



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA
MAESTRÍA EN INGENIERÍA ELÉCTRICA – SISTEMAS ELECTRÓNICOS

DISEÑO Y CONSTRUCCIÓN DE UN MICRODISPOSITIVO PARA
LA CARACTERIZACIÓN DE LAS PROPIEDADES OPTOELECTRÓNICAS DE
NANOPARTÍCULAS METÁLICAS.

TESIS
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
MAESTRO EN INGENIERÍA

PRESENTA:
LÓPEZ RODRÍGUEZ ALVARO MANUEL

TUTOR PRINCIPAL
DRA. ELSI VIOLETA MEJÍA URIARTE, CCADET

CIUDAD DE MÉXICO, FEBRERO 2018

JURADO ASIGNADO:

Presidente: Dr. Rodríguez Cuevas Jorge

Secretario: Dra. Moumtadi Fátima

Vocal: Dra. Mejía Uriarte Elsi Violeta

1^{er}. Suplente: Dr. Matatagui Cruz Daniel

2^{do}. Suplente: Dra. Navarrete Montesinos Margarita

Lugar o lugares donde se realizó la tesis: CENTRO DE CIENCIAS APLICADAS Y DESARROLLO TECNOLÓGICO – UNAM.

TUTOR DE TESIS:

DRA. ELSI VIOLETA MEJÍA URIARTE

FIRMA

AGRADECIMIENTOS.

Al Posgrado de Ingeniería Eléctrica impartido por la Facultad de Ingeniería de la UNAM por darme la oportunidad de desarrollarme académicamente en el área de la investigación por medio de la maestría.

Al Consejo Nacional de Ciencia Y Tecnología (CONACYT) por el apoyo económico brindado mediante una de sus Becas nacionales 2016 con número de becario 612562 para la obtención del grado de Maestro en el Programa de Maestría en Ingeniería Eléctrica.

A la Dirección General de Asuntos del Personal Académico (DGAPA) y al Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica (PAPIIT), por el apoyo económico otorgado en el marco del proyecto “Estudio del efecto de la temperatura y alta presión en nanoestructuras y nanopartículas por espectroscopía óptica y Raman” número IN106216.

Al Laboratorio de Fotónica de Microondas del Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico, CCADET-UNAM.

Al Laboratorio Universitario de Caracterización Espectroscópica, LUCE - CCADET - UNAM por la caracterización de las muestras mediante las técnicas de Espectroscopía de absorción electrónica UV-Vis-NIR y de Microscopía de campo oscuro.

Al Laboratorio de películas delgadas del CCADET, al Mtro. Alejandro Esparza y al señor Martín Briseño por el depósito de películas delgadas mediante la técnica de “sputtering”.

Al Instituto de Investigaciones en Materiales (IIM) de la UNAM, a la Dra. Claudia Bautista y al Dr. José Luis Benítez por el apoyo en la toma de las mediciones.

Al Mtro. Raúl Ruvalcaba del CCADET por su importante apoyo técnico en las áreas de electrónica y fotolitografía.

Al Laboratorio Central de Microscopía del Instituto de Física de la UNAM, por su colaboración en la toma de imágenes mediante SEM, con el equipo JSM-7800F Schottky Field Emission Scanning Electron Microscope.

Al Laboratorio Nacional de Ciencia y Tecnología de Terahertz (LANCYTT) de la UASLP, al Dr. Francisco Javier González y a sus estudiantes Brhayllan Mora, Javier Méndez y Sebastian Chiwo por el apoyo en el desarrollo mediante haz de electrones, de prototipos considerados en este trabajo para mediciones de cuatro puntas.

*A quienes a través de equipo, consejos y/o sugerencias colaboraron con este proyecto de tesis compartiendo parte de su experiencia en sus respectivos campos, al **Dr. Roberto Sato** y al **Dr. Naser Qureshi** del **CCADET**.*

*Un agradecimiento especial al **Laboratorio de Cristalofísica y Materiales Naturales** del **Instituto de Física de la UNAM**, al **Dr. Eligio Orozco**, al señor **Ángel Osornio**, a la señora **Leticia Trejo**, a la química **Eren Martínez** y a los estudiantes **Herman Castro** e **Inving Parra**, por su amable disposición para prestar sus conocimientos y su apoyo técnico, pero principalmente por la maravillosa e invaluable amistad que me brindan.*

*A mi jurado: **Dr. Jorge Rodríguez**, **Dra. Fátima Moumtadi**, **Dr. Daniel Matatagui** y **Dra. Margarita Navarrete**, por enriquecer este trabajo con sus comentarios y sugerencias.*

*A mis amigos y compañeros en el **CCADET**, **Claudia**, **Rodrigo**, **Pedro**, **Emilio**, **Gaudencio** y **Ana Luz**.*

*A mi familia: **Ivonne**, **Lupita**, **Martha**, **Francisca** y **Miguel** por su cariño y apoyo.*

*A mi tutora en el posgrado, la **Dra. Elsi Mejía** del **CCADET** por el apoyo, la enseñanza, el interés en el crecimiento profesional y académico de sus estudiantes y la paciencia hacia los mismos.*

ÍNDICE

LISTA DE FIGURAS	i
LISTA DE TABLAS	vi
OBJETIVOS.....	vii
JUSTIFICACIÓN	ix
INTRODUCCIÓN.....	xi
Antecedentes.....	xii
REFERENCIAS	xvii
I. FUNDAMENTO TEÓRICO	1
1.1 NANOPARTÍCULAS EN GENERAL	1
1.2 NANOPARTÍCULAS METÁLICAS	2
1.2.1 Nanopartículas de óxido de hierro	3
1.2.2 Nanopartículas de oro	4
1.2.3 Nanojaulas y nanoconchas.....	7
1.3 NANOPARTÍCULAS DE PLATA	9
1.4 APLICACIONES DE LAS NANOPARTÍCULAS DE PLATA	13
1.4.1 Nanopartículas de plata para la investigación nanotoxicológica.....	13
REFERENCIAS	15
II. CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA	19
2.1 FUNDAMENTOS DE CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA	19
2.1.1 La Ley de Ohm	21
2.2 CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA EN NANOPARTÍCULAS DE METALES NOBLES	22
2.2.1 La banda de Plasmón	22
2.2.2 Determinación de la constante dieléctrica $\epsilon(\omega)$	23
2.2.3 Teoría de Drude de electrones libres.....	25
2.2.4 Determinación de las condiciones de resonancia.....	26
2.2.5 Teorías de Maxwell-Garnett, Debye y Mie	28
REFERENCIAS	30
III. MÉTODOS DE GENERACIÓN DE NANOPARTÍCULAS	31

3.1	REDUCCIÓN QUÍMICA	32
3.1.1	Reducción por Citrato Anión	32
3.1.2	Reducción por NaBH_4	34
3.1.3	Reducción por Hidroquinona.....	36
3.1.4	Reducción por ácido gálico	37
3.1.5	Síntesis de NPs-Ag en disolventes orgánicos.....	38
3.1.6	Método de poliol y síntesis controlada por la forma	38
3.2	ABLACIÓN LÁSER.....	39
3.2.1	Síntesis por Ablación Láser en Solución	39
	REFERENCIAS	43
IV.	MÉTODOS PARA DETERMINAR LA CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA	49
4.1	MEDICIÓN A DOS PUNTAS	50
4.2	MEDICIÓN A CUATRO PUNTAS	51
4.3	MÉTODO DE VAN DER PAUW	52
	REFERENCIAS	55
V.	TÉCNICAS DE MICROFABRICACIÓN	57
5.1	SUSTRATOS	59
5.2	PELÍCULAS DELGADAS	60
5.3	TÉCNICAS DE MICROFABRICACIÓN BÁSICAS	61
5.3.1	Litografía.....	61
5.4	DEPOSICIÓN DE PELÍCULA DELGADA Y DOPAJE.....	64
5.4.1	Oxidación	66
5.4.2	Deposición física de vapor (evaporación y <i>sputtering</i>)	67
5.4.3	Láser pulsado y deposición de capa atómica	69
5.5	ATAQUE QUÍMICO Y ELIMINACIÓN DEL SUSTRATO	71
5.6	GRABADO LÍQUIDO	72
	REFERENCIAS	74
VI.	ESPECTROSCOPÍA ÓPTICA	81
6.1	UV-VISIBLE	81
6.1.1	Principios básicos	81
6.1.2	Análisis cualitativo	85
6.1.3	Análisis cuantitativo	87

6.1.4	Instrumentación	89
6.1.5	El espectrofotómetro convencional	95
6.2	DISPERSIÓN DINÁMICA DE LUZ (DLS).....	100
6.2.1	Movimiento browniano	100
6.2.2	El diámetro hidrodinámico.....	100
6.2.3	La dispersión de Rayleigh	101
6.2.4	Teoría de Mie	101
6.2.5	Funcionamiento del DLS.....	102
6.2.6	Funcionamiento del correlacionador.....	104
6.2.7	La función de correlación	106
6.2.8	Obtención de información sobre el tamaño	107
6.2.9	Configuración óptica de un instrumento dinámico de dispersión de luz	108
	REFERENCIAS	110
VII.	MICROSCOPIA ELECTRÓNICA	113
7.1	MICROSCOPIA DE BARRIDO POR SONDA (SPM): AFM y STM	114
7.1.1	Microscopía de Fuerza Atómica (AFM)	114
7.1.2	Microscopía de efecto túnel (STM).....	116
7.2	MICROSCOPIA DE ELECTRONES	117
7.2.1	Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM).....	119
7.2.2	Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).....	121
	REFERENCIAS	124
VIII.	DESARROLLO EXPERIMENTAL	127
8.1	GENERACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE LAS NANOPARTÍCULAS DE PLATA	127
8.2	DISEÑO Y CONSTRUCCIÓN DEL DISPOSITIVO	133
8.3	LAS MEDICIONES	141
8.3.1	El equipo de medición.....	141
8.3.2	La muestra.....	141
	REFERENCIAS	143
IX.	RESULTADOS, DISCUSIÓN Y CONCLUSIONES	145
9.1	RESULTADOS PRELIMINARES.....	145

9.2 CENTRIFUGACIÓN DE LAS NANOPARTÍCULAS DE PLATA.....	146
9.3 LAS MUESTRAS PARA LAS MEDIDAS DE CONDUCTIVIDAD	156
9.3.1 Nanopartículas de plata generadas por ablación láser	156
9.3.2 Nanopartículas de plata generadas por reducción química	158
9.4 LOS DEPÓSITOS DE NANOPARTÍCULAS EN ANILLO.....	160
9.5 LAS MEDICIONES POR CUATRO PUNTAS	163
9.6 DETERMINACIÓN DE LA CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA DE LOS DEPÓSITOS DE NANOPARTÍCULAS	167
DISCUSIONES	176
CONCLUSIONES	179
REFERENCIAS	181
TRABAJO A FUTURO	182

LISTA DE FIGURAS

FIGURA	TÍTULO	PÁGINA
1.1	<i>Fotografías de la taza de Licurgo que muestra un color diferente dependiendo de si está iluminado: a) externamente, b) internamente.</i>	1
1.2	<i>Fotografías de soluciones acuosas de nanoesferas de oro (paneles superiores) y nanovarillas de oro (paneles inferiores) en función de las dimensiones crecientes.</i>	5
1.3	<i>Formación de dímero de nanoescala con la interacción de anticuerpos inmovilizados sobre la superficie de las nanocápsulas.</i>	8
1.4	<i>Resonancia de plasmón superficial donde los electrones libres en la nanopartícula metálica son impulsados a la oscilación debido a un fuerte acoplamiento con una longitud de onda específica de la luz incidente.</i>	10
1.5	<i>Imagen de microscopía de campo oscuro de Nps-Ag de 60nm.</i>	11
1.6	<i>Espectros de extinción (dispersión + absorción) de Nps-Ag con diámetros entre 10-100 nm a concentraciones de masa de 0.02 mg / mL.</i>	11
1.7	<i>Espectros de extinción de Nps-Ag después de la adición de una solución de sal desestabilizante.</i>	12
2.1	<i>Estructura del átomo de hidrógeno</i>	19
2.2	<i>Movimiento del electrón en conductores metálicos</i>	20
2.3	<i>Descripción esquemática de los desplazamientos electrónicos de nubes en Nps bajo el efecto de una onda electromagnética.</i>	27
3.1	<i>Representación de los mecanismos de nucleación y crecimiento de Nps-Ag obtenidas por el método de reducción por citrato.</i>	33
3.2	<i>Representación del modelo de La Mer de nucleación y crecimiento.</i>	34
3.3	<i>Ilustración del mecanismo de crecimiento para NPs-Ag sintetizado usando NaBH_4 como reductor.</i>	35
3.4	<i>Oxidación de dos electrones de hidroquinona a p-benzoquinona.</i>	36
3.5	<i>Ilustración del mecanismo de crecimiento para Nps de plata sintetizado usando HQ a temperatura ambiente. El cambio de color en la cubierta de las Nps indica que el HQ sustituyó al citrato como agente de recubrimiento.</i>	37
3.6	<i>La oxidación de dos electrones del ácido gálico a la forma quinona.</i>	37
3.7	<i>Ilustración de las Nps-Ag cubiertas estabilizadas sintetizadas utilizando ácido gálico.</i>	38
3.8	<i>Los componentes principales del sistema experimental para la síntesis por ablación láser en solución.</i>	41
4.1	<i>Medición de resistividad eléctrica mediante el método de dos puntas.</i>	50
4.2	<i>Disposición de las sondas en la muestra para hacer mediciones de resistividad por cuatro puntos. La muestra tiene un espesor t, y el espaciado entre las sondas es s.</i>	51
4.3	<i>Convenciones de resistencia de Van der Pauw.</i>	53
5.1	<i>Diagrama de flujo del proceso de litografía.</i>	62
5.2	<i>Dibujo esquemático del proceso de fotolitografía para una fotorresina positiva.</i>	64
5.3	<i>Cobertura y conformidad de los escalones en un proceso de deposición.</i>	65
5.4	<i>Representación esquemática de un horno de oxidación típico.</i>	66
5.5	<i>Esquema de un sistema de deposición por haz de electrones.</i>	68
5.6	<i>Efectos de sombra observados en películas evaporadas. Las flechas muestran la trayectoria de los átomos materiales que se están depositando.</i>	68

FIGURA	TÍTULO	PÁGINA
5.7	<i>Evolución típica de la sección transversal de una zanja que se llena mediante deposición por pulverización catódica.</i>	69
5.8	<i>Arreglo típico para la deposición por láser pulsado.</i>	70
5.9	<i>Perfil de grabado isotrópico a través de una máscara fotorresistente y perfil de grabado anisotrópico a través de una máscara fotorresistente.</i>	72
6.1	<i>Espectro electromagnético.</i>	81
6.2	<i>Transiciones electrónicas y espectros de átomos.</i>	83
6.3	<i>Transiciones electrónicas y espectros UV-Visibles en moléculas.</i>	84
6.4	<i>Espectro de absorbancia y su derivado de cuarto orden.</i>	86
6.5	<i>Transmisión y color.</i>	87
6.6	<i>Absorbancia y colores complementarios.</i>	87
6.7	<i>Transmitancia y concentración -la ley de Bouguer-Lambert.</i>	88
6.8	<i>Transmitancia y trayectoria - Ley de Beer.</i>	89
6.9	<i>La Ley Beer-Bouguer-Lambert.</i>	89
6.10	<i>Espectro de intensidad de la lámpara de arco de deuterio.</i>	90
6.11	<i>Espectro de intensidad de la lámpara de tungsteno-halógeno.</i>	91
6.12	<i>Dispositivos de dispersión.</i>	92
6.13	<i>El detector de tubo fotomultiplicador.</i>	93
6.14	<i>El detector de fotodiodos.</i>	93
6.15	<i>Diagrama esquemático de una matriz de fotodiodos.</i>	94
6.16	<i>Esquema de un espectrofotómetro convencional.</i>	96
6.17	<i>Esquema de un espectrofotómetro de diodos.</i>	97
6.18	<i>Diagrama óptico del espectrofotómetro de diodos.</i>	98
6.19	<i>Sistema óptico de un espectrofotómetro de doble haz.</i>	99
6.20	<i>Diagrama teórico del registro de la intensidad relativa de dispersión frente al tamaño de partícula en ángulos de 173° y 90° suponiendo un haz láser a una longitud de onda de 633 nm, un índice de refracción real de 1.59 y un índice de refracción imaginario de 0.001.</i>	102
6.21	<i>Representación esquemática de un patrón moteado.</i>	103
6.22	<i>Adición de fase de la luz dispersada que cae sobre el detector.</i>	103
6.23	<i>Fluctuaciones de intensidad típicas para partículas grandes y pequeñas.</i>	104
6.24	<i>Correlograma típico de una muestra que contiene partículas grandes en las que la correlación de la señal tarda mucho tiempo en decaer.</i>	105
6.25	<i>Correlograma típico de una muestra que contiene partículas pequeñas en las que la correlación de la señal se desintegra más rápidamente.</i>	105
6.26	<i>Distribuciones de número, volumen e intensidad de una mezcla bimodal de redes de 5 y 50 nm presentes en igual número.</i>	108
6.27	<i>Configuraciones ópticas de la serie Zetasizer Nano para mediciones dinámicas de dispersión de la luz.</i>	109
7.1	<i>Microscopio de barrido por sonda.</i>	115
7.2	<i>Esquema de los componentes de un AFM.</i>	116
7.3	<i>Esquema de los componentes de un STM.</i>	117
7.4	<i>Procesos de dispersión y emisión involucrados en la microscopía de electrones.</i>	118
7.5	<i>Estructura de un microscopio electrónico de transmisión.</i>	121
7.6	<i>Estructura de un microscopio electrónico de barrido.</i>	123

FIGURA	TÍTULO	PÁGINA
8.1	Láser YAG:Na ³⁺ (Brilliant de Quantel) a 10 Hz y de 5 ns de ancho temporal utilizado para la generación de Nps-Ag por ablación.	127
8.2	Comparación entre los espectros de absorción normalizados de los coloides.	128
8.3	Espectro de absorción del sedimentado producido en el segundo proceso de centrifugación.	128
8.4	Contenedor de prueba para depósito de las Nps.	129
8.5	Espectro de absorción en función del tiempo de una muestra de Nps-Ag depositada en el canal contenedor de 1 x 10mm.	130
8.6	Coloide de Nps-Ag a una concentración de 4800 pulsos generadas por ablación láser.	130
8.7	Material resultante del sedimentado del proceso de centrifugación.	131
8.8	Recipientes de cuarzo para las mediciones UV-Vis de coloide de Nps.	131
8.9	Espectros de absorción de los coloides obtenidos del proceso de centrifugado.	132
8.10	Esquema de los cinco procesos de centrifugación a diferente velocidad y duración.	133
8.11	Esquema de la configuración para mediciones de cuatro puntas.	133
8.12	Pedazos de vidrio con una película delgada de cobre depositada.	134
8.13	Primeros diseños tentativos para los contactos: a) Placas de 1.5x1.5cm con electrodos de 1.2mm de diámetro y contactos centrales de 1 mm de diámetro. b) Placas de 2x2cm con electrodos de 1.2mm de diámetro y contactos centrales de 0.8 mm de diámetro. El grosor de las líneas para todos los modelos es de 0.08mm.	135
8.14	Primer resultado obtenido del proceso de fotolitografía.	135
8.15	Esquema del proceso de fotolitografía mediante la técnica "lift off".	136
8.16	Dibujo de la máscara para la fotolitografía de los contactos comparada con la foto del sustrato con los contactos ya depositados.	137
8.17	Esquema representativo del contenedor para el depósito de Nps.	137
8.18	Imagen tomada por microscopio de campo oscuro de un segmento del anillo de Nps.	138
8.19	Diagrama del arreglo experimental para las pruebas preliminares de conductividad eléctrica del anillo de Nps por dos puntas.	138
8.20	Contactos de pintura de plata colocados sobre el anillo de Nps.	139
8.21	Medidas de los contactos en el microdispositivo.	139
8.22	Medidas del canal contenedor para las Nps metálicas.	140
8.23	Imágenes en microscopio del dispositivo para medir la resistencia de depósitos de Nps. a) reflexión y b) transmisión.	140
8.24	Equipo para medición de resistencia eléctrica por dos y cuatro puntos.	141
8.25	Anillo de Nps-Ag depositado sobre los contactos para la medición de cuatro puntos.	142
9.1	Gráfica preliminar de resistencia de la muestra de Nps depositada como anillo.	145
9.2	Gráficas de temperatura contra a) corriente y b) resistencia.	145
9.3	Nps-Ag obtenidas del sobrenadante del proceso de centrifugación a 5,000 rev/min durante 5 min. a) Imagen tomada por STEM de una porción del coloide. b) DLS de la muestra.	146
9.4	Nps-Ag obtenidas de la sedimentación del proceso de centrifugación a 5,000 rev/min durante 5 min. a) Imagen tomada por STEM de una porción. b) DLS de la muestra.	147

FIGURA	TÍTULO	PÁGINA
9.5	<i>Espectros de absorción normalizados de las Nps-Ag en el coloide sometidas al proceso de centrifugación a 5,000 rev/min durante 5 min, mostrando la posición en longitud de onda del pico del plasmón.</i>	148
9.6	<i>Nps-Ag obtenidas del sobrenadante del proceso de centrifugación a 10,000 rev/min durante 10 min. a) Imagen tomada por STEM de una porción. b) DLS de la muestra.</i>	148
9.7	<i>Nps-Ag obtenidas de la sedimentación del proceso de centrifugación a 10,000 rev/min durante 10 min. a) Imagen tomada por STEM de una porción. b) DLS de la muestra.</i>	149
9.8	<i>Espectros de absorción normalizados de las Nps-Ag en el coloide sometidas al proceso de centrifugación a 10,000 rev/min durante 10 min, mostrando la posición en longitud de onda del pico del plasmón.</i>	150
9.9	<i>Nps-Ag obtenidas del sobrenadante del proceso de centrifugación a 15,000 rev/min durante 15 min. a) Imagen tomada por STEM de una porción. b) DLS de la muestra.</i>	150
9.10	<i>Nps-Ag obtenidas de la sedimentación del proceso de centrifugación a 15,000 rev/min durante 15 min. a) Imagen tomada por STEM de una porción. b) DLS de la muestra.</i>	151
9.11	<i>Espectros de absorción normalizados de las Nps-Ag en el coloide sometidas al proceso de centrifugación a 15,000 rev/min durante 15 min, mostrando la posición en longitud de onda del pico del plasmón.</i>	152
9.12	<i>Nps-Ag obtenidas del sobrenadante del proceso de centrifugación a 20,000 rev/min durante 20 min. a) Imagen tomada por STEM de una porción. b) DLS de la muestra.</i>	152
9.13	<i>Nps-Ag obtenidas de la sedimentación del proceso de centrifugación a 20,000 rev/min durante 20 min. a) Imagen tomada por STEM de una porción. b) DLS de la muestra.</i>	153
9.14	<i>Espectros de absorción normalizados de las Nps-Ag en el coloide sometidas al proceso de centrifugación a 20,000 rev/min durante 20 min, mostrando la posición en longitud de onda del pico del plasmón.</i>	154
9.15	<i>Nps-Ag obtenidas del sobrenadante del proceso de centrifugación a 25,000 rev/min durante 25 min. a) Imagen tomada por STEM de una porción. b) DLS de la muestra.</i>	154
9.16	<i>Nps-Ag obtenidas de la sedimentación del proceso de centrifugación a 25,000 rev/min durante 25 min. a) Imagen tomada por STEM de una porción. b) DLS de la muestra.</i>	155
9.17	<i>Espectros de absorción normalizados de las Nps-Ag en el coloide sometidas al proceso de centrifugación a 25,000 rev/min durante 25 min, mostrando la posición en longitud de onda del pico del plasmón.</i>	156
9.18	<i>Imagen tomada por STEM de las Nps-Ag generadas mediante ablación láser y obtenidas del sedimentado resultante del proceso de centrifugado a 5,000 rev/min durante 12 min.</i>	157
9.19	<i>Distribución de tamaño de las Nps-Ag generadas por ablación láser y utilizadas para la medición por cuatro puntos.</i>	157
9.20	<i>Espectro de absorción normalizado de las Nps-Ag generadas por ablación láser y utilizadas para la medición por cuatro puntos.</i>	158

FIGURA	TÍTULO	PÁGINA
9.21	<i>Imagen tomada por TEM de las Nps-Ag generadas mediante reducción química y obtenidas del sedimentado resultante del proceso de centrifugado a 5,000 rev/min durante 12 min.</i>	159
9.22	<i>Distribución de tamaño de las Nps-Ag generadas por reducción química y utilizadas para la medición por cuatro puntos.</i>	159
9.23	<i>Espectro de absorción normalizado de las Nps-Ag generadas por reducción química y utilizadas para la medición por cuatro puntos.</i>	160
9.24	<i>Imágenes tomadas por SEM a diferentes escalas de Nps-Ag generadas por ablación láser depositadas en configuración de anillo sobre un sustrato de silicio.</i>	161
9.25	<i>Toma superficial del depósito de Nps-Ag generadas por ablación láser y sedimentadas por llamado efecto de la mancha de café.</i>	161
9.26	<i>Toma de sección transversal del depósito de Nps-Ag generadas por ablación láser.</i>	162
9.27	<i>Imágenes tomadas por SEM a diferentes escalas de Nps-Ag generadas por método químico depositadas en configuración de anillo sobre un sustrato de silicio.</i>	162
9.28	<i>Toma superficial del depósito de Nps-Ag generadas por método químico y sedimentadas por llamado efecto de la mancha de café.</i>	163
9.29	<i>Toma de sección transversal del depósito de Nps-Ag generadas por método químico.</i>	163
9.30	<i>Gráficas de resistencia en ambiente sin vacío de las Nps-Ag generadas por ablación láser. a) de 0 a 10nA, b) de 0 a 1μA en intervalos de 0.01μA y c) de 0 a 1μA en intervalos de 0.1μA.</i>	164
9.31	<i>Gráficas de resistencia en vacío de las Nps-Ag generadas por ablación láser. a) con bomba encendida y b) con bomba apagada.</i>	165
9.32	<i>Gráficas de resistencia en ambiente sin vacío de las Nps-Ag generadas por método químico. a) de 0 a 5μA en intervalos de 1μA, b) de 0 a 5μA en intervalos de 0.1μA y c) de 0 a 1μA.</i>	166
9.33	<i>Gráficas de resistencia en vacío de las Nps-Ag generadas por método químico. a) con bomba encendida y b) con bomba apagada.</i>	166
9.34	<i>Medidas de espesor en diferentes puntos de la sección transversal del depósito de Nps-Ag generadas por ablación láser.</i>	167
9.35	<i>Medidas de espesor en diferentes puntos de la sección transversal del depósito de Nps-Ag generadas por método químico.</i>	168
9.36	<i>Curva correspondiente a la conductividad en función del espesor para la muestra generada por ablación y medida sin vacío.</i>	169
9.37	<i>Curva correspondiente a la conductividad en función del espesor para la muestra generada por ablación y medida en vacío con bomba encendida.</i>	170
9.38	<i>Curva correspondiente a la conductividad en función del espesor para la muestra generada por ablación y medida en vacío con bomba apagada.</i>	171
9.39	<i>Curva correspondiente a la conductividad en función del espesor para la muestra generada método químico y medida sin vacío.</i>	172
9.40	<i>Curva correspondiente a la conductividad en función del espesor para la muestra generada método químico y medida en vacío con bomba encendida.</i>	173
9.41	<i>Curva correspondiente a la conductividad en función del espesor para la muestra generada método químico y medida en vacío con bomba apagada.</i>	174
9.42	<i>Imágenes a diferentes escalas del prototipo de contactos para mediciones por cuatro puntas hechos mediante litografía por haz de electrones con un equipo Inspect F50 de FEI. La región con el contorno de color amarillo señala la sección que se observa en la imagen adyacente a dicha imagen.</i>	180

LISTA DE TABLAS

TABLA	TÍTULO	PÁGINA
9.1	<i>Valores de resistividad y conductividad correspondientes a cada espesor medido para la prueba en ambiente de la muestra generada por ablación láser.</i>	169
9.2	<i>Valores de resistividad y conductividad correspondientes a cada espesor medido para la prueba en vacío con la bomba encendida de la muestra generada por ablación láser.</i>	170
9.3	<i>Valores de resistividad y conductividad correspondientes a cada espesor medido para la prueba en vacío con la bomba apagada de la muestra generada por ablación láser.</i>	171
9.4	<i>Valores de resistividad y conductividad correspondientes a cada espesor medido para la prueba en ambiente de la muestra generada por método químico.</i>	172
9.5	<i>Valores de resistividad y conductividad correspondientes a cada espesor medido para la prueba en vacío con la bomba encendida de la muestra generada por método químico.</i>	173
9.6	<i>Valores de resistividad y conductividad correspondientes a cada espesor medido para la prueba en vacío con la bomba apagada de la muestra generada por método químico.</i>	174
9.7	<i>Conductividad obtenida de las diferentes mediciones para cada muestra de nanopartículas de plata.</i>	175

OBJETIVO GENERAL:

Construir mediante la técnica de fotolitografía un microdispositivo para determinar las propiedades ópticas y conductividad eléctrica de nanopartículas de plata con diferente morfología.

OBJETIVOS PARTICULARES:

- Obtener coloides de nanopartículas de plata en diferente concentración mediante ablación láser.
- Obtener coloides de nanopartículas de plata de diferente tamaño por el método de reducción química.
- Construir por fotolitografía un microdispositivo para determinar por el método de cuatro puntas la conductividad eléctrica de las nanopartículas de plata.
- Determinar las propiedades ópticas y eléctricas de las nanopartículas de plata.

JUSTIFICACIÓN.

En forma reciente, las investigaciones sobre nanoestructuras metálicas son enormemente incentivadas debido a las propiedades únicas de los materiales nanoscópicos en actividades ópticas, eléctricas y magnéticas. La síntesis de nanopartículas de metal noble, Nps-MN, en un medio orgánico es importante a causa de sus enormes aplicaciones y su potencial uso en dispositivos de memoria, sensores químicos, catalizadores y nanodispositivos optoelectrónicos^[1]. Ejemplos de esto, pueden considerarse los sensores de estado sólido, que en décadas pasadas han obtenido gran importancia en dispositivos de análisis en ambientes tanto industrial como doméstico^[2], o los prometedores conductores de electricidad y calor basados en nanoestructuras^[3]; además de electrodos transparentes para dispositivos de visualización^[4], así como en celdas solares^[5] debido a su alta transparencia visible y buena conductancia eléctrica.

Es por eso que muchos de los trabajos llevados a cabo en el campo de la nanotecnología, se han enfocado en las propiedades ópticas y eléctricas dependientes de cualidades del material tanto como el tamaño y la forma^[6]. Mediante el control sobre el tamaño de las nanopartículas, Nps, la fuerza del acoplamiento entre ellas y sus métodos de preparación, la conducción eléctrica en tales nanoestructuras puede variar de aislante a metálica.

Otra variedad de estudios se han enfocado en la preparación de nanopartículas (en específico de plata) debido a su alta conductividad como una importante sustancia en tintas conductivas, pastas y adhesivos para varios dispositivos electrónicos^[7]; estos adhesivos conductivos han estado comercialmente disponibles por años y consisten en partículas altamente conductivas dispersas en una flexible matriz de polímero aislante^[8]. Existen diversos métodos propuestos para la dispersión de nanopartículas sobre un sustrato, uno de los más populares por ejemplo, es el de litografía, que es capaz de producir un patrón ordenado y densidad controlada con precisión, sin embargo, este método requiere una gran cantidad de procedimientos y es relativamente complicado y caro, por lo que recientemente ha sido propuesto el tradicional método de recubrimiento por centrifugación (*spin coating*) como una alternativa más barata y más simple^[9]. Es así que la fabricación de circuitos eléctricos sobre sustratos sensibles al calor tales como papel, empaques de plástico y sustratos poliméricos tienen un interés significativo como una vía para conseguir dispositivos electrónicos flexibles y de bajo costo^[10].

La nanociencia y sus aplicaciones han generado gran interés en los recientes años. A la par con esto, ha surgido la urgente necesidad de desarrollar métodos confiables para la síntesis de nanopartículas con propiedades físicas controladas, como ópticas y eléctricas. Tales propiedades son fuertemente dependientes del tamaño de la partícula, estado de la superficie, forma y aglomeración^[11]. De ahí la importancia de conocer la conductividad de las nanopartículas metálicas, consistente en la posibilidad de clasificarse como función de su potencial conductivo en relación principalmente de su tamaño y morfología para su uso en posteriores aplicaciones.

Pese a la gran cantidad de información existente sobre las nanopartículas, frecuentemente el valor de la conductividad de dichas nanopartículas, ya sea en solución o en película, no se encuentra correctamente caracterizado, principalmente porque se espera que tenga una fuerte dependencia con el sustrato. Las nanopartículas de metal ensambladas muestran interesantes propiedades ópticas y eléctricas, distintas a las de sus respectivas contrapartes en volumen, además de que pueden ser diseñadas a un nivel molecular^[12]. Tales propiedades pueden ajustarse variando el tamaño o la forma de las nanopartículas así como la distancia entre ellas. En adición, el acoplamiento eléctrico entre las partículas contiguas está controlado mediante el entorno dieléctrico de la matriz orgánica en la que se encuentran incrustadas.

INTRODUCCIÓN.

La investigación de las propiedades físicas de las nanopartículas, Nps, requiere métodos que posibiliten su fabricación y métodos experimentales de caracterización estructural. Tales métodos de fabricación, pueden clasificarse como físicos o químicos^[13] y pueden describirse en dos principales enfoques, la llamada aproximación “*Top-down*”, en la que se logra la miniaturización de estructuras a escala nanométrica; y la aproximación “*Bottom-up*”, que involucra principalmente métodos químicos^[14] como son el método coloidal, la reducción fotoquímica y radiolítica, la irradiación con microondas, la utilización de dendrímeros y el método sol-gel. Además, hay otros métodos para depositar Nps sobre soportes (principalmente sobre óxidos), como son la absorción iónica, el depósito de coloides, fotoquímico^[15] y por precipitación.

La ablación con láser de los objetivos sólidos en el medio líquido se puede efectuar para la fabricación de nanoestructuras con diversas composiciones (metales, aleaciones, óxidos, carburos, hidróxidos, etc.) y morfologías (nanopartículas, nanocubos, nanobarras, nanocompuestos, etc.). Tal fabricación de nanomateriales en solución basados en irradiación láser se ha convertido rápidamente en un campo creciente debido a que es una técnica sencilla que normalmente opera en líquidos orgánicos bajo condiciones ambiente^[16] y sin la utilización de estabilizadores moleculares o algún otro químico, obteniendo aún así nanopartículas altamente disponibles para una funcionalización adicional o para utilizarse nanopartículas metálicas no protegidas cuando se requieran^[17].

La ablación por pulsos láser ha atraído gran atención a causa de su gran potencial en el procesamiento de material a base de láser incluyendo preparación de película delgada, crecimiento de nanocristales, limpieza de superficies y fabricación de dispositivos microelectrónicos^[18]. El método de deposición por láser pulsado, se ha utilizado en diversos proyectos para depositar, por ejemplo óxido de estaño (SnO_2) puro y dopado con plata a diferentes concentraciones (como una película delgada) sobre cristal de silicio (Si)^[19], para la preparación de películas delgadas nanocristalinas sobre un sustrato de silicio^[20] o para producir nanopartículas en solución acuosa con un espectro de absorción comparable al de Nps preparadas químicamente y con una distribución de tamaño más pequeña^[21]. Es importante mantener un control sobre el tamaño de las nanopartículas al momento de sintetizarse, ya que la actividad de muchas de la más significativas aplicaciones de las Nps, dependen precisamente del tamaño de estas^[22], pues se sabe que muchas de las

propiedades fundamentales de los materiales (ópticas, eléctricas, magnéticas, mecánicas, etc.) se pueden controlar al ejercer un control sobre su tamaño, composición y orden estructural^[23-25].

ANTECEDENTES.

Las nanoestructuras metálicas han sido recientemente un foco importante de la investigación debido a sus propiedades eléctricas, ópticas y térmicas inusuales. A causa de estos nuevos atributos físicos, las nanoestructuras metálicas tienen muchas aplicaciones potenciales en un amplio rango, como en la microelectrónica, optoelectrónica, dispositivos micromecánicos y micromagnéticos. Actualmente, nanoestructuras unidimensionales bien definidas han sido sintetizadas exitosamente por medio de diferentes técnicas. La plata, que exhibe una alta conductividad eléctrica y térmica entre los metales, es particularmente interesante de investigar^[26].

En los últimos años, tanto la plata como el oro, han atraído gran atención debido a su comportamiento de resonancia de plasmones superficiales. Esta resonancia, depende fuertemente de la morfología, tamaño, ensamblado y dispersión de las nanopartículas del metal noble^[27]. Un incremento en esta atención, se ha dirigido hacia las nanopartículas de plata, Nps-Ag, a causa de sus potenciales aplicaciones en amplificación de la respuesta Raman (*Surface Enhanced Raman Spectroscopy*, SERS), diagnósticos biomédicos y terapia fototérmica^[28]. Las nanopartículas también han atraído mucho interés en las áreas de biología y bioquímica, ya que han demostrado ser buenos catalizadores, además de presentar efectos bactericidas^[29]. Las nanopartículas tienen un intervalo de tamaño de 2 a 100nm, que es proporcional al tamaño de las proteínas humanas^[30], por lo que recientemente se ha generado gran interés en la síntesis y caracterización de materiales a nanoescala^[31].

Varias investigaciones han reportado varios métodos para la preparación de Nps-Ag con tamaño y forma diferentes, tales como alambres, varillas, placas, cubos, elipsoides y esferas. Una técnica extensamente utilizada para la fabricación de nanocristales, es la de ablación con láser pulsado en líquido^[29]. En comparación con otros métodos convencionales, una ventaja de la ablación láser, es la ausencia de reactivos químicos en solución, por lo que pueden producirse coloides puros que podrían ser útiles en posteriores aplicaciones^[32]. Otro método de preparación de coloides de plata, probablemente uno de los más populares, es la reducción química de sales de plata mediante borohidruro de sodio o citrato de sodio^[30].

También se han generado nanocables autoensamblados, nanoplacas triangulares y nanopartículas cuasiesféricas. Estos coloides de plata se han sintetizado por diversos métodos químicos basado en soluciones. Los estudios de estas estructuras revelaron que las diversas geometrías presentan diferentes planos cristalinos. Las grandes diferencias de los espectros SERS en estos coloides de plata, han confirmado que las formas y los planos del cristal de plata tienen un gran efecto en la mejora de la respuesta Raman, especialmente los planos cristalinos^[33].

Mediante el control de la cristalinidad en las semillas de las que crecen nanoestructuras y la velocidad de adición atómica a dichas semillas, pueden producirse selectivamente nanocables pentagonales, cuboctaedro, nanotubos, nanobarras, bipirámides y nanovigas^[34]. Es decir, uno de los aspectos más importantes en el tema de las nanoestructuras metálicas, es el dominio sobre la forma de tales nanoestructuras, ya que permite el control sobre sus propiedades y utilidad para una aplicación específica.

Hay reportes en los que se examinan sistemáticamente las propiedades ópticas de las Nps-Ag como una función del tamaño^[35]. Se ha investigado el efecto de un alto campo eléctrico aplicado a muestras de vidrio que contienen Nps-Ag en una capa superficial, que pueden ser descompuestas en iones de plata disueltos en la matriz de vidrio y luego difundidos en capas más profundas de la muestra^[36]. Por otro lado, se han realizado mediciones de la conductividad eléctrica de compuestos de nanopartículas. Por ejemplo, se encontró que la conductividad eléctrica de una composición de polianilina y nanopartículas de oro, Nps-Au, era de 0.3 S cm^{-1} , mientras que la de polianilina únicamente, fue de $2.4 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$. Hubo aproximadamente un incremento de dos órdenes en la magnitud de la conductividad tras la incorporación de Nps-Au en la polianilina preparada por reducción de HAuCl_4 ^[37].

También se han sintetizado exitosamente materiales compuestos de polímeros con ultra baja resistividad eléctrica, utilizando la combinación de hojuelas de plata micrométricas y Nps-Ag de superficie funcionalizada, obteniendo una resistividad tan baja como $5 \times 10^{-6} \Omega \text{ cm}$, en comparación con la encontrada en la misma cantidad de nanopartículas y hojuelas de plata sin tratar, que sería de $2 \times 10^6 \Omega \text{ cm}$; es decir, 12 órdenes de magnitud más alta que en los que se incorporaron las nanopartículas y las hojuelas de plata^[38].

Por otra parte, pastas comerciales y tintas de plata proporcionan generalmente conductividad en la película delgada de $2,000 \text{ S cm}^{-1}$, incluso con temperaturas de recocido tan altas

como $> 200^{\circ}\text{C}$. Sin embargo, recientemente elementos conductores han sido generados a partir de Nps-Ag, a altas temperaturas de recocido ($>300^{\circ}\text{C}$)^[39].

Se ha mejorado el rendimiento eléctrico a bajas temperaturas de Nps-Ag para aplicaciones de alta frecuencia, debido al mejor empaquetamiento de las Nps-Ag, resultando en una menor rugosidad de la superficie y mostrando que para frecuencias superiores a 80 GHz, las pérdidas eléctricas en muestras fabricadas a partir de Nps-Ag a 350°C , son menores a las que presentan las fabricadas usando conductores de plata en película calentadas a temperaturas mucho más altas (850°C)^[40]. Por otra parte, la resistividad de las películas de nanopartículas metálicas recocidas, disminuye con una curación isotérmica, teniendo una caída más pronunciada a temperaturas gradualmente mayores, a partir de 150°C ^[41]. Este efecto de la temperatura, también se ha manifestado en las propiedades eléctricas de otras nanopartículas, como las de óxido de zinc, que muestran buena conductividad eléctrica y transmisión óptica en la región visible.

Se han realizado más estudios a nanopartículas de polianilina dispersadas en solución acuosa, mostrando que al utilizar polialcohol de vinilo, PVA; y poliestireno de ácido sulfónico, PSSA, como estabilizadores poliméricos, se incrementa la conductividad eléctrica del compuesto polimérico^[42]. Se ha observado que la conductividad de los agregados de Nps-Au en la solución, aumenta con la iluminación o calentamiento térmico y se recupera completamente a su valor inicial después de retirar la fuente de energía. Expresado en otras palabras, la cantidad de cambio en la conductividad del compuesto, depende de la cantidad de calor o de luz aplicada sobre tal composición^[43]. Con respecto a estos agregados altamente conductores, se ha demostrado que estos pueden obtenerse depositando dispersiones en condiciones controladas que conducen a la formación de anillos a través del “efecto mancha de café”*. Las mediciones llevadas a cabo en varios anillos, revelaron que los anillos son eléctricamente conductivos, teniendo una resistividad en el orden de $1.6 (\pm 0.5) \times 10^{-7} \Omega \text{ m}$ ^[44]. Existen composiciones altamente conductoras, imprimibles y extensibles, como lo son las híbridas, compuestas de hojuelas de plata de tamaño micrométrico y nanotubos de carbón de pared múltiple, decorados con Nps-Ag autoensambladas y que tienen conductividad máxima de $5,710 \text{ S cm}^{-1}$ a 0% de deformación y de 20 S cm^{-1} al 140% de deformación^[45].

* Al dejar caer una gota de una solución de nanopartículas sobre una superficie, cuando el líquido se evapora, las partículas asentadas se quedan sobre tal superficie formando un anillo.

En algunos otros reportes sobre las propiedades eléctricas de las fibras de Nanotubos de Carbono y su dependencia con la estructura, cuyas mediciones llevadas a cabo a temperaturas desde 75.4 hasta 300K, se concluyó que las fibras hiladas de nanotubos de carbono tienen un comportamiento conductor semiconductor en el rango de temperatura de 75 a 300K^[46].

Además, se analiza la estructura fractal de Nps-Ag desarrolladas en vitro-cerámica, cuya conducción eléctrica ocurre debido a la presencia de grupos de metal en forma de cadena, formados por la nucleación y el crecimiento de estas partículas en la interface vidrio-cristal, calculándose una resistividad en la capa conductora de $6 \times 10^{-3} \Omega \text{ cm}$ ^[47].

Hay un gran número de técnicas disponibles para la medición de las características eléctricas, sin embargo, en la mayoría de las publicaciones aquí analizadas, se presentaron con mayor frecuencia, el método de cuatro puntos, el método de dos puntos y la determinación de resistencia mediante las características corriente-voltaje.

Posiblemente el método más utilizado en las publicaciones analizadas, fue el denominado **“Método de los cuatro puntos”**^[48]. En esta técnica, cuatro sondas, que se encuentran en una línea recta, se ponen en contacto con la muestra, que se supone tiene una superficie plana. Una corriente, es inyectada entre los dos extremos, y un voltaje es medido entre las dos sondas interiores. No siempre es necesario un contacto óhmico, ya que la impedancia del instrumento de medición es alta en comparación con la impedancia del contacto, y la fuente de alimentación puede suministrar la corriente requerida^[49].

En otro método empleado para la medición de la conductividad eléctrica de soluciones con agregados de nanopartículas, basado en la técnica de dos puntos, se utilizaron dos electrodos de oro puro de aproximadamente 2 cm de longitud y 1 mm de diámetro, insertados en la solución con una separación de 2 cm y sobre los que se aplicó un potencial externo de 3 volts, regulado mediante un potencióstato, que a su vez era supervisado por una computadora^[43]. Con la finalidad de mostrar el efecto de la luz y el calor sobre la variación de la conductividad eléctrica en la solución de nanopartículas, se realizó un experimento donde la muestra se ilumina con una alta potencia láser y otro en el cual la solución con agregados se coloca y se calienta sobre una placa como referencia para el primer experimento, de este modo se monitorea el cambio de corriente en ambos experimentos y se concluye que la cantidad de energía aplicada a la solución de nanopartículas influye favorablemente sobre la conductividad eléctrica.

Otra idea del comportamiento de la resistividad de un compuesto, puede obtenerse observando en una curva^[50] sus características corriente-voltaje, que es la relación entre la corriente directa que circula a través de la muestra, y el voltaje presente entre sus terminales y que al graficarse, indica la cantidad de la resistencia en serie^[51,52] mediante la curvatura superior de la gráfica. Una aproximación a la determinación de la resistencia en serie, es hacer mediciones en diferentes niveles de iluminación^[53], por ejemplo, en luz y oscuridad; esto es, que mediante la medición de la variación del voltaje para una carga establecida de corriente, se obtiene una medida correspondiente a la resistencia de la muestra en cuestión.

Lo anterior permite tener diversas ideas de las diferentes aplicaciones de los materiales estructurados a partir de nanopartículas metálicas, sus respectivos métodos de síntesis y diferentes técnicas para la medición de conductividad eléctrica. Además de observarse una estrecha relación entre el tamaño, la disposición de forma y las propiedades eléctricas de la partícula^[54].

REFERENCIAS.

- [1] **Synthesis, optical, and electrical characterization of organically soluble silver nanoparticles and their poly(3-hexylthiophene) nanocomposites: enhanced luminescence property in the nanocomposite thin films**, B. K. Kuila *et al.*, Chem. Mater. 19, (2007), 5443.
- [2] **Nanostructured gas sensor and electrical characterization of deposited SnO₂ nanoparticles in ambient gas atmosphere**, T. P. Hülser *et al.*, Sensors and actuators B 109, (2005), 13.
- [3] **Synthesis and electrical characterization of silver nanobeams**, B. J. Wiley *et al.*, Nano Lett. 6, (2006), 2273.
- [4] **Electrical and optical properties of thin films consisting of tin-doped indium oxide nanoparticle**, J. Ederth *et al.*, Physical Review B 68, (2003), 1.
- [5] **Indium tin oxide films made from nanoparticles: models for the optical and electrical properties**, J. Ederth *et al.*, Thin Solid Films 445, (2003), 199.
- [6] **Layer-by-layer ionic self-assembly of Au colloids into multilayer thin-films with bulk metal conductivity**, Y. Liu *et al.* Chemical Physics Letters 289, (1998), 315.
- [7] **Conductivity of silver paste prepared from nanoparticles**, K. Park *et al.*, Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, (2008), 351.
- [8] **Effect of Ag particle size on electrical conductivity of isotropically conductive adhesives**, L. Ye *et al.*, IEEE Transactions On Electronics Packaging Manufacturing 22 (4), (1999), 299.
- [9] **Fabrication and sintering effect on the morphologies and conductivity of nano-Ag particle films by the spin coating method**, Kan-Sen Chou *et al.*, Nanotechnology 16, (2005), 779.
- [10] **Triggering the sintering of silver nanoparticles at room temperature**, S. Magdassi *et al.*, ACS NANO 4, (2010), 1943.
- [11] **Structural, optical and electrical characterization of antimony-substituted tin oxide nanoparticles**, T. Krishnakumar *et al.* Journal of Physics and Chemistry of Solids 70, (2009), 993.
- [12] **Optical and electrical properties of three-dimensional interlinked gold nanoparticle assemblies**, J. M. Wessels *et al.* J. AM. CHEM. SOC. 126, (2004), 3349.
- [13] **Nanotecnología y nanopartículas magnéticas: la física actual en lucha contra la enfermedad**, A. Hernando, Rev. R. Acad. Cienc. Exact. Fís. Nat., (2007), 321.
- [14] **Nanochemistry: a chemical approach to nanomaterials**, G. A. Ozin *et al.*, RSC Publishing, 2nd Edition, (2009), 469.

- [15] **Metodologías para la síntesis de nanopartículas: controlando forma y tamaño**, R. Zanella, Mundo Nano, (2012), 69.
- [16] **Nanomaterials via laser ablation/irradiation in liquid: a review**, H. Zeng *et al.*, Adv. Funct. Mater. 22, (2012), 1333.
- [17] **Laser ablation synthesis in solution and size manipulation of noble metal nanoparticles**, V. Amendola and M. Meneghetti, Phys. Chem. Chem. Phys. 11, (2009), 3805.
- [18] **Laser ablation in liquids: applications in the synthesis of nanocrystals**, G. W. Yang, Progress in Materials Science 52, (2007), 648.
- [19] **A study of morphological, optical and gas sensing properties for pure and Ag doped SnO₂ prepared by pulsed laser deposition(PLD)**, Adawiya J. Haider *et al.*, Energy Procedia 36, (2013), 776.
- [20] **Optical properties of silicon nanocrystalline thin films grown by pulsed lased deposition**, J. Hoon Kim *et al.*, Optical Materials 27, (2005), 991.
- [21] **Formation of gold nanoparticles by laser ablation in aqueous solution of surfactant**, F. Mafuné *et al.*, J. Phys. Chem. B 105 (22), (2001), 5114.
- [22] **Formation of silver nanoparticles by laser ablation of a silver target in NaCl solution**, C. Hyun Bae, Applied Surface Science, (2002), 628.
- [23] **Photoreduction of silver on bare and colloidal TiO₂ nanoparticles/nanotubes: synthesis, characterization, and tested for antibacterial outcome**, D. Guin *et al.*, J. Phys. Chem. C 111, (2007), 13393.
- [24] **Silver nanoparticles: green synthesis and their antimicrobial activities**, V. K. Sharma *et al.*, Advances in Colloid and Interface Science 145, (2009), 83.
- [25] **A simple method to synthesize silver nanoparticles by photo-reduction**, L. Coronato Courrol *et al.*, Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 305, (2007), 54.
- [26] **Shape-controlled synthesis of silver nanostructures**, J. Sun *et al.*, IOP PUBLISHING Nanotechnology 16, (2005), 2412.
- [27] **Synthesis of self-assembly plasmonic silver nanoparticles with tunable luminescence color**, H. S. Al-Ghamdi and W. E. Mahmoud, Journal of Luminescence 145, (2014), 880.
- [28] **Silver colloid nanoparticles: ultrasound-assisted synthesis, electrical and rheological properties**, E. K. Goharshadi and H. Azizi-Toupanloo, Powder Technology 237, (2013), 97.

- [29] **Antibacterial and Surface-Enhanced Raman Scattering (SERS) activities of AgCl cubes synthesized by pulsed laser ablation in liquid**, C. Dong *et al.*, Applied Surface Science 258, (2012), 9218.
- [30] **Coloidal synthesis of nanoparticles**, Ratyakshi and R. P. Chauhan, Asian Journal of Chemistry 21, (2009), 113.
- [31] **Effects of temperatura on the optical and electrical properties of ZnO nanoparticles synthetized by sol-gel method**, K. Omri *et al.*, Microelectronic Engineering 128, (2014), 53.
- [32] **Preparation of silver nanoparticles by ablation laser in solution: Influence of laser wavelength on particle size**, T. Tsuji *et al.*, Applied Surface Science 202, (2002), 80.
- [33] **Surface enhanced Raman scattering effects of silver colloids with different shapes**, J. Zhang *et al.*, J. Phys. Chem. 109, (2005), 12544.
- [34] **Synthesis of silver nanostructures with controlled shapes and properties**, B. Wiley *et al.*, Acc. Chem. Res. 40, (2007), 1067.
- [35] **Synthesis and optical properties of silver nanoparticles and arrays**, D. D. Evanoff Jr. and George Chumanov, ChemPhysChem 6, (2005), 1221.
- [36] **Dissolution of silver nanoparticles in glass through an intense dc electric field**, A. Podlipensky *et al.*, J. Phys. Chem. 108, (2004), 17699.
- [37] **Synthesis of Au nanoparticle–conductive polyaniline composite using H₂O₂ as oxidising as well as reducing agent**, T. Kumar Sarma *et al.*, CHEM. COMMUN., (2002), 1048.
- [38] **Surface functionalized silver nanoparticles for ultrahigh conductive polymer composites**, H. Jiang *et al.*, Chem. Mater. 18, (2006), 2969.
- [39] **Facile synthesis of silver nanoparticles useful for fabrication of high-conductivity elements for printed electronics**, Y. Li *et al.* J. AM. CHEM. SOC. 127 , (2005), 3266.
- [40] **Enhanced electrical conductivity of silver nanoparticles for high frequency electronic applications**, A. H. Alshehri *et al.*, ACS Appl. Mater. Interfaces 4, (2012), 7007.
- [41] **Thermal cure effects on electrical performance of nanoparticles silver inks**, J. R. Greer and R. A. Street, Acta Materialia 55, (2007), 6345.
- [42] **Synthesis and electrical properties of polymer composites with polyaniline nanoparticles**, M. Seong Cho *et al.*, Material Science and Engineering C 24, (2004), 15.
- [43] **Electrical and thermal conductivities of gold and silver nanoparticles in solutions and films and electrical field enhanced Surface-Enhanced Raman Scattering (SERS)**, Y. Zhang *et al.*, Physical Chemistry of Interfaces and Nanomaterials, (2005), 5929.

- [44] **Ring stain effect at room temperature in silver nanoparticles yields high electrical conductivity**, S. Magdassi *et al.*, *Langmuir* 21, (2005), 10264.
- [45] **Highly conductive, printable and stretchable composite films of carbon nanotubes and silver**, K. Y. Chun *et al.*, *Nature Nanotechnology* 5, (2010), 853.
- [46] **Structure-dependent electrical properties of carbon nanotube fibers**, Q. Li *et al.*, *Adv. Mater.* 19, (2007), 3358.
- [47] **Electrical conductance of silver nanoparticles grown in glass-ceramic**, B. Ro and D. Chakravorty, *J. Phys.: Condens. Matter.* 2, (1990), 9323.
- [48] **Synthesis and electrical properties of uniform silver nanoparticles for electronic applications”,** D. Chen *et al.*, *J. Mater. Sci.* 44, (2009), 1076.
- [49] **Electrical characterization of photovoltaics material and devices**, R. O. Bell, *Silicon processing for photovoltaics* 1(6), (1985), 207.
- [50] **Effect of CNT decoration with silver nanoparticles on electrical conductivity of CNT-polymer composites**, P. Cheng Ma *et al.*, *CARBON* 4(6), (2008), 1497.
- [51] **Sculpting nanoelectrodes with a transmission electron beam for electrical and geometrical characterization of nanoparticles**, H. W. Zandbergen *et al.*, *NANO LETTERS* 5, (2005), 549.
- [52] **Electrical characterization of amorphous silicon nanoparticles**, Z. Shen *et al.*, *JOURNAL OF APPLIED PHYSICS* 96, (2004), 2204.
- [53] **Optical and electrical properties of embedded silver nanoparticles at low temperaturas**, A. Heilmann *et al.*, *Thin Solid Films*, (1999), 175.
- [54] **Effects of physical properties on electrical conductivity of compacted lateritic soil**, W. Baiet *al.*, *Journal of Rock Mechanics and Geotechnical Engineering* 5(5), (2013), 406.

CAPÍTULO I.

FUNDAMENTO TEÓRICO.

La nanotecnología es la ciencia que trata sobre la materia a una escala de una mil millonésima parte de un metro^[1]. Una nanopartícula es el componente fundamental en la fabricación de una nanoestructura y es mucho más pequeña que los objetos del mundo cotidiano descritos por las leyes de Newton para el movimiento^[2], pero más grande que un átomo o una simple molécula, que son gobernados por la física cuántica^[3].

1.1 NANOPARTÍCULAS EN GENERAL.

En general, el tamaño de una nanopartícula abarca desde 1 hasta 100 nm^[4]. Las nanopartículas, Nps, han fascinado a los científicos durante más de un siglo y ahora se utilizan en gran medida en las ciencias biomédicas y la ingeniería. Son un foco de interés debido a su enorme potencial en nanotecnología. Hoy en día, estos materiales pueden sintetizarse y modificarse con diversos grupos funcionales químicos que les permiten conjugarse con anticuerpos, ligandos y fármacos de interés y abrir así una amplia gama de aplicaciones potenciales en biotecnología, separación magnética y preconcentración de analitos, como vehículos dirigidos a la administración de fármacos y genes y, más importante, diagnóstico por imágenes^[5]. No es sorprendente que las características ópticas de las Nps se hayan utilizado desde tiempos inmemoriales en esculturas y pinturas incluso antes del siglo IV dC. El ejemplo más famoso es la copa de *Licurgo*^[6] (siglo IV d.C.) ilustrada en la figura 1.1.



Figura 1.1. Fotografías de la famosa taza de Licurgo que muestra un color diferente dependiendo de si está iluminado: a) externamente, b) internamente^[56].

Esta copa extraordinaria es el único ejemplo histórico completo de un tipo muy especial de vidrio, conocido como vidrio dicróico, que cambia de color cuando se mantiene a la luz. La taza verde opaca se convierte en un rojo translúcido brillante cuando la luz se refleja a través de ella internamente (es decir, la luz es incidente en el vaso a 90° con respecto a la dirección de observación).

1.2 NANOPARTÍCULAS METÁLICAS.

Las Nps metálicas tienen propiedades físicas y químicas diferentes a las del metal en volumen (por ejemplo, puntos de fusión más bajos, áreas superficiales específicas más altas, propiedades ópticas específicas, resistencias mecánicas y magnetizaciones específicas), propiedades que podrían resultar atractivas en diversas aplicaciones industriales. De particular importancia, la propiedad óptica es una de las atracciones fundamentales y una característica de una nanopartícula. Por ejemplo, una nanopartícula de oro de 20 nm tiene un característico color rojo vino. Una nanopartícula de plata es de color gris amarillento. Las Nps de platino y paladio son negras.

