \approx a 644 nm. Aún así, valdría la pena realizar más pruebas para mejorar la eficiencia del recubrimiento y/o aumentar la densidad de NPs sobre las monocapas TMDs.

Apéndice 1

Los nano-rodillos de oro utilizados para decorar los TMDs de WS_2 fueron sintetizados con una concentración de 3×10^9 semillas/ μL (es decir, se agregó $1 \mu\text{L}$ de semillas en la solución de crecimiento). Presentaron un pico en el espectro de absorbancia en los 719nm (ver Figura (A.1) y se estima que poseen una razón de aspecto de ~ 2.47 (con base en los resultados que se presentan en la Figura 5.9).

Para disminuir la concentración de CTAB de los nano-rodillos de 100mM a 0.1mM se siguió el siguiente procedimiento: Se centrifugaron 3mL de la solución coloidal de los nano-rodillos a 6000rpm durante 30 minutos, después se retiraron 1.35mL de sobrenadante y se agregaron 1.35mL de agua, posteriormente se sonicaron durante 5 minutos. El proceso anterior se repitió 2 veces más.

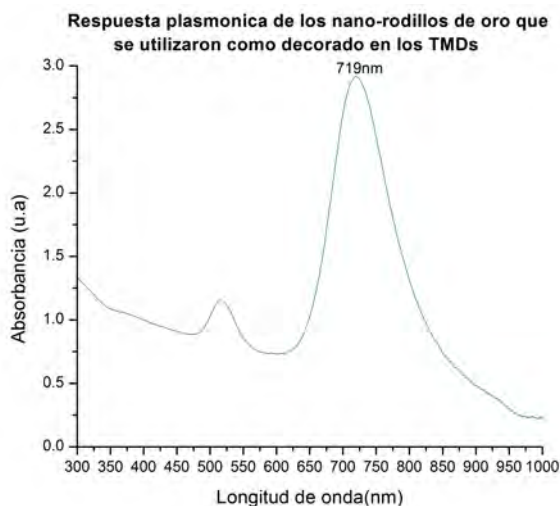


Figura A.1: Espectros de absorción de los nano-rodillos de oro utilizados como decorado de los TMDs.

Apéndice 2

En la Figura (B.1) se muestra la comparación entre los espectros de absorbanza de los nanorodillos sintetizados con $15\mu\text{L}$, $20\mu\text{L}$, $25\mu\text{L}$, $30\mu\text{L}$ y $35\mu\text{L}$ de semillas. Se puede apreciar que los espectros correspondientes a $25\mu\text{L}$, $30\mu\text{L}$ y $35\mu\text{L}$ de semillas no varían mucho entre sí.

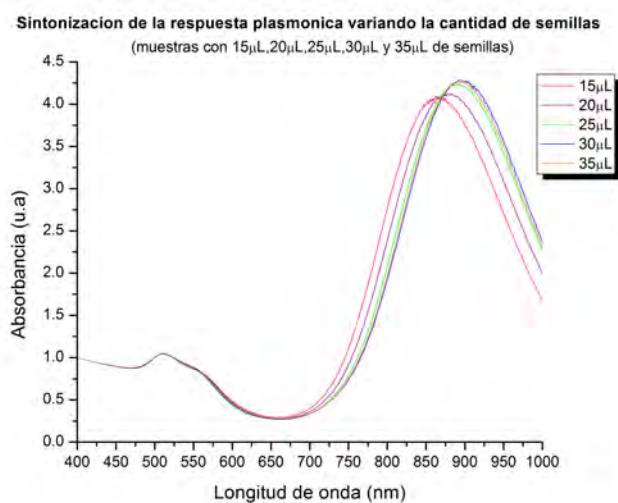


Figura B.1: Comparación entre los espectros de absorbanza de los nanorodillos sintetizados con $15\mu\text{L}$, $20\mu\text{L}$, $25\mu\text{L}$, $30\mu\text{L}$ y $35\mu\text{L}$ de semillas.

Apéndice 3

En la Figura (C.1) se puede apreciar la comparación entre los espectros de absorción de de las NPs de Au cuasi-esféricas a diferentes concentraciones de CTAB 6 días después de la primera medición. Se puede apreciar que los espectros aún se mantienen estables.

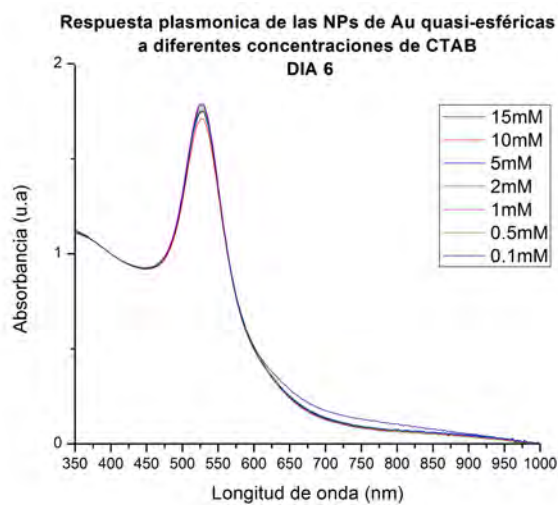


Figura C.1: Comparación entre los espectros de absorción de de las NPs de Au cuasi-esféricas a diferentes concentraciones de CTAB 6 días después de tomar la primera medición.