Los coloides de Nps metálicas son de interés tanto en la investigación como en la tecnología debido a sus propiedades específicas no disponibles en moléculas aisladas o metales en bulto. Debido a estas propiedades, las Nps tienen muchas aplicaciones importantes en catálisis, detección e imagenología. El tamaño nanométrico de estas partículas permite diversas comunicaciones con biomoléculas en las superficies celulares y dentro de las células de manera que pueden ser decodificados y designados para varias propiedades bioquímicas y fisicoquímicas de estas células^[7]. Del mismo modo, su potencial aplicación en el sistema de administración de fármacos y no invasiva formación de imágenes ofrece varias ventajas sobre los agentes farmacéuticos convencionales, por lo que es importante que los sistemas de Nps deban ser estables, biocompatibles, y dirigido selectivamente a sitios específicos en el cuerpo después de la administración sistémica.

Debido a su estructura intermedia entre la de las moléculas y del material en bulto, permiten colmar la brecha entre la química molecular y la ciencia superficial; por esto, la física de las nanopartículas de metales nobles, Nps-MN, es un dominio en rápida expansión, ya que estos objetos conducen a interesantes aplicaciones en los campos de la catálisis, biosensado, electrónica y óptica.

Estos avances en el campo de la biotecnología han abierto una infinidad de oportunidades para el diagnóstico molecular y la terapia. Una vez dirigidos (activos o pasivos), los nanoportadores pueden ser diseñados de una manera que les facilite actuar como sondas de imagen usando variedad de técnicas tales como ultrasonido, rayos X, tomografía computarizada, tomografía de emisión de positrones (*PET*, por las siglas en inglés de *Positrons Emission Tomography*), imagen de resonancia magnética (*Magnetic Image Resonance, MIR*), imagen óptica e imagen de Raman de superficie mejorada (*Surface Enhanced Raman Spectroscopy, SERS*). Por lo tanto, estas llamadas "sondas de imágenes moleculares" pueden proporcionar no invasivamente información valiosa sobre diferenciar las anomalías en diversas estructuras corporales y órganos para determinar la extensión de la enfermedad y evaluar la eficacia del tratamiento.

A lo largo de los años, Nps magnéticas (óxido de hierro), Nps de oro y plata, nanocápsulas y nanojaulas han sido continuamente utilizadas y modificadas para permitir su uso como agente diagnóstico y terapéutico.

1.2.1 Nanopartículas de óxido de hierro.

El óxido de hierro (III) (Fe_2O_3) es un compuesto inorgánico marrón rojizo que es de naturaleza paramagnética y también uno de los tres óxidos principales de hierro, mientras que otros dos son FeO y Fe_3O_4 ^[8]. El Fe_3O_4 , que también se produce de forma natural como la magnetita mineral, también es superparamagnético en la naturaleza. Debido a su tamaño ultrafino, sus propiedades magnéticas y su biocompatibilidad, las Nps superparamagnéticas de óxido de hierro, SPION, han surgido como candidatos prometedores para diversas aplicaciones biomédicas, como agentes de contraste de resolución mejorada para resonancia magnética, *RM*; administración de fármacos dirigidos y formación de imágenes, hipertermia, terapia génica, seguimiento celular, seguimiento molecular/celular, tecnologías de separación magnética (por ejemplo, secuenciación rápida de ADN), detección temprana de inflamación, cáncer, diabetes y aterosclerosis^[9]. Estas aplicaciones biomédicas requieren que las Nps tengan altos valores de magnetización para proporcionar imágenes de *RM* de alta resolución. En general, las Nps superparamagnéticas se asemejan a excelentes sondas de formación de imágenes para ser utilizadas como agentes de contraste de imagen por resonancia magnética (*Magnetic Resonance Imaging, MRI*), ya que la intensidad de la señal de *RM* se modula significativamente sin ningún compromiso en su estabilidad. Los avances convergentes en la comprensión de la biología molecular de diversas enfermedades

recomendaron la necesidad de sondas de imágenes homogéneas y dirigidas, junto con una distribución estrecha de tamaño entre 10 y 250 nm de diámetro. El desarrollo de Nps magnéticas en este rango de diámetros es un proceso complejo y se han propuesto diversas rutas químicas para su síntesis, como microemulsiones, síntesis de sol-gel, reacciones sonoquímicas, reacciones hidrotérmicas, hidrólisis y termólisis de precursores, síntesis de inyección de flujo y síntesis de electropulverización^[10], sin embargo, el método más común para la producción de Nps de magnetita es la técnica de coprecipitación química de las sales de hierro. La principal ventaja del proceso de coprecipitación es que se puede sintetizar una gran cantidad de Nps, pero con un control limitado sobre la distribución del tamaño, debido principalmente a que los factores cinéticos están controlando el crecimiento del cristal. Por lo tanto, los agentes de contraste magnéticos en partículas sintetizados utilizando estos métodos incluyen partículas ultradelgadas de óxido de hierro (10-40 nm), pequeñas partículas de óxido de hierro (60-150 nm).

Con el fin de mejorar la captación celular, estas partículas pueden ser modificadas con un revestimiento superficial peculiar para que puedan ser fácilmente conjugadas a fármacos, proteínas, enzimas, anticuerpos o nucleótidos y pueden dirigirse a un órgano o tejido^[11]. Aunque los agentes de contraste tradicionales se distribuyen de forma no específica, se han desarrollado sondas de imágenes moleculares dirigidas basadas en Nps de óxido de hierro que se dirigen específicamente al tejido corporal o células. Estas son las pocas de las aplicaciones de Nps de óxido de hierro en la imagen biomédica.

1.2.2 Nanopartículas de oro.

El oro coloidal, también conocido como nanopartículas de oro, Nps-Au, es una suspensión (o coloide) de partículas nanométricas de oro. La historia de estas soluciones coloidales se remonta a la época romana cuando se utilizaron para colorear el vidrio con fines decorativos^[12]. Sin embargo, la evaluación científica moderna del oro coloidal no comenzó sino hasta la obra de Michael Faraday de la década de 1850, cuando observó que las soluciones de oro coloidal tienen propiedades que difieren del oro en bulto. Por lo tanto, la solución coloidal es un color rojo intenso (para partículas de menos de 100 nm) o un color amarillo turbio (para partículas más grandes)^[13]. Estas propiedades ópticas interesantes de NPs se deben a su interacción única con la luz. En presencia del campo electromagnético oscilante de la luz, los electrones libres de las Nps metálicas experimentan una oscilación con respecto a la red metálica^[14], este proceso es resonante a una frecuencia particular de

la luz y se denomina **resonancia plasmónica de superficie localizada**, (*LSPR* por las siglas en inglés de *Localized Surface Plasmon Resonance*). Después de la absorción, el plasmón superficial se desintegra radiativamente dando como resultado la dispersión de la luz, o no radiativamente convirtiendo la luz absorbida en calor; así, para las nanoesferas de oro con un tamaño de partícula de aproximadamente 10 nm de diámetro, se tiene un máximo de absorción alrededor de 520 nm en solución acuosa debido a su *LSPR*.

Además, las propiedades y aplicaciones de las NPs coloidales también dependen de su forma. La figura de abajo muestra que la diferencia de color de las soluciones de partículas es más dramática para varillas que para esferas. Por ejemplo, las Nps en forma de varilla tienen dos resonancias: una debido a la oscilación del plasmón a lo largo del eje corto de la nanovarilla y otra debido a la oscilación del plasmón a lo largo del eje largo, que depende fuertemente de la relación de aspecto de la nanovarilla, es decir, la proporción longitud-ancho^[15]. Cuando se aumenta la relación de aspecto, la posición de longitud de onda *LSPR* de eje largo se desplaza desde el visible hasta el infrarrojo cercano, (*near infrared, NIR*), y también aumenta progresivamente la resistencia del oscilador^[16]. Por ejemplo, las partículas en forma de varilla tienen pico de absorción transversal y longitudinal, y la anisotropía de la forma afecta su autoensamblaje.

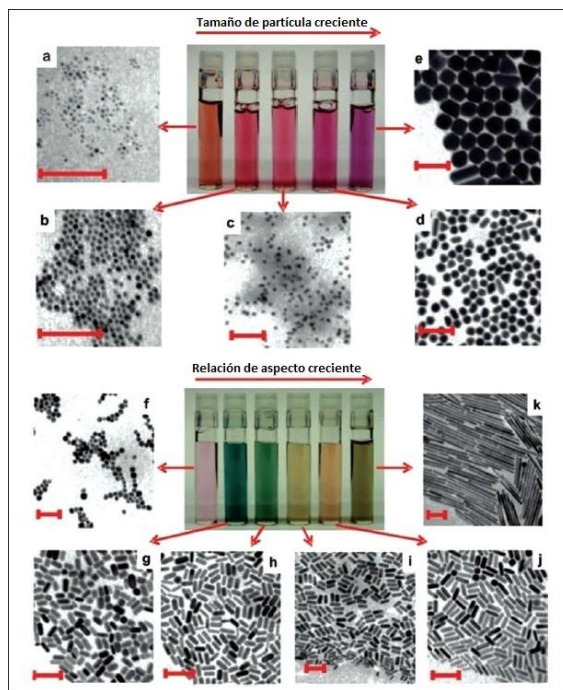


Figura 1.2. Fotografías de soluciones acuosas de nanoesferas de oro (paneles superiores) y nanovarillas de oro (paneles inferiores) en función de las dimensiones crecientes^[5].

La imagen 1.2 muestra imágenes de microscopía electrónica de transmisión correspondientes a Nps (todas las barras de escala 100 nm). Se observa que para las nanoesferas (imágenes a-e), el tono en el color de la suspensión varía dependiendo del tamaño de las esferas; mientras que para las barras (imágenes f-k) el cambio no es sólo en el tono sino también en el color de la suspensión. La diferencia en el color de las soluciones de partículas es más dramática para las varillas que para las esferas. Esto se debe a la naturaleza de las bandas de plasmón (una para las esferas y dos para las varillas) que son más sensibles al tamaño de las varillas en comparación con las esferas.

Debido a estas propiedades ópticas únicas, las Nps-Au son objeto de investigaciones sustanciales, con enormes aplicaciones como la imagen biológica, la electrónica y la ciencia de los materiales. Así, para desarrollar Nps-Au para aplicaciones específicas, se han desarrollado métodos confiables y de alto rendimiento, incluyendo aquellas con formas esféricas y no esféricas a lo largo de los años^[17].

El método más frecuente para la síntesis de Nps-Au esféricas monodispersas utiliza la reducción química de sales de oro como tetracloroaurato de hidrógeno (HAuCl_4) usando citrato como agente reductor. Este método produce Nps-Au esféricas monodispersas en el rango de 10-20 nm de diámetro^[18]. Investigaciones posteriores condujeron a la modificación de la forma de estas Nps-Au resultando en barras, varillas triangulares, poligonales y partículas esféricas. Con el cambio de la morfología sus propiedades son únicas, proporcionando una alta relación superficie-volumen. Además, la superficie de oro ofrece una oportunidad para conjugar ligandos tales como oligonucleótidos, proteínas y anticuerpos que contienen grupos funcionales tales como tioles, mercaptanos, fosfinas y aminas, lo que demuestra una fuerte afinidad por la superficie del oro^[19]. Estas NPs-Au con *LSPR* fuertemente mejorada, han encontrado aplicaciones en técnicas de imagen más sencillas pero muy potentes, tales como imágenes de campo oscuro, *SERS* y la imagen óptica para el diagnóstico de diversos estados patológicos. De hecho, se establecido su uso para la formación de imágenes mediante el transporte selectivo de Nps-Au en el núcleo de la célula cancerosa^[20].

De manera similar, se ha reportado el desarrollo de Nps-Au dirigidas a tumores como una sonda para dispersiones de Raman *in vivo*^[21]. Además, para dirigirse específicamente a células tumorales, las Nps-Au se conjugaron entonces con un anticuerpo contra el receptor del factor de crecimiento epidérmico, que a veces se sobre expresa en ciertos tipos de células cancerosas. El

reforzamiento Raman de estas partículas adaptadas se observó entonces con transiciones electrónicas a 633 o 785 nm a través de SERS. Los resultados obtenidos sugieren que el reconocimiento y detección altamente específicos de células cancerosas humanas, así como la orientación activa de xenoinjertos tumorales positivos en modelos animales pueden realizarse usando SERS.

La terapia fototermal (*PTT*, por sus siglas en inglés *Photothermal Therapy*) es un procedimiento en el que se excita un fotosensibilizador con luz de banda específica (principalmente Infrarroja). Esta activación lleva al sensibilizador a un estado excitado donde entonces libera energía vibratoria en forma de calor. El calor es el método actual de terapia que mata las células objetivo. Uno de los éxitos recientes más grandes en terapia fototérmica es el uso de Nps-Au. Las absorciones de Nps esféricas de oro no han sido óptimas para aplicaciones *in vivo*. Esto se debe a que las absorciones máximas se han limitado a 520 nm para 10 nm de diámetro; además, la piel, los tejidos y la hemoglobina tienen una ventana de transmisión desde 650 hasta 900 nm. Por lo tanto, para las Nps-Au en forma de barra con la absorción en la región infrarroja, *IR*, cuando se acumulan selectivamente en los tumores y se bañan en luz láser (en la región *IR*), el tejido circundante apenas se calienta, pero las nanovarillas convierten la luz en calor, matando las células malignas^[22]. Esta potencial aplicación de las nanovarillas de oro las diferencia de otras sondas de tamaño nanométrico.

1.2.3 Nanojaulas y nanoconchas.

Ha habido reportes en los que se ha calculado que una partícula esférica compuesta, que consiste en una cáscara metálica y un núcleo dieléctrico podría dar lugar a modos *LSPR* con sus longitudes de onda sintonizables sobre una amplia gama del espectro electromagnético^[23]. Posteriormente, se mostró que la resonancia de una partícula nanoesférica de sílicio-oro se puede posicionar fácilmente en la región del infrarrojo cercano (800-1300 nm), donde la absorción por biomotores es baja^[24]. Desarrollaron nanoesferas de sílicio-oro usando esferas de sílicio terminadas en amina recién formadas. Estas esferas de sílicio terminadas en amina se trataron a continuación con una suspensión de coloides de oro (de 1 a 2 nm de tamaño). El oro se depositó mediante reducción química para cubrir el núcleo de sílice y el terminal de amina del núcleo de silicio. Aunque este método es ampliamente utilizado, la complejidad implicada en el control del grosor y la

suavidad de las conchas metálicas hace que este método no sea adecuado para la síntesis rutinaria de nanocápsulas de tamaño de partícula controlado.

En otro estudio, se demostró que las nanoconchas, cuando se conjugan con anticuerpos, actúan como sitios de reconocimiento para un analito específico (Figura 6). Este analito provocará la formación de dímeros que modificará el *LSPR*^[25]. Trabajos subsiguientes en este campo condujeron al desarrollo de las nanocápsulas de oro magnéticas multifuncionales, Mag-GNS, utilizando Nps de Fe_3O_4 como núcleo magnético. Las Nps de Fe_3O_4 permiten la *MRI* para el diagnóstico y las nanocápsulas de oro permiten la terapia fototérmica. Al unir un anticuerpo a la Mag-GNS por un ligador, las células cancerosas pueden ser objetivo. Una vez localizadas, estas partículas permiten la detección del cáncer mediante la *MRI*, mientras que la terapia fototérmica se puede utilizar para deshacerse de las células cancerosas.

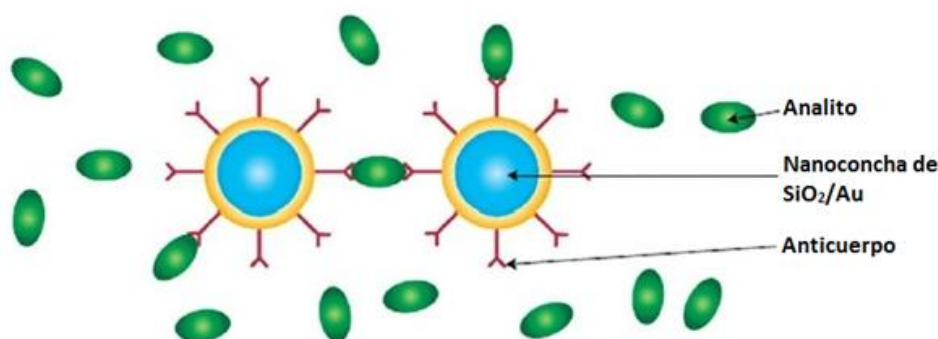


Figura 1.3. Formación de dímero de nanoescala con la interacción de anticuerpos inmovilizados sobre la superficie de las nanocápsulas^[5].

Al igual que las nanocápsulas de oro, las nanojaulas de oro representan una clase novedosa de nanoestructuras que son Nps-Au porosas huecas que absorben luz en el rango del infrarrojo cercano^[26]. Sus picos *LSPR* también se pueden sintonizar a la región del infrarrojo cercano controlando el grosor y la porosidad de las paredes; comparables a las nanoconchas, han encontrado aplicaciones en la administración de fármacos y/o liberación controlada de fármacos. Además, los interiores huecos pueden alojar objetos pequeños tales como Nps magnéticas para construir nanoestructuras híbridas multifuncionales de diagnóstico por imagen y terapia.

1.3 NANOPARTÍCULAS DE PLATA.

Las nanopartículas de plata, Nps-Ag, son las partículas de plata, con tamaño entre 1 y 100 nm. Aunque se describen con frecuencia como "plata", algunas están compuestas por un gran porcentaje de óxido de plata debido a su gran proporción de átomos de plata de superficie a masa. Al igual que las Nps-Au, la plata iónica tiene una larga historia y se utilizó inicialmente para dar al vidrio un color amarillo. En la actualidad, existe también un esfuerzo para incorporar Nps-Ag en una amplia gama de dispositivos médicos, incluyendo cemento óseo, instrumentos quirúrgicos, máscaras quirúrgicas, etc. Además, también se ha demostrado que la plata iónica, en las cantidades correctas, es adecuada en el tratamiento heridas^[27]. De hecho, las Nps-Ag están reemplazando a la sulfadiazina de plata como un agente eficaz en el tratamiento de heridas. Debido a sus atractivas propiedades fisicoquímicas, estos nanomateriales han recibido considerable atención en la imagen biomédica utilizando *SERS*. Además, la resonancia de plasmón superficial y la gran sección eficaz de dispersión de las Nps-Ag individuales los convierten en candidatos ideales para el etiquetado molecular^[28], por lo que muchas nanosondas de óxido de plata dirigidas se están desarrollando actualmente. En otras áreas, como electrónica por ejemplo, compañías como Samsung han creado y comercializado un material, que incluye Nps-Ag en las superficies de electrodomésticos.

Típicamente, se sintetizan mediante la reducción de una sal de plata con un agente reductor tal como borohidruro sódico en presencia de un estabilizador coloidal. Los estabilizadores coloidales más comunes utilizados son alcohol polivinílico, poli (vinilpirrolidona), albúmina de suero bovino, citrato y celulosa. También es importante notar que no todas las Nps creadas son igual, se ha demostrado que el tamaño y la forma tienen un impacto en su eficacia. Se ha demostrado que las Nps-Ag experimentan una interacción dependiente del tamaño con el VIH-1, con partículas exclusivamente en el rango de 1-10 nm unidas al virus^[29]. Sugieren además que las Nps-Ag interactúan con el virus a través de la unión preferente a los mandos de la glicoproteína gp120. De forma similar, se han desarrollado biomateriales por impregnación de silicona recubierta con Nps de óxido de plata utilizando dióxido de carbono supercrítico^[30]. Estos nuevos biomateriales fueron desarrollados con el objetivo de reducir la infección antibacteriana.

A pesar de que estas partículas no son tan ampliamente preferidas en comparación con las Nps-Au y nanoconchas, pero que han hecho un tremendo impacto en la era actual de la ciencia

médica. La propiedad interesante de los metales nobles es una promesa de que se utilizarán continuamente como nuevas aplicaciones y protocolos se están desarrollando.

En otras palabras, las Nps-Ag tienen propiedades ópticas, eléctricas y térmicas únicas y están siendo incorporadas en productos que van desde fotovoltaicos a sensores biológicos y químicos^[31]. Algunos ejemplos incluyen tintas conductoras, pastas y cargas que utilizan Nps-Ag por su alta conductividad eléctrica, estabilidad y bajas temperaturas de sinterización. Es por eso que existe un interés creciente en utilizar las propiedades ópticas de las Nps-Ag como componente funcional en diversos productos y sensores. Las Nps-Ag son extraordinariamente eficientes en la absorción y dispersión de la luz y, a diferencia de muchos colorantes y pigmentos^[32,33], tienen un color que depende del tamaño y la forma de la partícula. La fuerte interacción de las Nps-Ag con la luz se produce porque los electrones de conducción en la superficie del metal sufren una oscilación colectiva cuando son excitados por la luz a longitudes de onda específicas. Conocida como *LSPR* esta oscilación resulta en propiedades de dispersión y absorción inusualmente fuertes^[34]. De hecho, las Nps-Ag pueden tener secciones eficaces de extinción (dispersión+absorción) hasta diez veces más grandes que su sección transversal física. La sección transversal de dispersión fuerte permite que las Nps inferiores a 100 nm se puedan visualizar fácilmente con un microscopio convencional.

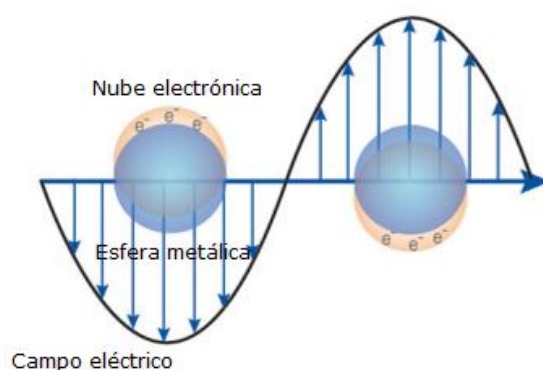


Figura 1.4. Resonancia de plasmón superficial donde los electrones libres en la nanopartícula metálica son impulsados a la oscilación debido a un fuerte acoplamiento con una longitud de onda específica de la luz incidente^[55].

Cuando las Nps-Ag de 60 nm se iluminan con luz blanca, aparecen como puntos de color azul brillante bajo un microscopio de campo oscuro^[35].

El color azul brillante se debe a un *LSPR* que tiene un pico a 450 nm de longitud de onda. Una propiedad única de las Nps-Ag esféricas es que esta longitud de onda de pico de *LSPR* se puede

sintonizar desde 400 nm (luz violeta) hasta 530 nm (luz verde) cambiando el tamaño de partícula y el índice de refracción local cerca de la superficie de la partícula^[36].

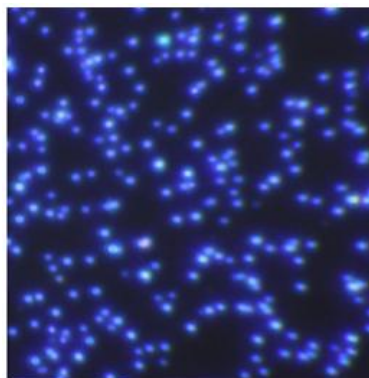


Figura 1.5. Imagen de microscopía de campo oscuro de Nps-Ag de 60 nm^[55].

Incluso se pueden conseguir cambios aún mayores de la longitud de onda de pico de *LSPR* en la región infrarroja del espectro electromagnético produciendo Nps-Ag con formas de barra o placa. El tamaño y la forma de las Nps metálicas se miden típicamente mediante técnicas analíticas tales como microscopía electrónica de barrido (*Transmission Electron Microscopy, TEM*), microscopía electrónica de barrido (*Scanning Electron Microscopy, SEM*) o microscopía de fuerza atómica (*Atomic Force Microscopy, AFM*)^[36-41]. Medir el estado de agregación de las partículas requiere una técnica para medir el tamaño efectivo de las partículas en solución tal como dispersión dinámica de luz (*Dynamic Light Scattering, DLS*)^[42] o centrifugación de disco analítico. Sin embargo, debido a las propiedades ópticas únicas de las Nps-Ag, se puede obtener una gran cantidad de información sobre el estado físico de las Nps analizando las propiedades espectrales de las Nps-Ag. La respuesta espectral de las Nps-Ag en función del diámetro se muestra en la figura:

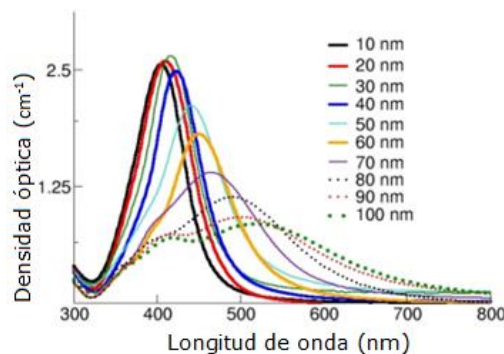


Figura 1.6. Espectros de extinción (dispersión + absorción) de Nps-Ag con diámetros entre 10-100 nm a concentraciones de masa de 0.02 mg / ml^[55].

A medida que aumenta el diámetro, la resonancia plasmónica máxima se desplaza a longitudes de onda más largas y se ensancha. A diámetros mayores que 80 nm, un segundo pico se hace visible a una longitud de onda más corta que el pico primario^[43]. Este pico secundario se debe a una resonancia cuadrupolar que tiene un patrón de oscilación de electrones diferente de la resonancia de dipolo primario. La longitud de onda pico, la anchura del pico y el efecto de resonancias secundarias producen una huella espectral única para una nanopartícula plasmónica con un tamaño y una forma específicos. Además, la espectroscopía UV-Visible proporciona un mecanismo para supervisar cómo las Nps cambian con el tiempo. Cuando las Nps-Ag se agregan, las partículas metálicas se unen electrónicamente y este sistema acoplado tiene un *SPR* diferente que las partículas individuales. Para el caso de un agregado de múltiples Nps, la resonancia plasmónica se desplazará en rojo a una longitud de onda más larga que la resonancia de una nanopartícula individual y la agregación es observable como un aumento de intensidad en la región roja/infrarroja del espectro. Este efecto se puede observar en la figura siguiente:

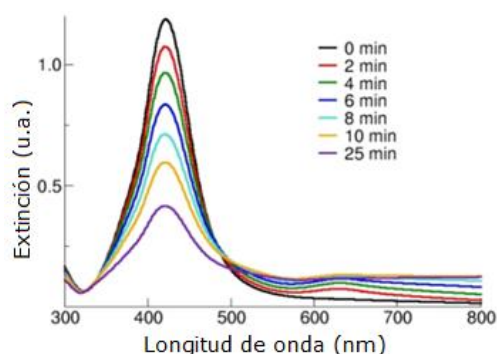


Figura 1.7. Espectros de extinción de Nps-Ag después de la adición de una solución de sal desestabilizante^[55].

La Figura 1.7 muestra la respuesta óptica de una solución de Nps-Ag desestabilizada por la adición de solución salina. El monitoreo cuidadoso del espectro UV-Visible de las Nps-Ag con el tiempo es una técnica sensible usada para determinar si se ha producido alguna agregación de Nps. Para las soluciones de Nps-Ag que no se han aglomerado y tienen una forma espectral idéntica a la suspensión recibida, los espectros de extinción UV-Visible pueden usarse para cuantificar la concentración de Nps. La concentración de soluciones de Nps-Ag se calcula utilizando la ley de *Beer-Lambert*, que correlaciona la densidad óptica, *DO*, una medida de la cantidad de luz transmitida a través de una solución, con la concentración^[44,45]. Debido a la relación lineal entre densidad óptica y concentración, estos valores pueden usarse para cuantificar la concentración de soluciones de Nps.

1.4 APLICACIONES DE LAS NANOPARTÍCULAS DE PLATA.

Las Nps-Ag se utilizan en numerosas tecnologías y se incorporan en una amplia gama de productos de consumo que aprovechan sus propiedades ópticas^[46], conductivas^[47] y antibacterianas^[48-52] deseables.

- **Aplicaciones de diagnóstico:** Las Nps-Ag se utilizan en biosensores y numerosos ensayos en los que estas Nps se pueden utilizar como etiquetas biológicas para la detección cuantitativa.
- **Aplicaciones antibacterianas:** Las Nps-Ag se incorporan en prendas de vestir, calzado, pinturas, vendajes para heridas, aparatos, cosméticos y plásticos por sus propiedades antibacterianas.
- **Aplicaciones Conductivas:** Las Nps-Ag se utilizan en tintas conductoras e integradas en compuestos para mejorar la conductividad térmica y eléctrica.
- **Aplicaciones ópticas:** Las Nps-Ag se utilizan para recolectar luz de manera eficiente y para espectroscopias ópticas mejoradas, incluida la fluorescencia mejorada con metal y el efecto *SERS*.

1.4.1 Nanopartículas de plata para la investigación de nanotoxicología.

Existe un creciente interés por comprender la relación entre las propiedades físicas y químicas de los nanomateriales y su potencial riesgo para el medio ambiente y la salud humana. La disponibilidad de paneles de Nps donde el tamaño, la forma y la superficie de las Nps son controladas con precisión permite una mejor correlación de las propiedades de las Nps con sus efectos toxicológicos. Conjuntos de Nps monodispersas, no agregadas, con características físicas y químicas definidas con precisión proporcionan a los investigadores materiales que pueden utilizarse para comprender cómo interactúan las Nps con los sistemas biológicos y el medio ambiente.

Debido a la creciente prevalencia de Nps-Ag en los productos de consumo, se está realizando un gran esfuerzo internacional para verificar la seguridad de las Nps-Ag y comprender el mecanismo de acción para los efectos antimicrobianos. La plata coloidal se ha consumido durante décadas por sus beneficios percibidos para la salud^[53], pero estudios detallados sobre su efecto en el medio ambiente han comenzado. Los estudios iniciales han demostrado que los efectos sobre las células y los microbios se deben principalmente a un bajo nivel de liberación de iones de plata de la

superficie de las Nps^[54]. La velocidad de liberación de iones es una función del tamaño de las Nps (las partículas más pequeñas tienen una velocidad de liberación más rápida), la temperatura (temperaturas más altas aceleran la disolución) y la exposición al oxígeno, azufre y luz. La toxicidad de Nps-Ag es mucho menor que la carga en masa equivalente de sales de plata.

REFERENCIAS.

- [1] **Fundamentals of nanotechnology**, G. L. Hornyak *et al.*, CRC Press, (2009), 4.
- [2] **Neuro-cytotoxic profile of poly vinyl pirrolidone (PVP) iron oxide nanoparticle, an in vitro assessment on SH-SY5Y cell line**, L. Ramirez Cando, Universidad de Pavia, Italia, (2015), 49.
- [3] **Quantum mechanics for nanostructures**, V. V. Mitin *et al.*, Cambridge University Press, United Kingdom, (2010), 1.
- [4] **Nanoparticles: Properties, applications and toxicities**, I. Khan *et al.*, Arabian Journal of Chemistry, (2017), 1.
- [5] **Introduction to metallic nanoparticles**, V. V. Mody *et al.*, J. Pharm. Bioallied Sci. 2(4), (2010), 282.
- [6] **Nanoparticles and current technology in pharmacy and medicine: An over view**, U. Sushen *et al.*, European journal of pharmaceutical and medical research, (2017), 216.
- [7] **Novel nanomedicine-based MRI contrast agents for gynecological malignancies**, V. V. Mody *et al.*, Adv. Drug. Deliv. Rev., (2009), 795.
- [8] **Synthesis of iron oxide nanoparticles used as MRI contrast agents: A parametric study**, L. Babes *et al.*, J. Colloid Interface. Sci., (1999), 74.
- [9] **Size-dependant heating rates of iron oxide nanoparticles for magnetic fluid hyperthermia**, G. Weimuller *et al.*, J. Magn. Magn. Mater., (2009), 47.
- [10] **A soft-template-assisted hydrothermal approach to single-crystal Fe_3O_4 nanorods**, J. Wan *et al.*, J. Cryst. Growth, (2005), 571.
- [11] **Atomic engineering of mixed ferrite and core-shell nanoparticles**, S. A. Morrison *et al.*, J. Nanosci. Nanotechnol., (2005), 23.
- [12] **Scalable synthesis of new class of polymer microrods by a liquid-liquid dispersion technique**, M. Chastellain *et al.*, Adv. Eng. Mater., (2004), 235.
- [13] **Gold nanoparticles for biology and medicine**, D. A. Giljohann *et al.*, Angew. Chem. Int. Ed. Engl., (2010), 80.
- [14] **Gold nanoparticles in biology: beyond toxicity to cellular imaging**, C. J. Murphy *et al.*, Acc. Chem. Res., (2008), 21.
- [15] **The optical properties of metal nanoparticles: the influence of size, shape, and dielectric environment**, K. L. Kelly *et al.*, J. Phys. Chem. B, (2002), 68.

- [16] **Anisotropic metal nanoparticles: Synthesis, assembly, and optical applications**, C. J. Murphy *et al.*, J. Phys. Chem. B, (2005), 57.
- [17] **Simulation of the optical absorption spectra of a gold nanorods as a function of their aspect ratio and the effect of the medium dielectric constant**, S. Link *et al.*, J. Phys. Chem. B, (1999), 3073.
- [18] **Colloidal dispersion of gold nanorods: Historical background, optical properties, seed-mediated synthesis, shape separation and self-assembly**, V. Sharma *et al.*, Mater. Sci. Eng. R. Rep., (2009), 1.
- [19] **A study of the nucleation and growth processes in the synthesis of colloidal gold**, J. Turkevich *et al.*, Discuss. Faraday Soc., (1951), 55.
- [20] **Organization of 'nanocrystal molecules' using DNA**, A. P. Alivisatos *et al.*, Nature, (1996), 9.
- [21] **Nuclear targeting of gold nanoparticles in cancer cells induces DNA damage, causing cytokinesis arrest and apoptosis**, B. Kang *et al.*, J. Am. Chem. Soc., (2010), 7.
- [22] **In vivo tumor targeting and spectroscopic detection with Surface-Enhanced Raman nanoparticle tags**, X. Qian *et al.*, Nat. Biotechnol., (2008), 83.
- [23] **An improved synthesis of high-aspect-ratio gold nanorods**, B. D. Busbee *et al.*, Adv. Mater., (2003), 4146.
- [24] **Composite structures for the enhancement of nonlinear-optical susceptibility**, A. E. Neeves and M. H. Birnboim, J. Opt. Soc. Am. B, (1989), 87.
- [25] **Nanoengineering of optical resonances**, S. J. Oldenburg *et al.*, Chem. Phys. Lett., (1998), 2437.
- [26] **Silver-containing alginate fibres and dressings**, Y. Qin, Int. Wound. J., (2005), 2.
- [27] **Gold nanocages: bioconjugation and their potential use as optical imaging contrast agents**, J. Chen *et al.*, Nano Letters., (2005), 3.
- [28] **Silver in health care: Antimicrobial effects and safety in use**, A. B. Lansdown, Curr. Probl. Dermatol., (2006), 17.
- [29] **Single-target molecule detection with nonbleaching multicolor optical immunolabels**, S. Schultz *et al.*, Proc. Natl. Acad. Sci. US A., (2000), 996.
- [30] **Interaction of silver nanoparticles with HIV-1**, J. L. Elechiguerra *et al.*, J. Nanobiotechnol., (2005), 6.
- [31] **Silver nanoparticles and polymeric medical devices: A new approach to prevention of infection**, F. Furno *et al.*, J. Antimicrob. Chem., (2004), 19.

- [32] **Surface-Enhanced Raman Scattering study of the adsorption of the anthraquinone pigment alizarin on Ag nanoparticles**, M. V. Canameres *et al.*, J. Raman Spectrosc., (2004), 921.
- [33] **Colour performance of ceramic nano-pigments**", P.M.T. Cavalcante *et al.*, Dyes and Pigments 80(2), (2009), 226.
- [34] **Green synthesis of silver nanoparticles using carica papaya fruit extract under sunlight irradiation and their colorimetric detection of mercury ions**, M. Firdaus *et al.*, IOP Conf. Series: Journal of Physics: Conf., (2017), 1.
- [35] **Green synthesized silver nanoparticles**, M. K. Deepa *et al.*, Journal of Chemical and Pharmaceutical Research, (2016), 411.
- [36] **Silver nanoparticles: synthesis methods, bio-applications and properties**, Elham Abasi *et al.*, Critical Reviews in Microbiology, (2014), 1.
- [37] **Gold nanoparticles in analytical chemistry**, M. Valcárcel and A. López, Comprehensive Analytical Chemistry, Elsevier, (2014), 25.
- [38] **Silver nanoparticles: synthesis, characterization, properties, applications, and therapeutic approaches**, X. F. Zhang *et al.*, Int. J. Mol. Sci., (2016), 1534.
- [39] **Characterization techniques for nanotechnology in textiles**", M. Joshi *et al.*, Indian Journal of Fibre & Textile Research 33, (2008), 304.
- [40] **Advanced analytical techniques for the measurement of nanomaterials in food and agricultural samples: A review**, S. Bandyopadhyay *et al.*, Environ. Eng. Sci., (2013), 118.
- [41] **Nanocomposite materials: Synthesis, properties and applications**, J. Parameswaranpillai *et al.*, CRC Press, (2016), 324.
- [42] **Protein analysis by dynamic light scattering: Methods and techniques for students**, B. Lorber *et al.*, Biochemistry and Molecular Biology Education 40(6), (2012), 372.
- [43] **Effect of the fabrication parameters of the nanosphere lithography method on the properties of the deposited Au-Ag nanoparticle arrays**, J. Liu *et al.*, Materials Basel, (2017), 381.
- [44] **Nanoparticle counting: Towards accurate determination of the molar concentration**, J. Shang and X. Gao, Chem. Soc. Rev., (2014), 7267.
- [45] **Nanoparticle counting: Towards accurate determination of the molar concentration**, J. Shang and X. Gao, Chem. Soc. Rev. 43(21), (2014), 7267.
- [46] **Synthesis and optical properties of silver nanoparticles and arrays**, D. D. Evanoff Jr. and G. Chumanov, Chem. Phys. Chem., (2005), 1221.

- [47] **Electrical conductance of silver nanoparticles grown in glass-ceramic**, B. Roy and D. Chakravorty, *Journal of Physics: Condensed Matter* 2(47), (1990), 9323.
- [48] **Superhydrophobic conductive textiles with antibacterial property by coating fibers with silver nanoparticles**, C. H. Xue *et al.*, *Applied Surface Science* 258(7), (2012), 2468.
- [49] **Silver nanoparticles: Green synthesis and their antimicrobial activities**, V. K. Sharma *et al.*, *Advances in Colloid and Interface Science* 145(1), (2009), 83.
- [50] **Antibacterial properties of novel poly(methyl methacrylate) nanofiber containing silver nanoparticles**, H. Kong and J. Jang, *Langmuir* 24(5), (2008), 2051.
- [51] **Synthesis and antibacterial properties of silver nanoparticles**, C. Baker *et al.*, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* 5(2), (2005), 244.
- [52] **Antimicrobial effects of silver nanoparticles**, J. S. Kim *et al.*, *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine*, (2007), 95.
- [53] **Antibacterial activity and mechanism of silver nanoparticles on escherichia coli**, W. R. Li *et al.*, *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 85(4), (2010), 1115.
- [54] **Nanosilver toxicity: Ions, nanoparticles—or both?** N. Lubick, *Environ. Sci. Technol.* 42(23), (2008), 8617.
- [55] **Silver nanoparticles: properties and applications**, S. J. Oldenburg, nanoComposix, Inc., (2017), 1.

CAPÍTULO II.

CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA.

2.1 FUNDAMENTOS DE CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA.

La electricidad es simplemente el movimiento de electrones que transportan energía. A medida que los electrones se mueven a lo largo de un conductor tienen la capacidad de transferir parte de su energía a otras formas tales como calor, luz o movimiento. Para entender la electricidad, también debemos considerar algunos principios científicos básicos. Un átomo se compone de partículas subatómicas y son precisamente las propiedades de un átomo, que son de particular interés en la conducción eléctrica. Como ya es conocido, la estructura de los átomos consiste en un núcleo muy pequeño que lleva una carga positiva rodeada de electrones en órbita que están cargados negativamente. El núcleo de un átomo se compone de pequeñas partículas llamadas neutrones y protones. Normalmente, los átomos son eléctricamente neutros, es decir, la carga negativa de los electrones en órbita es igual a la carga positiva en el núcleo. Normalmente, los átomos son eléctricamente neutros, es decir, la carga negativa de los electrones en órbita es igual a la carga positiva en el núcleo.

La estructura más simple es la del átomo de hidrógeno (Figura 2.1). Este átomo consiste en el núcleo (que contiene un protón y un neutrón) con un electrón girando alrededor del centro en una órbita.

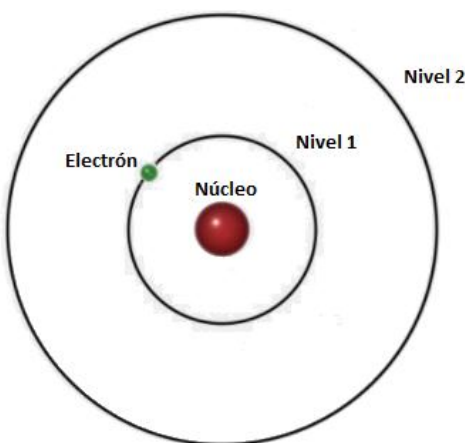


Figura 2.1. Estructura del átomo de hidrógeno.

Para un metal en particular como el cobre; su carga neutra o equilibrada se da debido a que las cargas negativas equilibran las cargas positivas y la carga neta sobre el átomo es cero.

$$\text{Carga del electrón } (-29) + \text{Carga del protón } (+29) = \text{Carga del átomo } (0)$$

Si, a través de alguna fuerza externa, un electrón se rompe lejos de la órbita externa, el átomo ya no es neutral. Supongamos que el electrón se elimina de un átomo de hidrógeno, cuando esta acción tiene lugar, el átomo de cobre se convierte en un cuerpo positivo con una carga neta de +1 debido a la ausencia de un electrón que lo haría neutro.

$$\text{Carga del electrón } (-28) + \text{Carga del protón } (+29) = \text{Carga del átomo } (+1)$$

Por el contrario, si a través de alguna fuerza externa, un electrón adicional es forzado en la órbita externa de un átomo de cobre, el átomo se convierte en un cuerpo negativo con una carga de -1.

$$\text{Carga del electrón } (-30) + \text{Carga del protón } (+29) = \text{Carga del átomo } (-1)$$

Siempre que un electrón es removido de su órbita a través de la acción de alguna fuerza externa, se convierte en un electrón libre. Cuando una fuerza externa momentánea remueve un electrón de un átomo, provoca que tal átomo sea un cuerpo positivamente cargado.

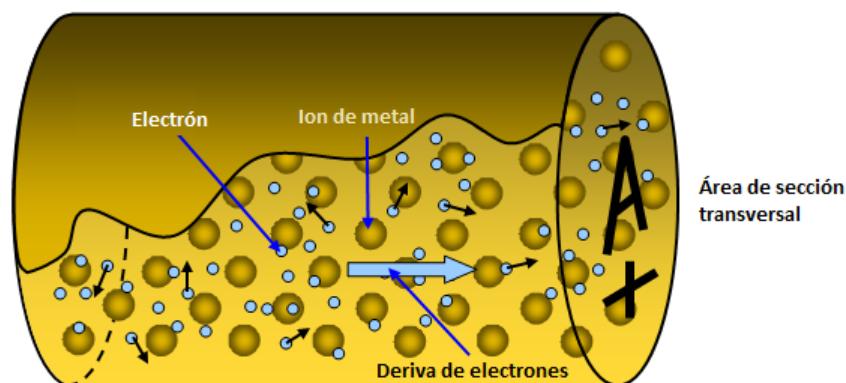


Figura 2.2. Movimiento del electrón en conductores metálicos.

La figura 2.2 y la discusión relacionada ponen de manifiesto un principio muy importante: cuando la aplicación de una fuerza a un material hace que los electrones de ese material se muevan de un átomo a otro, el resultado es flujo de cargas eléctricas negativas; o, dicho en palabras diferentes, una corriente eléctrica es el flujo o movimiento de electrones de un átomo a otro.

Algunos átomos forman electrones libres y otros no. Consecuentemente, algunas sustancias conducen una corriente eléctrica fácilmente y son conocidos como conductores, mientras que otros no conducen corriente eléctrica y son conocidos como aislantes. Un buen conductor de corriente eléctrica es un material que tiene un gran número de electrones que fácilmente pueden volverse en electrones libres cuando actúa sobre ellos una fuerza externa.

En otras palabras, la estructura molecular atómica de un material puede determinar si va a hacer un buen conductor, aislante o algo intermedio. Si la estructura atómica tiene muy pocos electrones libres en su envoltura externa entonces es probable que sea un buen conductor. Si la capa exterior del átomo tiene muchos electrones, es probable que sea un buen aislante. La capacidad de un material para resistir el flujo de electrones a través de él, depende del tipo de material que es. Cada tipo de material es único y tendrá un efecto diferente en el flujo de corriente. La propiedad única de un conductor que afecta a esto se llama resistividad, ρ .

La resistencia de un conductor es directamente proporcional a la resistividad del material, si la resistividad es alta, la resistencia al flujo de corriente será alta. Dada la resistividad, ρ , el área de la sección transversal, A , y la longitud, l , de un conductor, es posible, por lo tanto, calcular la resistencia, R , de cualquier conductor, o dicho de otra manera, la resistencia de cualquier conductor es directamente proporcional a la longitud del conductor e inversamente proporcional al área de su sección transversal.

$$R = \frac{\rho l}{A} \quad 2.1$$

2.1.1 La ley de ohm.

Hay una relación definida entre el voltaje, la corriente y la resistencia de un circuito. Esta relación está dada por la ley de Ohm, que puede ser expresada en diferentes maneras:

- La corriente, I , es igual al voltaje aplicado, V , dividido por la resistencia, R :

$$I = V/R \quad 2.2$$

$$[A] = [V]/[\Omega]$$

- La resistencia es igual al voltaje dividido por la corriente:

$$R = V/I \quad 2.3$$

$$[\Omega] = [V]/[A]$$

- El voltaje es igual a la corriente multiplicada por la resistencia:

$$V = I \cdot R \quad 2.4$$

$$[V] = [A] \cdot [\Omega]$$

2.2 CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA EN NANOPARTÍCULAS DE METALES NOBLES.

2.2.1 La banda de Plasmón.

La **banda de plasmón de superficie** (*SPB* por las siglas en inglés de *Superficial Plasmon Band*) es una banda fuerte y ancha observada en el espectro de absorción UV-visible para Nps metálicas mayores de 2 nm. Esta absorción también se conoce como **resonancia Mie**^[1], del nombre de uno de los contribuyentes más prominentes a la teoría del *SPB*: Gustav Mie^[2]. Para los grupos de partículas con tamaños más pequeños, los efectos cuánticos son predominantes y no se observa *SPB*; todos los metales cuentan con esta propiedad. Sin embargo, la serie Au-Ag-Cu exhibe *SPBs* muy intensas que explican en parte, junto con la facilidad de su síntesis y su robustez, el éxito de las Nps de oro y plata en este campo. La posición, la forma y la intensidad del *SPB* depende en gran medida de varios factores: la constante dieléctrica del medio circundante, las interacciones electrónicas entre los ligandos estabilizadores y las Nps, que alteran la densidad electrónica dentro de la nanopartícula y el tamaño. Hay otros tipos de señales plasmónicas, tales como la banda de plasmón de superficie producida por las películas metálicas, en la reflexión o la transmisión, algunas de ellas llamadas polaritones de plasmón.

La banda de plasmón de superficie es un fenómeno observado en la transmisión, debido a la presencia de Nps, en solución o en fase sólida^[3]. Para un dominio especial de frecuencia, las Nps interactúan con la luz incidente, resultando en una dispersión global de la misma. Esta característica macroscópica puede explicarse por la resonancia colectiva de los electrones de conducción de la

nanopartícula. Para entender esto, es necesario evaluar todos los parámetros del material y especialmente su constante dieléctrica. Por lo general, esta cantidad se aproxima a la del metal en bulto (aunque implica descuidar los efectos de confinamiento y los defectos inducidos por bordes o impurezas): por lo tanto, se requiere un estudio de la electrostática en el metal en bulto usando las ecuaciones de Maxwell^[4]. Para expresar la constante dieléctrica como una función de parámetros conocidos, esta teoría necesita ser completada por el modelo de Drude, que describe el movimiento de electrones libres en un metal^[5]. Este movimiento electrónico es específico de las Nps debido a los efectos geométricos de confinamiento de los electrones libres. De hecho, una nanopartícula puede ser vista como una red catiónica inmóvil y periódica en la que una nube de electrones conductores se mueve. Estos últimos se suelen considerar como electrones libres. Las dimensiones de las Nps son muy pequeñas en comparación con la longitud de onda de la luz UV-visible para la que se observa el fenómeno y también comparable a la trayectoria libre media de los electrones. El *SPB* se debe a la resonancia de la nube electrónica con la onda incidente y se puede evaluar la mecánica de este fenómeno.

2.2.2 Determinación de la constante dieléctrica $\epsilon(\omega)$.

Cualquiera que sea la forma elegida para resolver el problema, es necesario conocer la expresión de la constante dieléctrica del metal en bulto $\epsilon(\omega)$; donde ω es la frecuencia. Este valor puede obtenerse fenomenológicamente o con ayuda de la electrostática^[6]. En este último caso, se ha utilizado la teoría de Drude. Además, el cálculo de Drude ofrece una visión del movimiento de los electrones en los metales, que es la quintaesencia de la absorción del plasmón.

Las ecuaciones de Maxwell, que describen la propagación de una onda electromagnética en un metal^[7] unen el campo eléctrico $\mathbf{E}$, la inducción magnética $\mathbf{B}$, la polarización eléctrica $\mathbf{P}$, el desplazamiento eléctrico $\mathbf{D}$, la magnetización $\mathbf{M}$, la permitividad ϵ_0 y la permeabilidad μ_0 del espacio libre; ϵ_∞ es la constante dieléctrica del medio. La corriente eléctrica $\mathbf{j}$ y la densidad de corriente ρ son usualmente la de electrones libres.

$$\text{div } \mathbf{B} = 0 \quad 2.5$$

$$\text{div } \mathbf{D} = \rho \quad 2.6$$

$$\text{rot } \mathbf{E} + \partial \mathbf{B} / \partial t = 0 \quad 2.7$$

$$\text{rot } \mathbf{H} = \mathbf{j} + \partial \mathbf{D} / \partial t \quad 2.8$$

Con:

$$\mathbf{D} = \epsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P} = \epsilon_0 \epsilon_\infty \mathbf{E} \quad 2.9$$

$$\mathbf{B} = \mu_0 (\mathbf{H} + \mathbf{M}) \quad 2.10$$

Las ecuaciones pueden simplificarse diciendo: $\rho = 0$ (no hay acumulación de carga en el metal) y $\mathbf{M} = 0$ (el medio considerado no retiene la magnetización). Para describir completamente el sistema, es necesario implementar la regla Joule, uniendo $\mathbf{j}$ a $\mathbf{E}$.

$$\mathbf{j} = \sigma \mathbf{E} \quad 2.11$$

Aquí σ es la conductividad del medio. σ y ϵ_∞ son coeficientes fenomenológicos dependientes del medio (supuestos homogéneos e isotrópicos) y la frecuencia. Utilizando las ecuaciones 7 y 8, el cálculo de la doble curvatura de $\mathbf{E}$ da una nueva relación:

$$\text{rot}(\text{rot } \mathbf{E}) = \text{grad}(\text{div } \mathbf{E}_{=0}) - \nabla^2 \mathbf{E} = -\mu_0 \sigma (\partial \mathbf{E} / \partial t) - \mu_0 \epsilon_0 \epsilon_\infty (\partial^2 \mathbf{E} / \partial t^2) \quad 2.12$$

La forma del campo eléctrico $\mathbf{E}$, puede definirse adicionalmente. Sus componentes espaciales y temporales se suponen independientes. El campo eléctrico se toma como periódico. Como cualquier señal periódica puede ser descompuesta en funciones tiempo-armónico por la transformada de Fourier, tomando $\mathbf{E}(\omega) = \mathbf{E}_0 e^{-i\omega t}$ (representación compleja). Con esta forma, la 2.12 se convierte en:

$$\nabla^2 \mathbf{E} = -\mu_0 \epsilon_0 \omega^2 \left[\epsilon_\infty + \frac{i\sigma(\omega)}{\omega \epsilon_0} \right] \mathbf{E} \quad 2.13$$

$$\nabla^2 \mathbf{E} = -\mu_0 \epsilon_0 \omega^2 \mathbf{E} \quad 2.14$$

La 2.13 tiene la misma forma que la de una onda que se propaga en el espacio libre, pero con ϵ_0 reemplazado por $\epsilon(\omega)$, expresado en la ecuación 2.15.

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{i\sigma(\omega)}{\omega \epsilon_0} \quad 2.15$$

$\epsilon(\omega)$ es la constante dieléctrica dependiente de la frecuencia del medio en presencia de una onda. La luz incidente provoca un cambio en el comportamiento del metal que se toma así en cuenta. Este

valor es complejo, lo que expresa el hecho de que la onda y la respuesta no están necesariamente en fase.

2.2.3 Teoría de Drude de electrones libres.

Aunque el problema en el espacio libre puede ser resuelto completamente, es mucho más complicado en otros medios como $\epsilon(\omega)$ y $\sigma(\omega)$ que tienen que ser expresados completamente. Los valores experimentales se han determinado para esto, pero también se han desarrollado muchas teorías. Entre ellos, la teoría de Drude describe la mecánica de los electrones dentro de un metal. Los electrones se consideran libres e independientes. El movimiento de una nube entera es entonces la suma del movimiento de los electrones individuales: el acoplamiento entre ellos es así considerado como máximo, los electrones actuando en su totalidad en fase. El movimiento de un electrón se describe por la siguiente ecuación:

$$m_e(dv/dt) + m_e\Gamma v = eE \quad 2.16$$

Donde m_e representa la masa efectiva del electrón (teniendo en cuenta la presencia de un fondo de carga positiva), v es la velocidad del electrón y e la carga del electrón, el segundo término es una fricción viscosa debida a diferentes factores tales como las colisiones no elásticas de electrones libres, pero también el acoplamiento de fonones electrónicos, defectos, impurezas, etc^[8]. Γ es la constante de amortiguamiento correspondiente, m_e y e la masa y carga de electrones respectivamente. El segundo término es la fuerza debida al campo eléctrico. Comparada con la del campo eléctrico, la fuerza ejercida sobre los electrones por el campo magnético es despreciable. Esta aproximación se justifica ya que los electrones se mueven muy lentamente en comparación con la luz. Se afirma de nuevo que $E(\omega) = E_0 e^{-i\omega t}$. Entonces v también será sinusoidal ($v = v_0 e^{-i\omega t}$) y la ecuación 2.16 se convierte en:

$$(-i\omega m_e + m_e\Gamma)v_0 e^{-i\omega t} = eE_0 e^{-i\omega t} \quad 2.17$$

De ahí:

$$v_0 = \frac{e}{m_e\Gamma - i\omega m_e} E_0 \quad 2.18$$

Entonces j puede expresarse como resultante del movimiento individual de todos los electrones, con n , la densidad electrónica:

$$\mathbf{j} = \frac{ne^2}{m_c\Gamma - i\omega m_c} \mathbf{E}_0 = \sigma(\omega) \mathbf{E}_0 \quad 2.19$$

$$\sigma(\omega) = \frac{ne^2}{m_c\Gamma - i\omega m_c} \quad 2.20$$

$\sigma(\omega)$ tiene entonces la forma dada por la ecuación 2.20; sustituyendo la ecuación anterior en la ecuación 2.15, se puede expresar la constante dieléctrica en función de las constantes conocidas: ε_∞ , n , e , m_e y ε_0 , de la frecuencia ω y de Γ representado en la ecuación 2.21. Γ es un parámetro fenomenológico que normalmente se ajusta utilizando datos experimentales^[9].

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 - i\omega\Gamma} = \varepsilon_\infty - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 - \Gamma} + i \frac{\omega_p^2\Gamma}{\omega(\omega^2 + \Gamma^2)} \quad 2.21$$

$$\omega_p^2 = ne^2/\varepsilon_0 m_e \quad 2.22$$

2.2.4 Determinación de las condiciones de resonancia.

Para el propósito de determinar las condiciones en las que la nube de electrones resonará, se utiliza la expresión de la constante dieléctrica para el material en bulto. Varios postulados se vuelven incorrectos, pero se mantienen como aproximaciones, por ejemplo: $\rho = 0$, como en las partículas pequeñas la densidad de electrones ya no es uniforme, las cargas se acumularán en los bordes de las partículas. Además, debido a que el tamaño de nanopartícula es muy pequeño con respecto a la longitud de onda, se puede considerar que todos los electrones confinados en una nanopartícula ven el mismo campo en un momento t : el campo eléctrico se considera independiente de la posición. Esta hipótesis se denomina **aproximación cuasiestática**^[10]. El desplazamiento de la nube de electrones bajo el efecto del campo eléctrico conduce a la creación de cargas superficiales, positivas donde la concentración de electrones en la nube es menor y negativa donde es mayor.

Este aspecto del problema justifica el uso del término "superficie" en la designación del fenómeno global. Sin embargo, uno debe tener presente que todos los electrones están moviendo colectivamente mientras que se encuentran bajo el efecto del campo.

Dicha oscilación colectiva conduce a polaritones de plasmón^[11], en contraste con los plasmones libres que se producen en el metal en bulto.

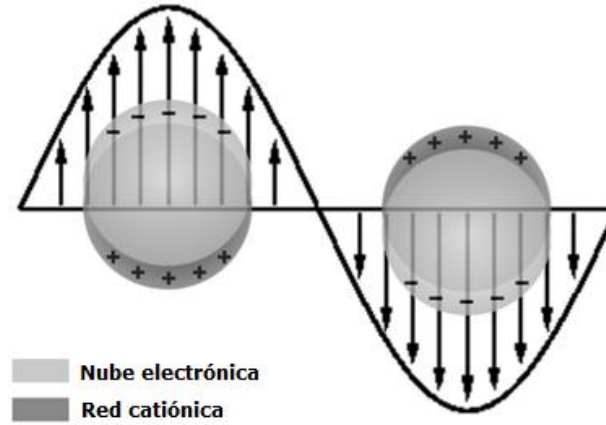


Figura 2.3. Descripción esquemática de los desplazamientos electrónicos de nubes en Nps bajo el efecto de una onda electromagnética.

Esta repartición de carga dipolar impone una nueva fuerza sobre la nube de electrones; los electrones sufren una fuerza restauradora que entra en conflicto con el campo eléctrico externo. La posición x de un electrón colocado en la nube oscilante de una nanopartícula se rige entonces por la ecuación:

$$m_c \frac{d^2x}{dt^2} + m_c \Gamma \frac{dx}{dt} + Kx = eE \quad 2.23$$

Donde K es la fuerza restauradora.

Esta ecuación describe el movimiento de un oscilador armónico forzado y amortiguado. Este problema es equivalente a los osciladores mecánicos clásicos. La solución de tal ecuación es conocida y dada en:

$$x = \frac{eE}{m_c(\omega_R^2 - \omega^2 - i\Gamma\omega)} \quad 2.24$$

Siendo ω_R ($\omega_R = (K/m_e)^{-1}$) la frecuencia propia del sistema. Al igual que para el problema de Drude, el desplazamiento y el campo no son, en general, en fase, x siendo complejo.

$$x = \frac{eE}{m_c} \sqrt{\frac{1}{(\omega_R^2 - \omega^2)^2 + \Gamma^2 \omega^2}} e^{i\theta} \quad 2.25$$

$$\text{con } \theta = \tan^{-1} \frac{\Gamma\omega}{\omega_R^2 - \omega^2}$$

La amplitud de x alcanza un máximo para $\omega \approx \omega_R$, donde la altura de este máximo es inversamente proporcional a Γ y la anchura a la mitad máxima es proporcional a Γ (Siempre que $\Gamma \ll \omega_R$).

Otra forma de considerar el problema es decir que el campo eléctrico visto por la nanopartícula es el externo alterado por el efecto de la polarisabilidad del medio. Utilizando la condición de contorno en una partícula esférica, el campo interno E_i en una nanopartícula rodeada por vacío se expresa en la ecuación^[12]:

$$E_i = E_0 \frac{3}{\varepsilon(\omega) + 2} \quad 2.26$$

Esto da una condición de resonancia. Considerando que $\varepsilon_\infty = 1$ y $\Gamma \ll \omega$, se obtiene:

$$\varepsilon_1(\omega_M) = 1 - (\omega_p^2 / \omega_M^2) = -2, \text{ por tanto } \omega_M = \omega_p / \sqrt{3} \quad 2.27$$

2.2.5 Teorías de Maxwell-Garnett, Debye y Mie.

Históricamente, los primeros enfoques para describir las interacciones entre la luz y las nanoestructuras se publicaron a principios del siglo XX, unos sesenta años antes de que esas teorías comenzaran a ser explotadas en el campo de la nanoquímica. Estos enfoques permitieron la descripción completa del problema sin tener que proceder a aproximaciones complicadas. En 1904-1905, Maxwell-Garnett describió la llamada "**Teoría del medio eficaz**"^[13]. El modelo desarrollado da la expresión de la constante dieléctrica dentro de una matriz (constante dieléctrica ε_m) que contiene pequeñas esferas metálicas, siempre que el tamaño de las esferas sea pequeño comparado con la longitud de onda y el material considerado tenga una extensión espacial mayor que la longitud de onda. Gracias a las ecuaciones de Maxwell y la expresión del campo eléctrico causada por una esfera, la constante dieléctrica media ε_{av} se da en la ecuación:

$$\varepsilon_{av} = \varepsilon_m \left(1 + \frac{3\varphi\beta}{1 - \varphi\beta} \right), \text{ con } \beta = \frac{\varepsilon_\infty - \varepsilon_m}{\varepsilon_\infty + 2\varepsilon_m} \quad 2.28$$

Donde φ representa la fracción volumétrica de las partículas incrustadas y ε_∞ y ε_m son la constante dieléctrica del metal y del medio de incrustación respectivamente.

Debye desarrolló otro enfoque para el mismo problema. Previó el impacto de la luz sobre las Nps como si la luz ejerciera una presión mecánica sobre él. Esta teoría muy elegante por desgracia carecía de aplicaciones, principalmente debido a las dificultades encontradas para medir una presión tan débil en ese momento. Sin embargo, la teoría más popular es sin competencia la que Mie publicó en 1908. El problema fue tratado como una auténtica dispersión. De hecho, el resultado del *SPB* es una absorción global del medio. Las ecuaciones de Maxwell se utilizaron para partículas esféricas incrustadas en un medio, siendo elegidas adecuadamente las condiciones límite. El inconveniente de esto surge en el hecho de que es difícil adquirir una sensación intuitiva del fenómeno físico más allá de las matemáticas. La potencia de este método, sin embargo, fue que dividió el problema en dos partes independientes: la electromagnética, que podría ser totalmente resuelta, por una parte y la material, que requiere la determinación de la constante dieléctrica $\epsilon(\omega, R)$. Esto último depende obviamente de ω , pero también de R , el radio medio de las partículas. Este enfoque permite implementar todos los efectos de *cluster* importantes a través de este valor fenomenológico.

REFERENCIAS.

- [1] **Review of some interesting surface plasmon resonance-enhanced properties of noble metal nanoparticles and their applications to biosystems**, P. K. Jain *et al.*, Plasmonics, (2007), 107.
- [2] **Optical properties of metal clusters**, U. Kreibig and M. Vollmer, Springer, (1995), 26.
- [3] **The plasmon band in noble metal nanoparticles: an introduction to theory and applications**, A. Moores and F. Goettmann, New J. Chem. 30, (2006), 1121.
- [4] **Interparticle coupling effect on the surface plasmon resonance of gold nanoparticles: From theory to applications**, S. Kumar Ghosh and T. Pal, Chemical Reviews 107(11), (2007), 4797.
- [5] **Classical generalization of the Drude formula for the optical conductivity**, N. V. Smith, Phys. Rev. 64(15), (2001), 155106.
- [6] **The optical properties of metal nanoparticles: The influence of size, shape, and dielectric environment**, K. L. Kelly *et al.*, J. Phys. Chem., (2003), 668.
- [7] **Absorption and scattering of light by small particles**, G. F. Bohren and D. R. Huffman, Wiley, (1983), 12.
- [8] **Optical absorption spectra of nanocrystal gold molecules**, M. M. Alvarez *et al.*, J. Phys. Chem. B 101(19), (1997), 3706.
- [9] **Charge dependence of surface plasma resonance on 2nm octanethiol-protected Au nanoparticles: evidence of a free-electron system**, G. C. Lica *et al.*, J. Phys. Chem. B 108(52), (2004), 19896.
- [10] **Surface plasmon resonance broadening of metallic particles in the quasi-static approximation: A numerical study of size confinement and interparticle interaction effects**, J. Sancho-Parramon, Nanotechnology 20(23), (2009), 235706.
- [11] **Metal nanocluster composite glasses**, F. Gonella and P. Mazzoldi, Handbook of Nanostructured Materials and Nanotechnology, ed. H. S. Nalwa, Academic Press, (2000), 81.
- [12] **Classical electrodynamics**, J. D. Jackson, Wiley, (1999), 429.
- [13] **Effective medium theory of optical properties of small particle composites**, D. M. Wood and N. W. Ashcroft, Philosophical Magazine 35(2), (1977), 269.

CAPÍTULO III.

MÉTODOS DE GENERACIÓN DE NANOPARTÍCULAS.

Los llamados *top-down* y *bottom-up* son dos enfoques para la síntesis de nanomateriales^[1]. El desgaste o fresado es un ejemplo de método *top-down* y el enfoque *bottom-up* consiste básicamente en la generación de dispersión coloidal por método de síntesis química. El enfoque *bottom-up* es preferido por los investigadores para obtener una distribución estrecha de tamaños de nanopartículas, Nps^[2]. Este método de síntesis se refiere a la acumulación de un material desde el fondo: átomo por átomo, molécula por molécula, *cluster* por *cluster*. En cuanto a la preparación de las Nps de metal coloidal a partir de sus precursores, diversas vías de reducción química^[3], incluyendo el uso de reductores químicos tanto en disolventes acuosos como no acuosos, método electroquímico^[4], sonoquímico^[5], radiolítico y fotoquímico^[6] han sido ampliamente estudiados para diferentes propósitos de aplicación. Los métodos químicos en fase líquida para preparar coloides metálicos^[7] se basan generalmente en la reducción de una sal metálica adecuada, en presencia de estabilizadores. La síntesis de Nps de metales usando irradiación está ahora bien establecida y el mecanismo de producción se entiende razonablemente. La forma esférica siendo termodinámicamente más estable, la formación de Nps esféricas es más probable en cualquier método de síntesis química^[8]. Dado que las propiedades ópticas de los grupos de Nps metálicas son sensibles al tamaño, forma y composición, es importante diseñar un proceso que dé lugar a la formación de Nps no esféricas.

La síntesis de Nps metálicas es un área activa de investigación académica y, más importante, de aplicación en nanotecnología. Se podría utilizar una variedad de procedimientos químicos y físicos para la síntesis de Nps metálicas^[9]. Se han reportado progresos recientes en la síntesis coloidal-química de Nps no esféricas de algunos metales nobles importantes (principalmente Ag, Au, Pd y Pt), destacando los factores que influyen en la morfología de las partículas y discutiendo los mecanismos detrás de la evolución de la forma no esférica^[10].

Se han utilizado una serie de métodos físicos, químicos y biológicos para sintetizar nanomateriales. Con el fin de sintetizar Nps de metales nobles de forma y tamaño particulares, se han formulado metodologías específicas^[11]. La forma química se emplea a menudo para sintetizar partículas metálicas en coloide^[12].

Un desafío en la química coloide es controlar no sólo el tamaño de las Nps de metal, sino también la forma y morfología de las partículas^[13]. Muchas técnicas han sido explotadas en la preparación de Nps metálicas de forma controlada.

Los polímeros son excelentes huéspedes para atrapar Nps de metales y semiconductores y también capaces de actuar como estabilizadores o agentes de recubrimiento superficial^[14]. Cuando las Nps están embebidas o encapsuladas en un polímero, el polímero termina el crecimiento de las partículas controlando su nucleación. El proceso de fotólisis con excitación láser de nanosegundos en una solución coloidal de plata se ha utilizado recientemente para la síntesis de Nps^[15]. La forma de las Nps-Ag producidas por foto-reducción de iones de plata con citratos y Nps de semilla de plata dependen fuertemente de la longitud de onda de excitación^[16].

3.1 REDUCCIÓN QUÍMICA.

La reducción del correspondiente catión metálico representa una reacción directa para obtener Nps metálicas. La clave se basa en seleccionar los parámetros adecuados que permitan controlar el resultado de la síntesis, por lo que se requiere un buen entendimiento del mecanismo. Generalmente, estas reacciones se llevan a cabo en disolución y el producto tiene características coloidales. Por esta razón, el término común utilizado para el fenómeno global es la co-precipitación, que implica la concurrencia de diferentes fenómenos; reducción, nucleación, crecimiento, engrosamiento y/o aglomeración^[17].

3.1.1 Reducción por Citrato Anión.

En 1951, Turkevich^[18] informó la síntesis de nanopartículas de oro, Nps-Au, en solución acuosa a temperatura de ebullición usando citrato de sodio para reducir AuCl_4^- . Desde entonces, esta metodología, conocida como el método de Turkevich, se ha extendido a otros metales como el caso de la plata^[19]. Se sabe ahora que el citrato actúa tanto para reducir el catión metálico como para estabilizar las Nps resultantes. También, se cree que este reactivo juega un papel en la determinación del crecimiento de las partículas.

Los estudios de síntesis de nanopartículas de plata, Nps-Ag, por reducción con radiolisis de pulso demostraron que los aniones de citrato actúan en etapas tempranas mediante el complejo de los dímeros de Ag_2^+ , y modulando así el crecimiento de partículas. Esta interacción también ha sido

observado anteriormente por Henglein y Giersig^[20] en su trabajo sobre el efecto de limitación de citrato en Nps-Ag preparado por reducción radiolítica. En otras palabras, una vez que las primeras semillas de partículas se forman a partir de la reducción de Ag^+ por citrato, el anión restante puede complejarse con la superficie metálica disminuyendo la cantidad total de citrato disponible en el volumen para reducir aún más Ag^+ . Así, se forman menos semillas nuevas y las partículas iniciales comienzan a crecer a través de la **maduración de Ostwald**^[21], en la que las partículas más grandes crecen a expensas de las más pequeñas. Por lo tanto, se necesita más tiempo para completar la reacción de reducción cuando se usa este método.

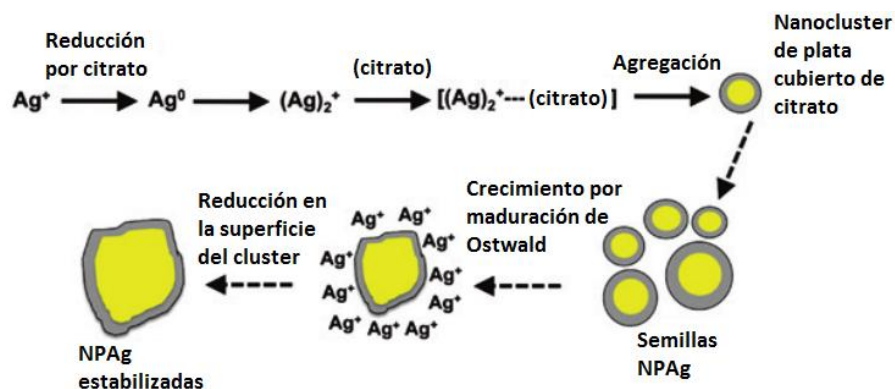


Figura 3.1. Representación de los mecanismos de nucleación y crecimiento de Nps-Ag obtenidas por el método de reducción por citrato^[32].

La adición de glicerol (40% V / V), un disolvente altamente viscoso^[22], al medio acuoso reduce la polidispersidad ($\approx 5\%$) y permite el control del tamaño (30 nm) sin afectar la forma esférica. Las velocidades de reducción y/o nucleación son más lentas como se evidencia por la aparición retardada del color amarillo característico para Nps-Ag, en consecuencia con lo esperado para los procesos de difusión en disolventes viscosos. Aunque el efecto del glicerol en la síntesis de Nps-Ag no se entiende completamente, se cree que el glicerol protege las Nps-Ag contra la maduración adicional^[23]. La presencia de diferentes cantidades de NaOH durante la síntesis mediante reducción de citrato redirige la reacción a la producción de nanocables de plata cristalinos. Este efecto de NaOH en el resultado de la síntesis se atribuye a la interferencia del hidróxido con la asociación y la capacidad de sellado del citrato con la plata^[24].

3.1.2 Reducción por NaBH_4 .

Los primeros intentos de elucidar el mecanismo de la síntesis de Nps-Ag usando borohidruro de sodio como agente reductor fueron realizados por Van Hying y Zukoski^[25]. Tras el progreso de la reacción '*in situ*' por espectroscopia UV-vis y '*ex situ*' por microscopía electrónica de transmisión (*Transmission Electron Microscopy*, *TEM*), pudieron inferir que los mecanismos de nucleación y crecimiento de estas Nps no siguen el modelo de La Mer^[26], sino que dependían de las interacciones coloidales (Figura 3.2). En la figura 3.2, C_s , $C_{\min}$ y $C_{\max}$ son concentración de solubilidad, concentración mínima y máxima para iniciar la nucleación, respectivamente

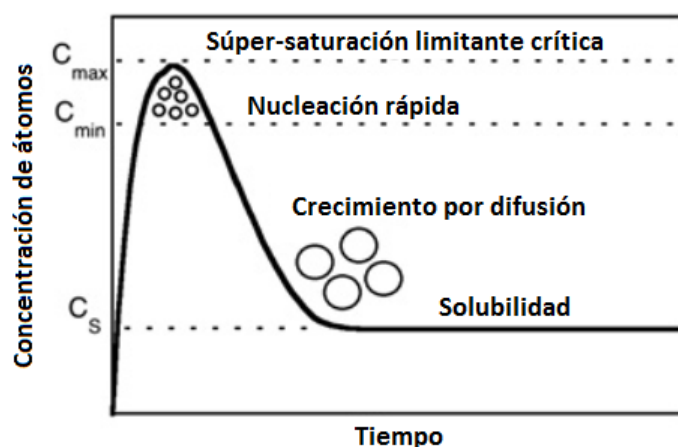


Figura 3.2. Representación del modelo de La Mer de nucleación y crecimiento^[66].

A partir de sincronización de rayos X de ángulo pequeño y medidas de espectroscopia UV-Vis combinadas con la caracterización de *TEM*, se ha propuesto un mecanismo de crecimiento a cuatro pasos para la síntesis de Nps-Ag mediante reducción con NaBH_4 ^[27] (Fig 3.3).

El primer paso implica la reducción (<200 ms) de Ag^+ a átomos Ag^0 . Estos átomos forman dímeros, trímeros, etc. En una segunda etapa (≈ 5 s) los cúmulos se unen para generar pequeñas partículas con un radio de 2-3 nm. Este paso es seguido por un estado metaestable, donde las partículas mantienen un tamaño constante de alrededor de 5-10 nm. Después de este período, tiene lugar una segunda y última fase de coalescencia (dentro de 30-60 s) para producir NPs-Ag finales con un tamaño medio de 5-8 nm. La estabilidad coloidal durante el estado intermedio es suficiente para prevenir el crecimiento adicional debido a la agregación de partículas^[28].

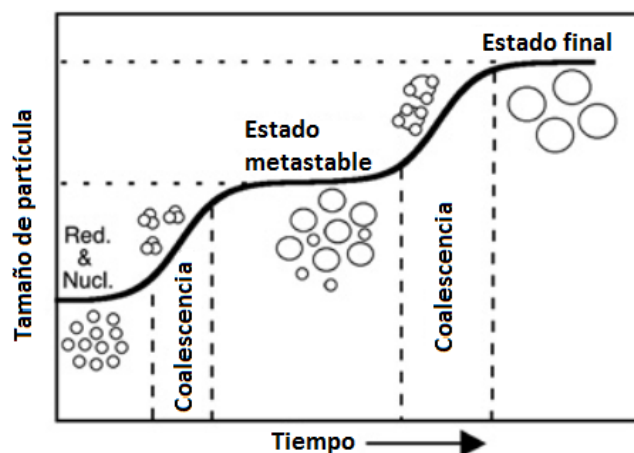
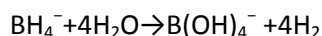


Figura 3.3. Ilustración del mecanismo de crecimiento para NPs-Ag sintetizado usando NaBH_4 como reductor^[66].

Cada proceso de coalescencia implica un proceso de agregación como consecuencia de una disminución de la estabilidad de las partículas. Entonces, se propuso que el consumo total de BH_4^- es un evento desencadenante para el inicio de la segunda fase de coalescencia debido a la pérdida de estabilidad plausible por oxidación de la superficie metálica. Aunque la estequiometría de reacción con Ag^+ suele ser de 1:1, se añade BH_4^- en exceso. Por lo tanto, el anión borohidruro adicional permanece en solución ayudando a estabilizar las Nps formadas (estabilización electrostática), pero también comenzará a hidrolizar de acuerdo con la siguiente ecuación simplificada, disminuyendo el ión borohidruro disponible. La hidrólisis es más lenta en comparación con la reacción reductora, convirtiéndose en el proceso dominante una vez que todos los cationes metálicos se reducen.



Otro fenómeno que tiene lugar es la oxidación parcial de la superficie de Nps metálicas que forman óxidos de plata. La presencia de estos óxidos disminuye la estabilización electrostática de las NPs-Ag provocando en consecuencia su agregación. Cuando todavía queda BH_4^- en solución, la oxidación de la superficie de la partícula puede ser invertida, evitando el proceso de agregación, pero una vez que todo el BH_4^- se consume, hay luz verde para iniciar la etapa de coalescencia final hasta que se obtiene el tamaño estable^[29]. La adición de un agente estabilizante voluminoso tal como polivinilpirrolidona, PVP,^[30] al medio de reacción no cambia el mecanismo de crecimiento (el tamaño final es realmente el mismo que sin PVP) pero afecta la duración de cada paso y disminuye la polidispersidad (15-20 %).

En resumen, el uso de un reductor fuerte, como NaBH_4 da como resultado una reducción más rápida de Ag^+ que el proceso de crecimiento. El mecanismo de crecimiento se rige por la coalescencia estrechamente relacionada con la estabilización electrostática de las Nps. Los modelos clásicos para procesos de nucleación y crecimiento (como La Mer) no se aplican en este caso.

3.1.3 Reducción por Hidroquinona.

La oxidación de la *hidroquinona*, *HQ*, implica una transferencia de dos electrones y la pérdida de dos protones (Figura 3) que producen *p-benzoquinona*^[31]. De acuerdo con el potencial redox antes mencionado, la *HQ* es capaz de reducir Ag^+ para obtener Nps-Ag. Una alta concentración local de *HQ* induce más sitios de nucleación mientras que una baja concentración local del agente reductor favorece el crecimiento sobre la nucleación. En consecuencia, un protocolo que implica la adición de una solución concentrada de *HQ* al medio de reacción produce Nps-Ag con tamaños más pequeños (10-30 nm). Por otra parte, un protocolo en el que una solución diluida de *HQ* se añade a la reacción produce Nps-Ag más grandes y más polidispersas con tamaños de hasta 200nm. Las observaciones anteriores son válidas para Nitrato de plata (AgNO_3) como precursor, donde se puede suponer que Ag^+ está completamente solvatado en solución.

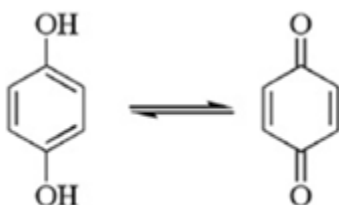


Figura 3.4. Oxidación de dos electrones de hidroquinona a *p-benzoquinona*^[67].

En la formación de Nps-Ag, a partir de AgNO_3 e hidroquinona en presencia de citrato de sodio como estabilizante, el mecanismo de crecimiento sigue un mecanismo de tres pasos (Figura 3.5). Primeramente, la reducción de Ag^+ por *HQ* para obtener racimos de plata (~ 2.6 nm, $\lambda_{\text{max}} = 439$ nm) tiene lugar. Esta fase de nucleación es un proceso exotérmico (favorable) que es seguido por una fase de crecimiento de naturaleza endotérmica para alcanzar tamaños de ~ 4.1 nm ($\lambda_{\text{max}} = 445$ nm); y finalmente, si la agregación de Nps-Ag ocurre que el proceso es de nuevo exotérmico con nanoestructuras finales con alrededor de 11 nm de tamaño ($\lambda_{\text{max}} = 465$ nm)^[32].

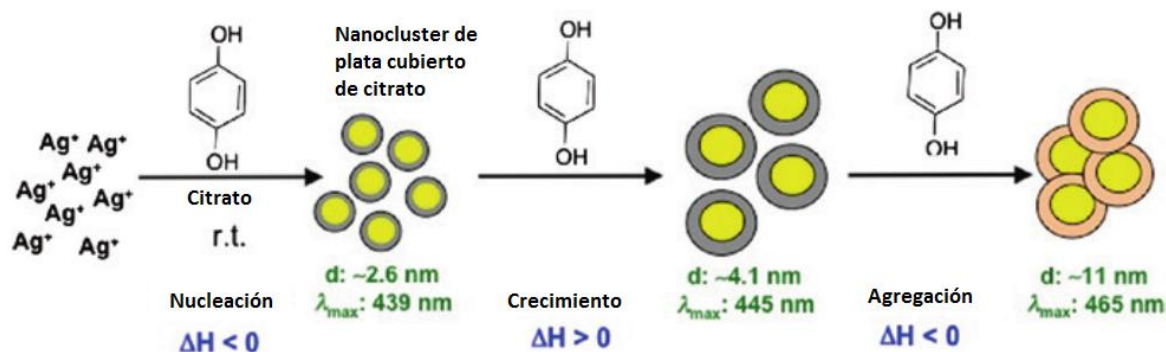


Figura 3.5. Ilustración del mecanismo de crecimiento para nanopartículas de plata sintetizado usando HQ a temperatura ambiente. El cambio de color en la cubierta de las nanopartículas indica que el HQ sustituyó al citrato como agente de recubrimiento^[32].

3.1.4 Reducción por ácido gálico.

La reducción de Ag^+ en agua a temperatura ambiente también se puede lograr usando ácido gálico^[33] cuyo potencial de oxidación es de 0.5 V (Figura 3.6). Además del valor potencial redox, la presencia de grupos hidroxilo en la estructura del ácido benzoico en determinadas posiciones juega un papel importante en la síntesis de Nps metálicas.

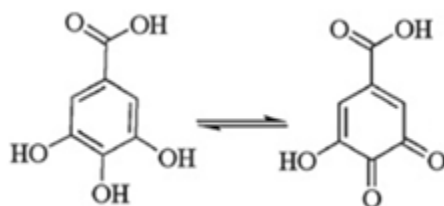


Figura 3.6. La oxidación de dos electrones del ácido gálico a la forma quinona^[67].

Los hidroxilos son la parte reactiva y el grupo carboxílico actúa como la parte estabilizante. La necesidad de tener hidroxilos en las posiciones mencionadas puede explicarse por la formación de una red de las moléculas de cierre alrededor de la partícula, sostenida por las interacciones de enlace de hidrógeno entre las moléculas de superficie, que aumenta la estabilidad coloidal (potencial zeta; $\xi = -45 \text{ mV}$). Además, la adición de NaOH es necesaria para obtener los coloides de plata. Entonces, la especie de plata que reacciona podría ser Ag_2O que ha sido recientemente reportada^[34] como un buen precursor de Nps-Ag por descomposición térmica.

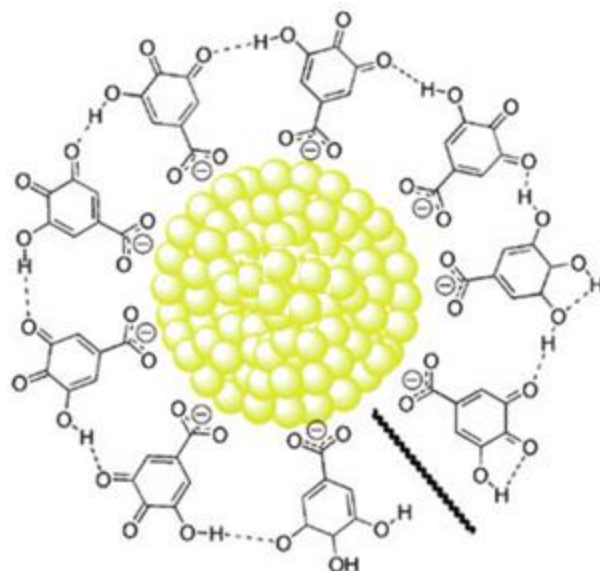


Figura 3.7. Ilustración de las Nps-Ag cubiertas estabilizadas sintetizadas utilizando ácido gálico^[33].

3.1.5 Síntesis de nanopartículas de plata en disolventes orgánicos.

La mayoría de los ejemplos de Nps-Ag que se han obtenido por reducción química se realizan en medios acuosos^[35-37]. Una transferencia posterior a la síntesis a un disolvente orgánico suele ser difícil debido a los procesos de agregación. Sin embargo, la síntesis de Nps metálicas en disolventes orgánicos tiene algunas ventajas tales como un alto rendimiento y una distribución de tamaños más estrecha, con la ventaja adicional de que en algunos casos el propio disolvente puede actuar como agente reductor para obtener Nps-Ag^[38].

3.1.6 Método de poliol y síntesis de forma controlada.

Aunque el método de poliol también puede considerarse como un caso de síntesis en solventes^[39], la versatilidad que proporciona para obtener Nps-Ag con diferentes morfologías hace que este método sea relevante para ser analizado por separado^[40]. Brevemente, la síntesis mediante poliol implica la reducción de una sal de metal usada como precursor por un poliol, usualmente etilenglicol, EG, a una temperatura elevada (≈ 160 °C para EG), y para evitar la aglomeración de las partículas, un agente de recubrimiento comúnmente utilizado es PVP^[41,42]. El EG (como otros polioles) probablemente se oxida a especies de aldehído con un potencial de oxidación de 1.65 eV^[43]. La potencia de reducción de EG es marcadamente dependiente de la temperatura, dando la capacidad de controlar los procesos de nucleación y crecimiento mediante la elección de la

temperatura de reacción^[44]. Otra ventaja es que el poliol puede servir tanto como disolvente como agente reductor. Es importante señalar el papel crítico de la PVP en la estabilidad, tamaño y uniformidad de la forma de las Nps-Ag. Los átomos de oxígeno y nitrógeno de PVP pueden promover la adsorción de estas cadenas de polímero sobre la superficie metálica. Además, la PVP interactúa más fuertemente con átomos de plata situados en las facetas {100} que en las {111} (facetas de energía más baja).

El modelo de La Mer parece explicar en cierta medida los mecanismos de nucleación y crecimiento, teniendo lugar en el método de poliol, aunque todavía representa una visión simplificada del proceso de nucleación.

3.2 ABLACIÓN LÁSER.

La síntesis de ablación con láser en solución es un método comúnmente utilizado para obtener una solución coloidal de Nps en una variedad de disolventes. Básicamente, en el método de ablación, se producen Nps durante la condensación de una pluma de plasma formada por la ablación con láser de un objetivo de metal en volumen sumergida en una solución líquida. Este método generalmente se considera un enfoque físico *top-down*. En los últimos años, la síntesis de ablación por láser en solución surgió como una alternativa fiable a los métodos tradicionales de reducción química para obtener nanopartículas de metales nobles, Nps-MN. Esta técnica para la síntesis de Nps-MN estables en agua o en disolventes orgánicos, no necesita moléculas estabilizantes u otros químicos^[45], por lo que las Nps-MN así obtenidas están altamente disponibles para una funcionalización adicional o pueden usarse donde sea que se deseen Nps metálicas no protegidas.

3.2.1 Síntesis por Ablación Láser en Solución.

La aplicación de la irradiación con láser para separar los materiales de un blanco se informó inicialmente a principios de los años sesenta, cuando los láseres de rubí se hicieron disponibles. Poco después, se ha desarrollado la ablación láser pulsada (*Pulsed Laser Ablation, PLA*) de materiales sólidos^[46]. La ablación por láser pulsado ha atraído una atención intensiva desde entonces, debido a su gran potencial en el procesamiento de material basado en láser, incluyendo la preparación de película sólida delgada, el crecimiento de nanocrystal, la limpieza de superficies y la fabricación de

dispositivos microelectrónicos. Dado que la ablación láser pulsada de materiales sólidos se lleva a cabo fácilmente en una cámara de deposición convencional con vacío o con gases llenos, la mayoría de los investigadores se han centrado en *PLA* de objetivos sólidos en vacío y en un ambiente gaseoso diluido. Es decir, *PLA* en una interfaz gas-sólido, dirigida a diversas aplicaciones como las mencionadas anteriormente^[47,48].

La ablación láser es una técnica bien establecida en disciplinas heterogéneas como la cirugía para la extracción de tejidos, la espectrometría de masas para la ionización por desorción láser asistida por matriz de muestras y la deposición de película delgada por ablación láser pulsada de objetivos en sistemas de ultra alto vacío^[49]. La aplicación de la ablación láser en líquidos para la síntesis de nanomateriales es bastante reciente^[50].

El enfoque de síntesis por ablación láser en solución para la generación de Nps-NM tiene un punto de fuerza en el montaje experimental básico, que requiere una operación manual mínima. Consiste en un láser pulsado, un conjunto de óptica de enfoque y un recipiente que contiene la placa metálica, que se coloca en la proximidad del foco (Figura 3.8).

La mayoría de los reportes, informaron de la utilización de una configuración similar, con la excepción de pocos detalles menores. A veces, los sistemas para la rotación de la diana y la agitación magnética de la solución líquida se adoptan durante el proceso de ablación. Normalmente, la placa de metal se coloca antes del enfoque para evitar la descomposición del líquido. Las modificaciones relevantes a la configuración de síntesis por ablación láser en solución se realizaron sólo en casos específicos, como para la ablación con láser en fluidos supercríticos o para la deposición de Nps en sustratos^[51,52].

La duración del tiempo, la longitud de onda y la fluencia de los pulsos de láser son parámetros relevantes para la ablación con láser. Los láseres con pulsos en fs, ps o ns en longitudes de onda visibles o cercanas al infrarrojo han sido explotados para la síntesis por ablación láser en solución de Nps-MN en un amplio intervalo de fluencias entre pocos J cm^{-2} y miles de J cm^{-2} .

Cuando se compara la síntesis por ablación láser en solución con el método por reducción química en vista de la gran escala o de una aplicación industrial, hay algunos aspectos que necesitan ser evaluados.

Por un lado, síntesis por ablación láser en solución tiene algunas limitaciones:

- (i) Controlar el tamaño medio y la distribución del tamaño del Nps-MN es difícil, como se discute en las secciones siguientes.
- (ii) La velocidad de producción de Nps, que es de aproximadamente $1\text{-}5\text{ mg h}^{-1}$ con un láser de nanosegundos, puede ser demasiado baja si se requiere producción en masa en tiempos cortos.
- (iii) Los costes de puesta en marcha debidos al equipo de láser y de láser pueden ser excesivos cuando ya existe un laboratorio químico.
- (iv) Operación manual mínima, que traduce en tiempo razonable ganancias para el operador.
- (v) Materias primas para la síntesis, que se traduce a ganancias monetarias sensibles para la compra de chapas metálicas en lugar de sales metálicas y otros productos químicos.
- (vi) La producción mínima de residuos durante el procedimiento de síntesis.

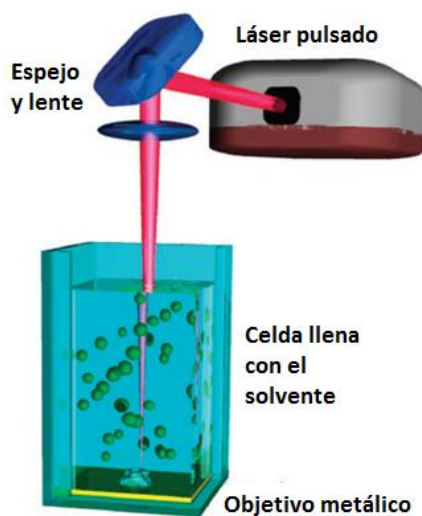


Figura 3.8. Los componentes principales del sistema experimental para la síntesis por ablación láser en solución^[46].

La ablación láser de un objetivo comienza con la absorción de fotones entrantes, lo que puede producir el calentamiento y la fotoionización del área irradiada. Posteriormente, algunos materiales pueden ser arrancados del blanco como vapores, gotas líquidas, fragmentos sólidos o como penacho de plasma en expansión^[53,54]. La fase y la cantidad de material ablacionado dependen de la energía absorbida, E .

Durante la síntesis por ablación láser de Nps-MN en solución, se puede observar una pluma de plasma mediante la emisión de luz acompañada por una onda sonora^[55]. Durante la ablación con láser en líquido, la pluma de plasma queda confinada eficazmente cerca del objetivo, lo cual tiene implicaciones en el rendimiento de ablación del blanco metálico^[56]. El objetivo se coloca en la pluma de plasma a alta temperatura y presión durante un tiempo suficientemente largo para ser eliminado por la pluma incluso después del final del pulso láser^[57].

También se observan simultáneamente procesos de ebullición, vaporización y explosión a la formación de plasma. De hecho, el perfil de la energía absorbida es no constante en el tiempo y no uniforme en toda la zona objetivo^[58], que es una de las razones de las distribuciones de tamaño bastante grande de Nps-MN obtenido por ablación láser en solución. La carga del área irradiada debido a la fotoionización contribuye a la expulsión del material del metal^[59]. Debido a la coexistencia de estos diferentes procesos, el mecanismo de ablación láser en solución se define a veces como mecanismo de "ebullición explosiva" o "ablación explosiva"^[60].

La homogeneidad de fase del material separado por ablación láser es una cuestión principal de la síntesis por ablación láser en solución, ya que tiene implicaciones en la dispersión, distribución de tamaño, superficie y composición interna de Nps. Se pueden identificar dos regímenes de ablación distintos observando la morfología de los cráteres en el blanco, los cuales están correlacionados con la homogeneidad de fase del material ablacionado. La duración de los pulsos láser es un parámetro importante para la síntesis por ablación láser en solución.

Los pulsos láser de femtosegundos liberan energía a los electrones del blanco en una escala de tiempo mucho más rápido que los procesos de termalización de electrones y fonones, mientras que los impulsos láser de picosegundos y nanosegundos liberan energía en una escala de tiempo comparable con los procesos de relajación térmica del blanco^[61]. En consecuencia, se pueden observar algunas diferencias en el mecanismo de ablación con pulsos de diferente longitud^[62]. Por otra parte, la ablación comienza unas pocas decenas de picosegundos después de la irradiación láser y que el plasma dura decenas de nanosegundos^[63]. El mecanismo de formación predominante de Nps-MN obtenido por ablación láser en solución consiste en la nucleación durante el enfriamiento de la pluma de plasma seguido por el crecimiento de núcleos y la coalescencia^[64-66].

REFERENCIAS.

- [1] **A comparative study of top-down and bottom-up approaches for the preparation of micro/nanosuspensions**, S. Verma *et al.*, International Journal of Pharmaceutics 380(1), (2009), 216.
- [2] **Top-down versus bottom-up**, W. J. Parak, Wiley Online Library, (2010), 41.
- [3] **Microfluidic generation of metal nanoparticles by borohydride reduction**, J. Wagner *et al.*, Chemical Engineering Journal, 135(1), (2008), 104.
- [4] **Gold nanorods: Electrochemical synthesis and optical properties**, Y. Ying *et al.*, J. Phys. Chem. B 101(34), (1997), 6661.
- [5] **Sonochemical synthesis of nanomaterials**, H. Xu *et al.*, Chem. Soc. Rev.42, (2013),2555.
- [6] **Photochemical synthesis of gold nanorods**, F. Kim *et al.*, J. Am. Chem. Soc. 124(48), (2002), 14316.
- [7] **Wet chemical synthesis of silver nanorods and nanowires of controllable aspect ratio**, N. R. Jana *et al.*, Chem. Commun., (2001), 617.
- [8] **Wet-chemical synthesis of doped colloidal nanoparticles: YVO₄:Ln (Ln = Eu, Sm, Dy)**, K. Riwotzki and M. Haase, J. Phys. Chem. B 102(50), (1998), 10129.
- [9] **Wet chemical synthesis of high aspect ratio cylindrical gold nanorods**, N. R. Jana *et al.*, J. Phys. Chem. B 105(19), (2001), 4065.
- [10] **Biological synthesis of metallic nanoparticles**, K. N. Thakkar *et al.*, Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine 6(2), (2010), 257.
- [11] **Nonspherical noble metal nanoparticles: colloid-chemical synthesis and morphology control**, T. K. Sau and A. L. Rogach, Adv. Mater. 22, (2010), 1781.
- [12] **Biological synthesis of metal nanoparticles by microbes**, K. B. Narayanan and N. Sakthivel, Advances in Colloid and Interface Science 156(1), (2010), 1.
- [13] **Preparation of silver nanoparticles by chemical reduction method**, H. Wang *et al.*, Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 256, (2005), 111.
- [14] **Controlling the aspect ratio of inorganic nanorods and nanowires**, C. J. Murphy and N. R. Jana, Advanced Materials 14(1), (2002), 80.
- [15] **A simple method to synthesize silver nanoparticles by photo-reduction**, L. C. Courrol *et al.*, Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 305, (2007), 54.

- [16] **Photophysical, photochemical and photocatalytic aspects of metal nanoparticles**, P. V. Kamat, J. Phys. Chem. B 106(32), (2002), 7729.
- [17] **Silver nanodisk growth by surface plasmon enhanced photoreduction of adsorbed [Ag⁺]**, M. Maillard *et al.*, Nano Letters 3(11), (2003), 1611.
- [18] **Recent advances in the liquid-phase syntheses of inorganic nanoparticles**, B. L. Cushing *et al.*, Chem. Rev. 104, (2004), 3893.
- [19] **A study of the nucleation and growth processes in the synthesis of colloidal gold**, J. Turkevich *et al.*, Discuss. Faraday Soc. 11, (1951), 55.
- [20] **What factors control the size and shape of silver nanoparticles in the citrate ion reduction method?** Z. S. Pillai and P. V. Kamat, J. Phys. Chem. B 108(3), (2004), 945.
- [21] **Formation of colloidal silver nanoparticles: Capping action of citrate**, A. Henglein and M. Giersig, J. Phys. Chem. B 103(44), (1999), 9533.
- [22] **Ostwald ripening: A synthetic approach for hollow nanomaterials**, H. C. Zeng, Current Nanoscience 3(2), (2007), 177.
- [23] **Viscosity of glycerol and its aqueous solutions**, J. B. Segur and H. E. Oberstar, Ind. Eng. Chem. 43(9), (1951), 2117.
- [24] **Monodispersity and size control in the synthesis of 20–100 nm quasi-spherical silver nanoparticles by citrate and ascorbic acid reduction in glycerol–water mixtures**, D. Steinigeweg and S. Schlücker, Chem. Commun. 48(69), (2012), 8682.
- [25] **Seedless, surfactantless wet chemical synthesis of silver nanowires**, K. K. Caswell *et al.*, Nano Letters 3(5), (2003), 667.
- [26] **Formation mechanisms and aggregation behavior of borohydride reduced silver particles**, D. L. Van Hyning and C. F. Zukoski, Langmuir 14(24), (1998), 7034.
- [27] **Theory, production and mechanism of formation of monodisperse hydrosols**, V. K. La Mer and R. H. Dinegar, J. Am. Chem. Soc. 72, (1950), 4847.
- [28] **Formation mechanism of colloidal silver nanoparticles: Analogies and differences to the growth of gold nanoparticles**, J. Polte *et al.*, ACS Nano 6(7), (2012), 5791.
- [29] **Size-controlled synthesis of colloidal silver nanoparticles based on mechanistic understanding**, M. Wuithschick *et al.*, Chem. Mater. 25(23), (2013), 4679.
- [30] **Synthesis and study of silver nanoparticles**, L. Mulfinger *et al.*, J. Chem. Educ. 84(2), (2007), 322.

- [31] **Impact of environmental conditions (ph, ionic strength, and electrolyte type) on the surface charge and aggregation of silver nanoparticles suspensions**, A. M. El Badawy *et al.*, Environ. Sci. Technol. 44(4), (2010), 1260.
- [32] **Silver nanoparticle applications: In the fabrication and design of medical and biosensing devices**, E.I. Alarcon *et al.*, Springer, (2015), 19.
- [33] **Nucleation and growth of silver nanoparticles monitored by titration microcalorimetry**, I. Dékány, J. Therm. Anal. Calorim. 79, (2005), 587.
- [34] **In situ synthesis of metal nanoparticles and selective naked-eye detection of lead ions from aqueous media**, K. Yoosaf *et al.*, J. Phys. Chem. C 111(34),(2007), 12839.
- [35] **Silver oxide particles/silver nanoparticles interconversion: Susceptibility of forward/ backward reactions to the chemical environment at room temperature**, O. A. Douglas Gallardo *et al.*, RSC Adv. 2, (2012), 2923.
- [36] **Quasi-spherical silver nanoparticles: Aqueous synthesis and size control by the seed-mediated lee-meisel method**, Y. Wan *et al.*, Journal of Colloid and Interface Science 394, (2013), 263.
- [37] **Synthesis of silver nanostructures with controlled shapes and properties**, B. Wiley *et al.*, Acc. Chem. Res. 40(10), (2007), 1067.
- [38] **Chemistry and properties of nanocrystals of different shapes**, C. Burda *et al.*, Chem. Rev. 105(4), (2005), 1025.
- [39] **Controlled synthesis of colloidal silver nanoparticles in organic solutions: empirical rules for nucleation engineering**, Y. Sun, Chem. Soc. Rev. 42, (2013), 2497.
- [40] **Shape-controlled synthesis of gold and silver nanoparticles**, Y. Sun and Y. Xia, Science 298(5601), (2002), 2176.
- [41] **Polyol synthesis of uniform silver nanowires: A plausible growth mechanism and the supporting evidence**, Y. Sun *et al.*, Nano Letters 3(7), (2003), 955.
- [42] **Uniform silver nanowires synthesis by reducing AgNO₃ with ethylene glycol in the presence of seeds and poly(vinyl pyrrolidone)**, Y. Sun *et al.*, Chem. Mater. 14(11), (2002), 4736.
- [43] **The concentration effect of capping agent for synthesis of silver nanowire by using the polyol method**, J. Y. Lin *et al.*, Journal of Solid State Chemistry (214), (2014), 2.
- [44] **Shape control of colloidal metal nanocrystals**, A. R. Tao *et al.*, Small 4(3), (2008), 310.
- [45] **Shape-controlled synthesis of metal nanostructures: The case of silver**, B. Wiley *et al.*, Chem. Eur. J. 11(2), (2005), 454.

- [46] **Laser ablation synthesis in solution and size manipulation of noble metal nanoparticles**, V. Amendola and M. Meneghetti, *Chem. Phys.* 11, (2009), 3805.
- [47] **Short-pulse laser ablation of solid targets**, C. Momma *et al.*, *Optics Communications* 129(1), (1996), 134.
- [48] **Modeling of post-breakdown phenomena**, R. G. Root, *Lasers-Induced Plasmas and Applications*, (1989), 145.
- [49] **Laser processing and chemistry: Recent developments**, D. Bäuerle, *Applied Surface Science* 186(1), (2002), 1.
- [50] **Laser ablation and its applications**, C. Phipps, Springer, Heidelberg, (2007), 549.
- [51] **Synthesis of colloidal nanoparticles during femtosecond laser ablation of gold in water**, A. V. Kabashin and M. Meunier, *Journal of Applied Physics* 94, (2003), 7941.
- [52] **Noble metal nanoparticle patterning deposition using pulsed-laser deposition in liquid for Surface-Enhanced Raman Scattering**, H. Cui *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* 89, (2006), 153124.
- [53] **Influence of pulse repetition rate on the average size of silicon nanoparticles deposited by laser ablation**, Y. L. Wang *et al.*, *Laser and Particle Beams* 25(1), (2007), 9.
- [54] **A microscopic view of laser ablation**, L. V. Zhigilei *et al.*, *J. Phys. Chem. B* 102, (1998), 2845.
- [55] **Short-pulse laser ablation of solid targets**, C. Momma *et al.*, *Opt. Commun.* 129, (1996), 134.
- [56] **Laser ablation at solid-liquid interfaces: An approach from optical emission spectra**, T. Sakka *et al.*, *The Journal of Chemical Physics* 112, (2000), 8645.
- [57] **Laser ablation in liquids: Applications in the synthesis of nanocrystals**, G. W. Yang, *Progress in Materials Science* 52(4), (2007), 648.
- [58] **Femtosecond laser ablation of gold in water: Influence of the laser-produced plasma on the nanoparticle size distribution**, J. P. Sylvestre *et al.*, *Applied Physics A* 80(4), (2005), 753.
- [59] **Laser ablation of a platinum target in water. II. Ablation rate and nanoparticle size distributions**, W. T. Nichols *et al.*, *Journal of Applied Physics* 100, (2006), 114912.
- [60] **Ion formation mechanisms in UV-MALDI**, R. Knochenmuss, *Analyst* 131, (2006), 966.
- [61] **Laser ablation of a platinum target in water. I. Ablation mechanisms**, W. T. Nichols *et al.*, *Journal of Applied Physics* 100, (2006), 114911.
- [62] **Shape and size dependence of radiative, non-radiative and photothermal properties of gold nanocrystals**, S. Link and M. A. El-Sayed., *Int. Rev. Phys. Chem.* 19(3), (2000), 409.
- [63] **Laser fabrication and spectroscopy of organic nanoparticles**, T. Asahi *et al.*, *Acc. Chem. Res.* 41(12), (2008), 1790.

- [64] **Synthesis of colloidal nanoparticles during femtosecond laser ablation of gold in water**, A. V. Kabashin and M. Meunier, *Journal of Applied Physics* 94, (2003), 7941.
- [65] **Formation and size control of silver nanoparticles by laser ablation in aqueous solution**, F. Mafuné *et al.*, *J. Phys. Chem. B* 104(39), (2000), 9111.
- [66] **Supersaturation, nucleation, and crystal growth during single- and biphasic dissolution of amorphous solid dispersions: Polymer effects and implications for oral bioavailability enhancement of poorly water soluble drugs**, A. L. Sarode *et al.*, *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics* 86(3), (2014), 351.

CAPÍTULO IV.

MÉTODOS PARA DETERMINAR LA CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA.

Las estructuras a escala nanométrica y los materiales moleculares son de gran interés como potenciales bloques de construcción para futuras generaciones de dispositivos electrónicos de tamaño suficientemente reducido. El diseño racional de cualquier dispositivo requerirá de un entendimiento fundamental de las propiedades de ese material y como depende, por ejemplo, de la dimensionalidad y el tamaño.

Por ejemplo, las propiedades eléctricas y mecánicas de algunas nanoestructuras han generado considerable interés y especulación, pese a que las mediciones directas de la resistividad intrínseca y la resistencia mecánica de nanopartículas metálicas han sido muy difíciles.

Tal dificultad consiste en conectar los instrumentos macrométricos de medición a los materiales en la nanoescala, por lo que son necesarias dos o más conexiones. Algunas técnicas combinan la litografía convencional, para contactos eléctricos de extremos individuales, con otras como la microscopía de fuerza, mediante microscopios equipados con una punta de sonda conductora para mapear simultáneamente la estructura y la resistencia de la porción de material que sobresale del contacto macroscópico.

La resistividad eléctrica es uno de los indicadores más sensibles de los cambios en la naturaleza de la unión química. En general, la resistividad eléctrica es inversamente proporcional a la densidad del portador y la movilidad del portador. Un cambio en la naturaleza de la unión química altera principalmente la densidad del portador, y los cambios estructurales alteran la movilidad del portador.

Se han sugerido varios modelos y métodos para medir la resistencia eléctrica. Los factores que afectan la idoneidad de diversos métodos y la precisión alcanzable incluyen la resistencia de contacto y la forma de la muestra, es decir, si está en forma de monocristal, película fina, granulado de polvo o pequeño cristalito.

Entre los métodos que se discutirán aquí, se encuentran los llamados de dos puntas, que se puede usar para muestras resistivas más altas, y a cuatro puntas, para mediciones de potencial para

muestras de baja resistencia y monocristales; y considerando Van der Pauw para *pellets* y muestras voluminosas.

El uso de la medición de la resistividad en el trabajo de investigación es antiguo y ya se encuentran disponibles muchas descripciones excelentes de diversas técnicas de medición^[1-4].

4.1 MEDICIÓN A DOS PUNTAS.

Conceptualmente la manera más simple para determinar la resistividad, ρ , de alguna muestra en particular, es medir la resistencia entre dos contactos colocados en caras opuestas de la muestra con un área de sección transversal uniforme, A , y longitud, l ; y calcular ρ a partir de la expresión^[5]:

$$\rho = \frac{RA}{l} \quad 4.1$$

Una variación de este sencillo método, es la así llamada técnica de dos puntas, en la que dos contactos de medición de voltaje se utilizan para determinar la caída de potencial a lo largo de una distancia conocida, sobre una muestra de sección transversal uniforme.

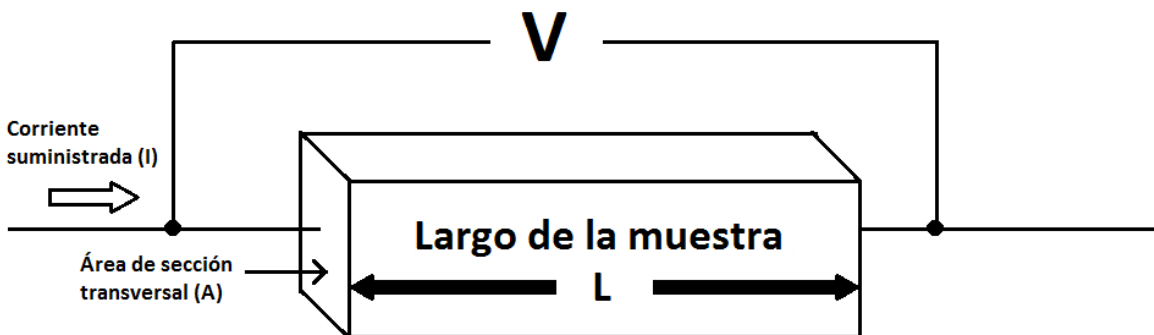


Figura 4.1. Medición de resistividad eléctrica mediante el método de dos puntas.

Sin embargo, en la práctica, el método directo es raramente utilizado en mediciones sencillas de resistividad ya que el problema de fabricar tal forma con contactos óhmicos uniformes es más difícil de lo que garantiza la información obtenida.

4.2 MEDICIÓN A CUATRO PUNTAS.

En esta técnica se ponen en contacto cuatro sondas que están en línea recta con la muestra que se supone tiene una superficie plana (figura 4.1). Una corriente, I , se inyecta entre las dos sondas exteriores y la caída de tensión, V , se mide entre las dos sondas internas. El contacto óhmico no es necesario mientras la impedancia del instrumento de medición de tensión sea alta en comparación con la impedancia de contacto y la fuente de corriente pueda suministrar la corriente requerida. Si la separación de las sondas es s y el grosor de la muestra, t , es mucho mayor que s , la resistividad, ρ , es^[6]:

$$\rho = 2\pi s \left(\frac{V}{I} \right) \quad 4.2$$

para $t \gg s$

Si t es mucho menor que s , entonces la resistividad es^[7]:

$$\rho = \left[\frac{\pi t}{\ln 2} \right] \left(\frac{V}{I} \right) \quad 4.3$$

para $t \ll s$

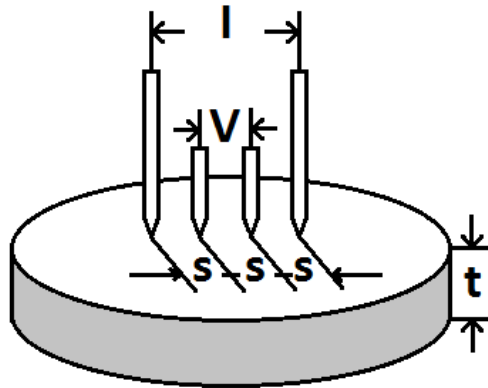


Figura 4.2. Disposición de las sondas en la muestra para hacer mediciones de resistividad por cuatro puntos. La muestra tiene un espesor t , y el espaciado entre las sondas es s .

Aquí, la distancia entre los cuatro puntos es igual. I es la corriente que fluye a través de la muestra, V es el voltaje que se produce a través de los dos puntos internos y s es la distancia entre los puntos adyacentes. Si la distancia entre puntos de contacto no es igual, donde s_1 , s_2 y s_3 son distancia 1, distancia 2 y distancia 3 respectivamente, entonces la resistividad se da como:

$$\rho = \frac{V}{I} \left[\frac{2\pi}{\left(\frac{1}{s_1} + \frac{1}{s_3} - \frac{1}{s_1 + s_2} - \frac{1}{s_2 + s_3} \right)} \right] \quad 4.4$$

También se supone que las sondas se colocan a una distancia grande en comparación con el espaciado de la sonda desde cualquier borde. Si se desconoce el espesor, como podría serlo para una capa difusa, el resultado generalmente se interpreta en términos de una resistencia de dispersión, $\rho_s = \rho/t$.

$$\rho_s = [\pi/\ln 2](V/I) \quad 4.5$$

4.3 MÉTODO DE VAN DER PAUW.

El método de Van der Pauw^[8] implica la aplicación de una corriente y medir el voltaje utilizando cuatro pequeños contactos en la circunferencia de una muestra plana, de forma arbitraria, de espesor uniforme.

Este método es particularmente útil para medir muestras muy pequeñas porque el espaciado geométrico de los contactos no es importante. Los efectos debidos al tamaño de una muestra, que es el espaciado aproximado de la sonda, son irrelevantes.

Las condiciones para que el método de Van der Pauw sea preciso son las siguientes^[9]:

- a) Los contactos están colocados en la circunferencia de la muestra.
- b) El área de los contactos es suficientemente pequeña.
- c) La muestra es homogénea en espesor y composición.
- d) La superficie de la muestra está conectada de forma individual. Es decir, la muestra no tiene agujeros aislados.

Usando este método, la resistividad se puede derivar de un total de ocho mediciones que se realizan alrededor de la periferia de la muestra con las configuraciones que se muestran en la Figura 4.3^[10].

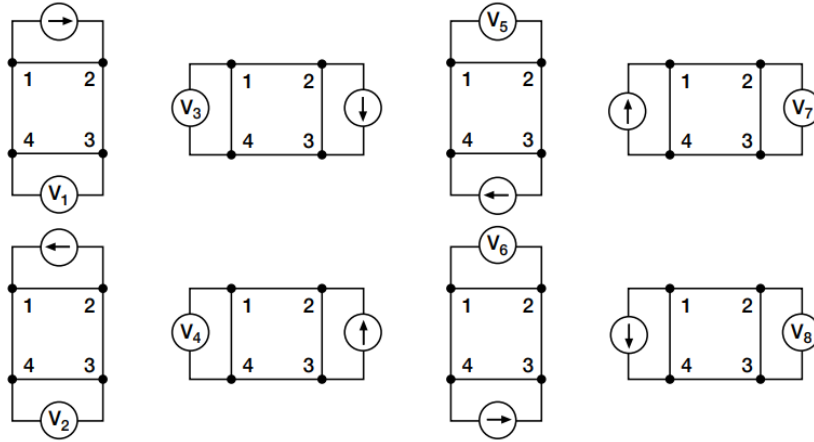


Figura 4.3. Convenciones de resistencia de Van der Pauw^[10].

Una vez que se toman todas las medidas de voltaje, se obtienen dos valores de resistividad, ρ_A y ρ_B , de la siguiente manera:

$$\rho_A = \frac{\pi}{\ln 2} f_A t_s \frac{(V_1 - V_2 + V_3 - V_4)}{4I} \quad 4.6$$

$$\rho_B = \frac{\pi}{\ln 2} f_B t_s \frac{(V_5 - V_6 + V_7 - V_8)}{4I} \quad 4.7$$

donde:

A y B son las dos secciones geométricas determinadas por un eje de simetría en la muestra;

ρ_A y ρ_B son resistividades de volumen en ohm-cm;

t_s es el espesor de la muestra en cm;

V_1 - V_8 representa los voltajes medidos por el voltímetro;

I es la corriente a través de la muestra en amperios;

f_A y f_B son factores geométricos basados en la simetría de la muestra.

Se relacionan con las dos expresiones de resistencia Q_A y Q_B como se muestra en las siguientes ecuaciones ($f_A = f_B = 1$ para una simetría perfecta).

Q_A y Q_B se calculan utilizando los voltajes medidos de la siguiente manera:

$$Q_A = \frac{(V_1 - V_2)}{(V_3 - V_4)} \quad 4.8$$

$$Q_B = \frac{(V_5 - V_6)}{(V_7 - V_8)} \quad 4.9$$

Además, Q y f están relacionados de la siguiente manera:

$$\frac{Q-1}{Q+1} = \frac{f}{0.693} \operatorname{arc} \cosh\left(\frac{e^{0.693/f}}{2}\right) \quad 4.10$$

Una vez que se conocen ρ_A y ρ_B , la resistividad promedio (ρ_{AVG}) se puede determinar de la siguiente manera:

$$\rho_{AVG} = \frac{(\rho_A + \rho_B)}{2} \quad 4.11$$

REFERENCIAS.

- [1] **Electrical measurement in their applications**, W. C. Michels, Van Nostrand, (1957), 17.
- [2] **An introduction to semiconductors**, W. C. Dunlap Jr., J. Electrochem. Soc. 104(9), (1957), 201.
- [3] **Electrical measurements**, F. K. Harris, Wiley, (1952), 344.
- [4] **Principles of electrical measurement**, S. Tumanski, Taylor & Francis Group, CRC Press, (2006), 18.
- [5] **Electrical resistivity measurements: A review**, Y. Singh, International Journal of Modern Physics: Conference Series 22, (2013), 745.
- [6] **The Bell system technical journal**, A. Uhler, Alcatel-Lucent 34(1), (1955), 1.
- [7] **Electrical characterization of photovoltaic material and devices**, R. O. Bell, Silicon Processing for Photovoltaics I, (1985), 211.
- [8] **A method of measuring the resistivity and hall coefficient on lamellae of arbitrary shape**, L. J. Van der Pauw, Philips Technical Review 20, (1958), 220.
- [9] **Van der Pauw method for measuring resistivity of a plane sample with distant boundaries**, S. H. N. Lim *et al.*, Review of scientific instruments 80, (2009), 075109.
- [10] **Van der Pauw and Hall voltage measurements with the 4200A-SCS parameter analyzer: APPLICATION NOTE**, Keithley a Tektronix company, (2016), 2.

CAPÍTULO V.

TÉCNICAS DE MICROFABRICACIÓN.