Bibliografía

- [1] T. L. Brown, J. H. Eugene LeMay, B. E. Bursten, and J. R. Burdge. *Química la ciencia central*. Pearson, 11va edition. [1](#)
- [2] E. Carbó-Argibay, B. Rodríguez-González, J. Pacifico, I. Pastoriza-Santos, J. Pérez-Juste, and L. Liz-Marzán. Chemical sharpening of gold nanorods: The rod-to-octahedron transition. *Angewandte Chemie International Edition*, 46(47):8983–8987, Dec. 2007. [15](#), [25](#)
- [3] E. C. Dreaden, A. M. Alkilany, X. Huang, C. J. Murphy, and M. A. El-Sayed. The golden age: gold nanoparticles for biomedicine. *Chemical Society Reviews*, 41(7):2740–2779, 2012. [1](#)
- [4] A. Fridman and L. A. Kennedy. *Plasma Physics and Engineering*. CRC Press. [1](#)
- [5] X. Fu, T. Lou, Z. Chen, M. Lin, W. Feng, and L. Chen. “turn-on” fluorescence detection of lead ions based on accelerated leaching of gold nanoparticles on the surface of graphene. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 4(2):1080–1086, 2012. [4](#), [6](#)
- [6] Y. Fu and M. Qiu. *Optical properties of nanostructures*. Pan Stanford Publishing Pte Ltd. [1](#), [2](#)
- [7] M. R. Hormozi-Nezhad, H. Robotjazi, and M. Jalali-Heravi. Thorough tuning of the aspect ratio of gold nanorods using response surface methodology. *Analytica Chimica Acta*, 779:14–21, 2013. [9](#), [10](#)
- [8] N. R. Jana, L. Gearheart, and C. J. Murphy. Seed-mediated growth approach for shape-controlled synthesis of spheroidal and rod-like gold nanoparticles using a surfactant template. *Advanced Materials*, 13(18):1389–1393, Sept. 2001. [8](#), [10](#), [23](#)
- [9] N. R. Jana, L. Gearheart, and C. J. Murphy. Wet chemical synthesis of high aspect ratio cylindrical gold nanorods. *The Journal of Physical Chemistry B*, 105(19):4065–4067, Nov. 2001. [8](#)

- [10] M. Karg, I. Pastoriza-Santos, J. Pérez-Juste, T. Hellweg, and L. M. Liz-Marzán. Nanorod-coated PNIPAM microgels: thermoresponsive optical properties. *Small (Weinheim an Der Bergstrasse, Germany)*, 3(7):1222–1229, July 2007. [15](#), [25](#)
- [11] X. Li, J. Zhu, and B. Wei. Hybrid nanostructures of metal/two-dimensional nanomaterials for plasmon-enhanced applications. *Chemical Society Reviews*, 45(11):3145–3187, 2016. [2](#), [3](#), [4](#), [6](#), [10](#)
- [12] M. Liu and P. Guyot-Sionnest. Mechanism of silver(I)-assisted growth of gold nanorods and bipyramids. *The Journal of Physical Chemistry. B*, 109(47):22192–22200, Dec. 2005. [2](#)
- [13] K. F. Mak and J. Shan. Photonics and optoelectronics of 2d semiconductor transition metal dichalcogenides. *Nature Photonics*, 10(4):216–226, 2016. [3](#)
- [14] C. J. Murphy, L. B. Thompson, D. J. Chernak, J. A. Yang, S. T. Sivapalan, S. P. Boulos, J. Huang, A. M. Alkilany, and P. N. Sisco. Gold nanorod crystal growth: From seed-mediated synthesis to nanoscale sculpting. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 16(2):128–134, 2011. [15](#)
- [15] B. Nikoobakht and M. A. El-Sayed. Preparation and growth mechanism of gold nanorods (NRs) using seed-mediated growth method. *Chemistry of Materials*, 15(10):1957–1962, 2003. [8](#), [9](#)
- [16] C. Novo, A. Funston, I. Pastoriza-Santos, L. Liz-Marzán, and P. Mulvaney. Spectroscopy and high-resolution microscopy of single nanocrystals by a focused ion beam registration method. *Angewandte Chemie International Edition*, 46(19):3517–3520, 2007. [10](#)
- [17] I. Pastoriza-Santos, J. Pérez-Juste, and L. M. Liz-Marzán. Silica-coating and hydrophobation of CTAB-stabilized gold nanorods. *Chemistry of Materials*, 18(10):2465–2467, 2006. [15](#), [25](#)
- [18] R. F. Service. Beyond graphene. *Science*, 348(6234):490–492, 2015. [3](#)
- [19] A. Sobhani, A. Lauchner, S. Najmaei, C. Ayala-Orozco, F. Wen, J. Lou, and N. J. Halas. Enhancing the photocurrent and photoluminescence of single crystal monolayer MoS₂ with resonant plasmonic nanoshells. *Applied Physics Letters*, 104(3):031112, 2014. [4](#), [10](#)
- [20] L. Vigderman, B. P. Khanal, and E. R. Zubarev. Functional gold nanorods: Synthesis, self-assembly, and sensing applications. *Advanced Materials*, 24(36):4811–4841, Sept. 2012. [2](#), [7](#), [8](#), [23](#), [25](#)
- [21] P. Yang, J. Zheng, Y. Xu, Q. Zhang, and L. Jiang. Colloidal synthesis and applications of plasmonic metal nanoparticles. *Advanced Materials*, 28(47):10508–10517, Dec. 2016. [1](#)

- [22] X. Ye, L. Jin, H. Caglayan, J. Chen, G. Xing, C. Zheng, V. Doan-Nguyen, Y. Kang, N. Engheta, C. R. Kagan, and C. B. Murray. Improved size-tunable synthesis of monodisperse gold nanorods through the use of aromatic additives. *ACS Nano*, 6(3):2804–2817, 2012. [9](#)
- [23] Z. Yin, B. Chen, M. Bosman, X. Cao, J. Chen, B. Zheng, and H. Zhang. Au nanoparticle-modified MoS₂ nanosheet-based photoelectrochemical cells for water splitting. *Small*, 10(17):3537–3543, Sept. 2014. [6](#)