Los procesos de microfabricación se utilizan para producir dispositivos con dimensiones en el rango de micrómetros. Los procesos de microfabricación pueden aplicarse eficazmente para producir un único dispositivo o miles de dispositivos. El procesamiento por lotes, es decir, la fabricación de muchos dispositivos en paralelo, no sólo conduce a una tremenda reducción de costes, sino que también permite la producción de estructuras de matrices o series de dispositivos grandes con tolerancias de fabricación mínimas^[1]. Por lo tanto, los procesos de microfabricación difieren significativamente de los procesos de mecanizado secuenciales convencionales, tales como el taladrado o fresado con herramientas mecánicas. Los procesos de fabricación de circuitos integrados son los procesos de microfabricación más importantes.

La microfabricación es cada vez más importante para la ciencia y la tecnología modernas. Muchas oportunidades en tecnología derivan de la capacidad de fabricar nuevos tipos de microestructuras o de reconstituir estructuras existentes en versiones de tamaño reducido. Los ejemplos más evidentes son la microelectrónica. Las microestructuras también deben proporcionar la oportunidad de estudiar fenómenos científicos básicos que ocurren en pequeñas dimensiones: un ejemplo es el confinamiento cuántico observado en las nanoestructuras^[2]. Aunque la microfabricación tiene su base en la microelectrónica y la mayoría de la investigación en microfabricación se ha centrado en dispositivos microelectrónicos^[3], las aplicaciones en otras áreas están emergiendo rápidamente. Estos incluyen sistemas para microanálisis^[4-7], reactores de microvolumen^[8,9], síntesis combinatoria^[10], sistemas microelectromecánicos (*MEMS* del inglés *Micro Electro Mechanical Systems*)^[11-14] y componentes ópticos^[15].

Recientes innovaciones en el área de la micro y la nanofabricación han creado una oportunidad única de manufacturar estructuras con tamaños desde nano hasta milimétricas^[16]. Este extenso rango de tamaños, es aplicado a dispositivos electrónicos, ópticos, magnéticos, mecánicos y químico/biológicos, con aplicaciones que van desde sensores^[17-20] hasta computación y control^[21,22].

La microfabricación es genérica, sus aplicaciones incluyen circuitos integrados, MEMS^[23], microfluídica^[24], microóptica^[25], e innumerables más. Las dimensiones típicas son alrededor de un micrómetro en el plano de la oblea (el rango es bastante amplio, va desde 0.02 hasta 100 μm).

Las dimensiones verticales varían desde el espesor de una capa atómica (0.1nm) hasta cientos de micrómetros, sin embargo, los espesores que van desde 0.01 hasta 10 μm son los típicos. En otras palabras, la microfabricación es el conjunto de técnicas utilizadas para construir dispositivos en la escala micrométrica^[26].

Por ejemplo, la microelectrónica hace uso de las propiedades semiconductoras del silicio, pero también es importante que el dióxido de silicio sea un material tan útil para pasivar superficies de silicio y proteger el silicio durante el procesamiento de obleas^[27]. El óxido de silicio se forma fácilmente en silicio, y es aislante eléctrico de alta calidad. Los dispositivos microelectrónicos de silicio hoy son caracterizados por su inmensa complejidad y miniaturización.

En cambio, la micromecánica hace uso de las propiedades mecánicas del silicio^[28,29]. El silicio es extremadamente fuerte, por lo que vigas, vigas voladizas y membranas pueden hacerse a partir de él. Sensores de presión, resonadores, giroscopios^[30], interruptores y otros dispositivos mecánicos y electromecánicos utilizan las excelentes propiedades mecánicas del silicio.

Los sistemas microelectromecánicos, MEMS, o también llamados microsistemas, se han extendido hacia muchas posibles direcciones: microfluídica^[31-34], microacústica^[35], microdispositivos biomédicos^[36], microarreglos de ADN^[37], microreactores^[38] y microcohetes por nombrar algunos.

Los dispositivos optoelectrónicos de silicio pueden utilizarse ya sea como detectores tales como diodos^[39] y celdas solares^[40], o como emisores tales como láseres y LED's hechos con semiconductores de arsenuro de galio y fosfuro de indio^[41]. La microóptica utiliza el silicio en otra manera: silicio, óxido de silicio y nitruro de silicio son usados como guías de onda y espejos^[42]. MOEMS o MEMS ópticos utilizan el silicio en aun más formas: el silicio puede mecanizarse para hacer espejos basculantes, rejillas ajustables y elementos ópticos adaptativos.

La nano y la microtecnología han estado relacionadas en muchos aspectos, algunas herramientas son utilizadas en común, como por ejemplo, las máquinas de litografía por haz tanto de electrones^[43,44] como de iones^[45,46], son utilizadas para dibujar estructuras de tamaño nano y

micrométrico. También, películas delgadas cuyo espesor llega hasta el de las capas atómicas han sido crecidas y depositadas por las comunidades dedicadas a la microfabricación durante años.

Novedosas técnicas para la creación de nanoestructuras autoensambladas están siendo continuamente adoptadas por la microfabricación como herramientas para extender sus capacidades; algunas de ellas, como el microscopio de fuerza atómica, han sido acogidas por la microfabricación como una forma de caracterizar microestructuras.

5.1 SUSTRATOS.

El silicio es un semiconductor y es el caballo de batalla de la microfabricación, su poder en la microelectrónica surge fuertemente a partir del hecho de que el silicio está disponible tanto en tipo *p* (con los huecos como portadores de carga) como en tipo *n* (con electrones como portadores de carga)^[47] y cuya resistividad puede adaptarse sobre un extenso rango, desde 0.001 hasta 20,000 ohm-cm. Las obleas de silicio están disponibles en 100, 125, 150, 200 y 300 mm de diámetro y diversos espesores. El silicio está disponible en diferentes orientaciones cristalinas^[48] y el control de la calidad del cristal es muy avanzado.

Las obleas de silicio en bulto son piezas de un solo cristal cortadas y pulidas de lingotes de otro cristal más grande. El silicio es extremadamente fuerte, a la par con el acero, y también conserva su elasticidad a temperaturas mucho más altas que los metales^[49]. Sin embargo, las obleas de silicio monocristalinas son frágiles, una vez que comienza alguna fractura, se desarrolla inmediatamente a través de la oblea porque los enlaces covalentes no permiten movimientos de dislocación^[50].

Muchas disciplinas de microfabricación utilizan el silicio por conveniencia: está disponible en una extensa variedad de tamaños y resistividades; el suave, plano, mecánicamente fuerte y bastante barato, la mayoría de la maquinaria para la microfabricación fue originalmente desarrollada para circuitos integrados de silicio y las tecnologías más nuevas siguen adelante con esos desarrollos.

Los sustratos monocristalinos incluyen silicio, cuarzo (SiO_2 cristalino), arseniuro de galio (GaAs), carburo de silicio (SiC) y niobato de Litio (LiNbO_3). El silicio policristalino es extensamente utilizado en la producción de celdas solares^[51]. Los sustratos amorfos también son comunes: vidrio (SiO_2 mezclado con óxidos de metal como Na_2O), sílice fundida (SiO_2 puro; químicamente es idéntico

al cuarzo) y alúmina (Al_2O_3) son utilizados en microfluídica, óptica y circuitos para microondas respectivamente. Hojas de poliimidas, acrilatos y muchos otros polímeros son también utilizados como sustratos. Estos sustratos deben evaluarse para disponibilidad de tamaños, pureza, suavidad, estabilidad térmica, fuerza mecánica, etc. Sustratos redondos son compatibles con el silicio, pero los cuadrados y los rectangulares necesitan un tratamiento especial debido a que las herramientas de microfabricación están adaptadas para obleas de silicio redondas.

5.2 PELÍCULAS DELGADAS.

Más funcionalidad se construye sobre los sustratos por la deposición de películas delgadas: conductores variados, semiconductores, aislantes, materiales transparentes, superconductores, catalizadores, piezoeléctricos y otras capas son depositadas sobre los sustratos. Las películas delgadas para microfabricación incluyen una extensa variedad de elementos: metales de uso común incluidos aluminio, cobre, tungsteno, titanio, níquel, oro y platino. También aleaciones metálicas y elementos comúnmente encontrados incluye Al-0.5%, Cobre (Cu), Titanio-Tungsteno (TiW), siliciuro de Titanio (TiSi_2), siliciuro de tungsteno (WSi_2) y Nitruro de titanio (TiN). El compuesto es estequiométrico si su composición coincide con la fórmula química; por ejemplo, hay un átomo de Nitrógeno por cada átomo de Titanio en TiN. En la práctica, sin embargo, el Nitruro de Titanio es más exactamente descrito como TiN_x , con el valor exacto de x determinado por los detalles del proceso de deposición. Las películas delgadas dieléctricas más comunes son dióxido de silicio (SiO_2) y nitruro de silicio (Si_3N_4). Otros dieléctricos incluyen óxido de aluminio (Al_2O_3), óxido de hafnio (HfO_2), diamante, nitruro de aluminio (AlN) y muchos polímeros.

Un caso especial de deposición de películas delgadas es la epitaxial^[52,53]: la película depositada registra la estructura cristalina del sustrato subyacente y, por ejemplo, puede depositarse más silicio monocristalino sobre una oblea de silicio pero con diferentes átomos dopantes y una concentración de dopantes diferente. Las interfaces entre la película delgada, el material en bulto y entre películas son importantes para la estabilidad de las estructuras.

Las obleas experimentan un número de tratamientos térmicos durante su fabricación y varios procesos físicos y químicos operan en las interfaces, por ejemplo reacciones químicas y difusión.

5.3 TÉCNICAS DE MICROFABRICACIÓN BÁSICAS

La mayoría de las técnicas de micro y nanofabricación tienen sus raíces en métodos de fabricación estándar desarrollados por la industria de semiconductores. Por lo tanto, es necesario un claro entendimiento de esas técnicas para embarcarse en alguna ruta de investigación o desarrollo en el área de lo micro y nanométrico. Algunas de estas técnicas, como la deposición de películas finas y el grabado químico, son comunes entre las disciplinas de fabricación de microchips de integración micro/nano y de integración a gran escala (*Very Large Scale Integration, VLSI*)^[54,55].

5.3.1 Litografía.

La litografía es la técnica utilizada para transferir un patrón generado por ordenador sobre un sustrato (silicio, vidrio, GaAs, etc.). Este patrón se utiliza posteriormente para grabar una película fina subyacente (óxido, nitruro, etc.) para diversos fines (dopado, grabado, etc.). La fotolitografía, es decir, la litografía que utiliza una fuente de luz ultravioleta (UV)^[56], es con mucho la técnica de litografía más utilizada en la fabricación microelectrónica, el haz de electrones (E-Beam)^[57,58] y la litografía de rayos X^[59,63] son otras dos alternativas que han atraído considerable atención en las áreas de MEMS y nanofabricación.

El punto de partida posterior a la creación del diseño de la computadora para una secuencia de fabricación específica es la generación de una fotomáscara^[64]. Esto implica una serie de procesos fotográficos (usando generadores de patrones ópticos o de haz de electrones), lo que da como resultado una placa de vidrio que tiene el patrón deseado en forma de una capa de cromo delgada ($\approx 100\text{nm}$). Después de la generación de la fotomáscara, el proceso de litografía puede llevarse a cabo como se muestra en la Fig.5.1. Esta secuencia demuestra la transferencia del patrón sobre un sustrato recubierto con dióxido de silicio; Sin embargo, la misma técnica es aplicable a otros materiales. Después de depositar el material deseado sobre el sustrato, el procedimiento de fotolitografía comienza con el recubrimiento por centrifugación del sustrato con un material fotorresistente. Este es un material polimérico fotosensible que puede ser depositado sobre la oblea (usualmente un promotor de adhesión tal como hexametildisilazano, *HMDS*, se utiliza antes de la aplicación de la resina)^[65]. La velocidad de giro en el *spin coating* y la viscosidad de la fotorresina determinarán el espesor final de la capa depositada^[66-69], que está típicamente en el intervalo de $0.5\text{-}2.5\mu\text{m}$. Existen dos tipos diferentes de fotorresina: positiva y negativa^[70]. Con la resina positiva,

las áreas expuestas a la radiación UV se disolverán en la etapa de revelado posterior, mientras que con la fotorresina negativa, las áreas expuestas permanecerán intactas después del revelado de UV. Debido a su mejor rendimiento con respecto al control de procesos en geometrías pequeñas, la resina positiva es la más utilizada en los procesos VLSI^[71]. Después de depositar la fotorresina sobre la oblea, el sustrato se cuece al horno (5-30 minutos a 60-100°C) con el fin de eliminar los disolventes de la resina y mejorar la adhesión. Posteriormente, la máscara se alinea con la oblea y la fotorresina se expone a una fuente UV.

Dependiendo de la separación entre la máscara y la oblea están disponibles tres sistemas de exposición diferentes:

1. Contacto
2. Proximidad
3. Proyección

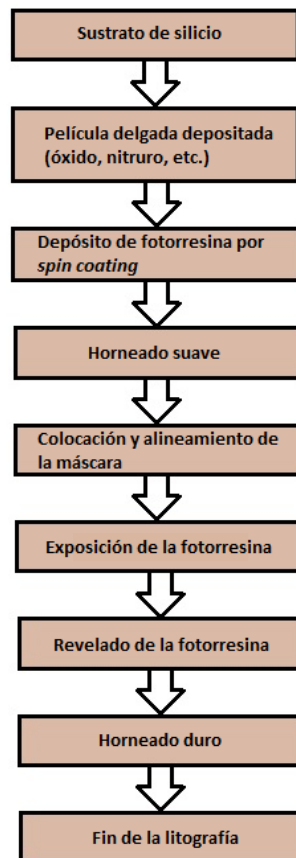


Fig.5.1. Diagrama de flujo del proceso de litografía^[85].

Aunque la impresión por contacto^[72] ofrece una mejor resolución en comparación con la técnica de proximidad^[73], el contacto constante de la máscara con la fotorresistencia reduce el rendimiento del proceso y puede dañar la máscara. La impresión de proyección utiliza un sistema óptico de doble lente para proyectar la imagen de máscara sobre la oblea^[74].

Puesto que sólo se puede exponer un lado a la vez, esto requiere un sistema paso a paso para cubrir el área de la oblea. La impresión de la proyección es por lejos el sistema más ampliamente utilizado en microfabricación y puede producir resoluciones superiores comparadas con los métodos del contacto y de la proximidad.

La fuente de exposición para la fotolitografía depende de la resolución. Por encima de 0.25 μm de ancho de línea mínimo, una lámpara de mercurio de alta presión es adecuada (436 nm de línea-g y 365 nm de línea-i)^[75]. Sin embargo, entre 0.25 y 0.13 μm , se requieren fuentes UV profundas tales como láseres excimeros (248 nm KrF y 193 nm ArF)^[76].

Aunque ha existido una competencia extensiva para el régimen por debajo de 0.13 μm (incluido el haz de electrones y los rayos X)^[77], la técnica UV extrema (EUV) con longitud de onda de 10-14 nm parece ser la técnica preferida^[78], aunque todavía subsisten importantes retos técnicos. La litografía de inmersión^[79] (es decir, el uso de un líquido en el espacio entre la lente y el sustrato para aumentar la apertura numérica), una innovación reciente, ha permitido reducir el tamaño de la característica mínima a 32 nm sin necesidad de fuentes EUV.

Después de la exposición, la fotorresina se revela en un proceso similar al revelado de películas fotográficas. La resina se cuece posteriormente (20-30 minutos a 120-180 °C) con el fin de mejorar aún más la adhesión. La etapa de cocción dura concluye la secuencia fotolitográfica, creando el patrón deseado en la oblea. A continuación, la película fina subyacente se graba y el material fotorresistente se separa utilizando acetona u otros disolventes orgánicos de eliminación. La figura 5.2 muestra un esquema de las etapas de fotolitografía con una fotorresistencia positiva.

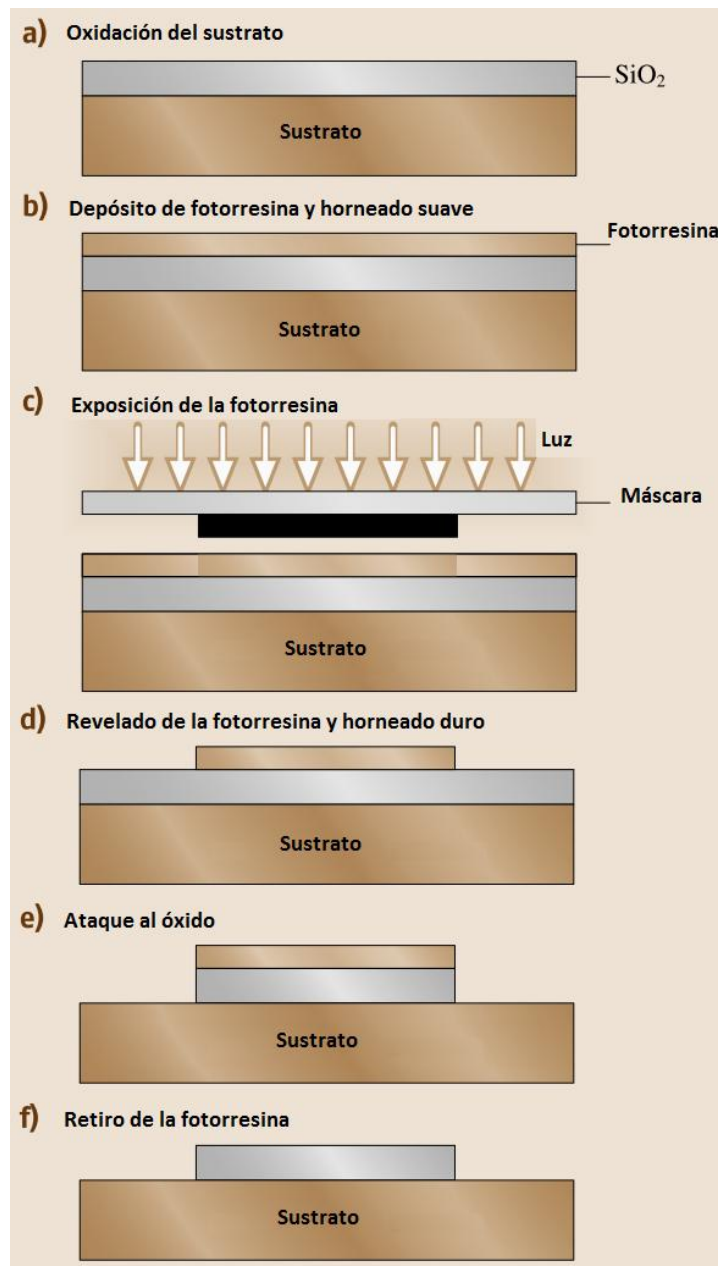


Fig.5.2. Dibujo esquemático del proceso de fotolitografía para una fotorresina positiva^[85].

5.4 DEPOSICIÓN DE PELÍCULA DELGADA Y DOPAJE.

La deposición de películas delgadas y el dopaje se utilizan ampliamente en las tecnologías de micro y nanofabricación. La mayoría de las micro y nanoestructuras fabricadas contienen materiales distintos de los del sustrato, que se obtienen mediante diversas técnicas de deposición o por modificación del sustrato.

Algunas aplicaciones típicas para los materiales depositados y/o dopados utilizados en micro y nanofabricación son:

- Estructura mecánica
- Aislamiento eléctrico
- Conexión eléctrica
- Detección o accionamiento
- Máscara para grabado y dopado
- Soporte o molde durante la deposición de otros materiales (materiales sacrificiales)
- Pasivación

La mayoría de las películas finas depositadas tienen propiedades diferentes de las de sus correspondientes formas en bulto (por ejemplo, los metales presentan mayores resistividades en forma de películas finas)^[80]. Además, las técnicas utilizadas para depositar estos materiales tienen un gran impacto en sus propiedades finales. Por ejemplo, la tensión interna (compresiva o de tracción) en una película depende fuertemente del proceso^[81]. El esfuerzo excesivo puede romper o separar la película del sustrato y por lo tanto debe ser minimizado, aunque también puede ser útil para ciertas aplicaciones. La adhesión es otra cuestión importante que debe tenerse en cuenta al depositar películas finas. En algunos casos, tales como la deposición de metales nobles (por ejemplo, oro), puede ser necesaria una capa intermedia (cromo o titanio) para mejorar la adhesión. Finalmente, la cobertura escalonada y la conformalidad son dos propiedades que también pueden influir en la elección de una u otra técnica de deposición. La Figura 5.3 ilustra estos conceptos.

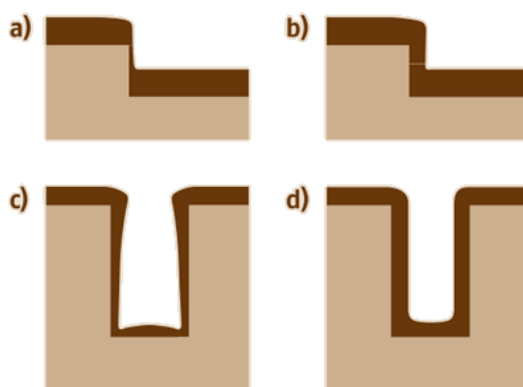


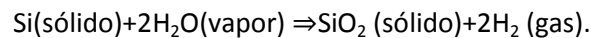
Fig.5.3. Cobertura y conformidad de los escalones: a) Cobertura de paso pobre, b) Buena cobertura de paso, c) capa no conformal y d) capa conformal^[85].

5.4.1 Oxidación.

La oxidación del silicio es un proceso utilizado para obtener una fina película de SiO_2 con excelente calidad (muy baja densidad de defectos) y homogeneidad del espesor^[82]. Aunque no es propiamente una deposición, el resultado es el mismo; es decir, se produce una capa delgada de un nuevo material que cubre la superficie. El proceso de oxidación se lleva a cabo típicamente a temperaturas en el intervalo de 900-1200°C en presencia de O_2 (oxidación en seco) o H_2O (oxidación en agua)^[83,84]. Las reacciones para la formación de óxido son:



y



Aunque la velocidad de crecimiento del óxido es mayor para la oxidación en líquido, esto se logra a expensas de una menor calidad de óxido (densidad). Dado que los átomos de silicio del sustrato participan en la reacción, el sustrato se consume a medida que crece el óxido ($\approx 44\%$ del espesor total se encuentra por encima de la línea de la superficie de silicio original). La oxidación del silicio también se produce a temperatura ambiente, sin embargo una capa de aproximadamente 20 Å (óxido nativo) es suficiente para pasivar la superficie e impedir la oxidación adicional.

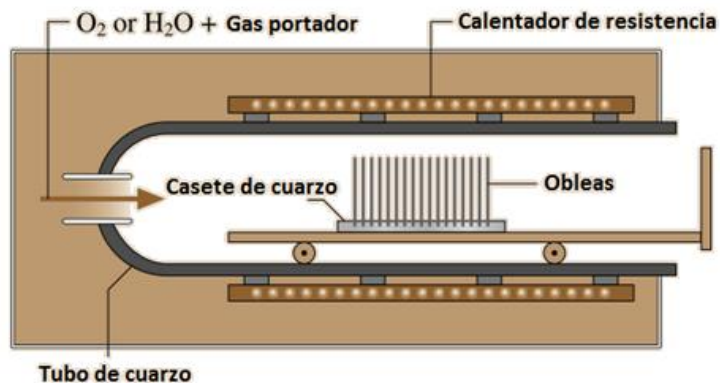


Fig. 5.4. Representación esquemática de un horno de oxidación típico^[85].

Para producir óxidos más gruesos, las obleas se introducen en un horno de resistencia eléctrica tal como el representado en la figura 5.4. Decenas de obleas se pueden procesar en un solo

lote en dicho equipo. Controlando estrictamente el tiempo, la temperatura y el flujo de gas que entra en el tubo de cuarzo, se puede lograr el grosor deseado con alta precisión. Se pueden obtener espesores que van desde unas pocas decenas de angstroms hasta 2 μm en tiempos razonables. A pesar de la buena calidad del SiO_2 obtenido por la oxidación del silicio (también llamado óxido térmico), el uso de este proceso se limita a menudo a las primeras etapas de la fabricación, ya que algunos de los materiales añadidos durante la formación de estructuras pueden no soportar la alta temperaturas.

5.4.2 Deposición física de vapor (evaporación y *sputtering*).

En los sistemas de deposición física, el material a depositar es transportado de una fuente a la que están en la misma cámara. Dos principios físicos se utilizan para lograr esto: evaporación y pulverización catódica.

En la evaporación, la fuente se coloca en un recipiente pequeño con paredes cónicas, llamado crisol, y se calienta hasta una temperatura en la que se produce la evaporación. Se utilizan varias técnicas para alcanzar las altas temperaturas necesarias, incluyendo la inducción de corrientes altas con bobinas enrolladas alrededor del crisol y el bombardeo de la superficie del material con un haz de electrones.

Este proceso se utiliza principalmente para depositar metales, aunque los dieléctricos también pueden evaporarse. En un sistema típico el crisol está situado en la parte inferior de una cámara de vacío, mientras que las obleas alinean el techo en forma de cúpula de la cámara (Fig. 5.5).

La característica principal de este proceso es la cobertura de pasos muy pobre, incluyendo los efectos de sombra, como se ilustra en la figura 5.6. Como se explica en las secciones siguientes, algunas técnicas de microfabricación utilizan estos efectos para modelar la capa depositada. Una forma de mejorar la cobertura de paso es hacer girar y/o calentar las obleas durante la deposición.

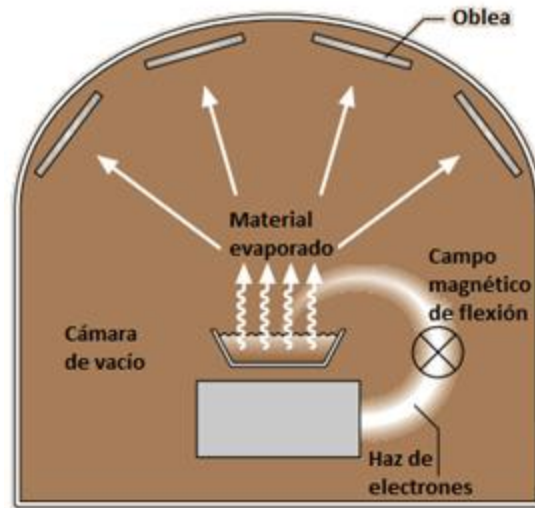


Fig. 5.5. Esquema de un sistema de deposición por haz de electrones ^[85].

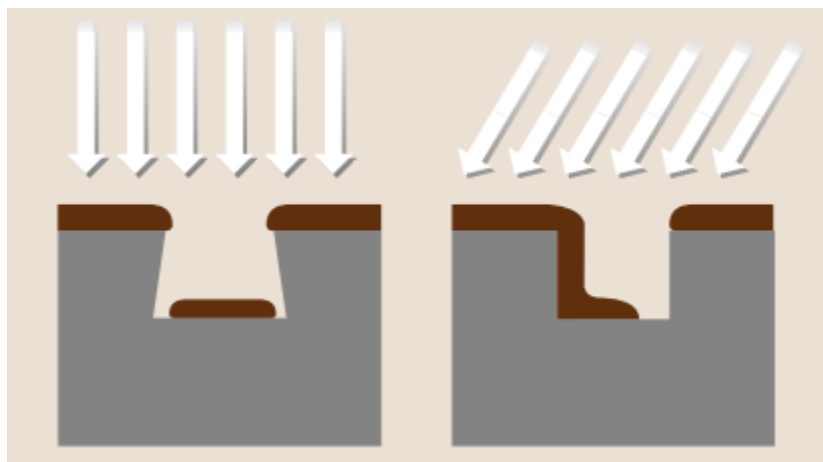


Fig. 5.6. Efectos de sombra observados en películas evaporadas. Las flechas muestran la trayectoria de los átomos materiales que se están depositando ^[85].

Durante la pulverización catódica, *sputtering*, un blanco del material a depositar es bombardeado con iones inertes de alta energía (normalmente argón). El resultado del bombardeo es que los átomos o racimos individuales son eliminados de la superficie y expulsados hacia la oblea. La naturaleza física de este proceso permite su uso con virtualmente cualquier material existente. Ejemplos de materiales interesantes para la microfabricación que son frecuentemente pulverizados incluyen metales, dieléctricos, aleaciones (tales como aleaciones con memoria de forma) y todo tipo de compuestos, por ejemplo piezoeléctrico *PZT* (Titanato de zirconato de plomo). Los iones inertes utilizados para bombardear el blanco se producen en plasma DC o RF. En un sistema simple de

placas paralelas, el electrodo superior es el blanco y las obleas se colocan horizontalmente sobre la parte superior del electrodo inferior. A pesar de su menor tasa de deposición, la cobertura de escalones obtenida mediante pulverización catódica es mucho mejor que la obtenida por evaporación. Sin embargo, las películas obtenidas con este proceso de deposición son no conformes. La figura 5.7 ilustra sucesivos perfiles de pulverización catódica en una zanja.

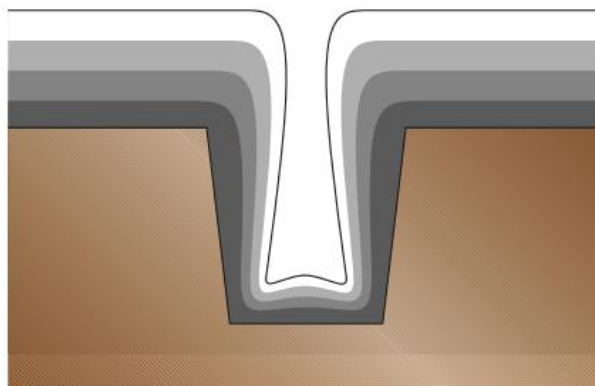


Fig. 5.7. Evolución típica de la sección transversal de una zanja que se llena mediante deposición por pulverización catódica^[85].

Tanto los sistemas de evaporación como de pulverización son a menudo capaces de depositar más de un material simultánea o secuencialmente. Esta capacidad es muy útil para obtener aleaciones y multicapas (por ejemplo, las cabezas de impresión magnética multicapa son pulverizadas). Para ciertos metales de baja reactividad tales como oro, *Au*, y platino, *Pt*, se necesita la deposición previa de una capa delgada de otro metal para mejorar la adhesión. Titanio, *Ti*, y cromo, *Cr*, son dos promotores de adhesión utilizados frecuentemente. La tensión en capas evaporadas o pulverizadas es típicamente de tracción. Las tasas de deposición son mucho más altas que la mayoría de las técnicas de deposición química de vapor (*Chemical Vapor Deposition, CVD*). Sin embargo, debido a la acumulación de tensiones y el agrietamiento, rara vez se consigue un espesor de más de 2 μm con estos procesos. La técnica descrita en la siguiente sección se usa a veces para depósitos más gruesos.

5.4.3 Láser pulsado y deposición de capa atómica.

Láser pulsado y técnicas de deposición de capa atómica han atraído una cantidad considerable de atención recientemente. Estas dos técnicas ofrecen varias ventajas únicas en

comparación con otros métodos de deposición de película delgada que son particularmente útiles para la fabricación de dispositivos de nanoescala de próxima generación. La deposición de láser pulsado (*Pulsed Laser Deposition, PLD*) es una técnica simple que utiliza un láser UV intenso (1 GW dentro de 25 ns, como el excímero KrF) para ablacionar un material. Posteriormente se forma plasma a partir de la diana y se deposita sobre el sustrato. La figura 5.8 muestra una configuración de deposición de *PLD* típica. Las principales ventajas del *PLD* son su sencillez y capacidad para depositar materiales complejos con estequiometría conservada ("transferencia de estequiometría"). Además, también se puede conseguir un control fino del espesor de la película controlando el número de impulsos. La transferencia de estequiometría permite depositar muchos objetivos complejos, como ferroeléctricos, superconductores y magnetostrictivos mediante *PLD*. Otros materiales depositados incluyen óxidos, carburos, polímeros y sistemas metálicos (tales como FeNdB).

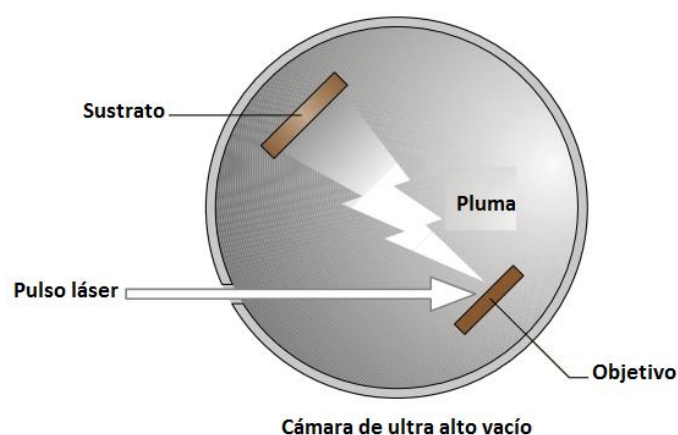


Fig. 5.8. Arreglo típico para la deposición por láser pulsado ^[85].

La deposición de la capa atómica (*Atomic Layer Deposition, ALD*) es un método de deposición autoclimétrica en fase gaseosa capaz de depositar capas finas de capa atómica con excelente uniformidad y conformidad de gran área. Permite un control simple y preciso sobre la composición de la película y el espesor al nivel de la capa atómica (tasas de crecimiento típicas de unos pocos Å/ciclo). Aunque la investigación reciente se ha centrado en el depósito de materiales dieléctricos con una constante dieléctrica k alta (Al_2O_3 y HfO_2) para la electrónica CMOS de próxima generación, también pueden depositarse otros materiales. Estos incluyen metales de transición (Cu, Co, Fe y Ni), óxidos metálicos, sulfuros, nitruros y fluoruros. El control a nivel atómico sobre el

espesor y la composición de la película son también características atractivas para la aplicación de MEMs, tales como envases 3D conformes y estructuras de entrehierro. *ALD* es una modificación del proceso *CVD* y se basa en dos o más reactantes en fase vapor que se introducen en la cámara de depósito de una manera secuencial. Un ciclo de crecimiento consta de cuatro pasos. En primer lugar, se introduce un vapor precursor en la cámara, dando lugar a la deposición de una monocapa autolimitada sobre la superficie del sustrato. Entonces se bombea el vapor extra no reaccionado y se introduce una dosis de vapor de un segundo reactivo. Esto reacciona con el precursor en la superficie de una manera autolimitada. Finalmente, se bombea el vapor extra sin reaccionar y se repite el ciclo.

5.5 ATAQUE QUÍMICO Y ELIMINACIÓN DEL SUSTRATO.

La película delgada y el grabado a granel del sustrato es otra etapa de fabricación que es de fundamental importancia tanto para los procesos *VLSI* como para la micro/nanofabricación. En el área *VLSI*, varias películas delgadas conductoras y dieléctricas depositadas para propósitos de pasivación o enmascaramiento necesitan ser removidas en algún momento. En micro/nanofabricación, además del grabado en película delgada, el sustrato (silicio, vidrio, GaAs) también necesita ser removido para crear micro/nanoestructuras mecánicas (vigas, placas, etc.). Dos importantes figuras de mérito para cualquier proceso de grabado son la selectividad y la direccionalidad. La selectividad es el grado en el que el agente de ataque puede diferenciar entre la capa de enmascaramiento y la capa a ser atacada. La direccionalidad se refiere al perfil de grabado bajo la máscara.

En un ataque isotrópico, el agente de ataque ataca el material en todas las direcciones a la misma velocidad, creando por lo tanto un perfil semicircular bajo la máscara, Fig. 5.9a. En un ataque anisotrópico, la velocidad de disolución depende de la dirección específica y se pueden obtener paredes laterales rectas u otros perfiles no circulares, Fig. 5.9b. También se pueden dividir las diferentes técnicas de grabado en categorías en líquido y secas.

Utilizaremos esta clasificación en esta sección, discutiendo primero diferentes técnicas de grabado en líquido y después las técnicas de grabado en seco usadas con mayor frecuencia en la micro/ nanofabricación.

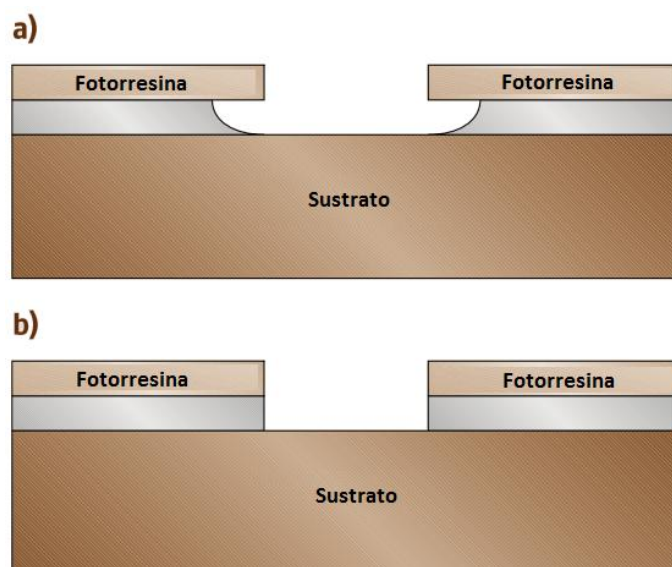


Fig. 5.9. a) Perfil de grabado isotrópico a través de una máscara fotorresistente, b) Perfil de grabado anisotrópico a través de una máscara fotorresistente ^[85].

5.6 GRABADO LÍQUIDO.

Históricamente, las técnicas de grabado en líquido precedieron a técnicas secas. Estos constituyen todavía un importante grupo de grabadores para micro/nanofabricación a pesar de que se usan menos frecuentemente en procesos VLSI. Los aguafuertes son, en general, isotrópicos, y muestran una selectividad superior para la capa de enmascaramiento sobre varias técnicas secas. Además, debido al rebaje lateral, la característica mínima alcanzable con los agentes de decapado en fase acuosa está limitada a $a > 3 \mu\text{m}$. El dióxido de silicio se graba comúnmente en una solución diluida. La fotorresina y el nitruro de silicio son los dos materiales de enmascaramiento más comunes usados para el grabado de óxido. El agente de decapado en fase acuosa utilizado para el nitruro de silicio es el ácido fosfórico caliente ($140\text{-}200^\circ\text{C}$) con óxido de silicio utilizado como material de enmascaramiento. El grabado líquido de nitruro no es muy común (excepto para el ataque químico general) debido a las dificultades de enmascaramiento y las velocidades de grabado no repetibles. Los metales pueden ser grabados usando varias combinaciones de ácidos y soluciones base. También hay muchas formulaciones de grabado comercialmente disponibles para aluminio, cromo y oro que pueden usarse fácilmente.

El grabado líquido anisotrópico e isotrópico de sustratos cristalinos (silicio y arseniuro de galio) y no cristalinos (vidrio) es un tema importante en la micro/nanofabricación. En particular, se

considera que el logro del grabado líquido anisotrópico de silicio marca el comienzo del campo de micromecanizado y MEMS. El grabado isotrópico de silicio usando $\text{HF}/\text{HNO}_3/\text{CH}_3\text{COOH}$ (varias formulaciones diferentes se han utilizado) se remonta a los años 1950 y todavía se utiliza con frecuencia para adelgazar la oblea de silicio. El mecanismo de grabado para esta combinación ha sido aclarado y es como sigue: ácido nítrico (HNO_3) se utiliza para oxidar el silicio que se disuelve posteriormente en el ácido fluorhídrico (HF). El ácido acético (CH_3COOH) se utiliza para prevenir la disociación de HNO_3 (el ataque funciona también sin el ácido acético). Para tiempos de grabado cortos, se puede usar dióxido de silicio como material de enmascaramiento; sin embargo, se necesita usar nitruro de silicio si se desea un tiempo de ataque más largo. Este grabado también muestra la selectividad del dopante, con el caudal de decapado a concentraciones de dopaje más bajas ($<10^{17} \text{ cm}^{-3}$). Aunque este efecto puede usarse potencialmente como un mecanismo de detención de grabado para fabricar microestructuras, el problema de enmascaramiento ha impedido la aplicación generalizada de este enfoque. El vidrio también se puede grabar isotrópicamente usando la combinación HF/HNO_3 , con las superficies de grabado mostrando una rugosidad considerable. Esto ha sido ampliamente utilizado para fabricar componentes microfluídicos (principalmente canales). Aunque Cr/Au suele usarse como capa de enmascaramiento, los largos tiempos de grabado requieren una máscara más robusta (el silicio adherido se ha utilizado para este propósito).

El grabado líquido anisotrópico de silicio constituye una técnica importante en el micromecanizado a granel. Los tres agentes de ataque de silicio más importantes en esta categoría son hidróxido de potasio (KOH), etileno diamina pirocatecol (*ethylene diamine pyrocatechol*, *EDP*) e hidróxido de tetrametil amonio (*tetramethyl ammonium hydroxide*, *TMAH*). Todos estos son agentes anisotrópicos que atacan al silicio a lo largo de direcciones cristalográficas preferidas.

REFERENCIAS.

- [1] **Formation microfabrication techniques for chemical/biosensors**, A. Hierlemann *et al.*, Proceedings of the IEEE 91(6), (2003), 839.
- [2] **The spectroscopy of quantum dot arrays**, D. Heitmann, Physics Today 46(6), (1993), 56.
- [3] **Semiconductor lithography: principles, practices, and materials**, W. M. Moreau, Plenum, (1988), 1.
- [4] **High-speed separations on a microchip**, S. C. Jacobson *et al.*, Anal. Chem. 66 (7), (1994), 1114.
- [5] **Optofluidic integration for microanalysis**, H. C. Hunt and J. S. Wilkinson, Microfluidics and Nanofluidics 4(1), (2008), 53.
- [6] **Electrophoretically mediated microanalysis of β -galactosidase on microchips**, B. J. Burke and F. E. Regnier, Electrophoresis 22(17), (2001), 3744.
- [7] **Micromachining sensors for electrochemical measurement in subnanoliter volumes**, C.D.T. Bratten *et al.*, Anal. Chem. 69(2), (1997), 253.
- [8] **Micro total analysis systems: microfluidic aspects, integration concept and applications**, A. Van den Berg and T.S.J. Lammerink, Microsystem Technology in Chemistry and Life Science, the series Topics in Current Chemistry 194, (1998), 21.
- [9] **Preparation of concentrated aqueous alumina suspensions for soft-molding microfabrication**, D. Zhang *et al.*, Journal of the European Ceramic Society 24(2), (2004), 231–237.
- [10] **A class of cobalt oxide magnetoresistance materials discovered with combinatorial synthesis**, G. Briceno *et al.*, Science, (1995), 273.
- [11] **Microelectromechanical systems (MEMS): fabrication, design and applications**, J. W. Judy, Institute of Physics Publishing, Smart Mater. Struct. 10, (2001), 1115.
- [12] **Materials issues in microelectromechanical systems (MEMS)**, S. M. Spearing, Acta Materialia 48(1), (2000), 179.
- [13] **The role of the casimir effect in the static deflection and stiction of membrane strips in microelectromechanical systems (MEMS)**, F. Michael Serry *et al.*, Journal of Applied Physics 84, (1998), 2501.
- [14] **Surface micromachining for microelectromechanical systems**, J. M. Bustillo *et al.*, Proceedings of the IEEE 86(8), (1998), 1552.

- [15] **Optical microfabrication of chalcogenide glasses**, H. Hisakuni and K. Tanaka, Science, 270(5238), (1995), 974.
- [16] **From micro- to nanofabrication with soft materials**, S. R. Quake and A. Scherer, SCIENCE 290, (2000), 1536.
- [17] **Development of a gas sensor utilizing chemiluminescence on nanosized titanium dioxide**, Y. Zhu *et al.*, Anal. Chem. 74 (1),(2002), 120.
- [18] **Characterization of a nanosized TiO₂ gas sensor**, M. Ferroni *et al.*, Nanostructured Materials 7(7), (1996), 709.
- [19] **An enzyme immobilization platform for biosensor designs of direct electrochemistry using flower-like ZnO crystals and nano-sized gold particles**, Y. Zhang *et al.*, Journal of Electroanalytical Chemistry Volume 627(1), (2009), 9.
- [20] **Surface plasmon resonance-based biosensors: from the development of different SPR structures to novel surface functionalization strategies**, E. Wijaya *et al.*, Current Opinion in Solid State and Materials Science 15, (2011), 208.
- [21] **Functional hydrogel structures for autonomous flow control inside microfluidic channels**, D. J. Beebe *et al.*, Nature 404, (2000), 588.
- [22] **Micro and nano-fabrication of biodegradable polymers for drug delivery**, Y. Lu and S.C. Chen, Advanced Drug Delivery Reviews 56, (2004), 1621.
- [23] **Mechanical characterization of micro/nanoscale structures for MEMS/NEMS applications using nanoindentation techniques**, X. Lia *et al.*, Ultramicroscopy 97, (2003), 481.
- [24] **Fabrication of a multifunctional nano-in-micro drug delivery platform by microfluidic templated encapsulation of porous silicon in polymer matrix**, H. Zhang *et al.*, Advanced Materials 26(26), (2014), 4497.
- [25] **Preparation of nano-sized Bi-YIG particles for micro optics applications**, C. S Kuroda *et al.*, Electrochimica Acta 44(21), (1999), 3921.
- [26] **Introduction to microfabrication**, S. Franssila, John Wiley and Sons Publication, Second edition, (2010), 1.
- [27] **Chip PCR. I. Surface passivation of microfabricated silicon-glass chips for PCR**, M. A. Shoffner *et al.*, Nucleic Acids Research 24(2), (1996), 375.
- [28] **Silicon micromechanical devices**, J. B. Angell *et al.*, Scientific American 248, (1983), 44.
- [29] **Dynamic micromechanics on silicon: techniques and devices**, K. E. Petersen, IEEE Transactions on electron devices 25(10), (1978), 1241.

- [30] **Silicon monolithic micromechanical gyroscope**, P. Greiff *et al.*, IEEE, (1991), 149051.
- [31] **Heat transfer in a MEMS for microfluidics**, N. Damean *et al.*, Sensors and Actuators A 105, (2003), 137.
- [32] **Microfluidics meets MEMS**, E. Verpoorte and N. F. De Rooij, IEEE, 91(6), (2003), 930.
- [33] **Practical MEMS: Design of microsystems, accelerometers, gyroscopes, RF MEMS, optical MEMS, and microfluidic systems**, V. Kaajakari, Small Gear Publishing, (2009), 365.
- [34] **MEMS and microfluidics for diagnostics devices**, Y. Rosen, P. Gurman, Current Pharmaceutical Biotechnology 11(4), (2010), 366.
- [35] **Microacoustic sensors for automotive applications**, B. Jakoby, IEEE Ultrasonics Symposium 1, (2000), 453.
- [36] **MEMS for biomedical applications**, S. Bhansali and A. Vasudev, Woodhead Publishing, (2012), 1.
- [37] **DNA microarray technology: Devices, systems, and applications**, M. J. Heller, Annual Review of Biomedical Engineering 4, (2002), 129.
- [38] **Microfabrication of ceramic microreactors**, R. Knitter *et al.*, Microsystem technologies 7, (2001), 85.
- [39] **Optoelectronic devices based on electrically tunable p–n diodes in a monolayer dichalcogenide**, B. W. H. Baugher *et al.*, Nature Nanotechnology 9, (2014), 262.
- [40] **Design and simulation of antireflection coating systems for optoelectronic devices: Application to silicon solar cells**, D. Bouhafsa *et al.*, Solar Energy Materials and Solar Cells 52(1), (1998), 79.
- [41] **Indium phosphide nanowires as building blocks for nanoscale electronic and optoelectronic devices**, D. Xiangfeng *et al.*, Nature, (2001), 66.
- [42] **Integrated waveguide turning mirror in silicon-on-insulator**, Y. Z. Tang *et al.*, IEEE Photonics Technology Letters 14(1), (2002), 68.
- [43] **Electron beam lithography: Resolution limits and applications**, C. Vieu *et al.*, Applied Surface Science 164(1), (2000), 111.
- [44] **Electron beam lithography—resolution limits**, A. N. Broers *et al.*, Microelectronic Engineering 32(1), (1996), 131.
- [45] **Ion beam lithography**, K. Gamo and S. Namba, Ultramicroscopy 15(3), (1984), 261.
- [46] **Ion beam lithography**, W. L. Brown *et al.*, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research 191(1), (1981), 157.

- [47] **III–V Compound semiconductors: Integration with silicon-based microelectronics**, T. Li *et al.*, CRC Press, Taylor & Francis Group, (2011), 281.
- [48] **Mono-crystalline growth in directional solidification of silicon with different orientation and splitting of seed crystals**, M. Trempa *et al.*, Journal of Crystal Growth 351(1), (2012), 131.
- [49] **Fundamentals of silicon material properties for successful exploitation of strain engineering in modern CMOS manufacturing**, P. R. Chidambaram *et al.*, IEEE Transactions on electron devices 53(5), (2006), 944.
- [50] **Celebrating the 100th anniversary of the Stoney equation for film stress: developments from polycrystalline steel strips to single crystal silicon wafers**, G.C.A.M. Janssen *et al.*, Thin Solid Films 517(6), (2009), 1858.
- [51] **Effective light trapping in polycrystalline silicon thin-film solar cells by means of rear localized surface plasmons**, Z. Ouyang *et al.*, Applied physics letters 96, (2010), 261109.
- [52] **Pulsed laser deposition of thin films: Applications-led growth of functional materials**, R. Eason, John Wiley & Sons, Inc., (2007), 10.
- [53] **Laser microfabrication: Thin film processes and lithography**, D. J. Ehrlich *et al.*, Academic Press, Inc., (1989), 503.
- [54] **Very large scale integration (VLSI): Fundamentals and applications**, D. F. Barbe, Springer-Verlag Berlin Heidelberh, (1982), 4.
- [55] **Fundamentals of modern VLSI devices**, Y. Taur and T. H. Ning, Second Edition, Cambridge University Press, (2009), 4.
- [56] **UV lithography and molding fabrication of ultrathick micrometallic structures using a KMPR photoresist**, Y. M. Shin *et al.*, Journal of Microelectromechanical Systems 19(3), (2010), 683.
- [57] **Electron beam lithography in nanoscale fabrication: Recent development**, Ampere A. Tseng *et al.*, IEEE Transactions on electronics packaging manufacturing 26(2), (2003), 141.
- [58] **Simple fabrication scheme for sub-10 nm electrode GAPS using electron beam lithography**, K. Liu *et al.*, Appl. Phys. Lett. 80(5), (2002), 865.
- [59] **Fabrication of photonic crystals by deep X-ray lithography**, G. Feiertag *et al.*, Appl. Phys. Lett. 71(11), (1997), 1441.
- [60] **X-ray lithography-an overview**, M. C. Peckerar and J. R. Maldonado, Proceedings of the IEEE 81(9), (1993), 1249.

- [61] **Microlithography fundamentals in semiconductor devices and fabrication technology**, S. Nonogaki *et al.*, Marcel Dekker Inc., (1998), 159.
- [62] **Deep X-ray lithography for the production of three-dimensional microstructures from metals, polymers and ceramics**, W. Ehrfeld and H. Lehr, *Radiation Physics and Chemistry* 45(3), (1995), 349.
- [63] **A route to fabricate nanocontacts by X-ray lithography for the realization of single electron transistors and highly sensitive biosensors**, S. Carrara *et al.*, *Materials Letters* 60(29), (2006), 3682.
- [64] **An introduction to lithography**, L. F. Thompson, ACS Symposium Series, 219(1), (1983), 1.
- [65] **Recent progress in new acetal-based resist for electron beam lithography**, T. Hojo *et al.*, *Journal of Photopolymer Science and Technology* 16(3), (2003), 455.
- [66] **Characteristics of resist films produced by spinning**, D. Meyerhofer, *Journal of Applied Physics* 49, (1978), 3993.
- [67] **A mathematical model for spin coating of polymer resists**, W. W. Flack *et al.*, *J. Appl. Phys.* 56(4), (1984), 1199.
- [68] **The mechanics of spin coating of polymer films**, C. J. Lawrence, *Physics of Fluids* 31, (1988), 2786.
- [69] **Spin coating of conjugated polymers for electronic and optoelectronic applications**, C. C. Chang *et al.*, *Thin Solid Films* 479, (2005), 254.
- [70] **New high-resolution positive and negative photoresist method for $\lambda/4$ -shifted DFB lasers**, M. Okai *et al.*, *Electronics Letters* 23(8), (1987), 370.
- [71] **A general simulator for VLSI lithography and etching processes: Part I - Application to projection lithography**, W. G. Oldham and S. N. Nandgaonkar, *IEEE Transactions on Electron Devices* 26(4), (1979), 717.
- [72] **Diffraction gratings in sol-gel films by direct contact printing using a UV-mercury lamp**, P. Äyräs *et al.*, *Optics Communications* 162(4), (1999), 215.
- [73] **Applications of microfabrication techniques in electrochemical sensor development**, C. C. Liu, *Applied Biochemistry and Biotechnology* 41(1), (1993), 99.
- [74] **Projection microfabrication of three-dimensional scaffolds for tissue engineering**, L. H. Han *et al.*, *J. Manuf. Sci. Eng* 130(2), (2008), 1.
- [75] **Microlithography fundamentals in semiconductor devices and fabrication technology**, S. Nonogaki *et al.*, Marcel Dekker, Inc., (1998), 67.

- [76] **Excimer laser microfabrication and micromachining**, M. C. Gower, Proc. SPIE 4088, First International Symposium on Laser Precision Microfabrication 124, (2000), 1.
- [77] **Advanced technology for extending optical lithography**, C. Wagner *et al.*, SPIE, 25th Annual International Symposium on Microlithography, (2000), 1.
- [78] **EUV lithography—the successor to optical lithography?** J. E. Bjorkholm, Intel Technology Journal, (1998), 1.
- [79] **Benefits and limitations of immersion lithography**, J. Mulkens *et al.*, J. Micro/Nanolith. MEMS MOEMS 3(1), (2004), 104.
- [80] **The conductivity of thin metallic films according to the electron theory of metals**, K. Fuchs, Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society 34(1), (1938), 100.
- [81] **Thin film materials: Stress, defect formation and surface evolution**, L. B. Freund and S. Suresh, Cambridge University Press, (2003), 85.
- [82] **Toward functional nanomaterials**, Z. M. Wang, Springer, (2009), 402.
- [83] **Introduction to VLSI systems: A logic, circuit, and system perspective**, M. B. Lin, CRC Press, (2012), 130.
- [84] **Introductory MEMS: Fabrication and applications**, T. M. Adams and R.A. Layton, Springer, (2010), 36.
- [85] **Springer handbook of nanotechnology**, B. Bharat, Springer, (2006), 197.

CAPÍTULO VI.

ESPECTROSCOPIA ÓPTICA.

6.1 UV- VISIBLE.

6.1.1 Principios básicos.

Esta sección describe las teorías básicas y los principios de la espectroscopía UV-visible. Estos proporcionan información valiosa sobre los usos y limitaciones de esta técnica para el análisis físico-químico.

a) El espectro electromagnético.

La radiación ultravioleta, *UV*, y visible sólo comprende una pequeña parte del espectro electromagnético, que incluye otras formas de radiación como las ondas de radio, el infrarrojo, *IR*, los rayos cósmicos y los rayos X^[1] (figura 6.1).

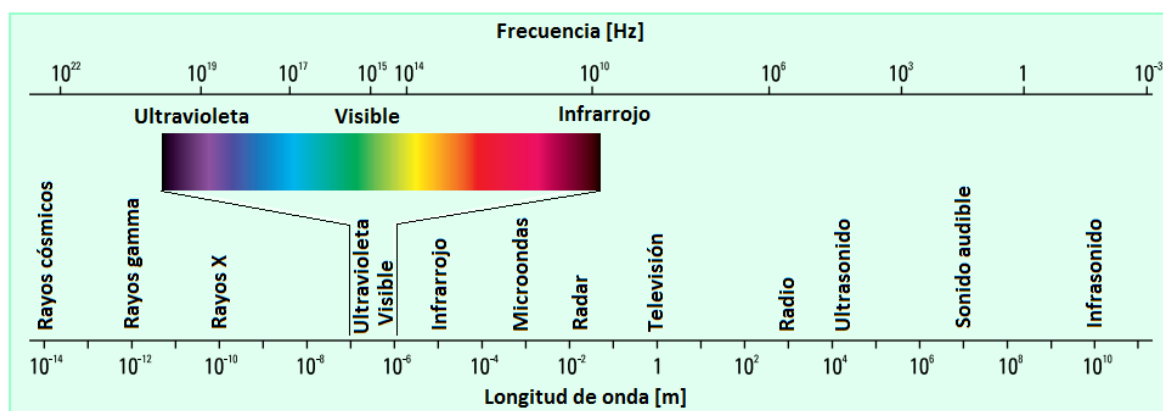


Figura 6.1. Espectro electromagnético.

La energía asociada con la radiación electromagnética se define por la siguiente ecuación^[2]:

$$E = h\nu \quad 6.1$$

Donde:

E es la energía (en joules),

h es la constante de Planck (6.62×10^{-34} Js),

ν es la frecuencia (en s^{-1}).

b) Longitud de onda y frecuencia.

La radiación electromagnética puede considerarse una combinación de campos eléctricos y magnéticos alternos que viajan a través del espacio con un movimiento ondulatorio. Debido a que la radiación actúa como una onda, puede clasificarse en términos de longitud de onda o frecuencia, que están relacionados por la siguiente ecuación:

$$\nu = c / \lambda \quad 6.2$$

donde:

ν es la frecuencia

c es la velocidad de la luz (3×10^8 m/s)

λ es la longitud de onda (en metros).

En la espectroscopia UV-visible, la longitud de onda usualmente se expresa en nanómetros ($1\text{nm}=10^{-9}\text{m}$).

De la ecuación anterior se deduce que la radiación con longitud de onda más corta tiene mayor energía. En la espectroscopia UV-visible, la luz UV de baja longitud de onda tiene la energía más alta. En algunos casos, esta energía es suficiente para causar reacciones fotoquímicas no deseadas al medir espectros de muestra.

c) Origen del espectro UV-Visible.

Cuando la radiación interactúa con la materia, pueden ocurrir varios procesos, incluyendo reflexión, dispersión, absorción, fluorescencia/fosforescencia (absorción y reemisión) y reacción fotoquímica (absorción y ruptura de enlaces)^[3]. En general, cuando se mide el espectro UV-visible, queremos que sólo ocurra la absorción. Debido a que la luz es una forma de energía, la absorción de luz por la materia hace que el contenido de energía de las moléculas (o átomos) aumente^[4]. La

energía potencial total de una molécula generalmente se representa como la suma de sus energías electrónicas, vibratorias y rotatorias:

$$E_{\text{Total}} = E_{\text{Electrónica}} + E_{\text{Vibracional}} + E_{\text{Rotatoria}}$$

La cantidad de energía que una molécula posee en cada forma no es un continuo sino una serie de niveles o estados discretos. Las diferencias de energía entre los diferentes estados están en el orden:

$$E_{\text{Electrónica}} > E_{\text{Vibracional}} > E_{\text{Rotatoria}}$$

En algunas moléculas y átomos, los fotones de UV y luz visible tienen suficiente energía para causar transiciones entre los diferentes niveles electrónicos de energía^[5]. La longitud de onda de la luz absorbida es la que debe tener la energía requerida para mover un electrón de un nivel de energía más bajo a un nivel de energía más alto.

Estas transiciones deben resultar en bandas de absorbancia muy estrechas a longitudes de onda altamente características de la diferencia en los niveles de energía de las especies absorbentes.

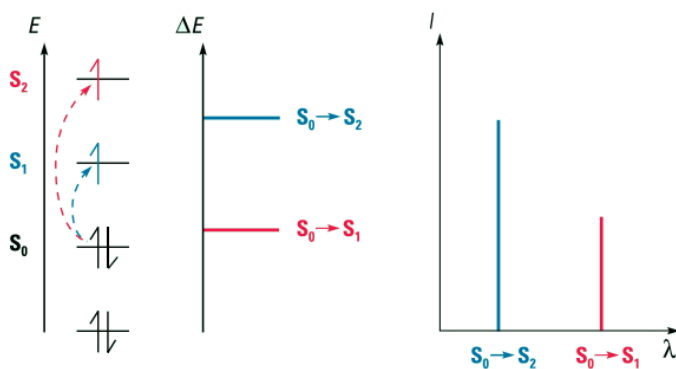


Figura 6.2. Transiciones electrónicas y espectros de átomos^[6].

Sin embargo, para las moléculas, los niveles de energía vibratoria y rotatoria se superponen a los niveles electrónicos de energía^[7]. Debido a que pueden ocurrir muchas transiciones con diferentes energías, las bandas se amplían. La ampliación es aún mayor en soluciones debido a interacciones disolvente-soluto.

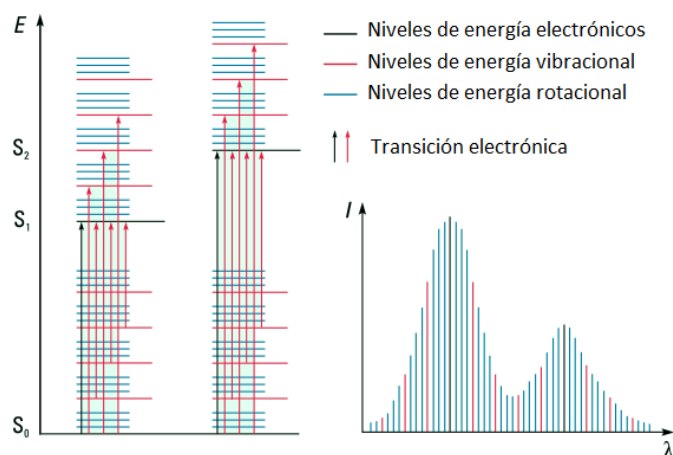


Figura 6.3. Transiciones electrónicas y espectros UV-visibles en moléculas^[6].

d) Transmitancia y absorbancia.

Cuando la luz pasa o es reflejada desde una muestra, la cantidad de luz absorbida es la diferencia entre la radiación incidente, I_o , y la radiación transmitida, I . La cantidad de luz absorbida se expresa como transmitancia o absorbancia^[8].

La transmisión se da generalmente en términos de una fracción de 1 o como un porcentaje y se define como sigue respectivamente:

$$T = I/I_o \quad 6.3(a)$$

y

$$T = (I/I_o) * 100 \quad 6.3(b)$$

La absorbancia está definida de la siguiente manera:

$$A = -\log T \quad 6.4$$

Para la mayoría de las aplicaciones, se utilizan los valores de absorbancia, ya que la relación entre la absorbancia, la concentración y la longitud de la trayectoria normalmente es lineal.

6.1.2 Análisis cualitativo.

a) Identificación de espectros y estructura.

Los espectros UV-visibles muestran generalmente sólo unas pocas bandas anchas de absorbancia. En comparación con técnicas como la espectroscopia infrarroja, que produce muchas bandas estrechas, la espectroscopia UV-visible proporciona una cantidad limitada de información cualitativa. La mayor parte de la absorción por compuestos orgánicos resulta de la presencia de enlaces π (es decir, insaturados). Un cromóforo es un grupo molecular que normalmente contiene un enlace π . Cuando se inserta en un hidrocarburo saturado (que no exhibe espectro de absorbancia UV-visible), produce un compuesto con absorción entre 185 y 1000 nm^[9].

La presencia de una banda de absorbancia a una longitud de onda particular a menudo es un buen indicador de la presencia de un cromóforo. Sin embargo, la posición máxima de absorbancia no es fija, sino que depende en parte del entorno molecular del cromóforo y del disolvente en el que puede disolverse la muestra. Otros parámetros, como el pH y la temperatura, también pueden causar cambios tanto en la intensidad como en la longitud de onda de los máximos de absorbancia.

La conjugación del doble enlace con enlaces dobles adicionales aumenta tanto la intensidad como la longitud de onda de la banda de absorción.

Los iones metálicos de transición también tienen niveles electrónicos de energía que causan absorción de 400-700 nm en la región visible.

b) Confirmación de identidad.

Aunque los espectros UV-visibles no permiten la identificación absoluta de un desconocido, con frecuencia se utilizan para confirmar la identidad de una sustancia a través de la comparación del espectro medido con un espectro de referencia.

Cuando los espectros son muy similares, pueden usarse espectros derivados^[10]. Como se muestra en la figura 6.4., el número de bandas aumenta con órdenes superiores de derivados. Este aumento en la complejidad de los espectros derivados puede ser útil en el análisis cualitativo, ya sea para caracterizar materiales o para fines de identificación. Por ejemplo, el espectro de absorbancia

de la testosterona muestra una banda única, ancha y sin características centrada a aproximadamente 330 nm, mientras que la segunda derivada muestra seis picos distintos.

Cuando se añaden dos bandas gaussianas con un ancho de banda espectral natural de 40 nm separado por 30 nm en modo de absorbancia, se obtiene una banda única con un máximo a medio camino entre las bandas de dos componentes. Las dos componentes no están resueltas. En la cuarta derivada, estas dos bandas son claramente visibles, con máximos centrados cerca de la $\lambda_{\max}$ de las bandas componentes.

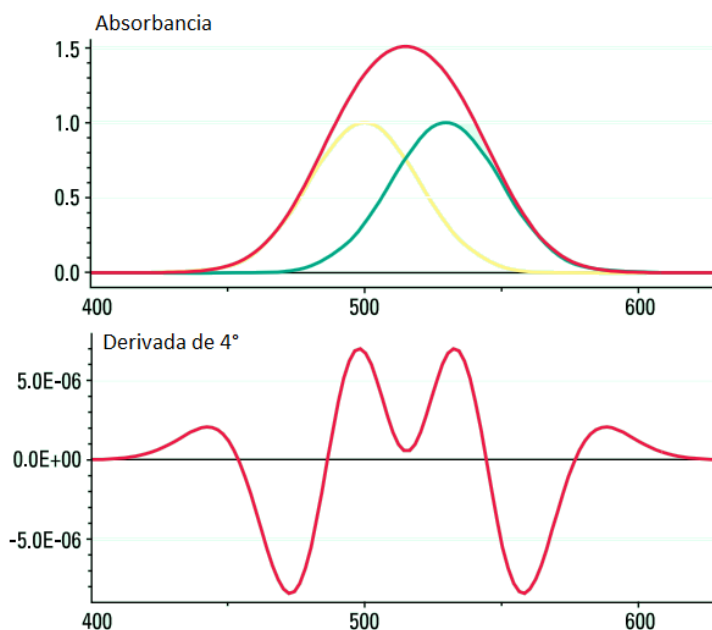


Figura 6.4. Espectro de absorbancia y su derivado de cuarto orden^[6].

c) Color.

El color es una propiedad importante de una sustancia. El color de la materia está relacionado con su capacidad de absorción o reflectividad. El ojo humano ve el color complementario a lo que es absorbido.

En la práctica, tanto la generación como la sensación de color son muy complejas y dependen de muchos factores, incluyendo el espectro del iluminante y, en el caso de los sólidos, la estructura superficial^[11]. Cuando se equipa con el software apropiado, la mayoría de los espectrofotómetros se pueden utilizar para medir el color.

La espectroscopia UV-visible puede usarse para determinar muchas características fisicoquímicas de los compuestos y por lo tanto puede proporcionar información sobre la identidad de un compuesto particular.

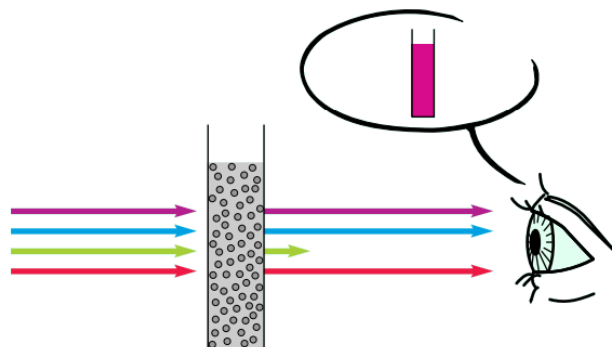


Figura 6.5. Transmisión y color^[6].



Figura 6.6. Absorbancia y colores complementarios^[6].

6.1.3 Análisis cuantitativo.

a) La ley de Beer.

La ley de *Beer-Lambert* define la relación entre la concentración de una solución y la cantidad de luz absorbida por dicha solución^[12]:

$$A = \varepsilon c \quad 6.5$$

Donde:

A = Absorbancia

ε = Absorción molar [$\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$]

l = Longitud de la trayectoria [cm]

c = Concentración del compuesto en la solución [mol L^{-1}]

En otras palabras, la ley de *Beer-Lambert* expresa cuantitativamente cómo la cantidad de atenuación depende de la concentración de las moléculas absorbentes y la longitud de la trayectoria sobre la que ocurre la absorción.

La transmitancia es la relación entre la cantidad de luz que se transmite al detector una vez que ha pasado a través de la muestra, I , y la cantidad original de luz, I_0 . Esto se expresa en la siguiente fórmula:

$$T = \frac{I}{I_0} \quad 6.6$$

Donde I_0 es la intensidad del rayo de luz incidente e I es la intensidad de la luz que sale de la muestra. La figura 6.7 muestra la gráfica de la transmitancia frente a la concentración.

La absorbancia A , de una solución, está relacionada con la transmitancia en forma logarítmica; mientras la absorbancia de una solución se incrementa, la transmitancia disminuye como se muestra en la siguiente ecuación^[13]:

$$A = -\log T = -\log \frac{I}{I_0} = \log \frac{I_0}{I} \quad 6.7$$

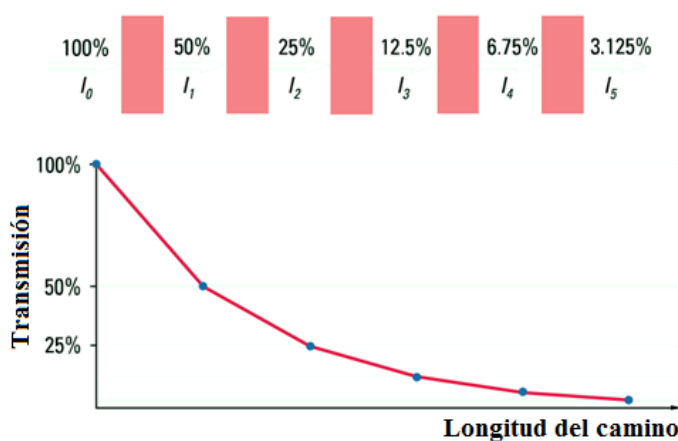


Figura 6.7. Transmitancia y concentración -la ley de Bouguer-Lambert^[6].

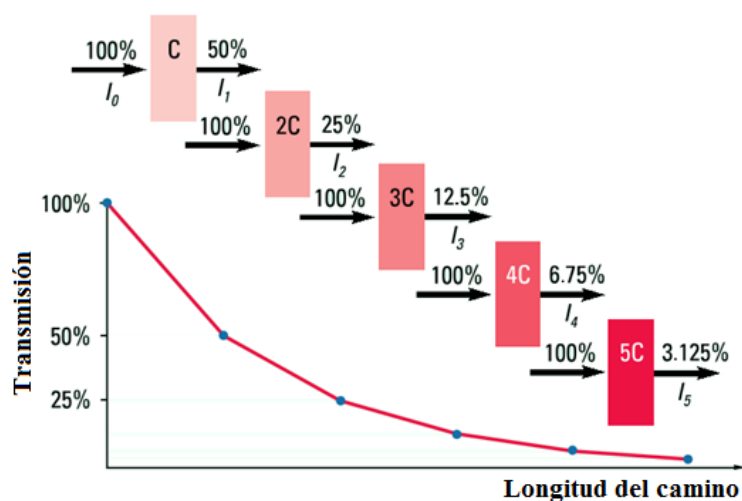


Figura 6.8. Transmitancia y trayectoria - Ley de Beer^[6].

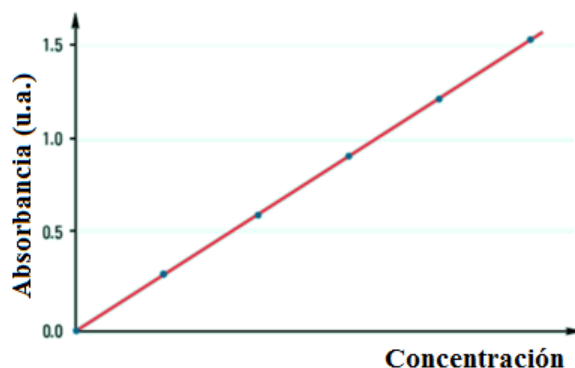


Figura 6.9. La Ley Beer-Bouguer-Lambert^[6].

6.1.4 Instrumentación.

Un espectrofotómetro es un instrumento para medir la transmitancia o absorbancia de una muestra en función de la longitud de onda de la radiación electromagnética. Los componentes clave de un espectrofotómetro son^[14]:

- Una fuente que genera una banda ancha de radiación electromagnética
- Un dispositivo de dispersión que selecciona a partir de la radiación de banda ancha de la fuente una longitud de onda particular (o, más correctamente, una banda de ondas)
- Un área de muestra
- Uno o más detectores para medir la intensidad de la radiación

Otros componentes ópticos, como lentes o espejos, transmiten luz a través del instrumento.

a) Fuentes.

La fuente de luz ideal produciría una intensidad constante sobre todas las longitudes de onda con bajo ruido y estabilidad a largo plazo^[15]. Desafortunadamente, sin embargo, tal fuente no existe. Dos fuentes se usan comúnmente en espectrofotómetros UV-visibles.

La primera fuente, la lámpara de arco de deuterio, produce un continuo de buena intensidad en la región UV y proporciona una intensidad útil en la región visible^[16] (Figura 6.10).

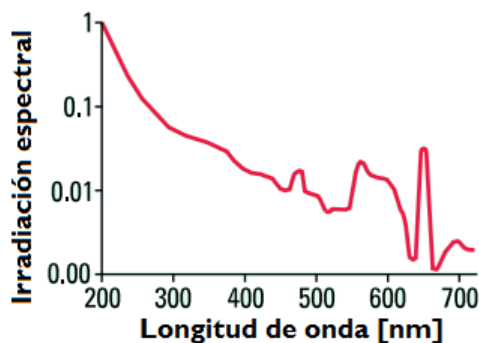


Figura 6.10. Espectro de intensidad de la lámpara de arco de deuterio^[6].

Aunque las modernas lámparas de arco de deuterio tienen bajo nivel de ruido, el ruido de la lámpara es a menudo el factor limitante del rendimiento general del ruido del instrumento. Con el tiempo, la intensidad de la luz de una lámpara de arco de deuterio disminuye constantemente. Dicha lámpara tiene típicamente una vida media (el tiempo requerido para que la intensidad caiga a la mitad de su valor inicial) de aproximadamente 1,000 h.

La segunda fuente, la lámpara de tungsteno-halógeno (Figura 6.11), produce buena intensidad en una parte del espectro UV y en todo el rango visible (de 280 a 1000 nm). Este tipo de lámpara tiene muy poco ruido y poca deriva, y típicamente tiene una vida útil de 10,000 h^[17].

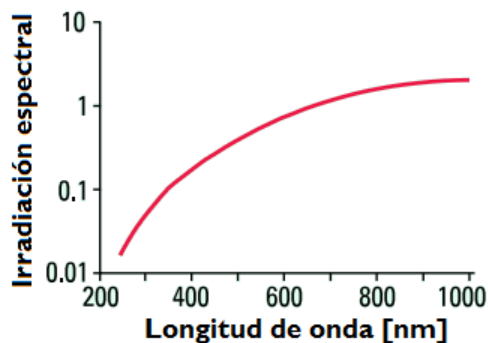


Figura 6.11. Espectro de intensidad de la lámpara de tungsteno-halógeno^[6].

La mayoría de los espectrofotómetros utilizados para medir la gama UV-visible contienen ambos tipos de lámparas. En tales instrumentos, se utiliza un selector de fuente para conmutar entre las lámparas según sea apropiado, o la luz de las dos fuentes se mezcla para producir una única fuente de banda ancha.

b) Dispositivos de dispersión.

Los dispositivos de dispersión hacen que diferentes longitudes de onda de luz se dispersen en diferentes ángulos^[18]. Cuando se combinan con una ranura de salida apropiada, estos dispositivos pueden usarse para seleccionar una longitud de onda particular (o, más precisamente, una banda de ondas estrecha) de luz desde una fuente continua. Dos tipos de dispositivos de dispersión, prismas y rejillas holográficas, se usan comúnmente en espectrofotómetros UV-visibles.

Un prisma genera un arco iris de la luz del sol. Este mismo principio se utiliza en espectrofotómetros. Los prismas son simples y económicos, pero la dispersión resultante es angularmente no lineal^[19] (véase la figura 6.12a). Además, el ángulo de dispersión es sensible a la temperatura.

Por estas razones, la mayoría de los espectrofotómetros modernos contienen rejillas holográficas en lugar de prismas^[20]. Estos dispositivos se fabrican a partir de piezas en bruto de vidrio, sobre las que se hacen ranuras muy estrechas. Tradicionalmente, esta tarea se realizó mecánicamente, pero los métodos modernos de producción utilizan un proceso óptico holográfico.

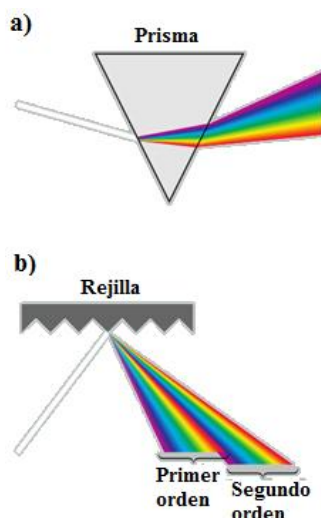


Figura 6.12. Dispositivos de dispersión^[6].

Las dimensiones de las ranuras son del mismo orden que la longitud de onda de la luz a dispersar. Finalmente, se aplica un recubrimiento de aluminio para crear una fuente reflectante. La luz que cae sobre la rejilla se refleja en diferentes ángulos, dependiendo de la longitud de onda. Las rejillas holográficas producen una dispersión angular lineal con longitud de onda y son insensibles a la temperatura, sin embargo, reflejan la luz en órdenes diferentes, que se superponen (figura 6.12b). Como resultado, se deben usar filtros para asegurar que sólo la luz del orden de reflexión deseado alcance el detector. Una rejilla cóncava dispersa y enfoca la luz simultáneamente.

Un monocromador consiste en una ranura de entrada, un dispositivo de dispersión y una ranura de salida. Idealmente, la salida de un monocromador es luz monocromática. En la práctica, sin embargo, la salida es siempre una banda, de forma óptimamente simétrica. El ancho de la banda a la mitad de su altura es el ancho de banda instrumental. La resolución de un sistema de monocromador de rejilla en el UV generalmente se evalúa midiendo el vapor de benceno, que da lugar a una serie de líneas de absorción cercanas pero nítidas.

c) Detectores.

Un detector convierte una señal luminosa en una señal eléctrica^[21]. Idealmente, debe dar una respuesta lineal en un amplio rango con bajo ruido y alta sensibilidad. Los espectrofotómetros normalmente contienen un detector de tubo fotomultiplicador o un detector de fotodiodo.

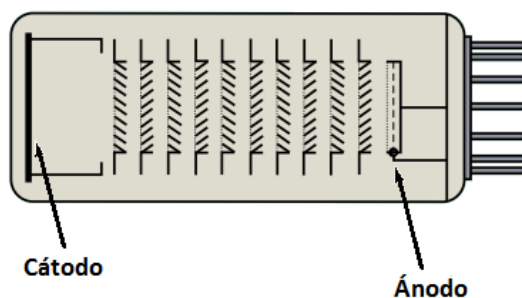


Figura 6.13. El detector de tubo fotomultiplicador^[6].

El tubo fotomultiplicador combina la conversión de señal con varias etapas de amplificación dentro del cuerpo del tubo (figura 6.13). La naturaleza del material catódico determina la sensibilidad espectral. Un fotomultiplicador único produce una buena sensibilidad sobre todo el rango UV-visible. Este tipo de detector genera una alta sensibilidad a bajos niveles de luz. Sin embargo, en aplicaciones de espectroscopia analítica, la alta sensibilidad se asocia con concentraciones bajas, lo que resulta en absorbancias bajas, lo que a su vez resulta en altos niveles de intensidad. Para detectar pequeñas diferencias entre las mediciones en blanco y de muestra, el detector debe tener un bajo nivel de ruido a niveles de intensidad alta. Cada vez más, los fotodiodos se utilizan como detectores en espectrofotómetros^[22] (figura 6.14). Los detectores de fotodiodos tienen un rango dinámico más amplio y, como dispositivos de estado sólido, son más robustos que los detectores de tubos fotomultiplicadores.

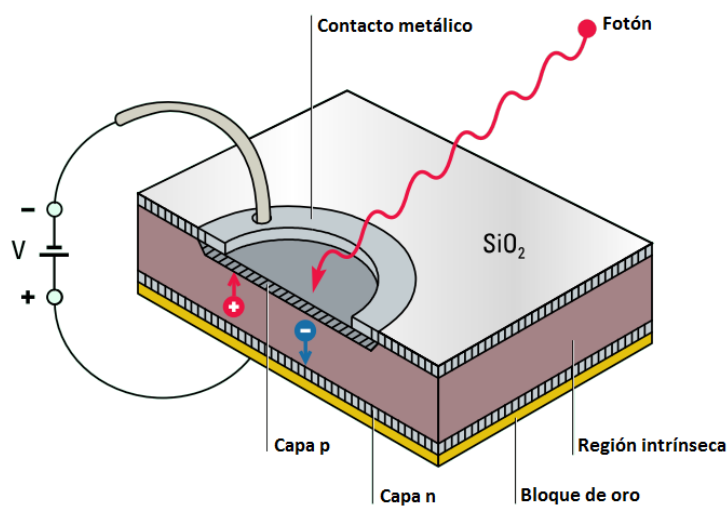


Figura 6.14. El detector de fotodiodos^[6].

En un fotodiodo, la luz que cae sobre el material semiconductor permite que los electrones fluyan a través de él, agotando así la carga en un condensador conectado a través del material. La cantidad de carga necesaria para recargar el condensador a intervalos regulares es proporcional a la intensidad de la luz. Los fotodiodos anteriores tuvieron una baja sensibilidad en el rango UV bajo, pero este problema se ha corregido en detectores modernos. Los límites de detección son aproximadamente 170-1100 nm para detectores basados en silicio.

Algunos modernos espectrofotómetros contienen una serie de detectores de fotodiodos en lugar de un único detector^[23]. Un conjunto de diodos consiste en una serie de detectores de fotodiodos situados uno al lado del otro sobre un cristal de silicio^[24]. Cada diodo tiene un condensador dedicado y está conectado por un interruptor de estado sólido a una línea de salida común. Los interruptores se controlan mediante un registro de desplazamiento (figura 6.15). Inicialmente, los condensadores se cargan a un nivel específico. Cuando los fotones penetran en el silicio, se generan portadores de carga eléctrica libres que descargan los condensadores. Los condensadores se recargan a intervalos regulares que representan el período de medición para cada ciclo de exploración.

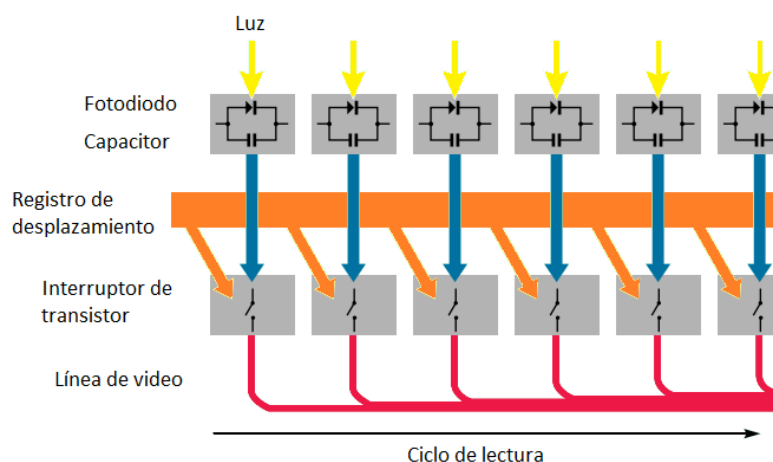


Figura 6.15. Diagrama esquemático de una matriz de fotodiodos^[6].

La cantidad de carga necesaria para recargar los condensadores es proporcional al número de fotones detectados por cada diodo, que a su vez es proporcional a la intensidad de la luz. El espectro de absorción se obtiene midiendo la variación de la intensidad de la luz en toda la gama de longitudes de onda. La matriz comprende típicamente entre 200 y 1000 elementos, dependiendo

del instrumento y su aplicación prevista^[25]. El ciclo de lectura, que corresponde al tiempo de iluminación.

La tecnología de matriz de fotodiodos es similar a la tecnología de microprocesador. Los arreglos de fotodiodos son dispositivos complejos, pero debido a su estado sólido, tienen una alta fiabilidad.

d) Óptica.

Se utilizan lentes o espejos cóncavos para retransmitir y enfocar la luz a través del instrumento. Las lentes simples son baratas pero sufren de aberración cromática, es decir, la luz de diferentes longitudes de onda no está enfocada exactamente en el mismo punto en el espacio. Sin embargo, con un diseño cuidadoso, las aberraciones cromáticas de las lentes individuales en un sistema óptico se utilizan para cancelarse mutuamente, y un sistema óptico eficaz se puede construir con estos componentes simples y baratos. Las lentes acromáticas combinan lentes múltiples de vidrio diferente con diferentes índices de refracción en una lente compuesta que está en gran parte libre de aberración cromática. Tales lentes se utilizan en cámaras. Ofrecen un buen rendimiento, pero a un costo relativamente alto.

Los espejos cóncavos son menos costosos de fabricar que las lentes acromáticas y están completamente libres de aberración cromática. Sin embargo, la superficie de aluminio se corroe fácilmente, dando por resultado una pérdida de eficacia. En cada superficie óptica, incluyendo las interfaces entre componentes en una lente acromática, se pierde 5-10% de la luz por absorción o reflexión. De este modo, los espectrofotómetros deberían diseñarse idealmente con un número mínimo de superficies ópticas.

6.1.5 El espectrofotómetro convencional.

La figura 6.16 muestra un esquema de un espectrofotómetro de haz simple convencional. La luz policromática de la fuente se centra en la ranura de entrada^[26] de un monocromador, que transmite selectivamente una banda estrecha de luz. Esta luz pasa a través del área de muestra al detector. La absorbancia de una muestra se determina midiendo la intensidad de la luz que llega al detector sin la muestra (el blanco) y comparándola con la intensidad de la luz que llega al detector después de pasar a través de la muestra. Como ya se mencionó, la mayoría de los

espectrofotómetros contienen dos lámparas de origen^[27], una lámpara de deuterio y una lámpara de tungsteno, y utilizan tubos fotomultiplicadores o, más recientemente, fotodiodos como detectores.

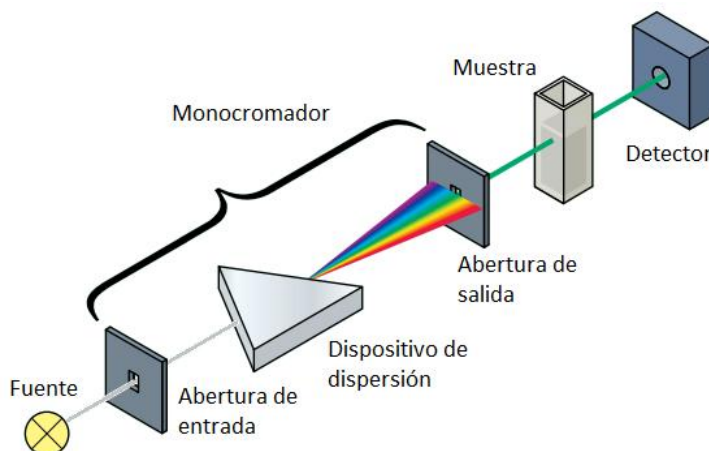


Figura 6.16. Esquema de un espectrofotómetro convencional^[6].

Este diseño es muy adecuado para medir la absorbancia en un solo punto del espectro. Sin embargo, es menos apropiado para medir diferentes compuestos a diferentes longitudes de onda o para obtener espectros de muestras. Para llevar a cabo tales tareas con un espectrofotómetro convencional, se deben girar partes del monocromador, lo que introduce el problema de irreproducibilidad mecánica en las mediciones.

a) El espectrofotómetro de diodos.

La figura 6.17 muestra un diagrama esquemático de un espectrofotómetro de matriz de diodos^[28,29]. La luz policromática de una fuente se pasa a través del área de muestra y se enfoca en la ranura de entrada del policromador. El policromador dispersa la luz sobre una matriz de diodos, en la que cada diodo mide una banda estrecha del espectro. El ancho de banda de luz detectado por un diodo está relacionado con el tamaño de la rendija de entrada del policromador y con el tamaño del diodo. Cada diodo en efecto realiza la misma función que la ranura de salida de un monocromador.

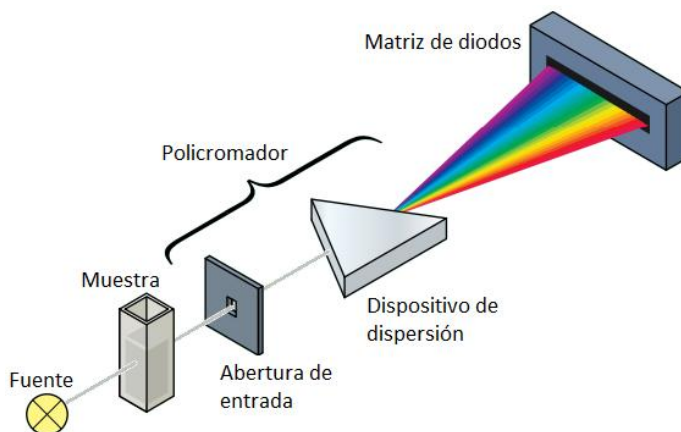


Figura 6.17. Esquema de un espectrofotómetro de diodos^[6].

El policromador (ranura de entrada más el dispositivo de dispersión) y el conjunto de diodos están contenidos en una unidad conocida como espectrógrafo. Debido a que las posiciones relativas de la muestra y del elemento dispersivo se invierten en comparación con un instrumento convencional, a menudo esta configuración se denomina óptica invertida. Para minimizar las posibles reacciones fotoquímicas, se utiliza un obturador para bloquear la luz desde la fuente hasta que se puede realizar una medición. Cuando se inicia la medición, el obturador se abre automáticamente y la luz pasa a través de la muestra a la matriz de diodos. La diferencia en las intensidades de la luz que llega al detector con y sin la muestra se mide como en el espectrofotómetro convencional. Un espectrofotómetro de matriz de diodos es intrínsecamente muy rápido debido a su adquisición de datos en paralelo y capacidades de escaneo electrónico, tiene excelente reproducibilidad de longitud de onda, y es altamente fiable.

b) Configuraciones.

Diversas configuraciones de espectrofotómetros están comercialmente disponibles. Cada uno tiene sus ventajas y desventajas.

Diseño de un solo haz.

Tanto los espectrómetros convencionales como los diodos son de haz único. Los instrumentos de haz único^[30] son de bajo coste y el sistema óptico simple ofrece un alto rendimiento y, por lo tanto, una alta sensibilidad.

Los espectrofotómetros de diodos^[31], en particular, se adaptan bien a la configuración de un solo haz porque los espectros se adquieren muy rápidamente y porque se minimiza el intervalo de tiempo entre las mediciones en blanco y de muestra. Además, la referencia interna se puede utilizar para reducir aún más los efectos de la deriva de la lámpara.

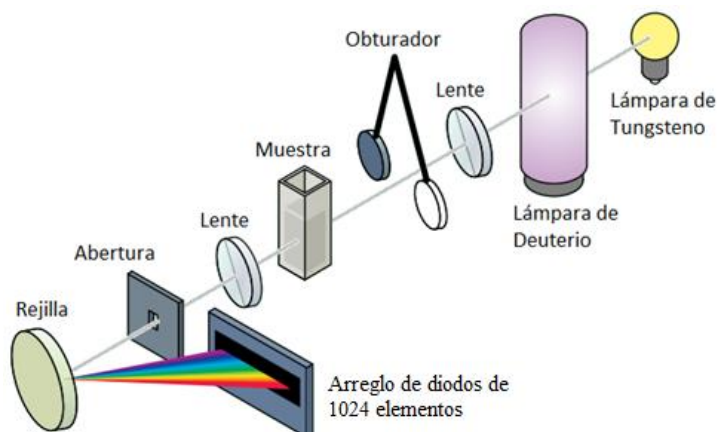


Figura 6.18. Diagrama óptico del espectrofotómetro de diodos^[6].

La figura 6.18 muestra el sistema óptico de un espectrofotómetro moderno de diodos. Esta configuración de un solo haz tiene un número mínimo de componentes ópticos para una eficiencia de rendimiento más alta y contiene una matriz de diodos de 1024 elementos para medir el rango de longitud de onda de 190 a 1100 nm con buena resolución^[32].

Diseño de doble haz.

En un espectrofotómetro de haz simple convencional, el blanco y la muestra se miden consecutivamente, con un intervalo de varios segundos para una medición de longitud de onda única y hasta varios minutos para una medición de espectro completo con un instrumento convencional. La deriva de la lámpara puede resultar en errores significativos durante largos intervalos de tiempo.

El espectrofotómetro de doble haz se desarrolló para compensar estos cambios en la intensidad de la lámpara entre las mediciones en blanco y las cubetas de muestra. En esta configuración, se coloca un interruptor en la trayectoria óptica, cerca de la fuente de luz. El

interruptor cambia el trayecto de la luz entre una trayectoria óptica de referencia y una trayectoria óptica de la muestra al detector. Se gira a una velocidad tal que las mediciones alternativas del blanco y de la muestra ocurren varias veces por segundo, corrigiendo así los cambios a mediano y largo plazo en la intensidad de la lámpara (deriva).

La figura 6.19 muestra un esquema de un espectrofotómetro de doble haz. En comparación con los diseños de un solo haz, los instrumentos de doble haz contienen más componentes ópticos, lo que reduce el rendimiento y la sensibilidad. Para alta sensibilidad, pueden ser necesarios tiempos de medición largos. Además, el diseño mecánico más complejo del espectrofotómetro de doble haz puede resultar en una fiabilidad menor.

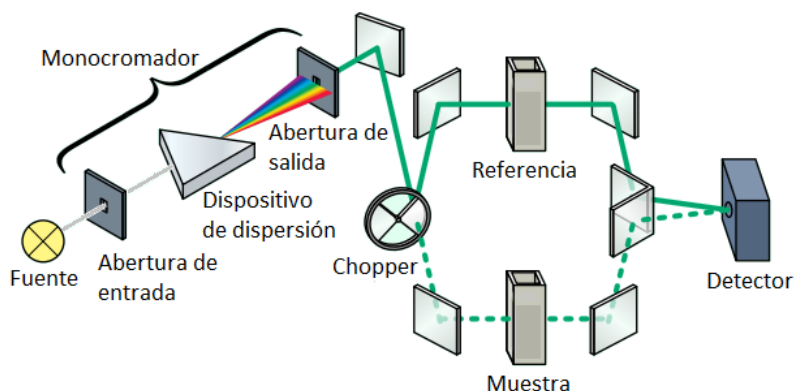


Figura 6.19. Sistema óptico de un espectrofotómetro de doble haz^[6].

Tradicionalmente, la mayor estabilidad de los instrumentos de doble haz ha sido un factor importante en el diseño de espectrofotómetros de alto rendimiento^[6]. Sin embargo, los avances recientes en el diseño de lámparas y electrónica han mejorado la estabilidad del espectrofotómetro de haz único y han llevado al resurgimiento de esta configuración. Los instrumentos de haz único ofrecen una mayor sensibilidad y una mayor facilidad de uso, con la deriva típicamente sólo un factor de dos peores que el de los instrumentos de doble haz.

6.2. DISPERSIÓN DINÁMICA DE LUZ (*Dynamic Light Scattering*, DLS)

La dispersión dinámica de la luz (a veces denominada espectroscopia de correlación de fotones o dispersión de luz quasi-elástica) es una técnica para medir el tamaño de las partículas típicamente en la región sub micrométrica^[33].

6.2.1 Movimiento browniano.

DLS mide el movimiento *browniano* y lo relaciona con el tamaño de las partículas^[34]. El movimiento *browniano* es el movimiento aleatorio de las partículas debido al bombardeo de las moléculas disolventes que las rodean^[35]. Normalmente DLS se refiere a la medición de partículas suspendidas dentro de un líquido.

Cuanto mayor sea la partícula, más lento será el movimiento *browniano*^[36]. Las partículas más pequeñas son dispersadas aún más por las moléculas del disolvente y se mueven más rápidamente. Para DLS es necesaria una temperatura conocida con precisión, ya que se requiere conocimiento de la viscosidad (porque la viscosidad de un líquido está relacionada con su temperatura)^[37,38]. La temperatura también necesita ser estable, de lo contrario las corrientes de convección en la muestra causarán movimientos no aleatorios que arruinarán la interpretación correcta del tamaño.

La velocidad del movimiento *browniano* se define por una propiedad conocida como el coeficiente de difusión traslacional (usualmente dado el símbolo, D)^[39].

6.2.2 El diámetro hidrodinámico.

El tamaño de una partícula se calcula a partir del coeficiente de difusión traslacional utilizando la ecuación de Stokes-Einstein:

$$d(H) = \frac{kT}{3\pi\eta D} \quad 6.8$$

Donde:

$d(H)$ = Diámetro hidrodinámico

D = Coeficiente de difusión translacional

k = Constante de Boltzman

T = Temperatura absoluta

η = Viscosidad

6.2.3 La dispersión de Rayleigh.

Si las partículas son pequeñas comparadas con la longitud de onda del láser usado (típicamente menor que $d = \lambda / 10$ o alrededor de 60 nm para un láser He-Ne), entonces la dispersión desde una partícula iluminada por un láser polarizado verticalmente será esencialmente isotrópica^[40], es decir, igual en todas las direcciones.

La aproximación de Rayleigh nos dice que $I \propto d^6$ y también que $I \propto 1 / \lambda^4$, donde I = intensidad de la luz dispersada, d = diámetro de las partículas y λ = longitud de onda del láser. El término d^6 nos dice que una partícula de 50nm dispersará 10^6 o un millón de veces más luz que una partícula de 5 nm. Por lo tanto existe el riesgo de que la luz de las partículas más grandes apantalle la luz dispersa de las más pequeñas. Este factor d^6 también significa que es difícil con DLS medir, digamos, una mezcla de partículas de 1000 y 10nm porque la contribución a la luz total dispersada por las partículas pequeñas será extremadamente pequeña. La relación inversa a λ^4 significa que se obtiene una mayor intensidad de dispersión a medida que disminuye la longitud de onda del láser utilizado.

6.2.4 Teoría de Mie.

Cuando el tamaño de las partículas llega a ser aproximadamente equivalente a la longitud de onda de la luz iluminadora, se observa una función compleja de máximos y mínimos con respecto al ángulo.

La figura 6.20 muestra el gráfico teórico del log de la intensidad de dispersión relativa frente al tamaño de partícula en ángulos de 173° (el ángulo de detección del *Zetasizer* Nano S y Nano ZS en medio acuoso) y 90° (el ángulo de detección de los Nano S90 y Nano ZS90) suponiendo una longitud de onda láser de 633 nm, índice de refracción real de 1.59 y un índice de refracción imaginario de 0.001. La teoría Mie es la única teoría que explica correctamente los máximos y mínimos en el

gráfico de intensidad con ángulo y dará la respuesta correcta sobre todas las longitudes de onda, tamaños y ángulos^[41]. La teoría Mie se utiliza en el software Nano para la conversión de la distribución de intensidad en volumen.

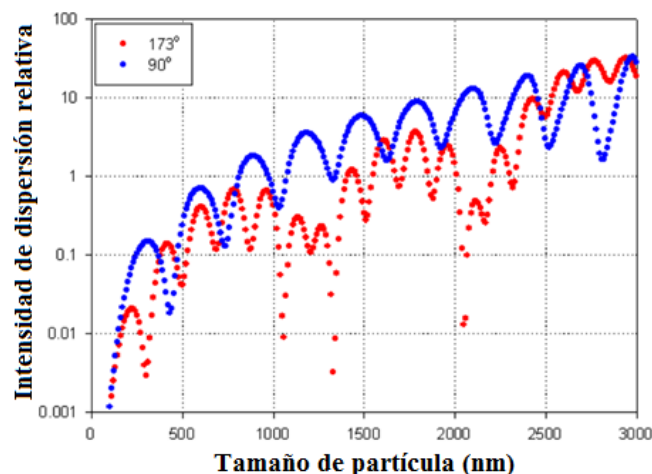


Figura 6.20. Diagrama teórico del registro de la intensidad relativa de dispersión frente al tamaño de partícula en ángulos de 173° y 90° suponiendo un haz láser a una longitud de onda de 633 nm, un índice de refracción real de 1.59 y un índice de refracción imaginario de 0.001^[52].

6.2.5 Funcionamiento del DLS.

En la dispersión dinámica de la luz, se mide la velocidad a la que se difunden las partículas debido al movimiento *browniano*^[42]. Esto se realiza midiendo la velocidad a la cual la intensidad de la luz dispersada fluctúa cuando se detecta usando una disposición óptica adecuada. Si una cubeta que contiene partículas que están estacionarias, es iluminada por un láser y una pantalla de vidrio esmerilado se utiliza para ver la célula de muestra, se observaría un patrón de moteado clásico (figura 6.21). El patrón de moteado será estacionario tanto en tamaño de moteado como en posición porque todo el sistema está parado. Los espacios oscuros son donde las adiciones de fase de la luz dispersada son mutuamente destructivas y se cancelan mutuamente (figura 6.22a). Las burbujas brillantes de luz en el patrón moteado son donde la luz dispersada de las partículas llega con la misma fase e interfiere constructivamente para formar un parche brillante (figura 6.22b).

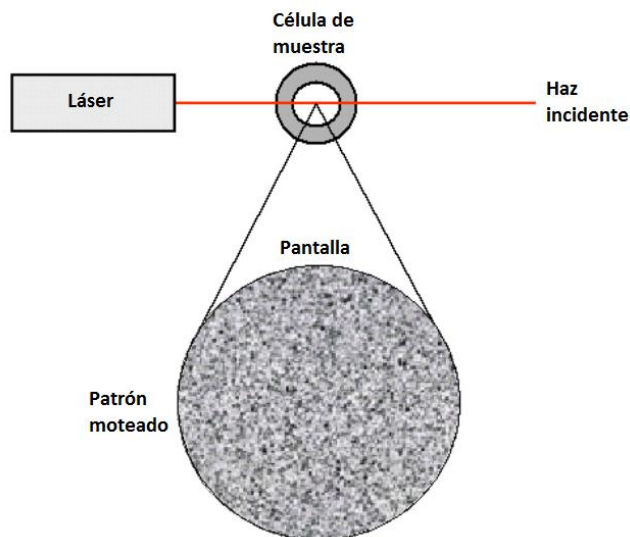


Figura 6.21. Representación esquemática de un patrón moteado^[52].

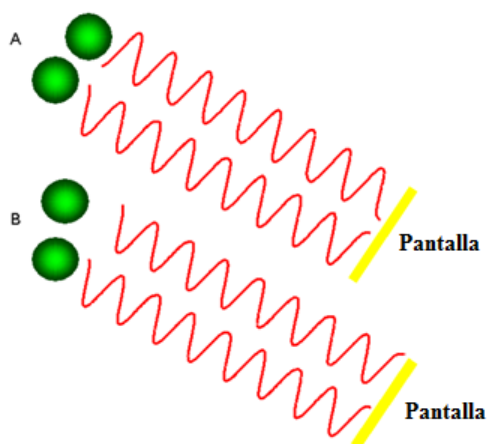


Figura 6.22. Adición de fase de la luz dispersada que cae sobre el detector

La señal observada depende de la adición de fase de la luz dispersada que cae sobre el detector. En el ejemplo A, dos haces interfieren y 'se cancelan mutuamente' resultando en una intensidad disminuida detectada. En el ejemplo B, dos haces interfieren y 'se realzan mutuamente' resultando en una mayor intensidad detectada^[52].

Para un sistema de partículas sometidas a movimiento *browniano*, se observa un patrón de manchas en las que la posición de cada mancha se ve en movimiento constante. Esto se debe a que la adición de fase de las partículas en movimiento está en constante evolución y forma nuevos patrones. La velocidad a la que se producen estas fluctuaciones de intensidad dependerá del

tamaño de las partículas^[43]. La figura 6.23 ilustra esquemáticamente las fluctuaciones de intensidad típicas que surgen de una dispersión de partículas grandes y una dispersión de partículas pequeñas. Las pequeñas partículas hacen que la intensidad fluctúe más rápidamente que las grandes.

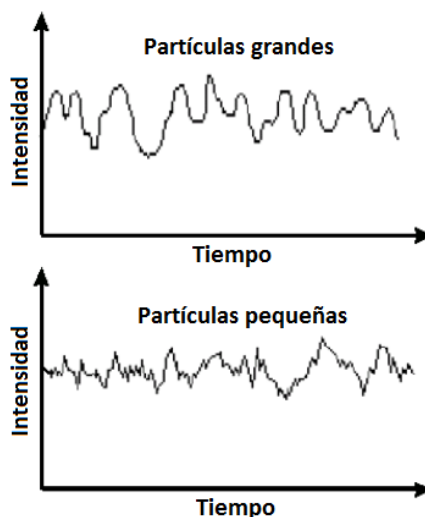


Figura 6.23. Fluctuaciones de intensidad típicas para partículas grandes y pequeñas^[52].

Es posible medir directamente el espectro de frecuencias contenido en las fluctuaciones de intensidad que surgen del movimiento *browniano* de las partículas, pero es ineficaz hacerlo. La mejor manera es usar un dispositivo llamado correlacionador automático digital.

6.2.6 Funcionamiento del correlacionador.

Un correlacionador es básicamente un comparador de señales. Está diseñado para medir el grado de similitud entre dos señales, o una señal con sí mismo a intervalos de tiempo variables^[44]. Si la intensidad de una señal se compara con sí misma en un punto particular en el tiempo y un tiempo mucho más tarde, entonces para una señal fluctuante al azar es obvio que las intensidades no van a estar relacionadas de ninguna manera, es decir, no habrá correlación entre las dos señales.

Si las partículas son grandes, la señal cambiará lentamente y la correlación persistirá durante mucho tiempo (figura 6.24). Si las partículas son pequeñas y se mueven rápidamente, la correlación se reducirá más rápidamente (figura 6.25)^[45].

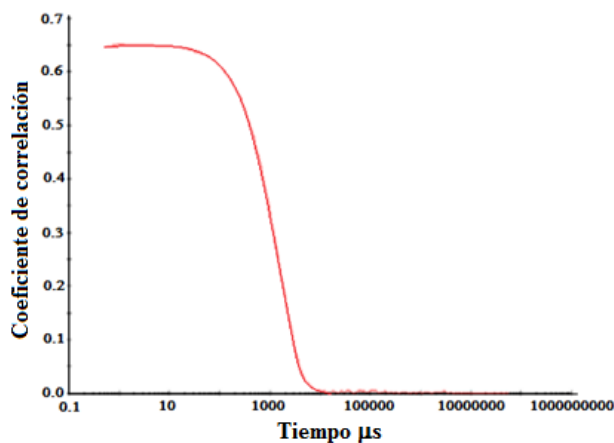


Figura 6.24. Correlograma típico de una muestra que contiene partículas grandes en las que la correlación de la señal tarda mucho tiempo en decaer^[52].

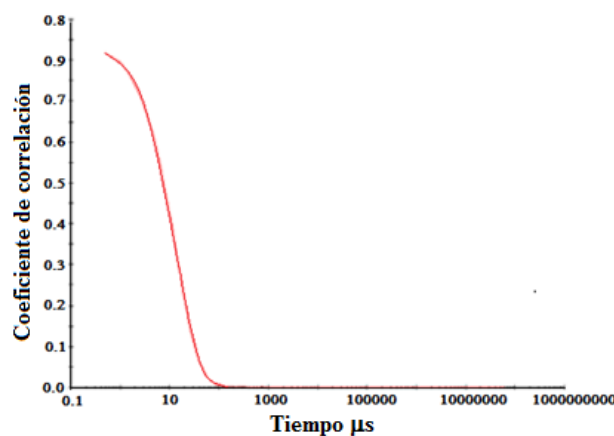


Figura 6.25. Correlograma típico de una muestra que contiene partículas pequeñas en las que la correlación de la señal se desintegra más rápidamente^[52].

Ver el correlograma de una medición puede dar mucha información sobre la muestra. El momento en que la correlación comienza a decaer significativamente es una indicación del tamaño medio de la muestra. Cuanto más pronunciada sea la línea, más monodispersada será la muestra. Por el contrario, cuanto más extendida se vuelve la decadencia, mayor es la polidispersidad de la muestra^[46].

6.2.7 La función de correlación.

El correlacionador utilizado en un instrumento, construirá la función de correlación $G(\tau)$ de la intensidad dispersada ^[47,48]:

$$G(\tau) = \langle I(t) \cdot I(t+\tau) \rangle \quad 6.9$$

Donde τ es la diferencia de tiempo (el tiempo de muestreo) del correlacionador. Para un gran número de partículas monodispersas en el movimiento *browniano*, la función de correlación es una función decreciente exponencial del tiempo de correlación τ :

$$G(\tau) = A[1 + B \exp(-2\Gamma\tau)] \quad 6.10$$

Donde:

A = la línea de base de la función de correlación.

B = intercepción de la función de correlación.

$$\Gamma = Dq^2 \quad 6.11$$

Donde:

D = Coeficiente de difusión traslacional

$$q = (4 \pi n / \lambda_o) \sin (\theta/2) \quad 6.12$$

De la cual:

n = índice de refracción del dispersante

λ_o = longitud de onda del láser

θ = ángulo de dispersión

Para muestras polidispersas, la ecuación puede escribirse como:

$$G(\tau) = A[1 + B g_1(\tau)^2] \quad 6.13$$

donde $g_1(\tau)$ es la suma de todos los decaimientos exponenciales contenidos en la función de correlación.

6.2.8 Obtención de información sobre el tamaño.

El tamaño se obtiene de la función de correlación utilizando varios algoritmos. La distribución de tamaños obtenida es una gráfica de la intensidad relativa de la luz dispersada por partículas en varias clases de tamaño y, por lo tanto, se conoce como distribución de tamaño de intensidad^[49]. Si la distribución por intensidad es un solo pico bastante suave, entonces no tiene mucho sentido hacer la conversión a una distribución de volumen usando la teoría de Mie. Si los parámetros ópticos son correctos, esto sólo proporcionará un pico de forma ligeramente diferente. Sin embargo, si la gráfica muestra una cola sustancial, o más de un pico, entonces la teoría de Mie puede hacer uso del parámetro de entrada del índice de refracción de la muestra para convertir la distribución de intensidad en una distribución de volumen. Esto dará entonces una visión más realista de la importancia de la cola o el segundo pico presente. En términos generales se verá que:

$$d(\text{intensidad}) > d(\text{volumen}) > d(\text{número})$$

Una manera muy simple de describir la diferencia entre las distribuciones de intensidad, volumen y número es considerar 2 poblaciones de partículas esféricas con diámetros de 5 y 50nm presentes en igual número (figura 6.26). Si se traza una distribución numérica de estas dos poblaciones de partículas, se obtendrá un gráfico consistente en 2 picos (situados a 5 y 50 nm) de una relación de 1 a 1. Si esta distribución de números se convirtió en volumen, entonces los 2 picos cambiarían a una relación 1:1000 (porque el volumen de una esfera es igual a $(4/3)\pi(d/2)^3$). Si esto se convirtiera adicionalmente en una distribución de intensidad, se obtendría una relación de 1:1000000 entre los 2 picos (porque la intensidad de la dispersión es proporcional a d^6)^[50]. Hay que recordar que en DLS, la distribución obtenida a partir de una medición se basa en la intensidad.

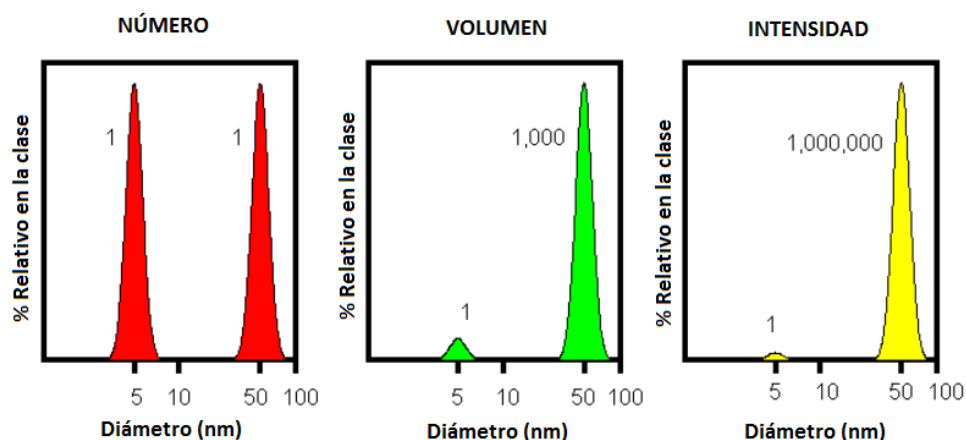


Figura 6.26. Distribuciones de número, volumen e intensidad de una mezcla bimodal de redes de 5 y 50 nm presentes en igual número^[51].

6.2.9 Configuración óptica de un instrumento dinámico de dispersión de luz.

Un sistema típico de dispersión dinámica de la luz (figura 6.27) consta de seis componentes principales^[51]: Primero, un láser **(1)** que proporciona una fuente de luz para iluminar la muestra contenida en una celda **(2)**. Para concentraciones diluidas, la mayor parte del haz láser pasa a través de la muestra, pero algunas se dispersan por las partículas dentro de la muestra en todos los ángulos. Se utiliza un detector **(3)** para medir la luz dispersa. En la serie Zetasizer Nano, la posición del detector estará en 175° o 90°, dependiendo del modelo en particular.

La intensidad de la luz dispersa debe estar dentro de un rango específico para que el detector lo mida con éxito. Si se detecta demasiada luz, entonces el detector se saturará. Para superar esto, se utiliza un atenuador **(4)** para reducir la intensidad de la fuente láser y por lo tanto reducir la intensidad de la dispersión. Para muestras que no dispersan mucha luz, tales como partículas muy pequeñas o muestras de baja concentración, se debe aumentar la cantidad de luz dispersada. En esta situación, el atenuador permitirá más luz láser a través de la muestra.

Para las muestras que dispersan más luz, como partículas grandes o muestras a mayor concentración, debe reducirse la intensidad de la luz dispersada. La posición apropiada del atenuador es determinada automáticamente por el software Nano y cubre un rango de transmisión de 100% a 0.0003%.

La señal de intensidad de dispersión del detector se pasa a una tarjeta de procesamiento digital llamada correlacionador **(5)**. El correlacionador compara la intensidad de dispersión en intervalos de tiempo sucesivos para obtener la velocidad a la que varía la intensidad. Esta información del correlacionador se pasa entonces a una computadora **(6)**, donde el software analizará los datos y derivará la información del tamaño.

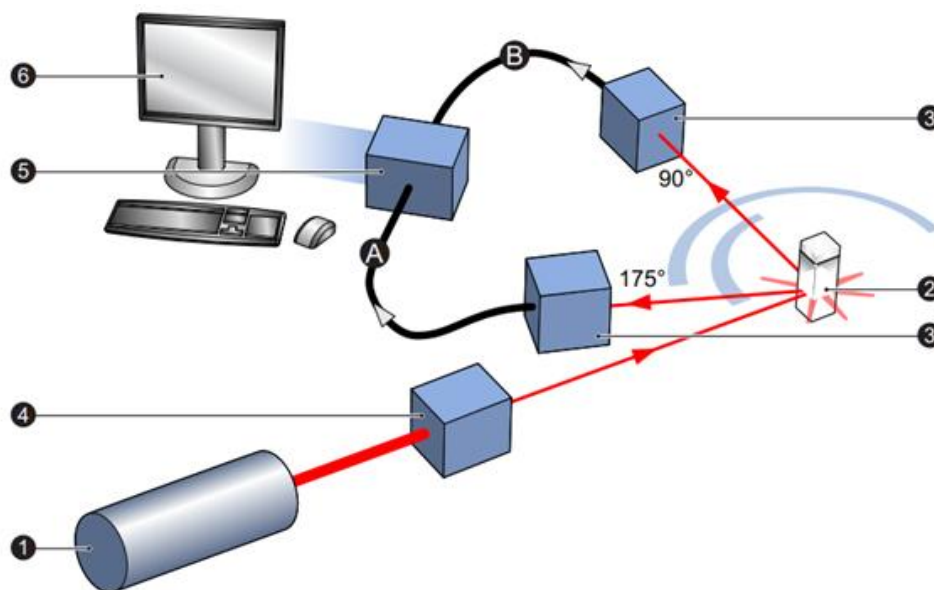


Figura 6.27. Configuraciones ópticas de la serie Zetasizer Nano para mediciones dinámicas de dispersión de la luz^[51].

REFERENCIAS.

- [1] **Fundamentals of quantum physics: Textbook for students of science and engineering**, P. Pereyra, Springer, (2012), 15.
- [2] **1000 Solved problems in modern physics**, A. A. Kamal, Springer, (2010), 87.
- [3] **Principles of radiation interaction in matter and detection**, C. Leroy and P. G. Rancoita, World Scientific Publishing, (2012), 1.
- [4] **Rubber nano blends: Preparation, characterization and applications**, G. Markovic and P. M. Visakh, Springer, (2016), 35.
- [5] **Additives in polymers: Industrial analysis and applications**, J. C. J. Bart, John Wiley & Sons, Ltd, (2005), 302.
- [6] **Fundamentals of UV-Visible spectroscopy**, A. Primer, Hewlett-Packard Company, (1996), 142.
- [7] **Boston studies in the philosophy of science**, Robert S. Cohen *et al.*, Springer, (1967), 253.
- [8] **FTIR & UV-Vis analysis of polymer(polystyrene, LDPE) samples**, A. Ashraf, Researchgate, (2014), 1.
- [9] **Fundamentals of molecular spectroscopy: Hardware**, Agilent Technologies, (2015), 15.
- [10] **Uses of derivative spectroscopy**, A. J. Owen, Agilent Technologies, (1995), 1.
- [11] **Colour measurement**, D. L. MacAdam, Springer, Berlin, (1981), 46.
- [12] **Laboratory instrumentation**, M. Haven *et al.*, John Wiley & Sons, Inc., (1995), 79.
- [13] **Fundamentals of analytical chemistry**, D. A. Skoog *et al.*, CENGAGE Learning, (2014), 658.
- [14] **Practical absorption spectrometry, techniques in visible and ultraviolet spectrometry**, C. Burgess and A. Knowles, Chapman and Hall, London, (1984), 22.
- [15] **Basic of nano technology**, Dr. Sangshetty Kalyane *et al.*, Horizon Books, (2017), 78.
- [16] **Nanotechnology applications for improvements in energy efficiency and enviromental management**, M. A. Shah, Information Science Reference, (2015), 25.
- [17] **Analysis and detection by capillary electrophoresis**, M. L. Marina *et al.*, Elsevier, (2005), 235.
- [18] **Physics: Principles with applications**, D. C. Giancoli, Pearson Education, (2006), 690.
- [19] **Undergraduate instrumental analysis**, J. W. Robinson *et al.*, Marcel Dekker, (2005), 96.
- [20] **Instrument engineers' handbook, third edition, volume three: Process software and digital networks**, B. G. Liptak, CRC Press, (2002), 639.
- [21] **Essentials of radiologic science**, R. Fosbinder and D. Orth, Wolters Kluwer Lippincott Williams and Wilkins, (2012), 214.

- [22] **Pharmaceutical analysis: A textbook for pharmacy students and pharmaceutical chemists**, D. G. Watson, Elsevier, (2005), 93.
- [23] **Physical properties of foods: Novel measurement techniques and applications**, I. Arana, CRC Press, (2012), 2.
- [24] **Introduction to spectroscopy**, D. L. Pavia *et al.*, Cengage Learning, (2009), 384.
- [25] **Handbook of analytical instruments**, R. S. Khandpur, Mc Graw Hill, (2015), 326.
- [26] **Instrumental multi-element chemical analysis**, Z. B. Alfassi, Springer Science & Business Media, (1998), 160.
- [27] **Enzyme kinetics: Catalysis and control: A reference of theory and best-practice methods**, D. L. Purich, Elsevier, (2010), 241.
- [28] **A simple, performant diode array spectrophotometer**, M. S. Caceci, Computers & Chemistry, 13(1), (1989), 33.
- [29] **A practical guide to geometric regulation for distributed parameter systems**, E. Aulisa *et al.*, CRC Press Taylor & Francis Group, (2014), 382.
- [30] **A computerized single-beam spectrophotometer: An easy setup**, W. Schmidt, Analytical Biochemistry, 125(1), (1982), 162.
- [31] **Diode array spectrometer: An optimised design**, H. H. Schlemmer and M. Machler, Journal of Physics E: Scientific Instruments, 18(11), (1985), 914.
- [32] **Agilent 8453 UV-Visiblespectroscopy system operator's manual**, Agilent Technologies Inc., (2002), 19.
- [33] **Nondestructive testing of food quality**, Joseph Irudayaraj, Blackwall Publishing, (2008), 168.
- [34] **Biointeractions of nanomaterials**, V. B. Sutariya and Y. Pathak, CRC Press, (2015), 165.
- [35] **Nanobiomaterials handbook**, B. Sitharaman, CRC Press, (2011), 30.
- [36] **Advances in food diagnostics**, F. Toldrá and L. M. L. Nollet, Wiley, (2007), 13.
- [37] **Dynamic light scattering and application to proteins in solutions**, D. Arzenšek, Ljubljana, (2010), 1.
- [38] **Characterization of polymeric phthalocyanine nanoparticles using dynamic light scattering laser**, S. K. Murarishetty, All Capstone Projects, (2012), 1.
- [39] **Solid-state properties of pharmaceutical materials**, S. R. Byrn, Wiley, (2016), 14.
- [40] **Basic introduction to bioelectromagnetics**, C. Furse, CRC Press, (2009), 129.
- [41] **Dynamic light scattering training**, R. Shaw, Malvern, (2014), 4.

- [42] **Thermal and rheological measurement techniques for nanomaterials characterization**, S. Thomas *et al.*, Elsevier, (2016), 37.
- [43] **Characterization of nanostructures**, S. Myhra and J. C. Rivière, CRC Press, (2013), 140.
- [44] **Handbook of surface and interface analysis: Methods for problem-solving**, J. C. Riviere and Sverre Myhra, CRC Press, (2009), 332.
- [45] **Determination of particle size and shape during the hydrolysis of $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.3}\text{Ti}_{0.7})\text{O}_3$ precursor solutions**, Q. Zhang *et al.*, Journal of Sol-Gel Science and Technology, 11(2), (1998), 141.
- [46] **Characterization techniques chapter II**, U. Raghavan, Ph. D. Thesis, University of Pune, (2011), 21.
- [47] **Information photonics: Fundamentals, technologies, and applications**, A. K. Datta, CRC Press, (2017), 44.
- [48] **Photon correlation spectroscopy**, C. Svanberg and R. Bergman, Chalmers University of Technology, (2005), 1.
- [49] **Light scattering technology for food property, quality and safety assessment**, R. Lu, CRC Press, (2016), 342.
- [50] **The nano-micro interface: Bridging the micro and nano worlds**, M. Van de Voorde, Wiley, (2015), 487.
- [51] **Zetasizer nano user manual: Size theory**, Malvern, (2017), 5.
- [52] **Dynamic light scattering: An introduction in 30 minutes**, DLS Technical Note, Malvern Instruments, (2014), 1.

CAPÍTULO VII.

MICROSCOPIA ELECTRÓNICA.

Los nanomateriales, específicamente Nps, son, sin duda, componentes clave en el desarrollo de nuevas tecnologías avanzadas. Aunque las Nps son quizás la más simple de las nanoestructuras, las tecnologías basadas en Nps cubren ampliamente diferentes campos, desde la remediación ambiental, la generación de energía y el almacenamiento hasta las aplicaciones en biociencia^[1-5].

En los últimos años, se ha avanzado mucho en nanociencia y nanotecnología gracias a la creciente disponibilidad de métodos físicos sofisticados para caracterizar los nanomateriales. La necesidad de conocer diferentes propiedades de Nps para hacerlas adecuadas para aplicaciones específicas ha potenciado un gran número de esfuerzos de investigación a nivel mundial encaminados a su adaptación. Sin embargo, el uso completo de estas estructuras en estas aplicaciones requiere información más detallada y una retroalimentación de los datos procedentes de técnicas de caracterización fiables^[6-8].

La caracterización de los nanomateriales incluye la determinación no sólo del tamaño y forma, sino también de las estructuras atómicas y electrónicas y otras propiedades importantes. En este capítulo describimos algunos de los métodos importantes empleados para la caracterización de nanoestructuras. La caracterización estructural es esencial para la investigación de nanomateriales. Dado que las nanoestructuras son usualmente demasiado pequeñas para ser visualizadas con microscopios ópticos convencionales, es importante usar herramientas apropiadas que caractericen adecuadamente su estructura y superficie en detalle a nivel molecular o atómico. Esto es importante no sólo para comprender sus propiedades fundamentales, sino también para explorar su funcionamiento funcional y técnico en aplicaciones tecnológicas.

Existen varias técnicas experimentales que pueden utilizarse para caracterizar las propiedades estructurales y de superficie de los nanomateriales, ya sea directa o indirectamente, por ejemplo, para mencionar algunas, microscopía de efecto túnel (*Scanning Tunneling Microscope, STM*), microscopía de fuerza atómica (*Atomic Force Microscope, AFM*), microscopía electrónica de barrido (*Scanning Electronic Microscope, SEM*), microscopía electrónica de transmisión (*Transmission Electron Microscopy, TEM*), infrarrojo (*IR*), Raman y dispersión dinámica de luz

(*Dynamic Light Scattering, DLS*)^[9-13]. Algunas de estas técnicas son más sensibles a la superficie que otras. La elección de las técnicas depende en gran medida de la información que se busca sobre el material.

7.1 Microscopía de barrido por sonda (SPM): AFM y STM.

La microscopía de barrido por sonda (*Scanning Probe Microscopy, SPM*) es un grupo de técnicas, que incluye STM y AFM, que han sido ampliamente aplicadas para caracterizar nanoestructuras con resolución espacial atómica o subatómica^[14-16]. Una característica común de estas técnicas es que una punta afilada de átomo explora a través de la superficie de la muestra y las imágenes se forman ya sea midiendo la corriente que fluye a través de la punta o la fuerza que actúa sobre la punta (Fig.7.1). La SPM puede ser operada en una serie de condiciones ambientales, en una variedad de líquidos o gases diferentes, permitiendo la imagen directa de superficies inorgánicas y moléculas orgánicas. Permite ver y manipular objetos a nanoescala y su invención es un hito importante en la nanotecnología.

7.1.1 Microscopía de Fuerza Atómica (AFM).

La AFM se basa en medir la fuerza entre la punta y la superficie sólida. La interacción entre dos átomos es repulsiva a corto alcance y atractiva a largo plazo. La fuerza que actúa sobre la punta refleja la distancia desde el átomo de punta al átomo de superficie, por lo que las imágenes pueden formarse detectando la fuerza mientras la punta se escanea a través del espécimen. Una aplicación más generalizada de AFM es la microscopía de fuerza de barrido, que puede medir las fuerzas de interacción magnética, electrostática, friccional o molecular que permite mediciones nanomecánicas. Para los nanomateriales no conductores, AFM es una mejor opción^[17,18].

Una configuración AFM típica implica una punta afilada montada en un voladizo de microescala, un láser, un detector sensible a la posición, un escáner de tubo piezoeléctrico (*piezoelectric tube, PZT*) y electrónica de control^[16]. El voladizo es típicamente silicio o nitruro de silicio con un radio de punta o curvatura del orden de los nanómetros (Fig.7.2). Cuando la punta se aproxima a una superficie de muestra, las fuerzas entre la punta y la muestra conducen a una deflexión del voladizo según la ley de *Hooke*. Dependiendo de la situación, las fuerzas que se miden

en AFM incluyen fuerza de contacto mecánica, fuerzas electrostáticas, unión química, fuerzas de *Van der Waals*, fuerzas capilares y fuerzas magnéticas.

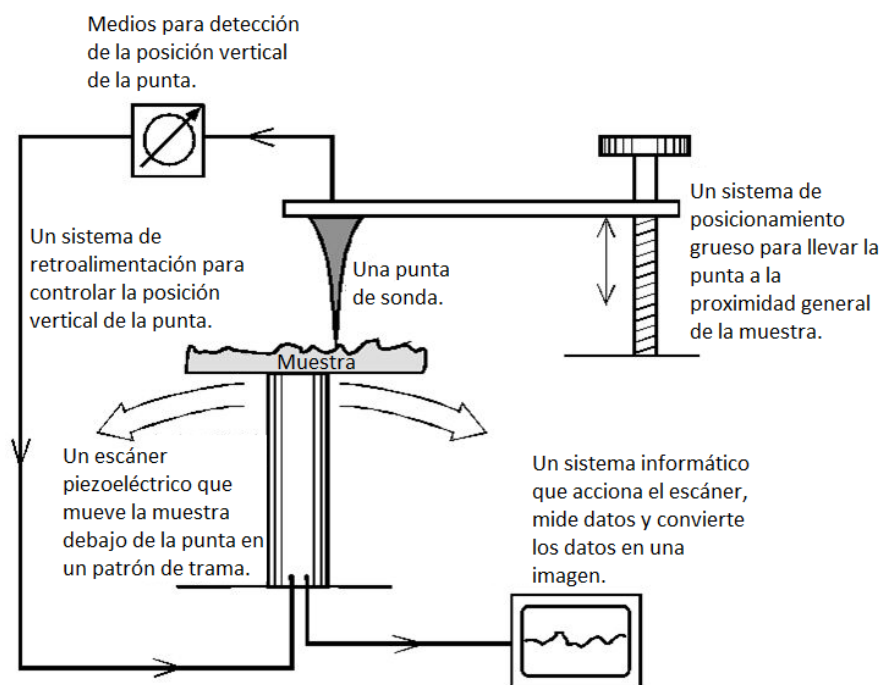


Figura 7.1. Microscopio de barrido por sonda.

Los microscopios SPM son una familia de instrumentos utilizados para estudiar las propiedades de las superficies de materiales desde el nivel atómico hasta el nivel de micras. Los SPM generalmente contienen los componentes ilustrados^[35]. Para evitar posibles contactos excesivos entre la punta y la superficie de la muestra, a menudo se emplea un mecanismo de realimentación para ajustar la distancia de la punta a la muestra para mantener una fuerza constante entre la punta y la muestra. Tradicionalmente, la muestra se monta en un *PZT* que puede mover la muestra en la dirección *z* para mantener una fuerza constante y tanto en las direcciones *x* como en *y* para escanear la muestra. El mapa resultante del área $s = f(x, y)$ representa la topografía de la muestra. El AFM puede ser operado en una serie de modos, dependiendo de la aplicación. En general, los modos de imagen posibles se dividen en modos estáticos (también llamados de contacto) y en una variedad de modos dinámicos (o sin contacto).

La AFM es capaz de proporcionar directamente información sin precedentes detallada sobre la escala atómica, que es importante para la comprensión del enlace químico y la estructura electrónica de átomos y moléculas.

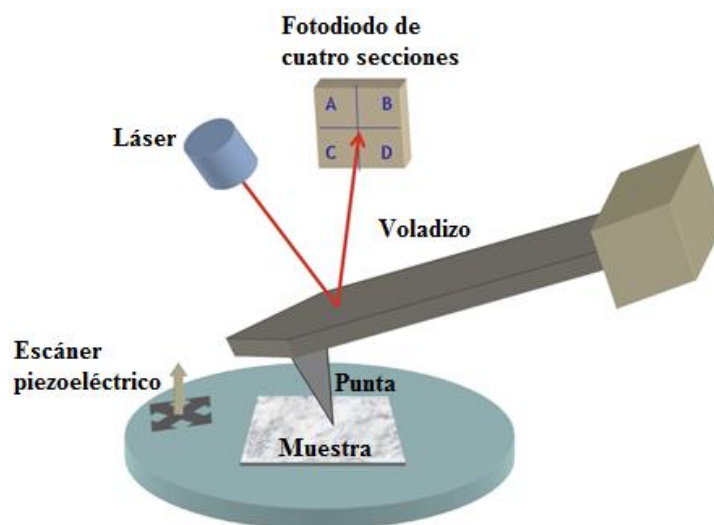


Figura 7.2. Esquema de los componentes de un AFM^[36].

7.1.2 Microscopía de efecto túnel (STM).

Otra poderosa técnica microscopía de barrido por sonda es la microscopía de efecto túnel, descubierta en los años ochenta^[19]. La STM se basa en la medición de la corriente de túnel entre una punta metálica y un espécimen. La punta del STM no toca realmente la superficie de la muestra medida. Se aplica una tensión entre la punta y el espécimen, típicamente entre unos pocos *mV* y unos pocos *V*. Si la punta toca la superficie de la muestra, el voltaje producirá una corriente eléctrica. Si la punta está muy lejos de la superficie, la corriente es cero, ya que es esencialmente un circuito abierto. La STM opera en el régimen de distancias extremadamente pequeñas entre la punta y la superficie de sólo 0.5 a 1.0 nm, o sólo unos pocos diámetros atómicos. A estas distancias, los electrones pueden tener un efecto túnel de la punta de la sonda a la superficie o viceversa, por lo que se denomina microscopía de túnel. Puesto que el túnel es un proceso débil, la corriente de túnel es por lo tanto muy baja. Los STM operan típicamente a corrientes de túnel entre unos pocos picoamperes y unos pocos nanoamperes. La corriente de túnel depende fuertemente de la distancia entre la punta y la muestra. Por lo tanto, la corriente de túnel proporciona una medida altamente sensible de la distancia entre la punta y la superficie. La punta STM está unida a un elemento piezoeléctrico utilizado para controlar la distancia precisa entre la punta y la superficie con un voltaje eléctrico. Esta tensión se ajusta de tal manera que la corriente de túnel es constante en la dirección *z*, lo que significa que la distancia entre la punta y la superficie de la muestra se mantiene constante. Este control de distancia se logra utilizando electrónica de retroalimentación. Mientras

que el control de distancia está activo, la punta puede ser movida en direcciones x y y paralelas a la superficie de la muestra para escanear sobre la superficie usando otras dos partes del elemento piezoeléctrico (Fig.7.3). A medida que la punta explora, la punta debe moverse en la dirección z perpendicular a x y y , a través del control de voltaje piezoeléctrico, para asegurar una corriente constante. Al hacerlo, el voltaje de control en la electrónica de realimentación contiene información sobre la topología de superficie de la muestra. Esta información suele ser transformada en imágenes 3D y representada gráficamente en una computadora para una fácil visualización^[20]. La STM es aplicable principalmente para muestras conductoras.

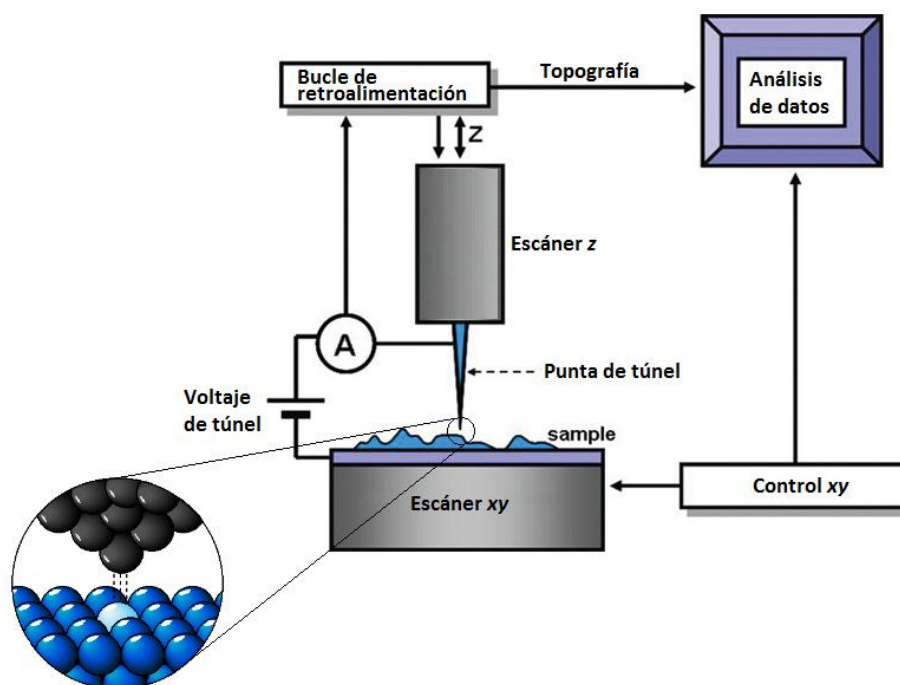


Figura 7.3. Esquema de los componentes de un STM.

7.2 Microscopía electrónica.

Dado que los efectos de difracción restringen la resolución de la microscopía óptica, las estructuras menores de $1\ \mu\text{m}$ no pueden ser observadas con luz. Por lo tanto, si se requiere imágenes a una resolución considerablemente mayor, se debe usar radiación electromagnética de longitudes de onda más cortas. Los haces de electrones presentan esta posibilidad. El desarrollo de microscopios electrónicos ha dado lugar a instrumentos que son capaces de conseguir

rutinariamente aumentos del orden de 1 millón y que pueden revelar detalles con una resolución de hasta aproximadamente 0.1 nm.

Cuando un haz de electrones interactúa con una muestra, se generan muchas señales medibles y se pueden transmitir, retrodispersar y difractar electrones (Fig.7.4). TEM utiliza los electrones transmitidos para formar una imagen de muestra, mientras que SEM utiliza electrones retrodispersados y electrones secundarios emitidos por la muestra.

Dependiendo del espesor de la muestra, los electrones transmitidos pasan a través de él sin sufrir pérdida de energía significativa. Dado que la atenuación de los electrones depende principalmente de la densidad y el grosor de la muestra, los electrones transmitidos forman una proyección bidimensional de la muestra. Esta es la base para la formación de imágenes TEM. Los electrones también pueden ser difractados por partículas si éstas están orientadas favorablemente hacia el haz de electrones; la información cristalográfica que se puede obtener de estos electrones difractados es la base para la difracción de electrones. Finalmente, los electrones del haz primario pueden chocar con los átomos de la muestra y estar dispersos o, a su vez, eliminar más electrones de estos átomos (electrones secundarios).

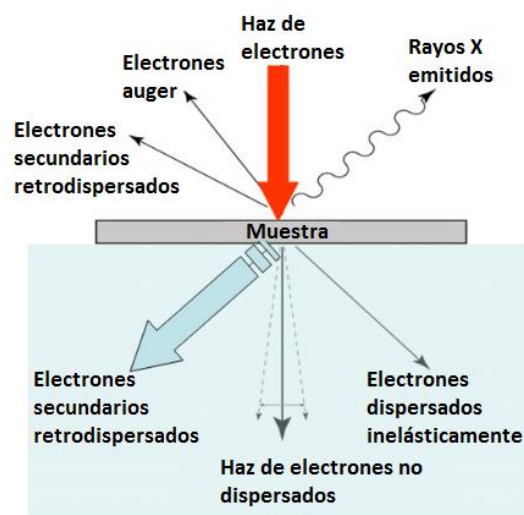


Figura 7.4. Procesos de dispersión y emisión involucrados en la microscopía de electrones.

Estos dos procesos (retrodispersión y generación de electrones secundarios) son más eficaces a medida que aumenta el número atómico del átomo. Si el haz de electrones primario está dirigido sobre la superficie de la muestra y el rendimiento de electrones secundarios o

retrodispersados se representa como una función de la posición del haz de electrones primario, es posible obtener imágenes tridimensionales de las muestras analizadas; este método es la base para SEM.

7.2.1 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM).

El desarrollo realizado en TEM ha permitido la imagen directa de estructuras atómicas en sólidos y superficies. Las partículas nanométricas están comúnmente presentes en muchos tipos diferentes de materiales y el uso de TEM permite recopilar información sobre el tamaño de partícula, la forma y cualquier capa superficial^[21,22]. Más recientemente, los cambios en la estructura de las Nps como resultado de las interacciones con los sustratos de fase gaseosa, líquida o sólida pueden ahora ser monitoreados por esta técnica^[23].

En recientes años, se han realizado una gran cantidad de nuevos desarrollos en microscopía electrónica para la nanotecnología. Esto incluye nuevas técnicas como la microscopía *in situ* utilizada para la obtención de imágenes de procesos dinámicos, la cartografía química cuantitativa, la imagen holográfica de campos eléctricos y magnéticos y la imagen de alta resolución^[24]. Por ejemplo, el estudio de las Nps se puede mejorar mucho con el uso de lentes corregidas por aberraciones, permitiendo resoluciones de imagen a niveles a veces inferiores a 1 Å^[25,26]. Este nivel de resolución de la imagen produce un nuevo nivel de comprensión del comportamiento de la materia en la nanoescala. TEM es una herramienta de caracterización estructural y química de alta resolución espacial^[27]. Un TEM moderno tiene la capacidad de imagen directa de átomos en especímenes cristalinos en resoluciones cercanas a 0.1 nm, más pequeño que la distancia interatómica. Un haz de electrones también puede enfocarse a un diámetro menor de ~ 0.3 nm, lo que permite un análisis químico cuantitativo de un único nanocrystal. Este tipo de análisis es extremadamente importante para caracterizar materiales a una escala de longitud de átomos a cientos de nanómetros. El TEM se puede utilizar para caracterizar nanomateriales para obtener información sobre el tamaño de las partículas, la forma, la cristalinidad y la interacción interpartícula^[28].

Una corriente de electrones monocromáticos producidos por un cañón de electrones se enfoca en un haz pequeño, delgado y coherente por dos lentes condensadoras (Fig.7.5). El haz de electrones está restringido por la abertura del condensador para eliminar los electrones de ángulo alto antes de que llegue al espécimen. En este caso, es importante que la muestra sea lo

suficientemente delgada como para permitir que algunos electrones transmitan a través de la muestra. La interacción entre el haz de electrones y la muestra genera electrones dispersados elásticamente e inelásticamente, junto con algunos electrones no dispersados, en la dirección hacia delante después de que se ha detectado la muestra. La señal detectada contiene información sobre la muestra. La detección implica varias lentes para enfocar los electrones que se detectarán antes de que alcancen la pantalla de detección de fósforo. Un objetivo opcional y una abertura de área seleccionada pueden usarse para restringir el haz; con la apertura objetiva aumentando el contraste y bloqueando los electrones difractados de ángulo alto y la abertura de área seleccionada permitiendo al usuario examinar la difracción periódica de electrones mediante arreglos ordenados de átomos en la muestra examinada.

Una precaución importante que debe tenerse en cuenta al realizar mediciones TEM en muestras que contienen Nps, es que pueden ser susceptibles al haz de electrones altamente energético del instrumento TEM^[29]. La susceptibilidad del haz hace que sea muy difícil a veces realizar estudios de difracción de electrones en Nps que son propensas al daño del haz. En este caso, mediante el uso de corrientes bajas de haz de electrones, es posible obtener imágenes de franja de celosía y difracción de electrones.

A pesar de todas estas ventajas, la imagenología TEM todavía presenta una serie de desafíos. Por ejemplo, la superposición de imágenes es un problema típico durante la observación. Cuando esto ocurre, la matriz circundante generalmente tiende a enmascarar las Nps soportadas. En algunos casos especiales, sin embargo, la existencia de una relación epitaxial entre las Nps y su soporte se puede utilizar para obtener información de tamaño y forma^[30].

Además, las Nps pueden ser susceptibles de sufrir daños bajo las condiciones de irradiación de haz de electrones que normalmente se utilizan para imágenes de alta resolución. Si bien las técnicas TEM y SEM pueden proporcionar información topológica, morfológica y composicional sobre la muestra, la TEM también puede proporcionar información cristalográfica. Además, TEM permite detectar patrones de difracción que también contienen información cristalográfica útil sobre la muestra.

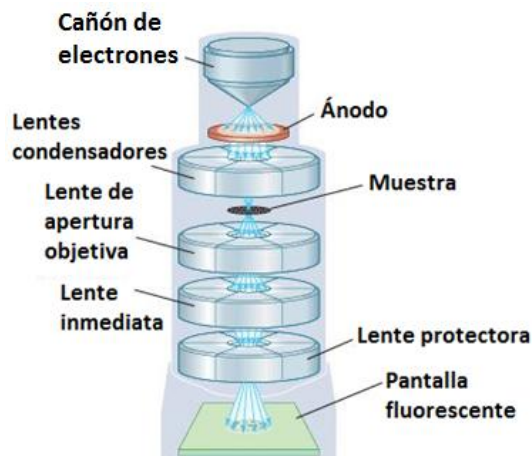


Figura 7.5. Estructura de un microscopio electrónico de transmisión.

7.2.2 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).

Hasta cierto punto, SEM es una herramienta limitada para caracterizar Nps. El principal problema con la aplicación de SEM al análisis de caracterización de Nps, es que a veces no es posible diferenciar claramente las Nps del sustrato. Los problemas se exageran aún más cuando las Nps en estudio tienen tendencia a adherirse fuertemente entre sí, formando aglomerados. A diferencia de TEM, SEM no puede resolver la estructura interna de estos dominios.

SEM es una técnica poderosa y popular para obtener imágenes de las superficies de casi cualquier material con una resolución de hasta aproximadamente 1 nm ^[10,11]. La resolución de imagen ofrecida por SEM depende no solo de la propiedad de la sonda de electrones, sino también de la interacción de la sonda de electrones con la muestra. La interacción de un haz de electrones incidente con la muestra produce electrones secundarios, con energías típicamente menores de 50 eV, cuya eficiencia de emisión depende sensiblemente de la geometría de la superficie, las características químicas de la superficie y la composición química en bulto^[31]. SEM puede así proporcionar información sobre la topología de la superficie, la morfología y la composición química. La capacidad de alta resolución ofrecida por SEM hace que sea conveniente para sondear nanomateriales cuyas características estructurales en la nanoescala son críticas para sus propiedades y funcionalidades.

En un microscopio electrónico de barrido típico (Fig.7.6), que funciona a partir de una fuente de electrones una corriente de electrones monocromáticos generados por un cañón de electrones

se condensa mediante la primera lente del condensador para formar el haz y limitar la cantidad de corriente, así como, junto con la abertura del condensador, para eliminar los electrones de alto ángulo del haz.

La segunda lente del condensador enfoca los electrones en un haz delgado, coherente y se usa una abertura de objetivo para eliminar aún más los electrones de ángulo alto del haz. Se usa un conjunto de bobinas para escanear el haz en forma de cuadrícula. Se usa un conjunto de bobinas para escanear el haz en forma de cuadrícula. La lente del objetivo enfoca el rayo de exploración en el espécimen deseado, un punto a la vez.

La interacción entre el haz de electrones y la muestra genera electrones retrodispersados, rayos X, electrones secundarios en una muestra gruesa o en bulto. Estos diversos electrones se detectan y la señal detectada contiene información sobre el espécimen bajo investigación. Los electrones retrodispersados son más sensibles a elementos más pesados que los electrones secundarios. La radiación de rayos X se puede detectar en una técnica llamada espectroscopia de dispersión de energía de rayos X que se puede utilizar para identificar elementos específicos^[32,33].

Sin embargo, SEM puede proporcionar información valiosa sobre la pureza de una muestra de Nps, así como una idea de su grado de agregación. Además, cuando las Nps son parte de nanoestructuras secundarias y terciarias, el SEM se convierte en una herramienta valiosa para evaluar su ubicación^[34]. La ubicación de las Nps metálicas sobre el soporte es evidente. Además, la micrografía SEM revela claramente el alto grado de dispersión y uniformidad de estas Nps metálicas sobre el sustrato.

La gran desventaja de ambos SEM y TEM en este contexto es que uno nunca puede estar seguro de que la imagen observada sea realmente representativa de la muestra de Nps en masa. En consecuencia, deben emplearse métodos sensibles al bulto que proporcionen información sobre la calidad, el tamaño y las propiedades estructurales de una muestra determinada. Entre estos métodos, la espectroscopia Raman y la absorción óptica brindan los resultados más completos.

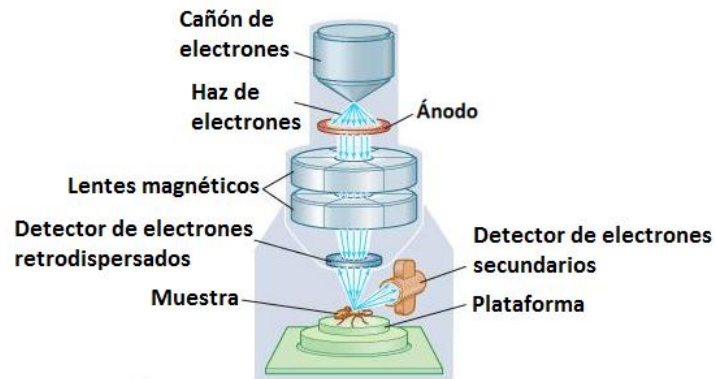


Figura 7.6. Estructura de un microscopio electrónico de barrido.

REFERENCIAS.

- [1] **Application of nanotechnology in biomedicine**, R. M. Navalakhe and T. D. Nandedkar, Indian J. Exp. Biol. 45(2), (2007), 160.
- [2] **Nanoparticles and their biological and environmental applications**, W. T. Liu, J. Biosci. Bioeng 102(1), (2006), 1.
- [3] **Metal nanoparticles**, C. C. Baker *et al.*, In: Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology 5, (2004), 449.
- [4] **The artificial cell design: Nanoparticles**, W. Yu, Artif. Cell Eng. Ther., (2007), 103.
- [5] **Nanoparticles in energy technology: Examples from electrochemistry and catalysis**, F. Raimondi *et al.*, Angew. Chem. Int. Ed., (2005), 2190.
- [6] **Characterization of nanoparticles for therapeutics. Nanomedicine**, J. B. Hall *et al.*, Nanomedicine 2(6), (2007), 789.
- [7] **Nanoparticle characterization: Analytical techniques & instrumentation**, M. Sequeira and S. G. Dixit, Chem. Ind. Digest. 12(1), (1999), 66.
- [8] **Characterization of nanoparticles**, M. D. Lechner, Mater. Sci. Forum 352, (2000), 87.
- [9] **Nanofabrication of self-assembled monolayers using scanning probe lithography**, G. Y. Liu *et al.*, Acc. Chem. Res. 33, (2000), 457.
- [10] **Transmission electron microscopy of shape-controlled nanocrystals and their assemblies**, Z. L. Wang, J. Phys. Chem. B 104, (2000), 1153.
- [11] **Optical properties and spectroscopy of nanomaterials**, Z. J. Zhong, World Scientific, (2009), 52.
- [12] **Self-assembled nanostructures. Nanoscale science and technology**, J. Z. Zhang *et al.*, NewYork: Kluwer Academic/Plenum Publishers, (2003), 316.
- [13] **Nanostructures & nanomaterials: Synthesis, properties & applications**, G. Cao, London: Imperial College Press., (2004), 433.
- [14] **Subatomic features on the silicon (111)-(7×7) surface observed by atomic force microscopy**, F. J. Giessibl *et al.*, J. Science 289, (2000), 422.
- [15] **Scanning probe microscopy and spectroscopy: Theory, techniques, and applications**, D. Bonnell, New York: Wiley-VCH; (2000), 9725.
- [16] **Atomic force microscopy: Fundamentals to most advanced applications**, E. Meyer, New York: Springer-Verlag TELOS, (2007), 250.
- [17] **Atomic force microscope**, G. Binnig *et al.*, Phys. Rev. Lett. 56, (1986), 930.

- [18] **Nato asi series. Series E**, H. J. Guntherodt *et al.*, Applied sciences. 286, (1995), 644.
- [19] **Scanning tunneling microscopy and its applications**, C. Bai, Springer-Verlag TELOS., (2007), 366.
- [20] **Real-space observation of the 2×1 structure of chemisorbed oxygen on Ni(110) by scanning tunneling microscopy**, A. M. Baro *et al.*, Phys. Rev. Lett. 52, (1984), 1304.
- [21] **Morphology of supported nanoparticles**, C. R. Henry, Prog. Surf. Sci., (2005), 92.
- [22] **An investigation of the surface structure of nanoparticulate systems using analytical electron microscopes corrected for spherical aberration**, R. Brydson and A. Brown, Turning Points in Solid-State, Material and Surface Science. RSC Publishing, (2008), 778.
- [23] **In situ high-resolution transmission electron microscopy in the study of nanomaterials and properties**, J. M. Howe *et al.*, MRS Bull 33(2), (2008), 115.
- [24] **New developments in transmission electron microscopy for nanotechnology**, Z. L. Wang, Adv. Mater. 15(18), (2003), 1497.
- [25] **A Cs corrected HRTEM: Initial applications in materials science**, J. L. Hutchison *et al.*, JEOL News, (2002), 37.
- [26] **A Practical solution for eliminating artificial image contrast in aberration-corrected TEM**, J. Yamasaki *et al.*, Microsc. Microanal. 14, (2008), 27.
- [27] **Characterization of nanophase materials**, Z. L. Wang, Wiley-VCH, (2000), 406.
- [28] **Structural analysis of self-assembling nanocrystal superlattices**, Z. L. Wang, Advan. Mater. 10, (1998), 13.
- [29] **Nanoscale EELS analysis of oxides: Composition mapping, valence determination and beam damage**, J. Bentley *et al.*, J. Phys. Conf. Ser. 26, (2005), 69.
- [30] **Characterisation of nanomaterials using transmission electron microscopy**, J. Smith *et al.*, The Royal Society of Chemistry, (2007), 1.
- [31] **Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis**, J. I. Goldstein *et al.*, Plenum Press., (1992), 820.
- [32] **SEM and TEM characterization of magnesium hydride catalyzed with Ni nano-particle or Nb₂O₅**, N. Hanada *et al.*, J. Alloy Compd. 450, (2008), 395.
- [33] **Fabrication and photocatalysis of CuO/ZnO nano-composites via a new method**, Z. L. Liu *et al.*, Advanced Functional Solid-State Materials 150, (2008), 99.
- [34] **Novel catalysts, catalyst support and catalyst coated membrane methods**, M. K. Debe, Handbook of Fuel Cells 3, John Wiley & Sons, Inc., (2003), 576.

CAPÍTULO VIII.

DESARROLLO EXPERIMENTAL.

La metodología en la que está sustentado el presente trabajo, consta de varias partes que comprenden principalmente la generación de nanopartículas de plata, Nps-Ag, con forma esférica mediante ablación láser^[1,2] y método químico^[3], el diseño y desarrollo (mediante la técnica de fotolitografía) de los contactos y el contenedor involucrados en el sustrato que toma la función de dispositivo sobre el cual se depositan las Nps metálicas para la determinación de su conductividad.

8.1 GENERACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE LAS NANOPARTÍCULAS DE PLATA.

Se generaron coloides de Nps-Ag esféricas mediante ablación con un láser YAG:Nd³⁺ (Brilliant de Quantel) a 10 Hz y de 5 ns de ancho temporal^[4,5] (Fig.8.1).

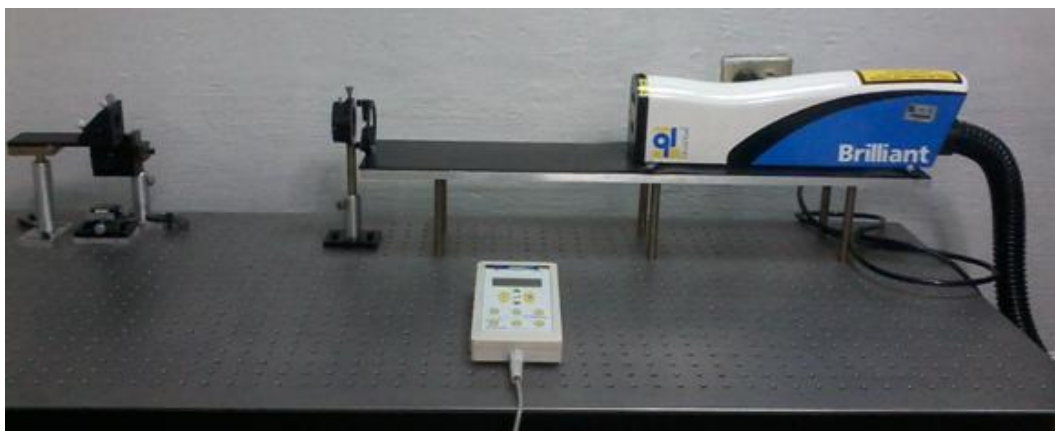


Figura 8.1. Láser YAG:Nd³⁺ (Brilliant de Quantel) a 10 Hz y de 5 ns de ancho temporal utilizado para la generación de Nps-Ag por ablación.

Inicialmente se tomaron los espectros de absorción de estas Nps-Ag en coloide con una concentración de 6,000 pulsos*, depositadas sobre un pedazo de cuarzo.

Primero, se midió la absorción de 0.5μl de coloide y se observó que el pico del plasmón se encontraba alrededor de los 405 nm.

* Una concentración de 6,000 pulsos se refiere a que en un volumen de agua de 12 ml, se realizó la ablación láser incidiendo dicha cantidad de pulsos sobre el blanco de plata.

Luego, se tomó 1.5 ml de este coloide para llevarlo a centrifugar a 5,000 rev/min durante 12 minutos, de esta manera, se obtuvieron dos derivados de tal coloide: uno, el sobrenadante, donde se encuentran las Nps más ligeras; y otro, el sedimentado, correspondiente a las Nps más pesadas. Posteriormente cada uno se llevó a medir para obtener sus espectros (Fig.8.2).

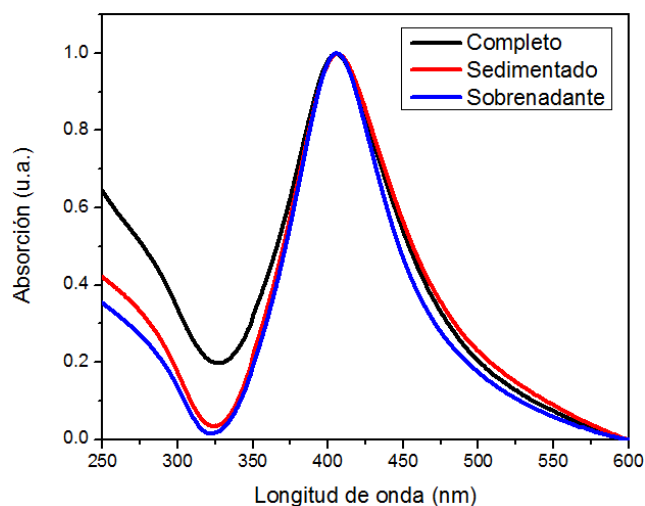


Figura 8.2. Comparación entre los espectros de absorción normalizados de los coloides.

El sobrenadante fue centrifugado a una velocidad de 10,000 rev/min durante 10 min, de este procedimiento se obtuvo un nuevo sedimentado (Fig.8.3).

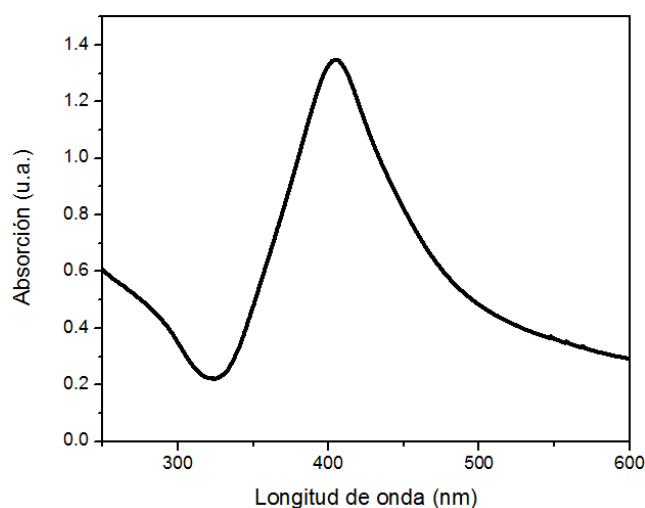


Figura 8.3. Espectro de absorción del sedimentado producido en el segundo proceso de centrifugación.

Los anteriores procedimientos se realizaron con la finalidad de separar, e identificar mediante el espectro de absorción, la forma y el tamaño de las Nps^[6-8] relacionadas con los diferentes procesos de centrifugación a los que fueron sometidos los coloides.

Ya que nuestro interés es observar el plasmón de las Nps-Ag^[9,10] depositadas sobre un sustrato de un material transparente en las regiones UV y visible, se tenía que considerar el tiempo durante el cual el plasmón se muestra activo y así tener una idea de cuál podría ser el intervalo de tiempo en que se podría tener una medición acertada una vez colocadas las Nps sobre el sustrato.

Por tanto, se construyo un pequeño contenedor que simularía el canal del dispositivo sobre el que se depositarían las Nps para las mediciones eléctrica y óptica. El canal, de 1x10mm aproximadamente, fue construido con una lámina de cuarzo como base y con vidrio cubre objetos como paredes del contenedor (Fig.8.4).

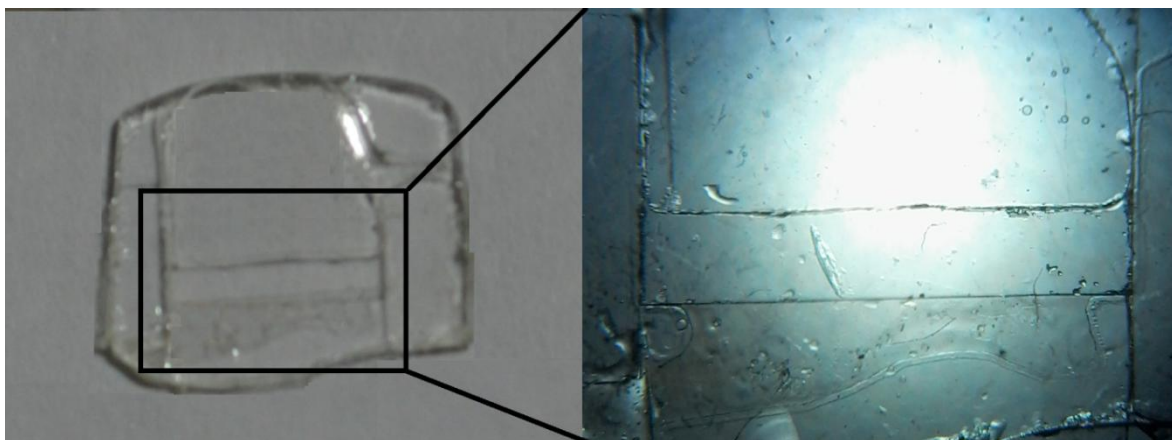


Figura 8.4. Contenedor de prueba para depósito de las Nps.

Estas mediciones se realizaron a partir del segundo sedimentado obtenido en los procedimientos anteriormente mencionados y las lecturas fueron tomadas en función del tiempo (Fig.8.5). El plasmón se observó aún a los 26 minutos de haber depositado la muestra y comenzado a tomar lecturas. Después de este intervalo, la curva ya no era observable en el espectro presentado por el equipo UV-Vis.

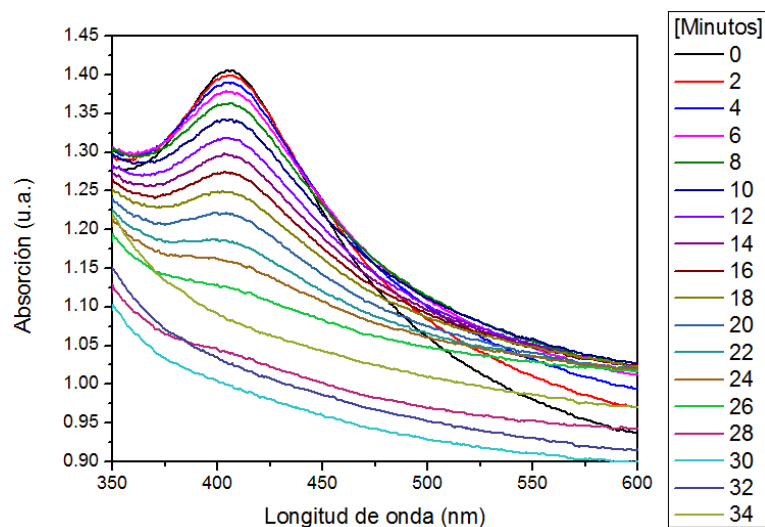


Figura 8.5. Espectro de absorción en función del tiempo de una muestra de Nps-Ag depositada en el canal contenedor de 1x10mm.

Luego de los experimentos realizados, se generaron más coloides de Nps-Ag mediante ablación láser a una concentración de 4800 pulsos (Fig.8.6).



Figura 8.6. Coloide de Nps-Ag a una concentración de 4800 pulsos generadas por ablación láser.

Nuevamente se centrifugó el coloide para separar las Nps más pesadas del resto y así obtener un concentrado de Nps con el tamaño que nos interesa (inicialmente entre 8 nm y 10 nm). Esto se hizo centrifugando 18 ml de coloide distribuidos en 12 microtubos de 1.5 ml cada uno, inicialmente a una velocidad de 5,000 rev/min durante un periodo de 12 min, luego se separó el sobrenadante del sedimentado, de los cuales el primero se sometió nuevamente a centrifugación, esta vez a una velocidad de 20,000 rev/min durante 30 min y se separó nuevamente el sobrenadante, siendo este utilizado en las pruebas (Fig.8.7). Una vez obtenido el material a utilizar,

se procedió a obtener los espectros de absorción en un rango que va desde los 200 nm hasta los 800 nm mediante un espectrofotómetro CARY UV-Vis de la serie 5000.



Figura 8.7. Material resultante del sedimentado del proceso de centrifugación.

Para esto se construyeron dos recipientes con caras de cuarzo más pequeños que los utilizados usualmente para las medidas de espectroscopía UV-Vis debido a que la cantidad de coloide a utilizar para nuestras medidas es muy poca (Fig.8.8).

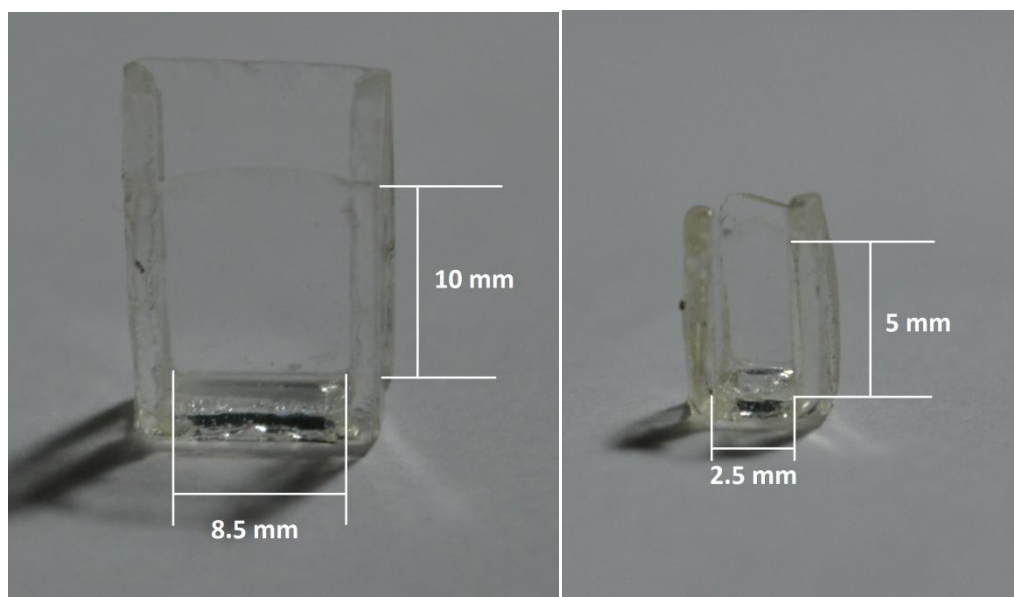


Figura 8.8. Recipientes de cuarzo para las mediciones UV-Vis de coloide de Nps.

Ya separados los diferentes tamaños de Nps, los coloides se caracterizaron mediante espectroscopía óptica UV-Vis para conocer el espectro de absorción referente al plasmón, el cual nos proporcionó nociones acerca del tamaño y la forma de las Nps (Fig.8.9).

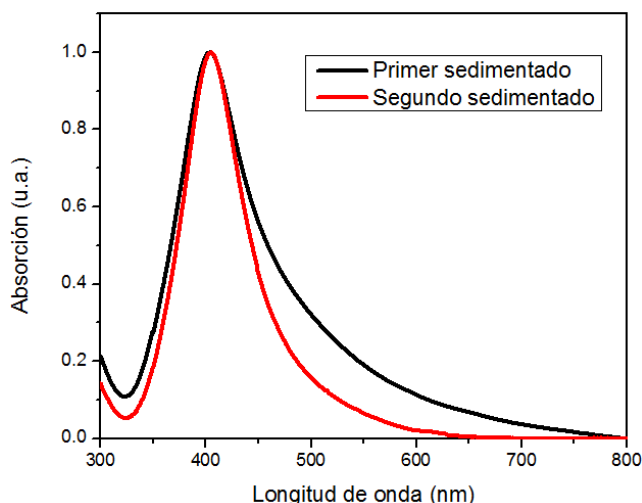


Figura 8.9. Espectros de absorción de los coloides obtenidos del proceso de centrifugado.

Para tener un mejor control sobre el tamaño, se realizó otro proceso de centrifugación que estaba dividido en cinco diferentes centrifugados en el que el sobrenadante del primero se sometía a un segundo proceso, el sobrenadante del segundo se sometía a un tercer proceso y así sucesivamente hasta llegar al quinto, obteniendo el material sedimentado de cada uno de los diferentes procesos (Fig.8.10). Estos centrifugados se realizaron de la siguiente manera:

1. 5,000 rev/min durante 5 min.
2. 10,000 rev/min durante 10 min.
3. 15,000 rev/min durante 15 min.
4. 20,000 rev/min durante 20 min.
5. 25,000 rev/min durante 25 min.

Una vez obtenido el material, las muestras de cada centrifugado se llevaron a STEM.

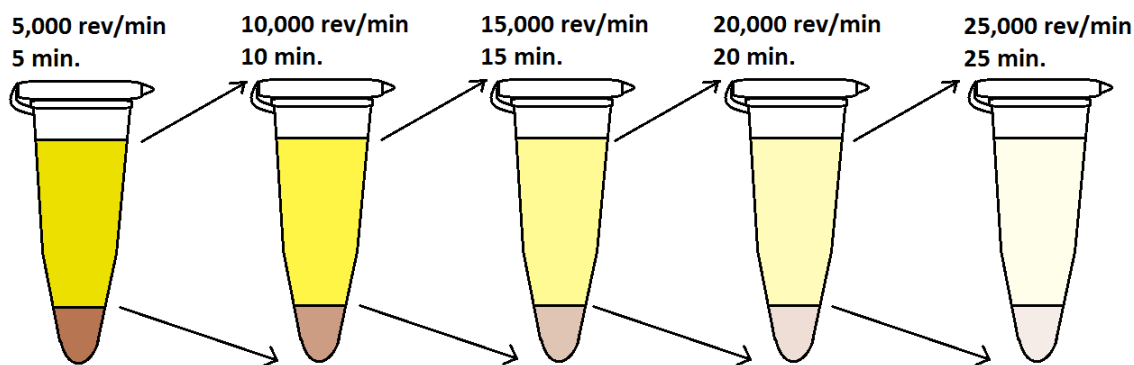


Figura 8.10. Esquema de los cinco procesos de centrifugación a diferente velocidad y duración.

8.2 DISEÑO Y CONSTRUCCIÓN DEL DISPOSITIVO.

Básicamente, el diseño consta de cuatro electrodos impresos sobre un sustrato de vidrio. Por dos electrodos se hace circular una pequeña corriente (del orden de decenas de μA aproximadamente) y por los otros dos se tomaría la lectura del voltaje entregado debido a la resistencia de la muestra y la corriente circulante a través de esta.

Este diseño se basa en el método de cuatro puntas para mediciones de resistencia eléctrica^[11]. En este método, una corriente, I , circula a través de una muestra resistiva (carga) y en los extremos de esta se mide la caída de voltaje, V , provocada por la misma. Debido a que los instrumentos de medición de voltaje presentan una alta impedancia en la entrada, no circula corriente a través de ellos, por lo que no hay caída de voltaje además de la presente en la carga. Esto se muestra en la figura 8.11.

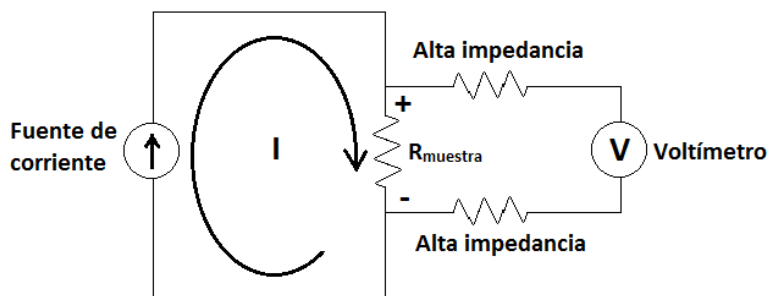


Figura 8.11. Esquema de la configuración para mediciones de cuatro puntas.

Por lo que:

$$V = IR_{muestra}$$

En cuanto a la disposición de los contactos que se depositaron sobre el sustrato, se tomó en cuenta lo mencionado en el capítulo 4 sección 2 “Medición a cuatro puntas”, donde para tales mediciones se consideran principalmente dos parámetro:

- La separación entre sondas (s)
- El grosor de la muestra (t)

A partir de esto, se establecen dos expresiones para calcular la resistividad de la muestra medida, dependiendo si t es mucho mayor o mucho menor que s . El espesor de la muestra (la altura del depósito de Nps-Ag) es de algunos cientos de nanómetros, por lo que para este caso la expresión adecuada es la ecuación 4.3 del capítulo IV “Métodos para determinar la conductividad eléctrica”, que toma al espesor de la muestra mucho menor que la separación entre sondas ($t \ll s$):

$$\rho = \left[\frac{\pi t}{\ln 2} \right] \left(\frac{V}{I} \right)$$

Primero, fue necesario cortar pedazos de un vidrio portaobjetos con diferentes medidas: 1.5x1.5cm y 2x2cm. Las primeras pruebas del proceso de fotolitografía se realizaron con sustratos de vidrio sobre los que se depositó una película delgada de cobre de 1.5 μm (Fig.8.12). Tomando como base tales medidas, se realizaron diferentes modelos con diferentes distribuciones de los cuatro electrodos con la finalidad de que una vez efectuadas las pruebas, se comparen los resultados y se opte por el modelo más conveniente (Fig.8.13).



Figura 8.12. Pedazos de vidrio con una película delgada de cobre depositada.

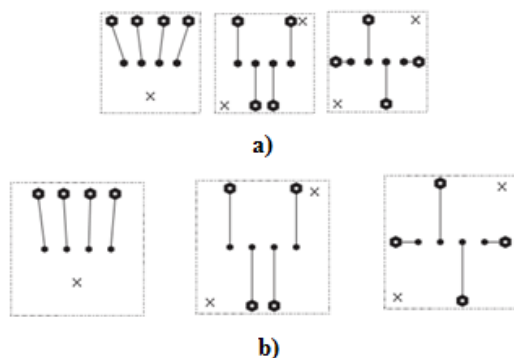


Figura 8.13. Primeros diseños tentativos para los contactos: a) Placas de 1.5x1.5cm con electrodos de 1.2mm de diámetro y contactos centrales de 1 mm de diámetro. b) Placas de 2x2cm con electrodos de 1.2mm de diámetro y contactos centrales de 0.8 mm de diámetro. El grosor de las líneas para todos los modelos es de 0.08mm.

Estas pruebas se efectuaron de la siguiente manera:

- Primero se depositó fotorresina positiva sobre la placa con cobre mediante *spin coating* a una velocidad de 2,500 rev/min durante un minuto.
- Luego de depositada la fotorresina, la placa fue llevada a la parrilla a calentarse a 100°C durante un minuto. Esto para eliminar en la mayor medida posible el solvente de la fotorresina.
- Después, a la placa de cobre, ya con la fotorresina depositada, se le coloca la máscara con el dibujo del circuito que se deseaba imprimir y fue expuesta a la iluminación ultravioleta por 10 segundos para sensibilizar la fotorresina antes de llevarla al revelador.
- Cuando está terminada la exposición de la placa a la iluminación ultravioleta, esta se calentó nuevamente en la parrilla a una temperatura igual a la anterior para asegurar una mejor fijación de la fotorresina. La placa se sumerge en revelador para fotorresina positiva por alrededor de 25 segundos y se observa como poco a poco se distingue el dibujo de la máscara sobre la placa de cobre (Fig.8.14).

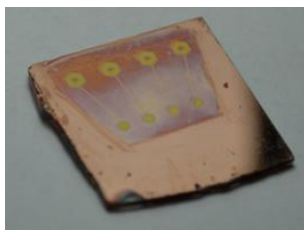


Figura 8.14. Primer resultado obtenido del proceso de fotolitografía.

Una vez revelada correctamente la placa, se realiza el ataque químico con cloruro férrico para retirar el exceso de cobre y así obtener el circuito impreso deseado. Sin embargo, la técnica anteriormente mencionada, resultó ser muy poco eficiente para la construcción del dispositivo, por lo que luego de varias pruebas, se optó por utilizar otra técnica de litografía conocida como “*lift off*”^[12], además de cambiar el material para el depósito a oro, ya que el cobre probablemente se oxidaría debido al contacto con el agua del coloide en la que están suspendidas las Nps-Ag. La técnica “*lift off*” consiste básicamente en hacer primero el proceso de fotolitografía y luego, sobre esta, depositar el material requerido, en este caso un metálico, ya sea mediante *sputtering* o vía evaporación física (Fig.8.15); a diferencia de la técnica utilizada previamente en la que primeramente se depositaba el material y luego se hacía la fotolitografía.



Figura 8.15. Esquema del proceso de fotolitografía mediante la técnica “*lift off*”.

Para el caso de los contactos se imprimieron máscaras de acetato con los dibujos de cuatro electrodos con un grosor de línea de 400 μm dentro de un área cuadrada de 10x10 mm. Sobre una placa de cuarzo de igual área que la del dibujo en la máscara (10x10mm) se realizó el proceso de fotolitografía, quedando esta placa finalmente cubierta en su mayoría por fotorresina a excepción de las partes donde se desea colocar los electrodos, para luego llevarlo a depositar la película de oro, y una vez depositado el material, se retira la fotorresina con acetona y con esta el exceso de material (Fig.8.16).

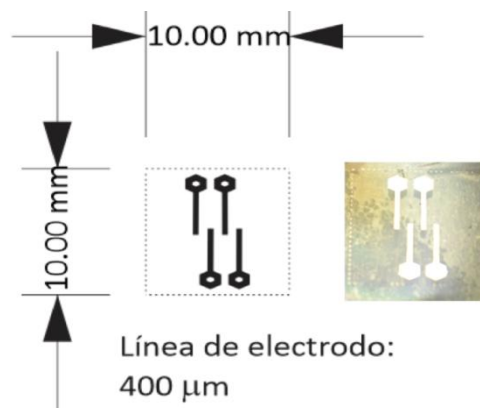


Figura 8.16. Dibujo de la máscara para la fotolitografía de los contactos comparada con la foto del sustrato con los contactos ya depositados.

Cabe mencionar que algunas pruebas se realizaron también utilizando plata para los contactos debido a su mejor adherencia con el vidrio; sin embargo desde que se estableció el objetivo del proyecto, se consideró el oro como el material ideal para hacer los contactos debido a su magnífica conductividad eléctrica y poca tendencia a la oxidación en comparación con otros materiales como el cobre, la plata y el aluminio.

La idea fue construir un contenedor sobre los contactos ya depositados en el que se depositarían las Nps anteriormente generadas y caracterizadas para de esta manera medir su conductividad eléctrica como se muestra en la figura 8.17.

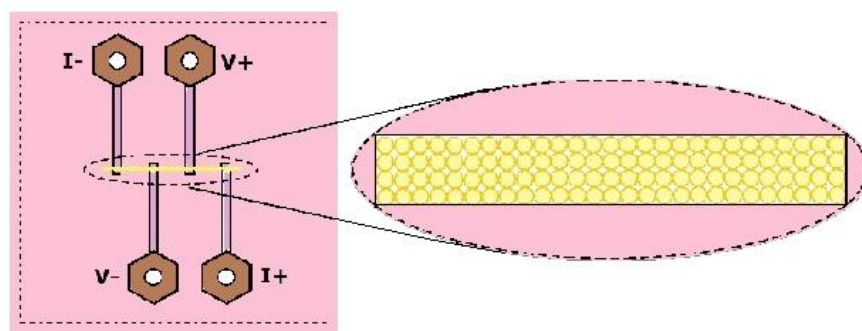


Figura 8.17. Esquema representativo del contenedor para el depósito de Nps.

Hay que mencionar que el prototipo construido, no fue completamente eficiente, ya que al momento de depositar las Nps, era muy difícil hacerlo de manera uniforme, esto se debió a varios

factores, entre los que se encontraban las dimensiones relativamente grandes respecto al tamaño de las Nps, el material de las Nps y la tensión superficial del agua en el que se encuentran las Nps.

Debido a lo mencionado anteriormente, se decidió realizar algunas pruebas preliminares considerando un mejor empaquetamiento de Nps mediante el llamado *efecto mancha de anillo* o *efecto de mancha de café*^[13,14], en el que se deposita una gota de coloide sobre una superficie y se deja que la solución se evapore, al evaporarse el líquido, las Nps presentes se decantan hacia la orilla del área de la huella dejada por la gota, quedando así un anillo de Nps con una mejor disposición y uniformidad (Fig.8.18).

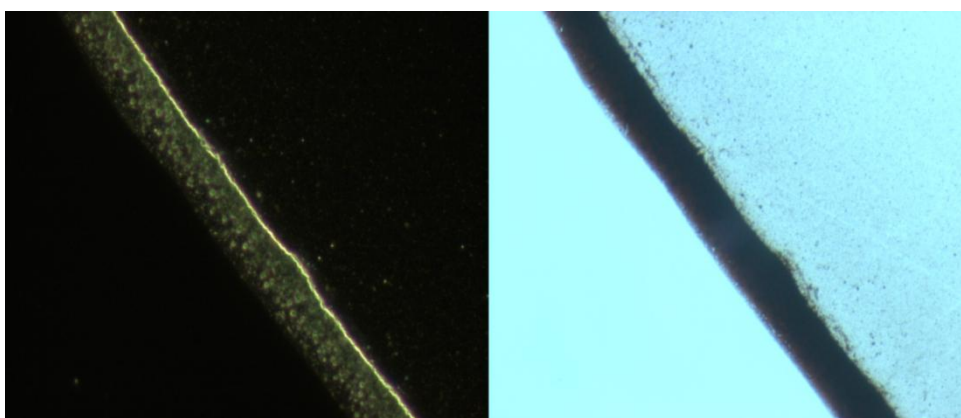


Figura 8.18. Imagen tomada por microscopio de campo oscuro de un segmento del anillo de Nps.

Con el anillo logrado y para tener una medición preliminar, se colocaron dos contactos con pintura de plata y se realizaron pruebas de dos puntos sobre la muestra montada en un equipo de medición y al vacío como muestran las figuras 8.19 y 8.20.

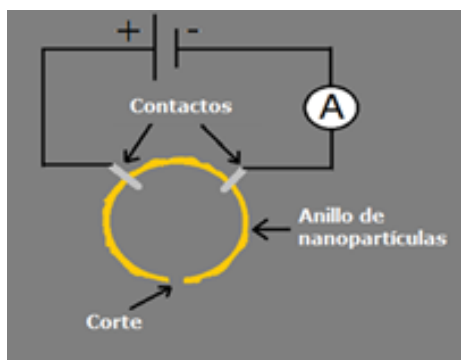


Figura 8.19. Diagrama del arreglo experimental para las pruebas preliminares de conductividad eléctrica del anillo de Nps por dos puntas.

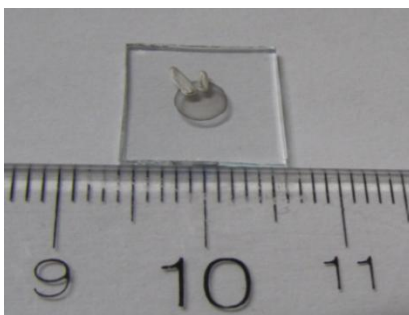


Figura 8.20. Contactos de pintura de plata colocados sobre el anillo de Nps.

Con las pruebas efectuadas y los resultados previamente obtenidos, finalmente se tuvieron las consideraciones necesarias para la adecuada construcción con los recursos con que disponemos, del microdispositivo para medir la resistencia eléctrica de depósitos de Nps metálicas. La figura 8.21 muestra los diseños para las máscaras utilizadas en la construcción del microdispositivo.

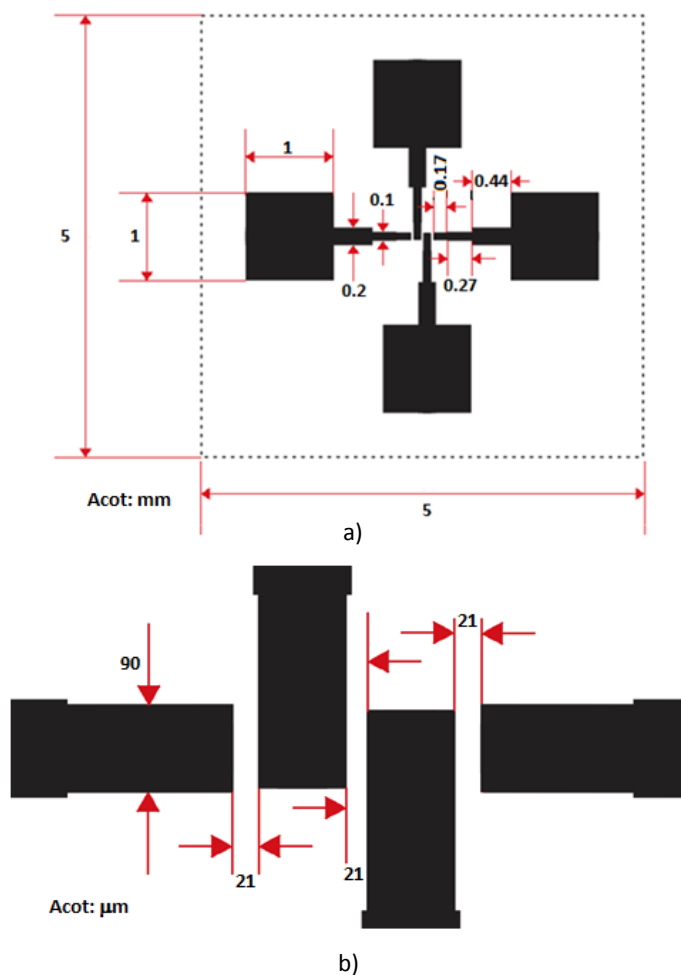


Figura 8.21. Medidas de los contactos en el microdispositivo. a) Completo y b) Parte interior.

Después de haber construido los contactos de oro con 50 nm de espesor sobre el sustrato de vidrio, mediante la misma técnica de fotolitografía se depositó el contenedor donde se colocarían las Nps para medir su resistencia. La figura 8.22 muestra el diseño de la máscara para el contenedor y la figura 8.23 muestra la imagen en microscopio óptico del dispositivo ya construido.

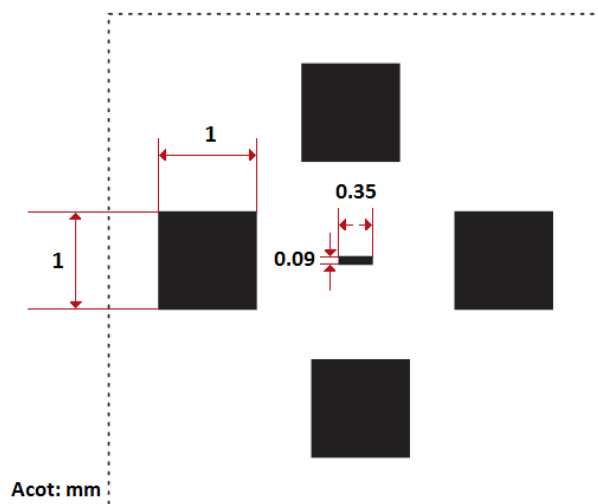


Figura 8.22. Medidas del canal contenedor para las Nps metálicas.

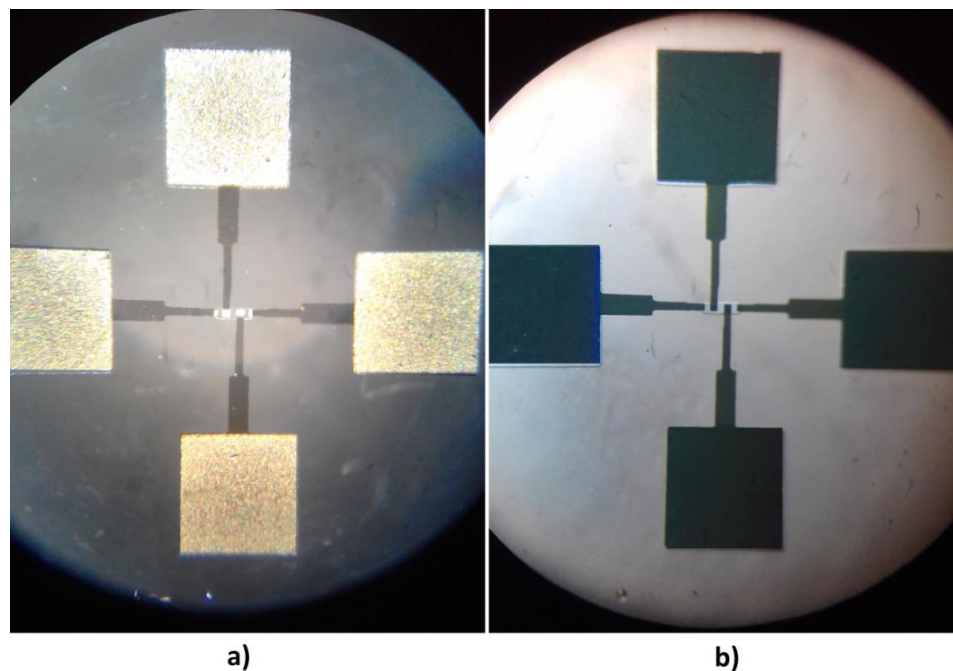


Figura 8.23. Imágenes en microscopio del dispositivo para medir la resistencia de depósitos de Nps. a) reflexión y b) transmisión.

8.3 LAS MEDICIONES.

8.3.1 El equipo de medición.

Las mediciones se realizaron en un equipo montado específicamente para realizar mediciones de conductividad eléctrica mediante dos y/o cuatro puntas.

Este equipo consta de una cámara de vacío dentro de la cual se coloca la muestra a medir; una fuente de corriente DC Keithley G221, que suministra la corriente que pasará a través de la muestra; un voltímetro digital Keithley 2110 de 5 ½ dígitos, el cual medirá la diferencia de potencial en la muestra debida a su propia resistencia y a la corriente que la atraviesa; y una tarjeta de adquisición que funciona como interfaz entre los instrumentos y la computadora para el procesamiento de los datos (Fig.8.24).

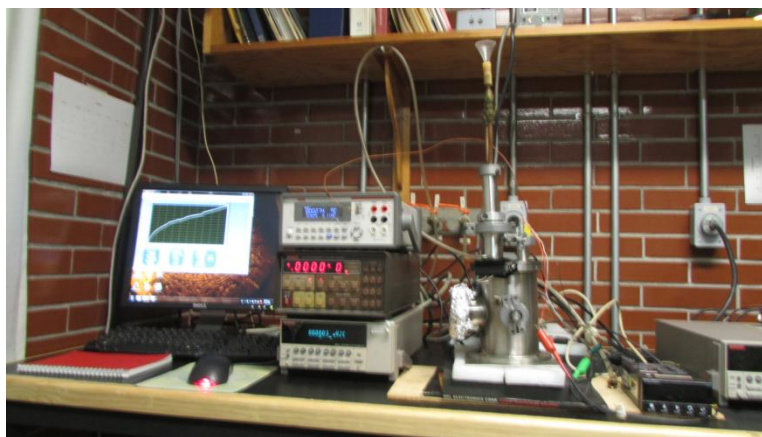


Figura 8.24. Equipo para medición de resistencia eléctrica por dos y cuatro puntos.

8.3.2 La muestra.

Se utilizaron los sedimentados de dos tipos de muestras de Nps-Ag para obtener su conductividad eléctrica, una generada por ablación láser y la otra generada por método químico. Estos sedimentados fueron obtenidos de un proceso de centrifugación a 5,000 rev/min durante 12 min.

Las mediciones se realizaron depositando una pequeña gota de coloide ($\approx 0.25 \mu\text{l}$) sobre los contactos de oro como se observa en la figura 8.25. En el momento de depositar la gota, se buscaba que el segmento del anillo de Nps sedimentadas al evaporarse el líquido del coloide, fuera lo más

cercano posible a un segmento recto, para así considerar una medición de cuatro puntos colineales y de esta manera simplificar los cálculos.

Los parámetros de corriente utilizados para la medición, se determinaron dependiendo de la muestra y observando la respuesta que entregaba, pero en general se hicieron barridos de corriente de entre 1 y 10 μA , tanto en ambiente como en vacío.

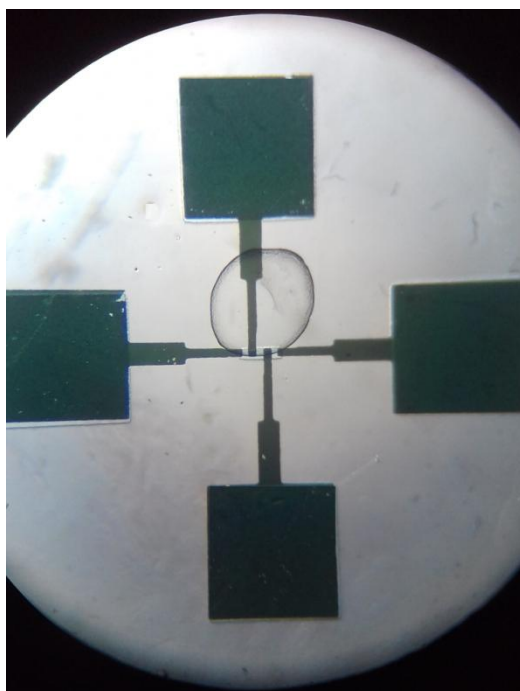


Figura 8.25. Anillo de Nps-Ag depositado sobre los contactos para la medición de cuatro puntos.

Previo a las mediciones, se corroboró que no hubiese contacto entre los cuatro microelectrodos para asegurar una lectura correcta. Esto se efectuó con un equipo Sourcemeeter 2401 de Keithley en su función de medición de resistencia.

REFERENCIAS.

- [1] **Pulsed laser ablation in liquid: Towards the comprehension of the growth processes**, J. Lam, Université Claude Bernard - Lyon I, (2015), 7.
- [2] **Preparation of silver nanoparticles by pulsed laser ablation in liquid medium**, L. F. Hamza and Dr. I. M. Ibrahim, International Journal of Engineering and Computer Science 3(9), (2014), 8261.
- [3] **Silver nanoparticles synthesized by direct photoreduction of metal salts. Application in Surface-Enhanced Raman Spectroscopy**, R. Sato-Berrú *et al.*, J. Raman Spectrosc. 40, (2009), 376.
- [4] **Lasers: Quantel brochure**, QUANTEL, (2008), 6.
- [5] **Optical spectroscopic studies of titanium plasma produced by an Nd:YAG laser**, M. Hanif *et al.*, Optics and Spectroscopy 114(1),(2013), 7.
- [6] **Shape effects in plasmon resonance of individual colloidal silver nanoparticles**, J. J. Mock *et al.*, J. Chem. Phys. 116(15), (2002), 6755.
- [7] **Calculated absorption and scattering properties of gold nanoparticles of different size, shape, and composition: Applications in biological imaging and biomedicine**, P. K. Jain *et al.*, J. Phys. Chem. B 110, (2006), 7238.
- [8] **Size distribution of silver nanoparticles: UV-Visible spectroscopic assessment**, D. Rucha *et al.*, Nanoscience and Nanotechnology Letters 4(1), (2012), 30.
- [9] **Optical properties of silver nanoparticles for surface plasmon resonance (SPR)-based biosensor applications**, L. Mahmudin *et al.*, Journal of Modern Physics, (2015), 1071.
- [10] **UV/Vis/IR Spectroscopy analysis of nanoparticles**, Nanocomposix, (2012), 1.
- [11] **Electrical characterization of photovoltaic material and devices**, R. O. Bell, Silicon Processing for Photovoltaics I, (1985), 211.
- [12] **Handbook of nanotechnology**, B. Bharat, Springer, (2006), 197.
- [13] **Ring stain effect at room temperature in silver nanoparticles yields high electrical conductivity**, S. Magdassi *et al.*, Langmuir, 21 (2005), 10264.
- [14] **Suppression of the coffee-ring effect by shape-dependent capillary interactions**, P. J. Yunker *et al.*, Nature 476, (2011), 308.

CAPÍTULO IX.

RESULTADOS, DISCUSIÓN Y CONCLUSIONES.

En este capítulo se presenta los resultados de: El proceso de centrifugación para separar las nanopartículas de plata, Nps-Ag, por tamaño, sus imágenes obtenidas por STEM, la dispersión de su tamaño, sus espectros de absorción, imágenes SEM del anillo formado por las Nps-Ag y las medidas de conductividad eléctrica de las Nps-Ag con y sin vacío.

9.1 RESULTADOS PRELIMINARES.

Los resultados preliminares fueron obtenidos por el método de dos puntas y mostraron una alta resistividad en el anillo de Nps. Este resultado justifica el uso del método de cuatro puntos para muestras de tamaño micro y nanométrico. Además, la alta resistividad podría explicarse considerando factores como la de dimensión del anillo, el ambiente y la tendencia de las Nps-Ag para formar sulfatos.

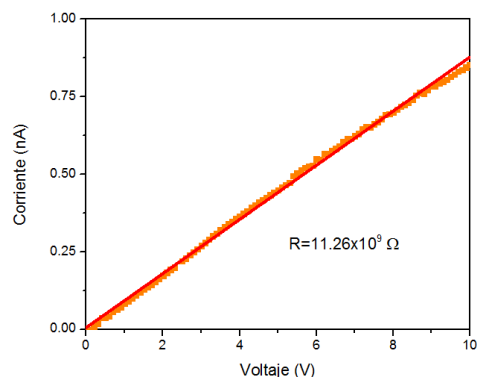


Figura 9.1. Gráfica preliminar de resistencia de la muestra de Nps depositada como anillo.

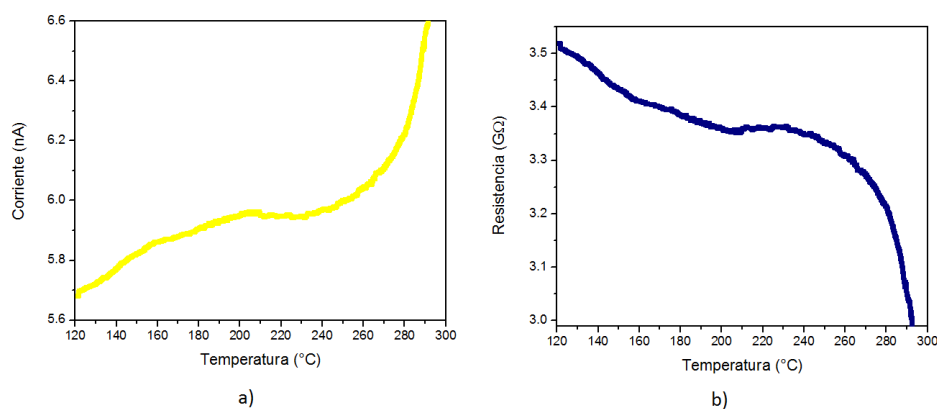


Figura 9.2. Gráficas de temperatura contra a) corriente y b) resistencia.

9.2 CENTRIFUGACIÓN DE LAS NANOPARTÍCULAS DE PLATA.

Las siguientes imágenes corresponden al proceso de cinco centrifugaciones a diferente velocidad y duración, con su respectivo gráfico de distribución de tamaños, realizado en coloides de Nps-Ag generadas mediante ablación láser.

1. Centrifugado a 5,000 rev/min durante 5 min.

1) Sobrenadante.

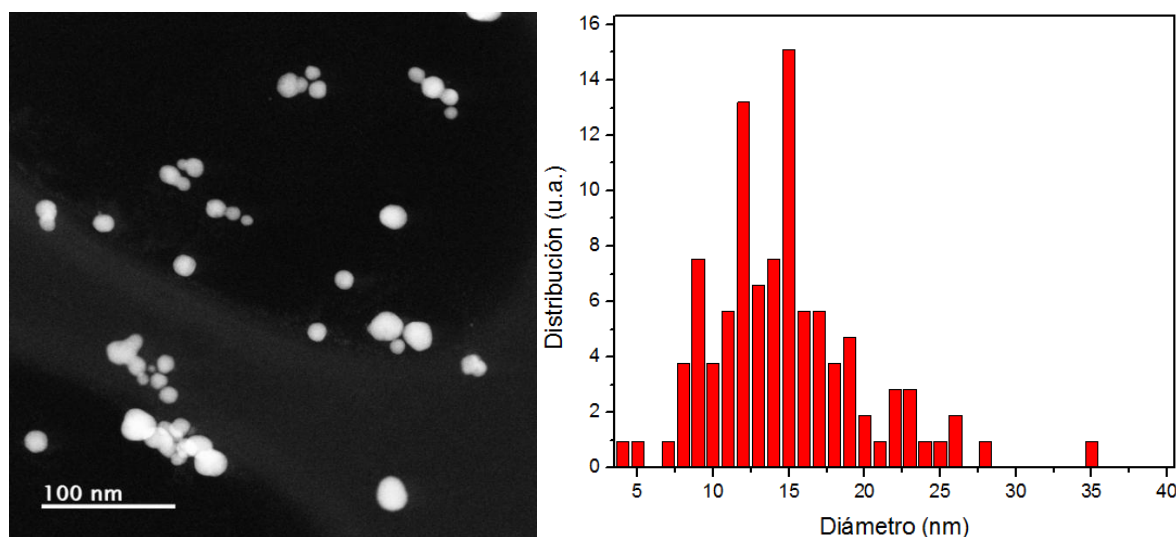


Figura 9.3. Nps-Ag obtenidas del sobrenadante del proceso de centrifugación a 5,000 rev/min durante 5 min.
a) Imagen tomada por STEM de una porción del coloide. b) DLS de la muestra.

La figura 9.3a muestra Nps obtenidas del sobrenadante de la centrifugación a 5,000 rev/min por 5 min, se observa que hay presencia de Nps-Ag de diferentes tamaños y geometrías, predomina la esférica pero también se observa estructuras faceteadas. En 9.3b se muestra la distribución de las Nps-Ag con tamaños que van desde 2 a 35 nm de diámetro, pero la mayor concentración es alrededor de 8 a 18 nm de diámetro.

2) Sedimentado.

Se puede observar en la figura 9.4a que hay Nps-Ag de diferentes tamaños, principalmente de grandes diámetros, pero no hay Nps-Ag menores a 8 nm. La geometría principal es esférica pero también hay otras formas como triangulares redondeadas e icosaédricas.

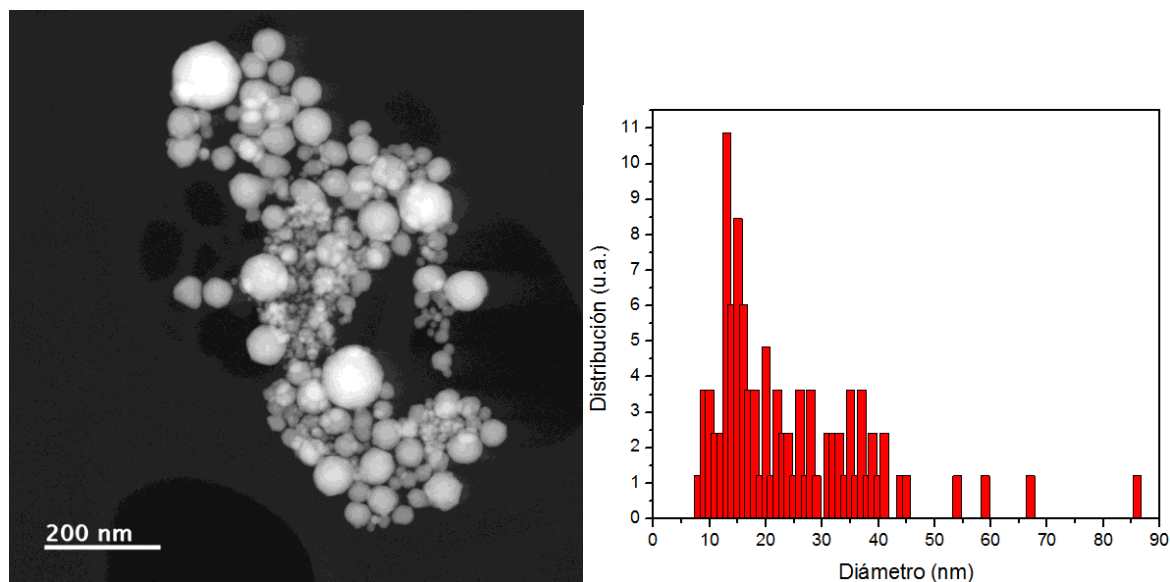


Figura 9.4. Nps-Ag obtenidas de la sedimentación del proceso de centrifugación a 5,000 rev/min durante 5 min. a) Imagen tomada por STEM de una porción. b) DLS de la muestra.

En 9.4b se muestra la distribución corroborándose que no existen Nps-Ag con diámetros menores a 8 nm. El grado de dispersión es alto. La mayoría de Nps-Ag se encuentran entre de 8 a 40 nm de diámetro, pero existen Nps de 60 y 85 nm. Esto indica que las Nps más grandes y por lo tanto más pesadas se sedimentaron por el efecto de la centrifugación.

La Figura 9.5 muestra el espectro de absorción de las Nps-Ag obtenidas del sobrenadante y la sedimentación; como se observa el espectro del sobrenadante presenta un pico de resonancia del plasmón muy definido, lo que indica que la gran dispersión de tamaño de las Nps contribuyen a incrementar el ancho espectral y desplazar el pico de resonancia de 404 a 409 nm.

Además, se observa que para las muestras provenientes del sedimentado se muestra no solo el pico del dipolo a 404 nm si no también la del cuadrupolo a aproximadamente 350 nm.

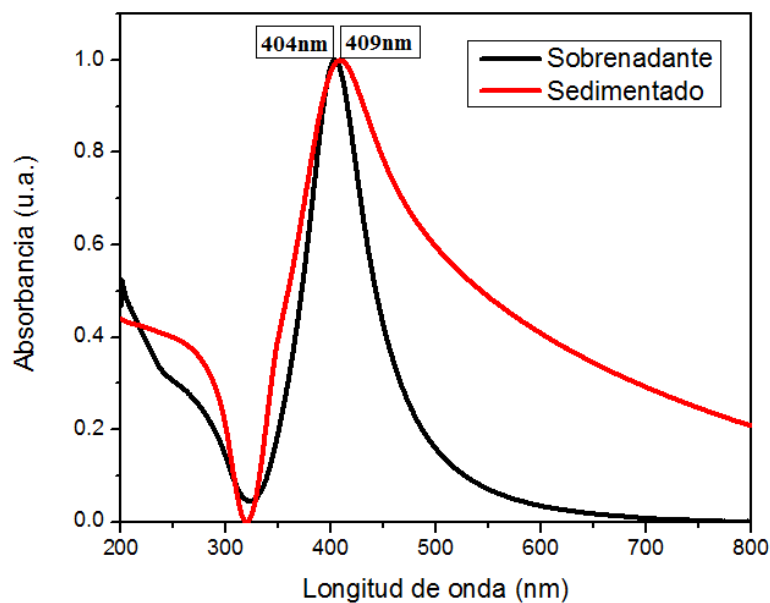


Figura 9.5. Espectros de absorción normalizados de las Nps-Ag en el coloide sometidas al proceso de centrifugación a 5,000 rev/min durante 5 min, mostrando la posición en longitud de onda del pico del plasmón.

2. Centrifugado a 10,000 rev/min durante 10 min.

1) Sobrenadante.

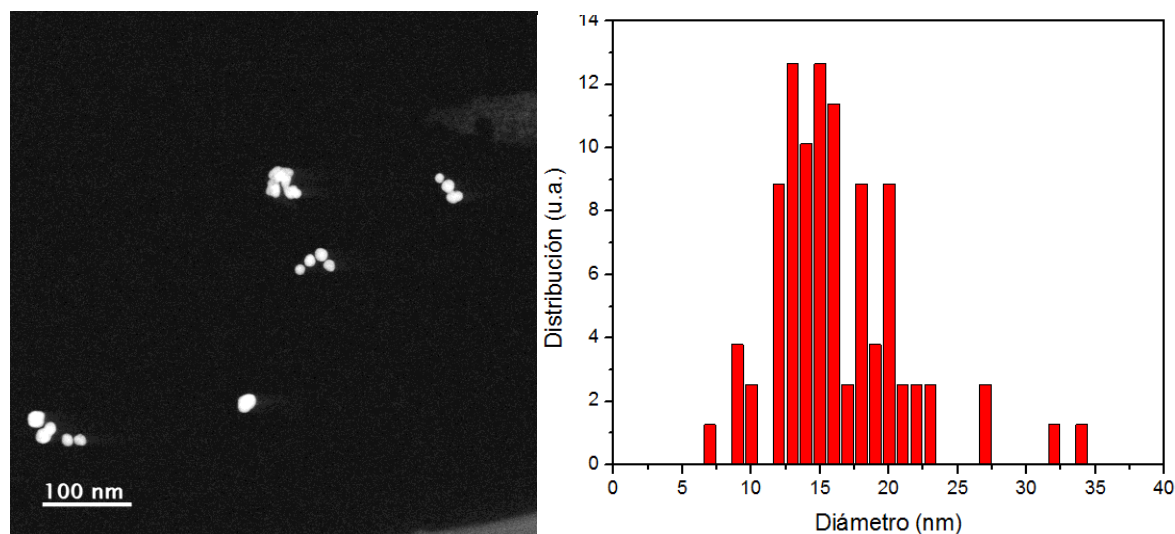


Figura 9.6. Nps-Ag obtenidas del sobrenadante del proceso de centrifugación a 10,000 rev/min durante 10 min. a) Imagen tomada por STEM de una porción. b) DLS de la muestra.

La Figura 9.6a muestra Nps-Ag de tamaño más uniforme, en 9.6b se observa que la dispersión de los diámetros esta de 8 a 35 nm. Esto nos indica que el proceso de centrifugación es correcto y nos está permitiendo separar las Nps por tamaño.

2) Sedimentado.

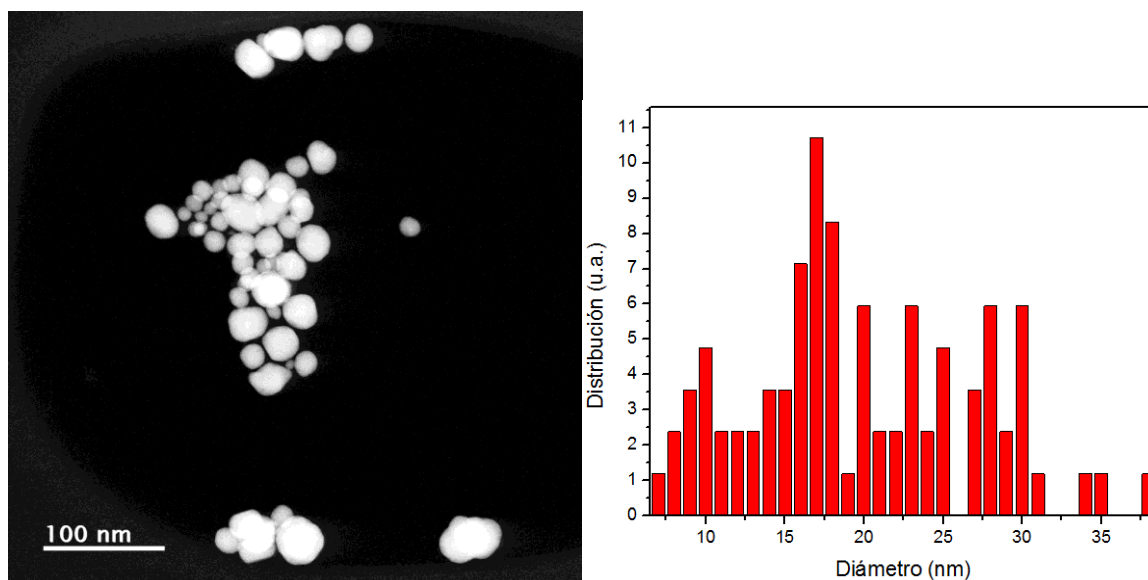


Figura 9.7. Nps-Ag obtenidas de la sedimentación del proceso de centrifugación a 10,000 rev/min durante 10 min. a) Imagen tomada por STEM de una porción. b) DLS de la muestra.

La figura 9.7 muestra que durante la centrifugación se han sedimentado Nps desde 2 nm a 40 nm de diámetro, esto es entendible porque algunas Nps pequeñas se quedan atrapadas durante el proceso y se precipitan junto con las más grandes. Hay que destacar que en esta etapa ya no se observan Nps mayores a 40 nm, a diferencia de lo mostrado en la Figura 9.2. donde se tenía Nps hasta de 85 nm de diámetro. En la Figura 9.7a se observa que la mayoría de las Nps son de forma esférica pero aún se tiene estructuras faceteadas principalmente las más grandes. La dispersión del tamaño se muestra en la Figura 9.7b donde se reporta que hay mayor densidad de Nps cuyos diámetros están de 8 a 30 nm.

La figura 9.8 muestra el espectro de absorción para las muestras centrifugadas a 10,000 rev/min por 10 min. La muestra del sobrenadante tiene un pico de resonancia del plasmón a 401 nm y su ancho sigue siendo menor que el del sedimentado, sin embargo el ancho espectral del sedimentado se ha reducido fuertemente y se ha desplazado a 405 nm. Si bien el ancho espectral es mayor que el de la muestra del sobrenadante no se observa la banda del cuadrupolo.

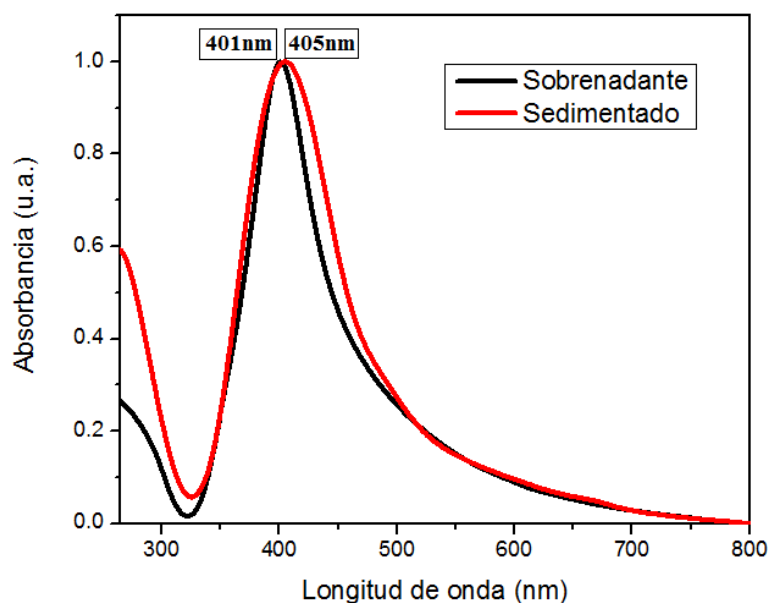


Figura 9.8. Espectros de absorción normalizados de las Nps-Ag en el coloide sometidas al proceso de centrifugación a 10,000 rev/min durante 10 min, mostrando la posición en longitud de onda del pico del plasmón.

3. Centrifugado a 15,000 rev/min durante 15 min.

1) Sobrenadante.

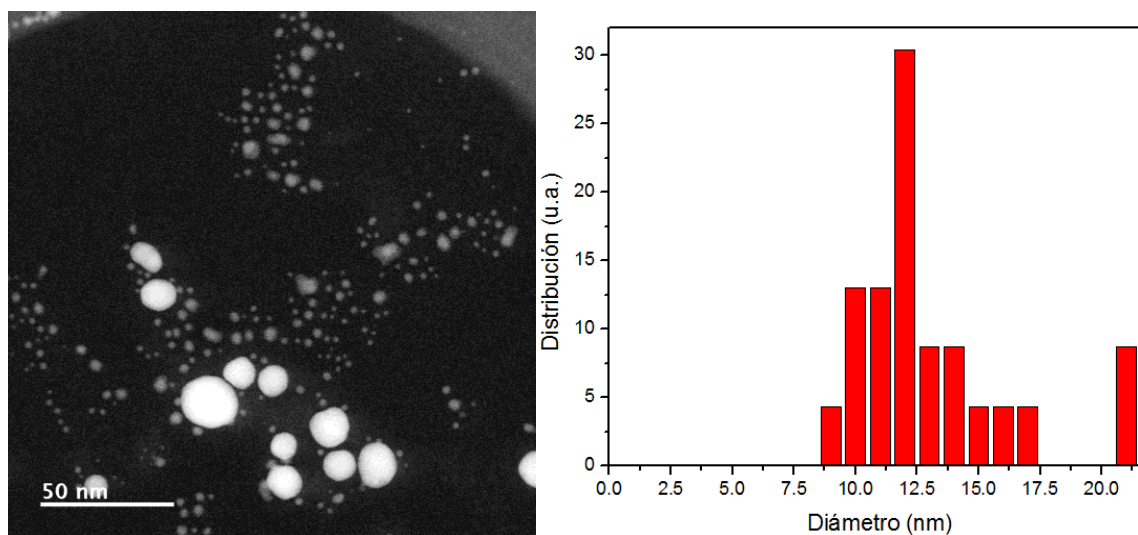


Figura 9.9. Nps-Ag obtenidas del sobrenadante del proceso de centrifugación a 15,000 rev/min durante 15 min. a) Imagen tomada por STEM de una porción. b) DLS de la muestra.

La figura 9.9.a muestra las Nps-Ag más uniformes en su tamaño y forma, además que ya no se observan estructuras faceteadas. En 9.9.b se muestra la dispersión de la distribución de los tamaños de las Nps. En esta muestra los diámetros de las Nps oscila entre 8 a 17 nm, Es importante notar que no se observa Nps de mayor diámetro que 27 nm.

2) Sedimentado.

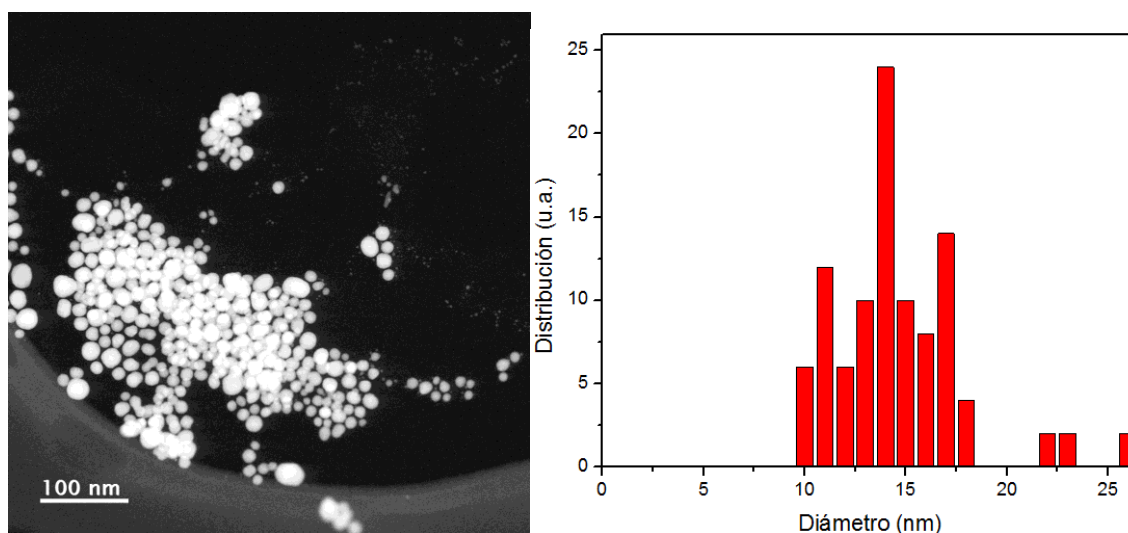


Figura 9.10. Nps-Ag obtenidas de la sedimentación del proceso de centrifugación a 15,000 rev/min durante 15 min. a) Imagen tomada por STEM de una porción. b) DLS de la muestra.

La Figura 9.10a muestra un tamaño bastante uniforme de las Nps para el proceso de centrifugado que se realizó. En 9.10b puede verse que los diámetros de las Nps están centradas de 10 a 18 nm, solo hay presencia de muy pocas Nps de 22 y 27 nm de diámetro. Esto nos indica que tanto la velocidad de centrifugación y el tiempo están ayudando a separar las Nps de acuerdo a su peso y por lo tanto a su tamaño.

En la Figura 9.11 se observa que los espectros de absorción de la muestra sobrenadante y precipitada son más próximas entre en su ancho espectral, la poca dispersión en las muestras precipitadas se manifiesta en su ancho espectral que tiene forma más gausseana, los picos de la resonancia del plasmón se ha desplazado de 399 nm a 406 nm.

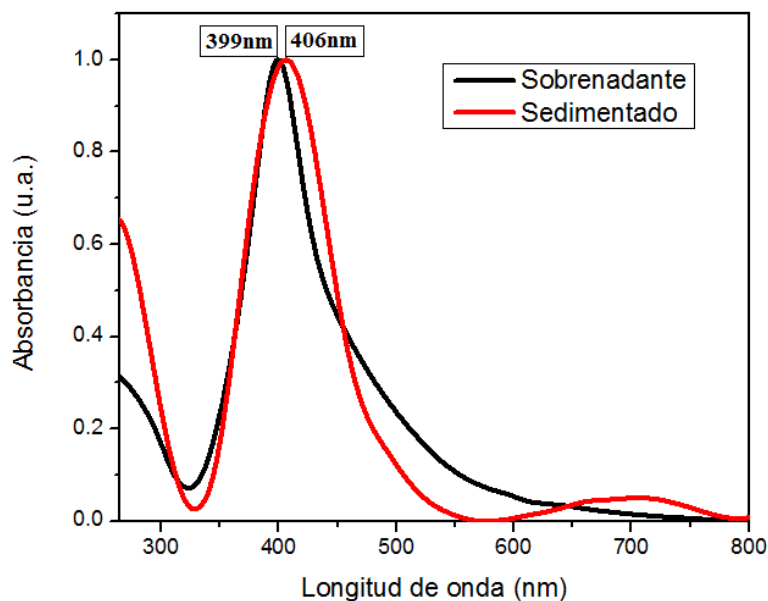


Figura 9.11. Espectros de absorción normalizados de las Nps-Ag en el coloide sometidas al proceso de centrifugación a 15,000 rev/min durante 15 min, mostrando la posición en longitud de onda del pico del plasmón.

4. Centrifugado 20,000 rev/min durante 20 min.

1) Sobrenadante.

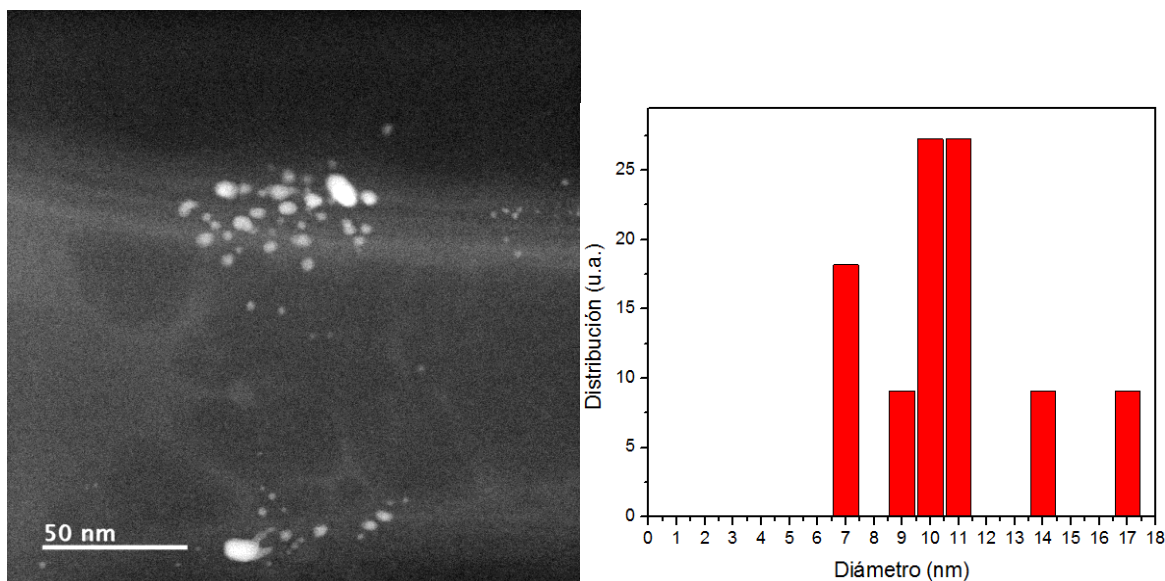


Figura 9.12. Nps-Ag obtenidas del sobrenadante del proceso de centrifugación a 20,000 rev/min durante 20 min. a) Imagen tomada por STEM de una porción. b) DLS de la muestra.

La Figura 9.12a muestra Nps-Ag del orden de 7 a 11 nm de diámetro y algunas con mayor diámetro de hasta 17 nm. A la velocidad de 20,000 rev/min por 20 minutos se ha logrado separar Nps de solo unos cuantos nanómetros de diferencia, su forma ahora es esférica en su totalidad. En la Figura 9.12b se tiene la dispersión de tamaños lo que nos indica que la mayoría de Nps son de aproximadamente 10 nm de diámetro.

2) Sedimentado.

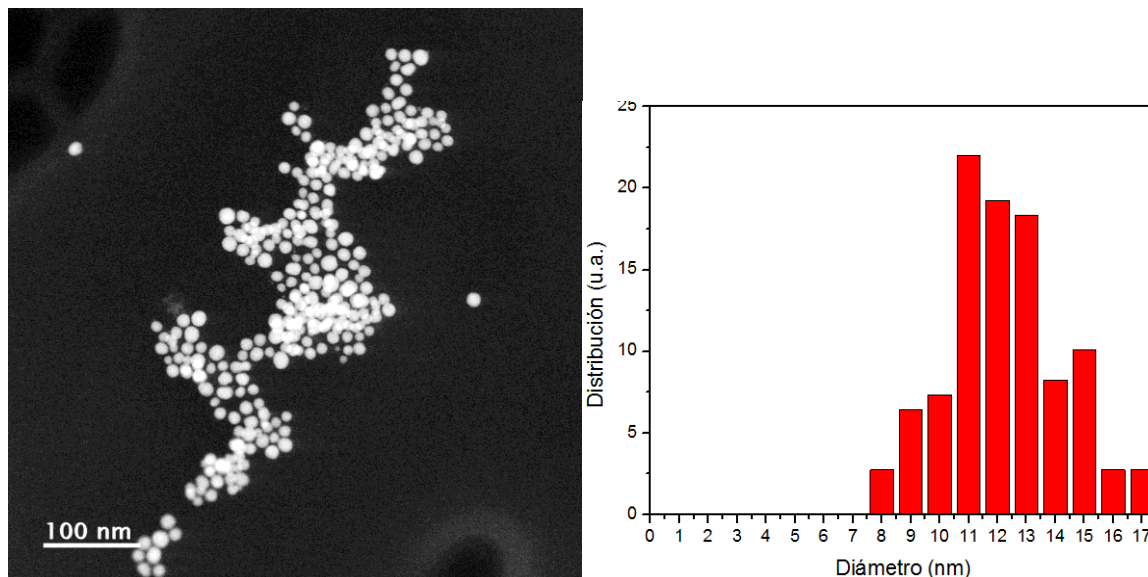


Figura 9.13. Nps-Ag obtenidas de la sedimentación del proceso de centrifugación a 20,000 rev/min durante 20 min. a) Imagen tomada por STEM de una porción. b) DLS de la muestra.

La Figura 9.13a muestra Nps de tamaño uniforme cuya forma son esféricas, ya no se observa estructuras con otras geometrías. La distribución del tamaño están centradas en 12 nm de diámetro como se observa en la Figura 9.13b.

La Figura 9.14 muestra el espectro de absorción para ambas muestras a 20,000 rev/min por 20 minutos, como puede verse ambos espectros son similares, solo en el intervalo de 450 a 500 nm tienen un cambio de pendiente debido al tipo de Nps que contiene cada uno, incluso los picos de resonancia son cercanos: 401 y 403 nm.

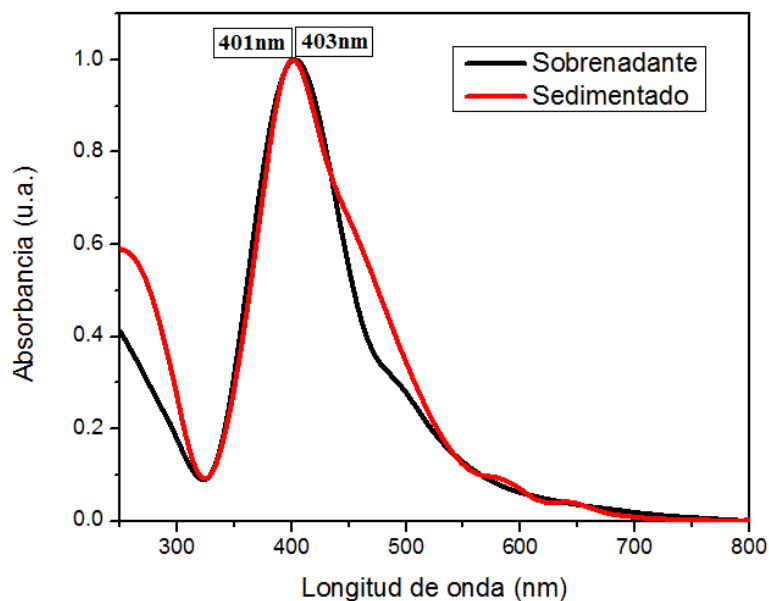


Figura 9.14. Espectros de absorción normalizados de las Nps-Ag en el coloide sometidas al proceso de centrifugación a 20,000 rev/min durante 20 min, mostrando la posición en longitud de onda del pico del plasmón.

5. Centrifugado a 25,000 rev/min durante 25 min.

1) Sobrenadante.

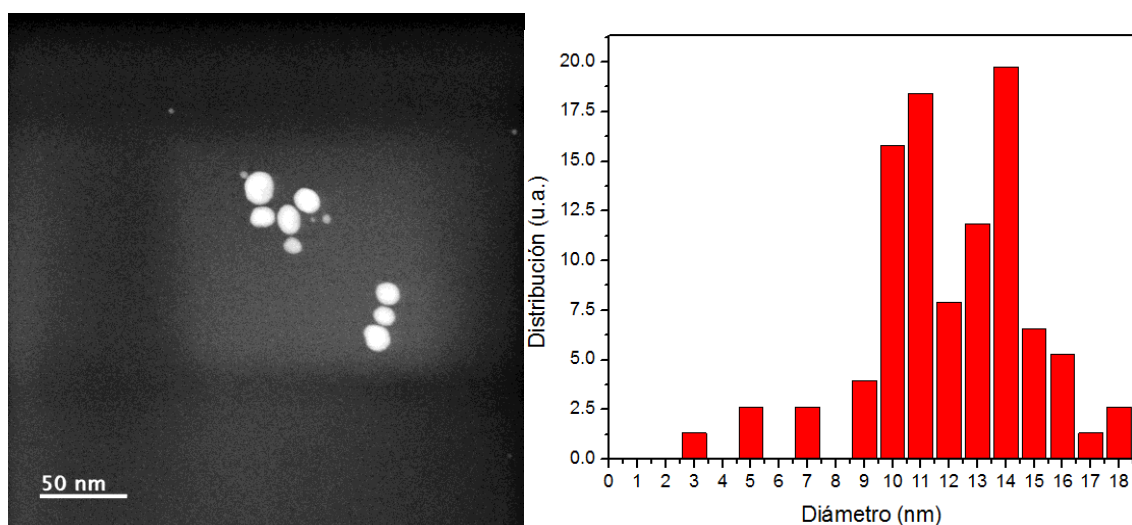


Figura 9.15. Nps-Ag obtenidas del sobrenadante del proceso de centrifugación a 25,000 rev/min durante 25 min. a) Imagen tomada por STEM de una porción. b) DLS de la muestra.

La Figura 9.15a muestra Nps de tamaño similar, aunque en el sobrenadante se encuentran Nps de hasta 3 nm, es importante mencionar al límite de revoluciones de la centrifuga utilizada no es posible separar estructuras más pequeñas que 10 nm de diámetro. La Figura 9.15b muestra que hay Nps de diferente tamaño pero todas no mayores que 18 nm de diámetro.

2) Sedimentado.

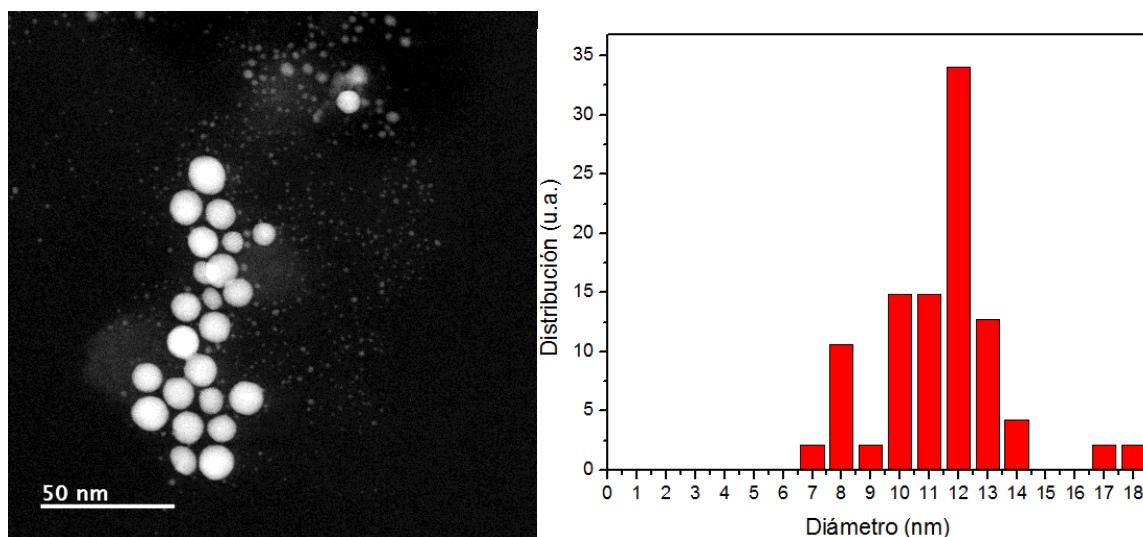


Figura 9.16. Nps-Ag obtenidas de la sedimentación del proceso de centrifugación a 25,000 rev/min durante 25 min. a) Imagen tomada por STEM de una porción. b) DLS de la muestra.

El límite de la centrifuga utilizada es de 25,000 rev/min, con la cual se puede separar Nps que rondan los 12 nm de diámetro y cuya geometría es predominantemente esférica como se muestra en la Figura 9.16a; la dispersión de su tamaño es de 8 a 14 nm de diámetro, ver Figura 9.16b.

Este es el último proceso obtenido para la separación de las Nps, a diferencia de lo mostrado en la Figura 9.3 donde se tenía Nps desde 2 a 85 nm ahora el tamaño oscila alrededor de 12 nm de diámetro.

La Figura 9.17 presenta el espectro final de las Nps en el sobrenadante proveniente del sobrenadante y el sedimentado de la sedimentación, como se observa los espectros son similares, los picos difieren entre ellos 4 nm y el ancho espectral también está ligeramente incrementado. Igualmente si se compara con la Figura 9.5 se nota claramente que son muy diferentes tanto en la posición pico de la resonancia del plasmón y el ancho espectral.

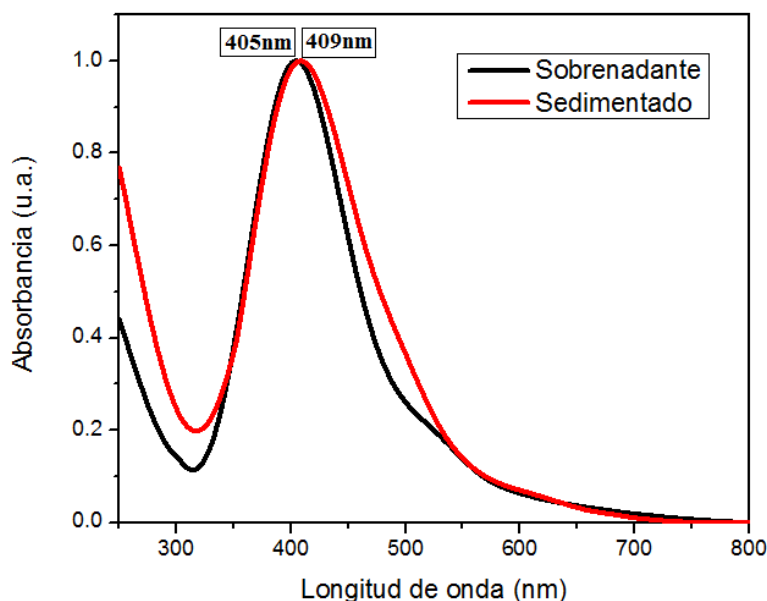


Figura 9.17. Espectros de absorción normalizados de las Nps-Ag en el coloide sometidas al proceso de centrifugación a 25,000 rev/min durante 25 min, mostrando la posición en longitud de onda del pico del plasmón.

9.3 LAS MUESTRAS PARA LAS MEDICIONES DE CONDUCTIVIDAD.

Las imágenes y gráficas que se muestran a continuación, corresponden a las muestras que fueron medidas con el microdispositivo de cuatro puntos y que fueron centrifugadas a 5,000 rev/min durante 12 minutos y tomado el sedimentado de tal proceso.

9.3.1 Nanopartículas de plata generadas por ablación láser.

La obtención de la Nps por ablación láser siempre genera estructuras de diferente tamaño, como se observa en la Figura 9.18 las Nps tienen un alto grado de dispersión, es decir hay pequeñas de 2 nm y tan grandes como de 115 nm. La geometría principalmente es esférica pero también se forman diferentes geometrías como las triangulares. Para las medidas de conductividad eléctrica se tomaron estas muestras debido a que en ese momento no teníamos resultados de los experimentos del proceso de centrifugación en función del número de revoluciones y tiempo de centrifugado.

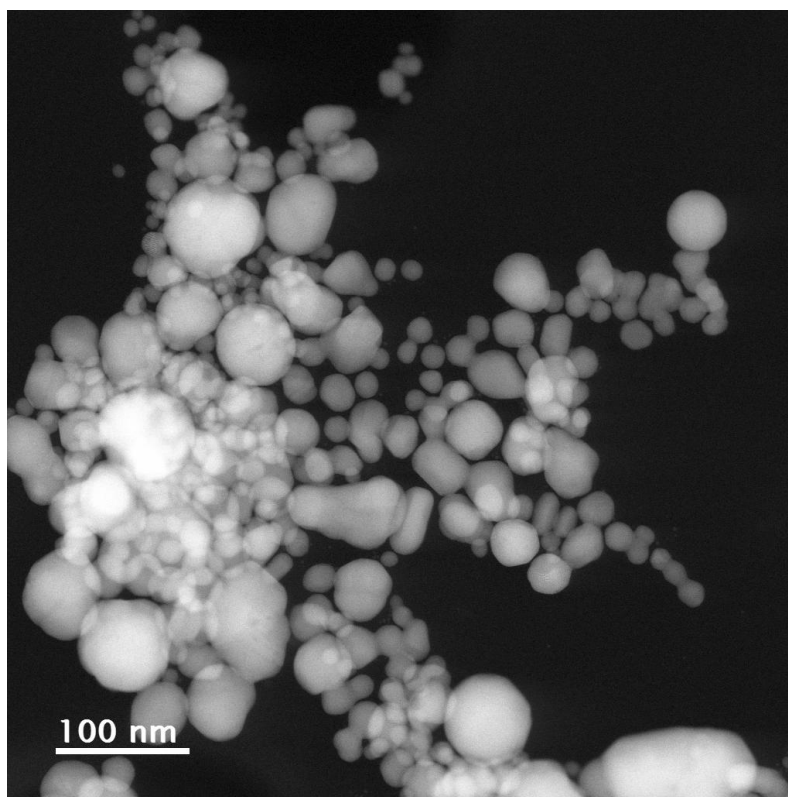


Figura 9.18. Imagen tomada por STEM de las Nps-Ag generadas mediante ablación láser y obtenidas del sedimentado resultante del proceso de centrifugado a 5,000 rev/min durante 12 min.

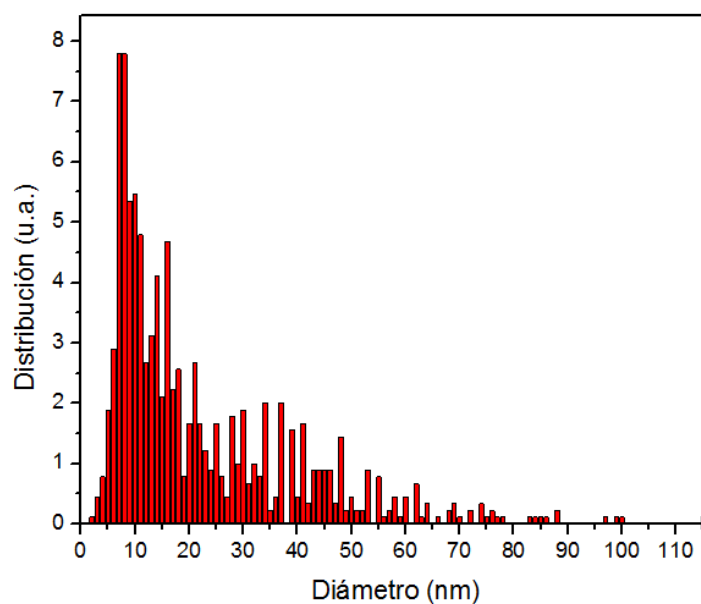


Figura 9.19. Distribución de tamaño de las Nps-Ag generadas por ablación láser y utilizadas para la medición por cuatro puntos.

La Figura 9.19 muestra los tamaños de las Nps, como puede observarse se tiene una gran dispersión de tamaño desde 2 a 120 nm de diámetro pero la mayor densidad está localizada alrededor de 10 nm de diámetro.

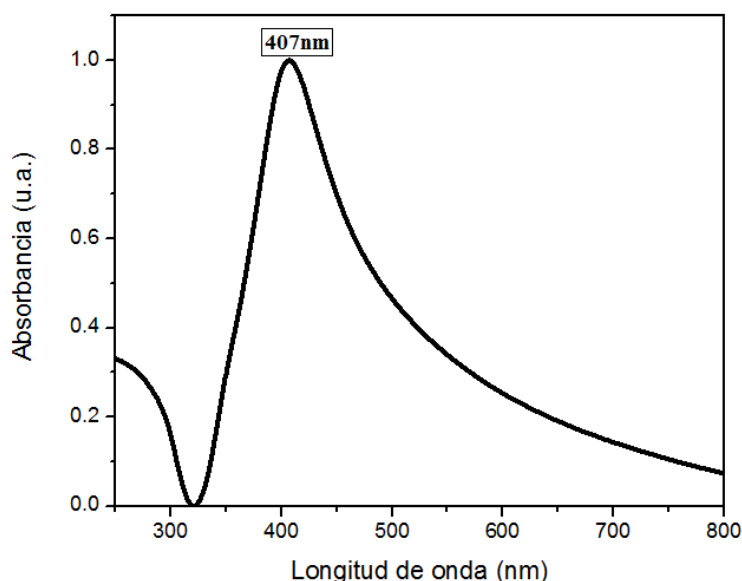


Figura 9.20. Espectro de absorción normalizado de las Nps-Ag generadas por ablación láser y utilizadas para la medición por cuatro puntos.

En la Figura 9.20 se muestra el espectro de absorción, que presenta un gran ancho espectral debido a que hay Nps-Ag de diferente tamaño, su forma es similar a la de la Figura 9.5 para la muestra producto de la precipitación después de haber sido centrifugada a 5 rev/min por 5 minutos.

9.3.2 Nanopartículas de plata generadas por reducción química.

Las Nps-Ag generadas por el proceso de reducción química se muestran en la Figura 9.21, dicho proceso es mencionado en el capítulo de “Desarrollo experimental”. Como se puede observar la mayoría de las estructuras formadas no son propiamente una esfera si no que tiene estructuras facetadas y con tendencia a formar triángulos de puntas redondeadas como se muestra en la figura. Otro factor para tomar en cuenta es que no se han observado Nps menores a 15 nm de diámetro. La Figura 9.22 muestra la dispersión del tamaño de la Nps, se observa que hay Nps desde 15 hasta 130 nm, pero principalmente se centran alrededor de 40 nm de diámetro.

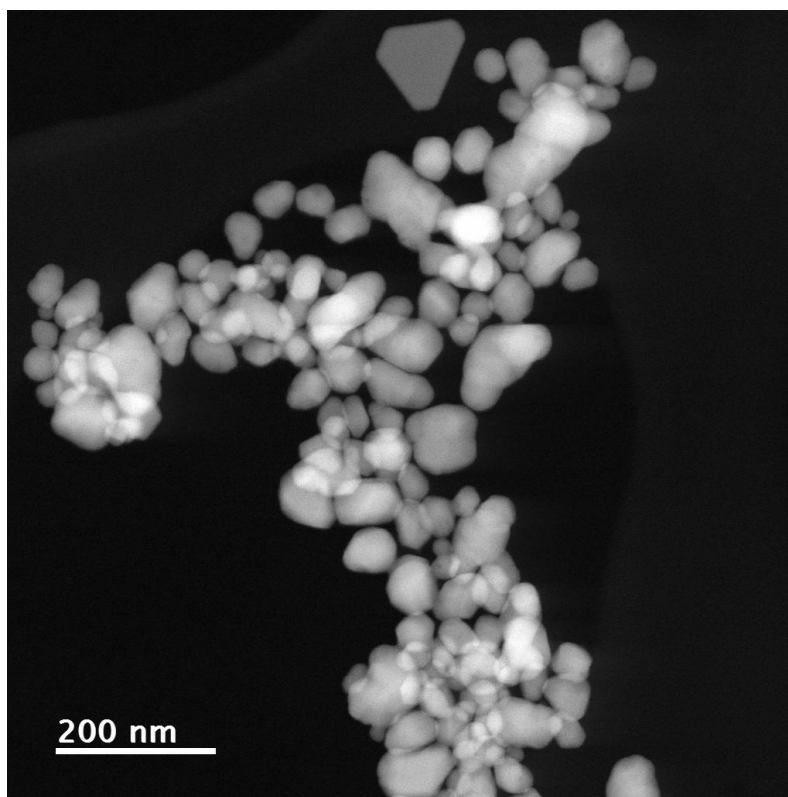


Figura 9.21. Imagen tomada por TEM de las Nps-Ag generadas mediante reducción química y obtenidas del sedimentado resultante del proceso de centrifugado a 5,000 rev/min durante 12 min.

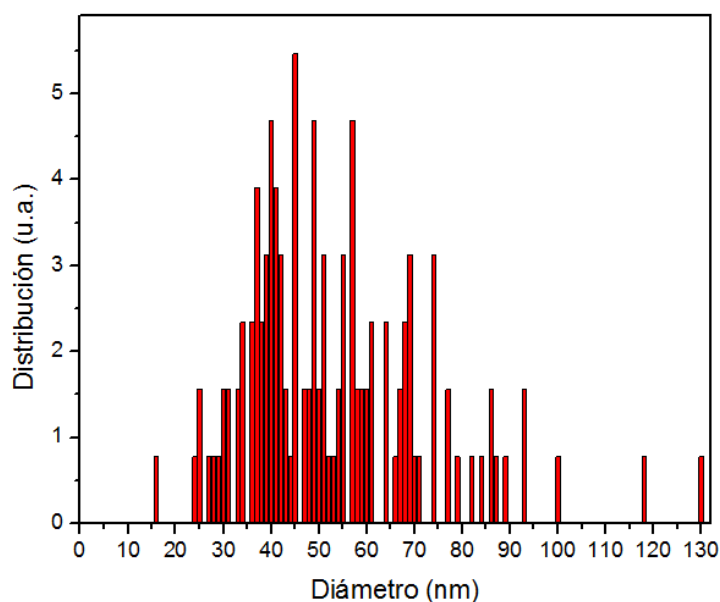


Figura 9.22. Distribución de tamaño de las Nps-Ag generadas por reducción química y utilizadas para la medición por cuatro puntos.

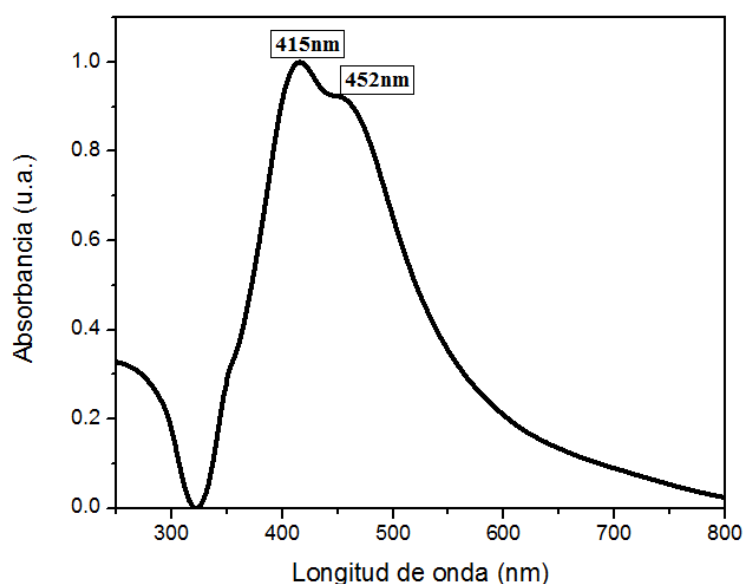


Figura 9.23. Espectro de absorción normalizado de las Nps-Ag generadas por reducción química y utilizadas para la medición por cuatro puntos.

El espectro de absorción de las Nps obtenidas por reducción química se muestra en la Figura 9.23, como se observa este espectro de absorción es algo diferente a los otros espectros de absorción. Tal diferencia corresponde a la variedad de geometrías presentes en la muestra generada por método químico y por la presencia de estructuras no esféricas y por lo tanto a respuesta de los dipolos, cuadrupolos y multipolos de las diferentes Nps en la solución.

9.4 LOS DEPÓSITOS DE NANOPARTÍCULAS EN ANILLO.

Los depósitos en anillo utilizados para las mediciones de resistencia y obtención de la conductividad eléctrica de las Nps, fueron colocados sobre el microdispositivo que está hecho sobre un sustrato de vidrio, sin embargo, para tomar las imágenes en SEM, fue necesario realizar los depósitos de estos anillos de Nps sobre silicio; esto debido a que las imágenes podrán tener un mejor enfoque ya que el sustrato de silicio ayudará a dispersar más fácilmente las cargas generadas sobre la muestra por el haz de electrones.

Aún así, esto nos ayudaría a tener una idea de la forma en que se depositan las Nps en esta configuración anular.

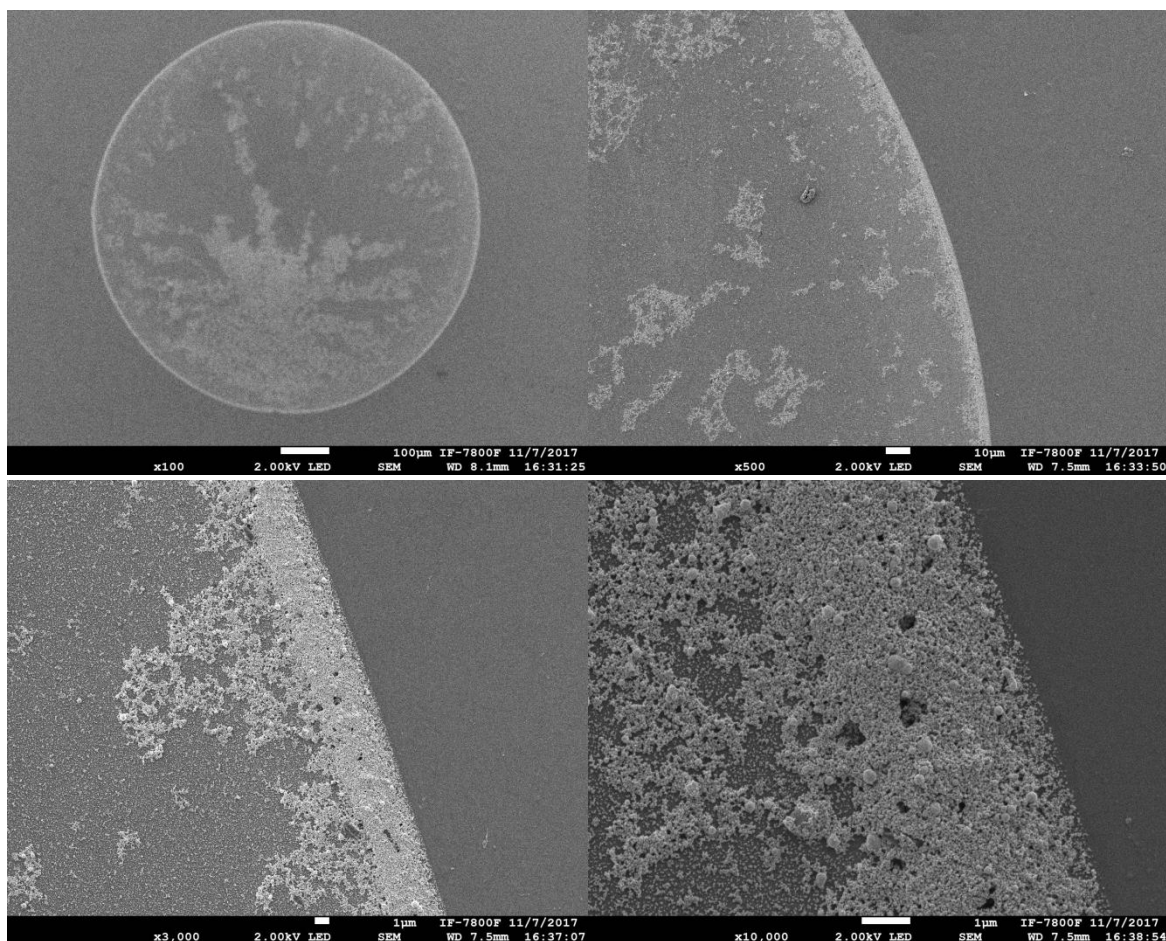


Figura 9.24. Imágenes tomadas por SEM a diferentes escalas de Nps-Ag generadas por ablación láser depositadas en configuración de anillo sobre un sustrato de silicio.

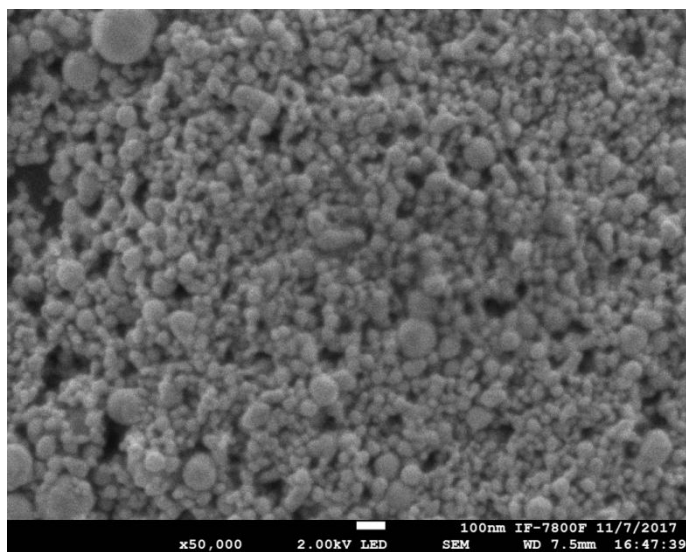


Figura 9.25. Toma superficial del depósito de Nps-Ag generadas por ablación láser y sedimentadas por llamado efecto de la mancha de café.

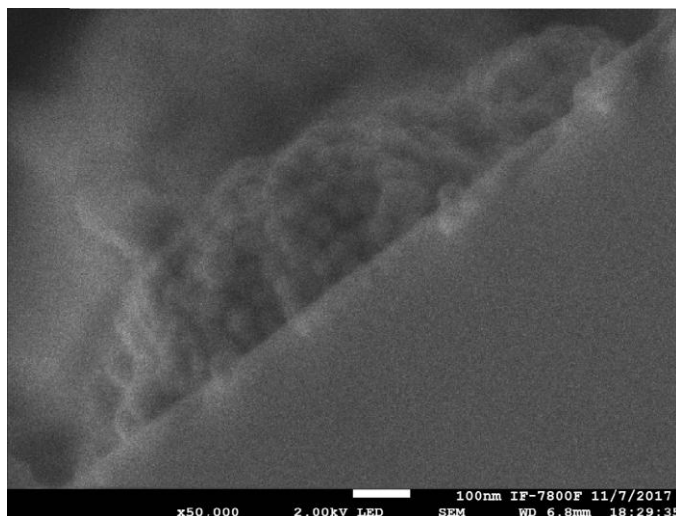


Figura 9.26. Toma de sección transversal del depósito de Nps-Ag generadas por ablación láser.

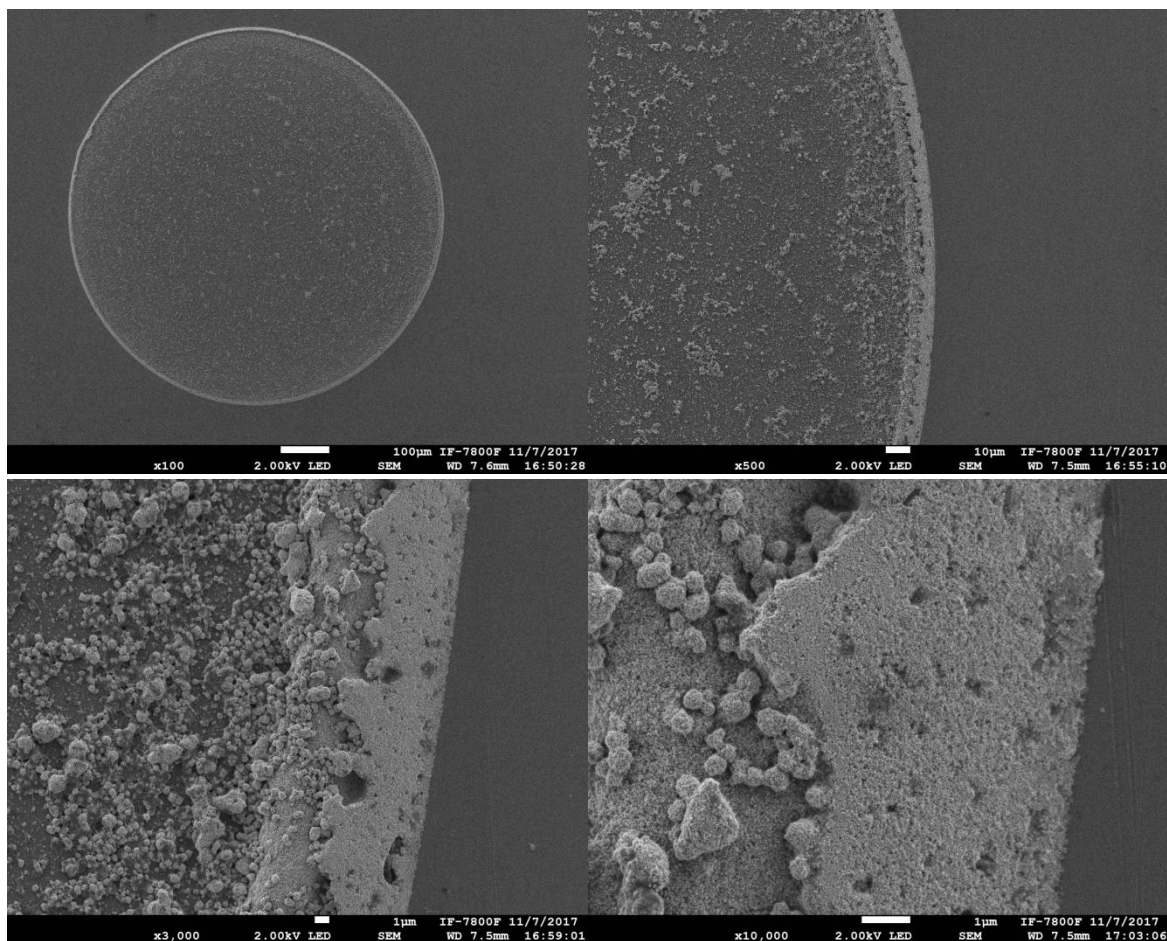


Figura 9.27. Imágenes tomadas por SEM a diferentes escalas de Nps-Ag generadas por método químico depositadas en configuración de anillo sobre un sustrato de silicio.

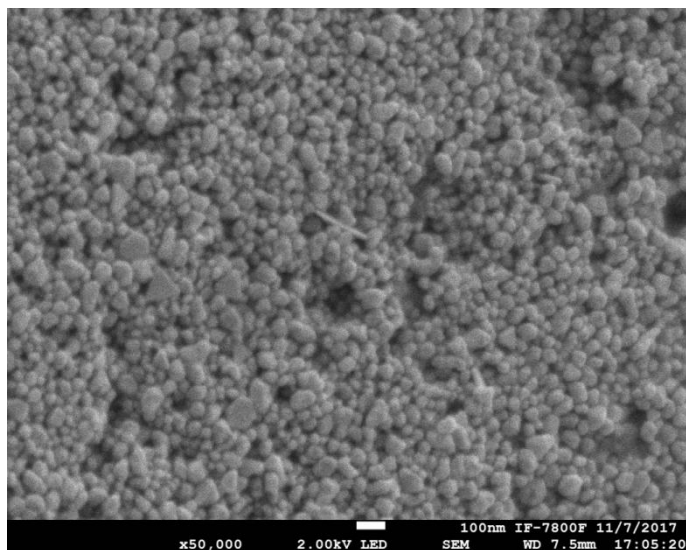


Figura 9.28. Toma superficial del depósito de Nps-Ag generadas por método químico y sedimentadas por llamado efecto de la mancha de café.

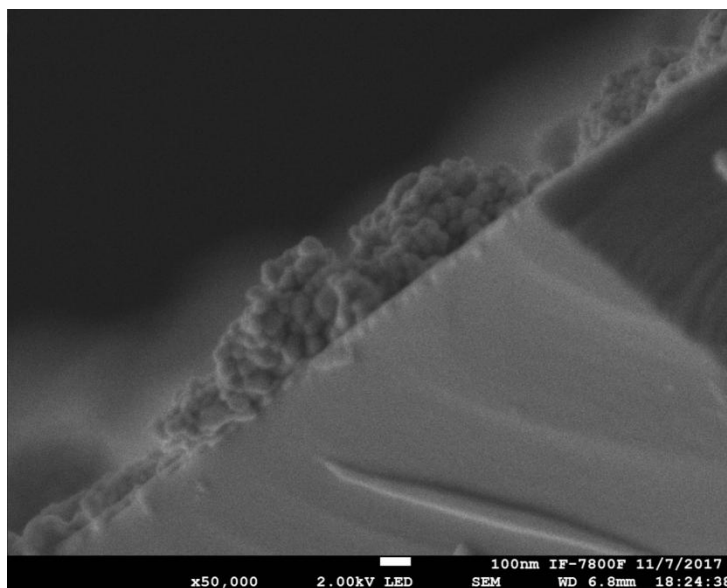


Figura 9.29. Toma de sección transversal del depósito de Nps-Ag generadas por método químico.

9.5 LAS MEDICIONES POR CUATRO PUNTAS.

Para las mediciones eléctricas que se realizaron a la muestra de Nps-Ag generadas por ablación y a la muestra de Nps-Ag generadas por método químico, se utilizó la configuración de cuatro puntos, considerando una baja resistencia en las muestras a medir. Se hicieron varias mediciones para cada muestra, separadas cada una de estas mediciones por algunos minutos de

diferencia y en dos condiciones ambientales diferentes dentro de la cámara de medición: con y sin vacío. La corriente que se inyectó a cada muestra para luego medir el voltaje en esta, se varió de 0.01, 1 y 5 μA ; y la diferencia de potencial fue tomada en diversos espaciamentos para tener una mejor visualización de los datos.

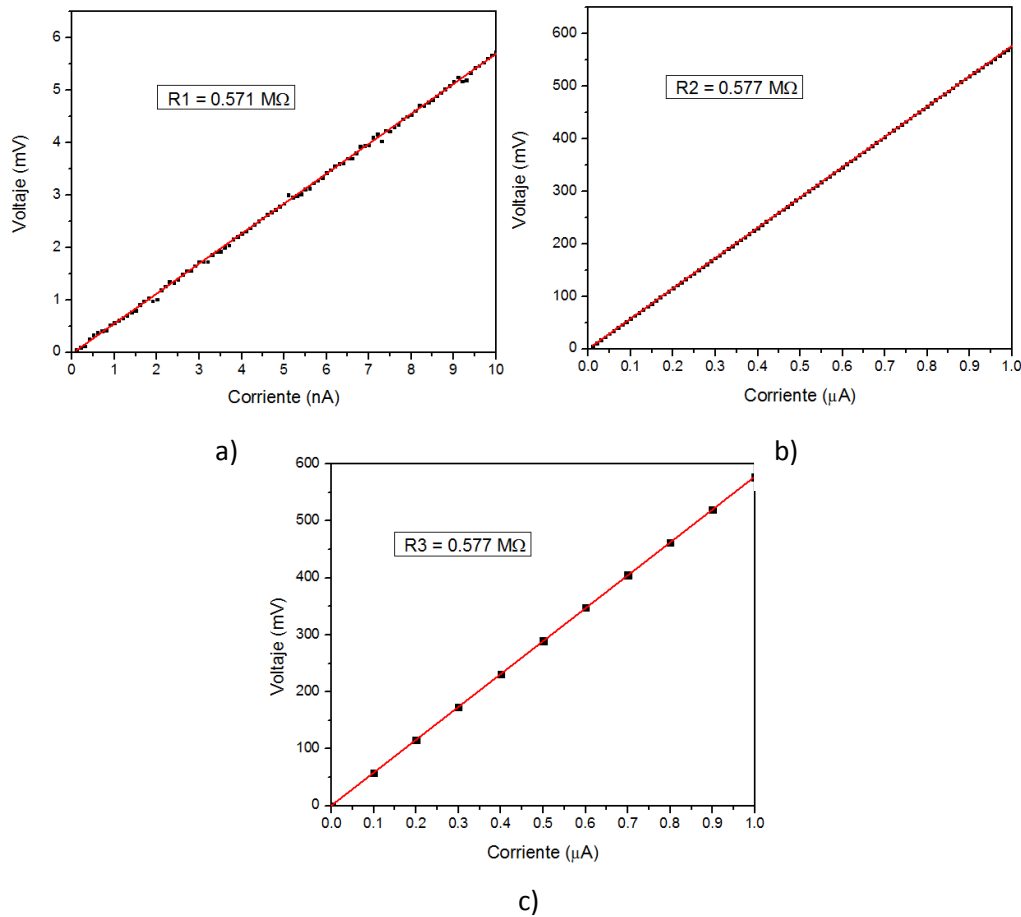


Figura 9.30. Gráficas de resistencia en ambiente sin vacío de las Nps-Ag generadas por ablación láser. a) de 0 a 10 nA, b) de 0 a 1 μA en intervalos de 0.01 μA y c) de 0 a 1 μA en intervalos de 0.1 μA .

Las tres mediciones anteriores se realizaron en iguales condiciones, puede observarse que las resistencias obtenidas para cada una de estas mediciones, son muy similares entre sí, por lo que se obtuvo un promedio de las tres denotado como R_1' , con la finalidad de facilitar los cálculos.

$R1 \text{ [M}\Omega\text{]}$	$R2 \text{ [M}\Omega\text{]}$	$R3 \text{ [M}\Omega\text{]}$	$R_1' \text{ [M}\Omega\text{]}$	Desviación estándar
0.571	0.577	0.577	0.575	± 0.0034641

Luego, para las mediciones en vacío también se consideraron diferentes condiciones. Pese a que ambas se realizaron aisladas del ambiente y en vacío, una de ellas (R4) se midió mientras la bomba de vacío se encontraba encendida, y a la otra (R5), se le hizo vacío, luego se apagó la bomba, dejando el vacío y después se midió.

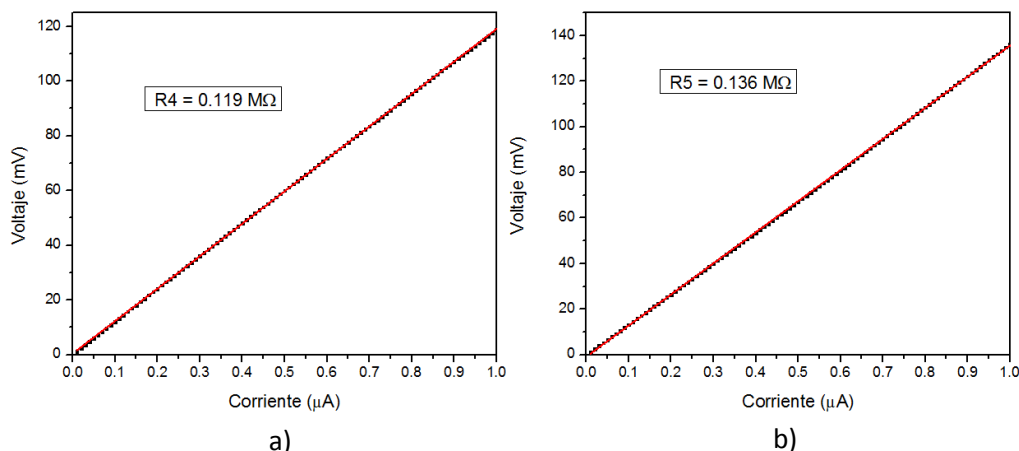


Figura 9.31. Gráficas de resistencia en vacío de las Nps-Ag generadas por ablación láser de 0 a 1 μ A. a) con bomba encendida y b) con bomba apagada.

A diferencia de las tres primeras mediciones en ambiente, estas dos mediciones en vacío, no fueron promediadas debido a que a pesar de haberse realizado ambas en vacío, hubo un factor que fue diferente en las dos mediciones, este fue la bomba de vacío, encendida en una y apagada en otra.

Sin embargo, para llevar una congruencia con el orden de las mediciones, en lo que respecta a la notación de las expresiones, en adelante la resistencia de la muestra generada por ablación y medida en vacío y con la bomba encendida (R4), se identificará como R_2' .

$$R4 = R_2' = 0.119 \text{ M}\Omega$$

De igual forma para esa misma muestra pero esta vez con la bomba apagada:

$$R5 = R_3' = 0.136 \text{ M}\Omega$$

Para las mediciones de la muestra de Nps-Ag generadas por método químico, se siguió exactamente el mismo procedimiento que para la muestra de ablación descrito previamente; esto es, se realizaron tres mediciones sin vacío y luego otras dos en vacío, pero una con la bomba encendida y la otra con la bomba apagada.

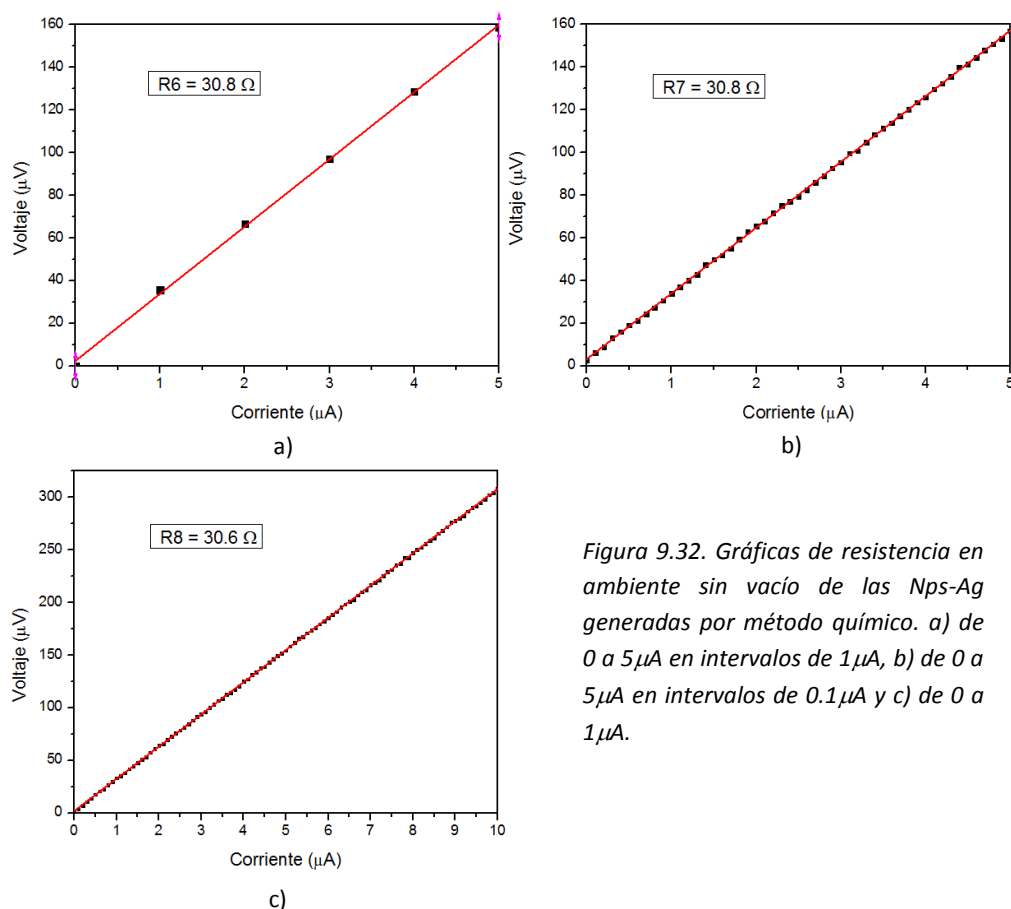


Figura 9.32. Gráficas de resistencia en ambiente sin vacío de las Nps-Ag generadas por método químico. a) de 0 a 5 μA en intervalos de 1 μA , b) de 0 a 5 μA en intervalos de 0.1 μA y c) de 0 a 1 μA .

Igual que para la muestra de ablación, se promediaron las primeras tres mediciones realizadas en las mismas condiciones y se obtuvo un solo valor de resistencia (R_4').

$R6 [\Omega]$	$R7 [\Omega]$	$R8 [\Omega]$	$R_4' [\Omega]$	Desviación estándar
30.8	30.8	30.6	30.73	± 0.11547005

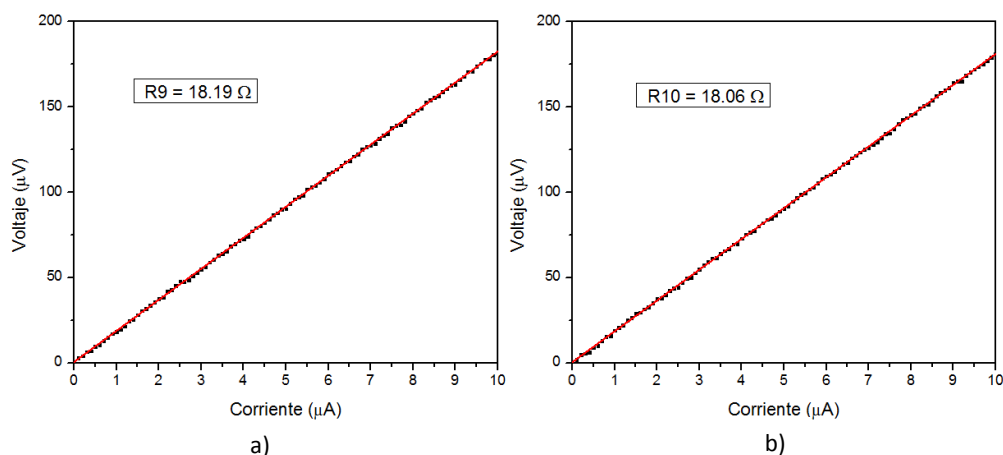


Figura 9.33. Gráficas de resistencia en vacío de las Nps-Ag generadas por método químico. a) con bomba encendida y b) con bomba apagada.

Siguiendo con la notación establecida:

$$R9 = R_5' = 18.19\Omega$$

y

$$R10 = R_6' = 18.06\Omega$$

9.6 DETERMINACIÓN DE LA CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA DE LOS DEPÓSITOS DE Nps-Ag.

Para determinar la conductividad de las muestras, es necesario considerar dos importantes parámetros:

- La separación entre los microcontactos (s).
- El espesor del depósito de nanopartículas (t).

La separación entre los microcontactos es de $21\mu\text{m}$, dado el esquema del dispositivo mostrado en la figura 8.20b en el apartado “Diseño y construcción del dispositivo” en el capítulo VIII.

En cuanto al espesor del depósito, debido a que este no es uniforme, serían tomadas las medidas de diferentes puntos y obtener un valor de conductividad para cada uno de esos puntos y luego se obtendría un promedio para la conductividad.

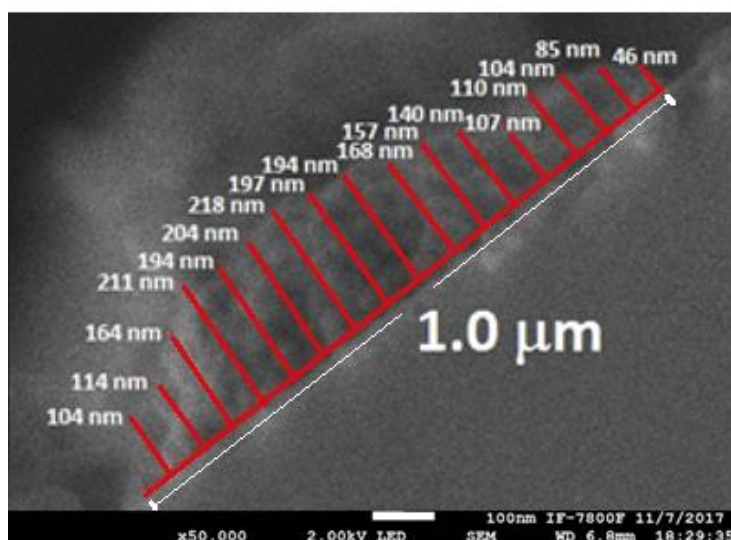


Figura 9.34. Medidas de espesor en diferentes puntos de la sección transversal del depósito de Nps-Ag generadas por ablación láser.

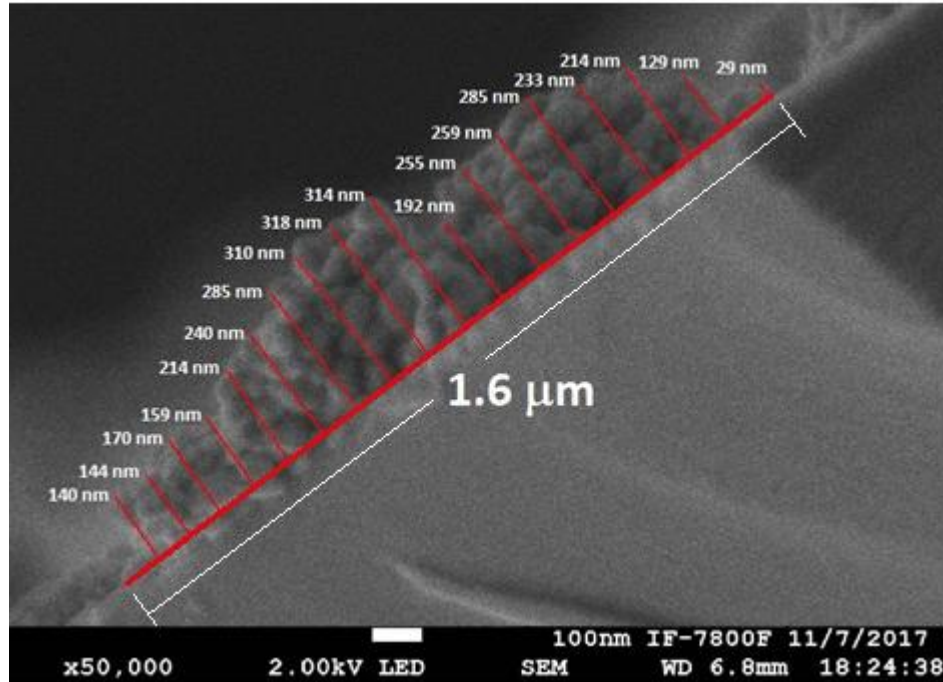


Figura 9.35. Medidas de espesor en diferentes puntos de la sección transversal del depósito de Nps-Ag generadas por método químico.

Dado que el espesor (t) es mucho menor que la separación entre los contactos (s), según el apartado “Medición a cuatro puntas” del capítulo IV, la expresión a aplicar para determinar la resistividad eléctrica (ρ) de los depósitos de Nps es:

$$\rho = \left[\frac{\pi t}{\ln 2} \right] \left[\frac{V}{I} \right]$$

Si consideramos $\frac{\pi}{\ln 2} = 4.53$ y $\frac{V}{I} = R$, la conductividad eléctrica (σ) puede expresarse como:

$$\sigma = \frac{1}{4.53tR} \dots \dots \dots 9.1$$

Primero, se obtuvieron valores promedio de todas las mediciones adquiridas para tener una resistencia representativa para la muestra de ablación en ambiente, otra para esa misma muestra pero en vacío y de igual manera para la muestra de reducción, una en ambiente y otra en vacío. Luego ya teniendo los valores de resistencia, se obtendría la conductividad para cada uno de los espesores medidos de los depósitos de Nps de ambas muestras (mostrados en las figuras 9.34 y 9.35), resaltando tanto la conductividad máxima como la mínima correspondiente a los espesores

mínimo y máximo de los ya mencionados depósitos y obteniendo una conductividad promedio a partir de la obtenida para cada espesor. Se muestran las tablas con los datos correspondientes a cada una de las mediciones como Resistencia (R), Espesor (t), Resistividad (ρ) y Conductividad (σ) de las muestras.

Tabla 9.1. Valores de resistividad y conductividad correspondientes a cada espesor medido para la prueba en ambiente de la muestra generada por ablación láser y con $R=0.575\text{ M}\Omega$.

ESPESOR (t)	RESISTIVIDAD (ρ)	CONDUCTIVIDAD (σ)
[nm]	$[\Omega\text{-cm}]$	$[\text{S/cm}]$
218	56.81313438	0.017601564
211	54.98885942	0.018185502
204	53.16458447	0.018809514
197	51.34030951	0.019477872
194	50.55847738	0.019779077
194	50.55847738	0.019779077
168	43.78259897	0.022840124
164	42.74015614	0.0233972
157	40.91588118	0.024440388
140	36.48549914	0.027408149
114	29.70962073	0.03365913
110	28.6671779	0.034883099
107	27.88534577	0.03586113
104	27.10351365	0.036895585
104	27.10351365	0.036895585
85	22.15191019	0.045142834
46	11.98809258	0.083416106
148.0588235	38.58571485	0.025916327

Conductividad mínima correspondiente al espesor máximo.

Conductividad máxima correspondiente al espesor mínimo.

Conductividad promedio.

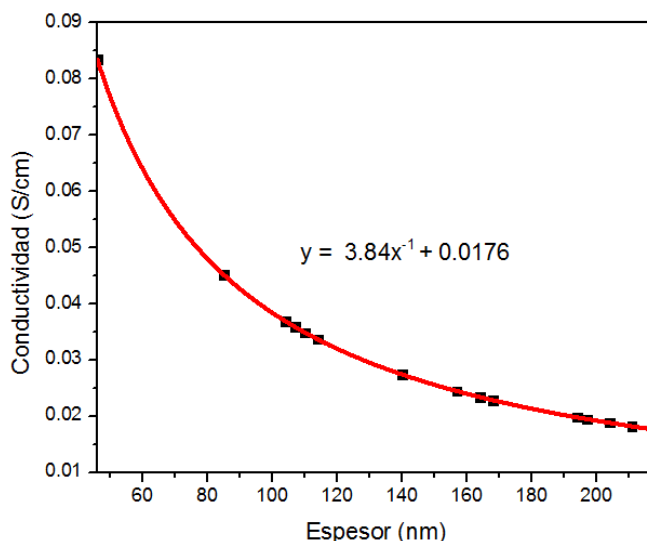


Figura 9.36. Curva correspondiente a la conductividad en función del espesor para la muestra generada por ablación y medida sin vacío.

Tabla 9.2. Valores de resistividad y conductividad correspondientes a cada espesor medido para la prueba en vacío con la bomba encendida de la muestra generada por ablación láser y con $R=0.119\text{ M}\Omega$.

ESPESOR (t) [nm]	RESISTIVIDAD (ρ) [$\Omega\text{-cm}$]	CONDUCTIVIDAD (σ) [S/cm]
218	11.75784868	0.085049572
211	11.38030308	0.087871122
204	11.00275748	0.090886308
197	10.62521188	0.09411577
194	10.46340662	0.095571169
194	10.46340662	0.095571169
168	9.061094396	0.110361945
164	8.845354053	0.1130537
157	8.467808453	0.11809431
140	7.550911997	0.132434334
114	6.148599769	0.162638656
110	5.932859426	0.168552788
107	5.771054169	0.173278568
104	5.609248912	0.178276988
104	5.609248912	0.178276988
85	4.584482284	0.218127138
46	2.481013942	0.403061016
148.058824	7.985565334	0.125225949

Conductividad mínima correspondiente al espesor máximo.

Conductividad máxima correspondiente al espesor mínimo.

Conductividad promedio.

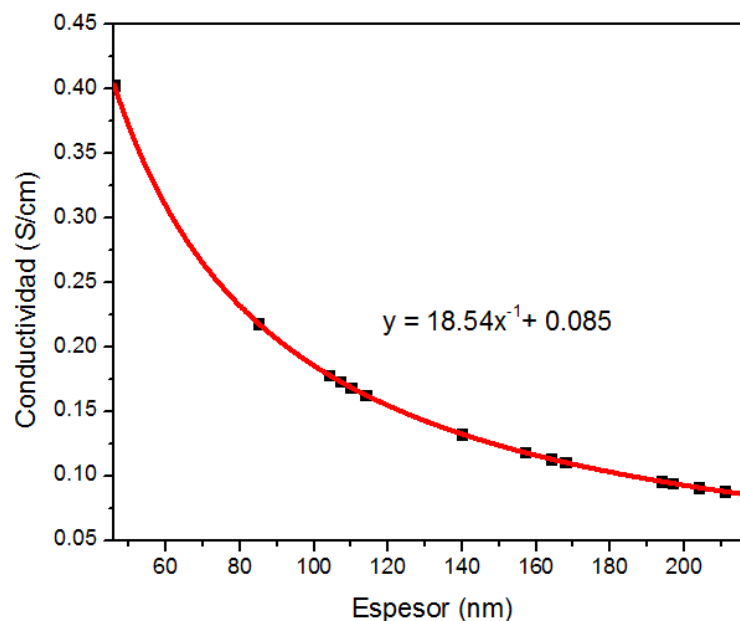


Figura 9.37. Curva correspondiente a la conductividad en función del espesor para la muestra generada por ablación y medida en vacío con bomba encendida.

Tabla 9.3. Valores de resistividad y conductividad correspondientes a cada espesor medido para la prueba en vacío con la bomba apagada de la muestra generada por ablación láser y con $R=0.136\text{ M}\Omega$.

ESPESOR (t)	RESISTIVIDAD (ρ)	CONDUCTIVIDAD (σ)
[nm]	$[\Omega\cdot\text{cm}]$	$[\text{S}/\text{cm}]$
218	13.43754135	0.074418376
211	13.00606066	0.076887232
204	12.57457998	0.079525519
197	12.14309929	0.082351299
194	11.958179	0.083624773
194	11.958179	0.083624773
168	10.35553645	0.096566702
164	10.10897606	0.098921987
157	9.677495375	0.103332522
140	8.62961371	0.115880042
114	7.026971164	0.142308824
110	6.780410772	0.14748369
107	6.595490479	0.151618747
104	6.410570185	0.155992364
104	6.410570185	0.155992364
85	5.239408324	0.190861246
46	2.835444505	0.352678389
148.058824	9.126360382	0.109572706

Conductividad mínima correspondiente al espesor máximo.

Conductividad máxima correspondiente al espesor mínimo.

Conductividad promedio.

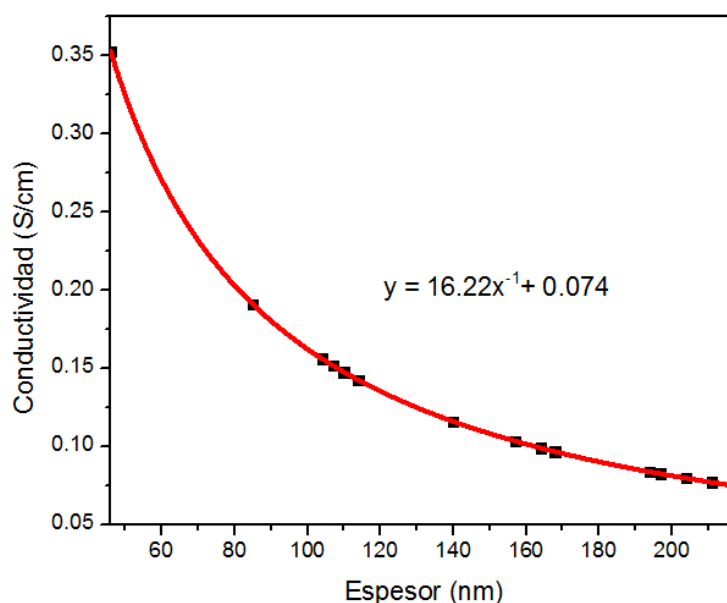


Figura 9.38. Curva correspondiente a la conductividad en función del espesor para la muestra generada por ablación y medida en vacío con bomba apagada.

Tabla 9.4. Valores de resistividad y conductividad correspondientes a cada espesor medido para la prueba en ambiente de la muestra generada por método químico y con $R=30.73 \Omega$.

ESPESOR (t)	RESISTIVIDAD (ρ)	CONDUCTIVIDAD (σ)
[nm]	[Ω -cm]	[S/cm]
318	0.004429566	225.7557403
314	0.004373848	228.6316096
310	0.004318131	231.5816949
285	0.003969894	251.8958787
285	0.003969894	251.8958787
259	0.003607728	277.1827237
255	0.003552011	281.5306879
240	0.003343069	299.1263559
233	0.003245563	308.1129847
214	0.002980903	335.4688104
214	0.002980903	335.4688104
192	0.002674455	373.9079449
170	0.002368007	422.2960319
159	0.002214783	451.5114807
144	0.002005841	498.5439266
140	0.001950123	512.7880388
129	0.0017969	556.5141506
29	0.000403954	2475.528463
227.117647	0.003163625	316.0931189

Conductividad mínima correspondiente al espesor máximo.

Conductividad máxima correspondiente al espesor mínimo.

Conductividad promedio.

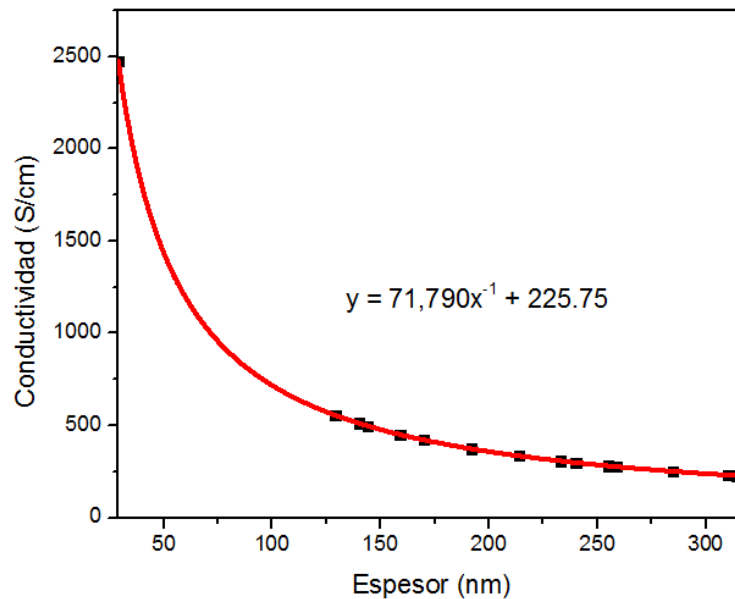


Figura 9.39. Curva correspondiente a la conductividad en función del espesor para la muestra generada por el método químico y medida sin vacío.

Tabla 9.5. Valores de resistividad y conductividad correspondientes a cada espesor medido para la prueba en vacío con la bomba encendida de la muestra generada por método químico y con $R=18.19 \Omega$.

ESPESOR (t)	RESISTIVIDAD (ρ)	CONDUCTIVIDAD (σ)	
[nm]	[Ω -cm]	[S/cm]	
318	0.002621707	381.4308092	Conductividad mínima correspondiente al espesor máximo.
314	0.00258873	386.2898004	
310	0.002555753	391.2741849	
285	0.002349643	425.5964819	
285	0.002349643	425.5964819	
259	0.00213529	468.320453	
255	0.002102313	475.6666562	
240	0.001978647	505.3958222	
233	0.001920937	520.5793877	
214	0.001764294	566.7990529	
214	0.001764294	566.7990529	
192	0.001582918	631.7447778	
170	0.001401542	713.4999843	
159	0.001310854	762.8616184	
144	0.001187188	842.3263704	
140	0.001154211	866.3928381	
129	0.001063523	940.2712971	
29	0.000239087	4182.586115	Conductividad máxima correspondiente al espesor mínimo.
227.117647	0.00187244	534.0624073	Conductividad promedio.

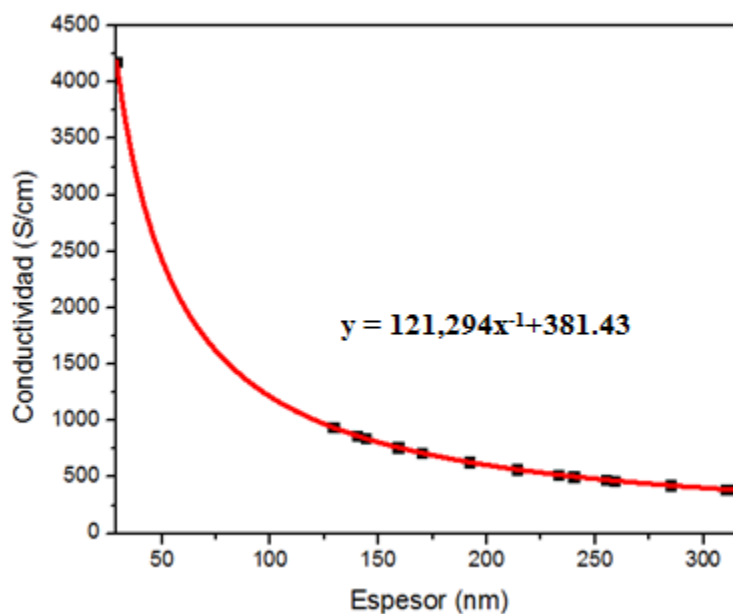


Figura 9.40. Curva correspondiente a la conductividad en función del espesor para la muestra generada método químico y medida en vacío con bomba encendida.

Tabla 9.6. Valores de resistividad y conductividad correspondientes a cada espesor medido para la prueba en vacío con la bomba apagada de la muestra generada por método químico y con $R=18.06 \Omega$.

ESPESOR (t)	RESISTIVIDAD (ρ)	CONDUCTIVIDAD (σ)
[nm]	[Ω -cm]	[S/cm]
318	0.002602971	384.1764352
314	0.002570229	389.0704025
310	0.002537487	394.0906658
285	0.002332851	428.6600224
285	0.002332851	428.6600224
259	0.00212003	471.6915305
255	0.002087288	479.0906133
240	0.001964506	509.0337766
233	0.001907208	524.3266369
214	0.001751685	570.8790018
214	0.001751685	570.8790018
192	0.001571605	636.2922208
170	0.001391525	718.63592
159	0.001301485	768.3528704
144	0.001178704	848.3896277
140	0.001145962	872.6293314
129	0.001055922	947.0395844
29	0.000237378	4212.693324
227.117647	0.001859058	537.9067104

Conductividad mínima correspondiente al espesor máximo.

Conductividad máxima correspondiente al espesor mínimo.

Conductividad promedio.

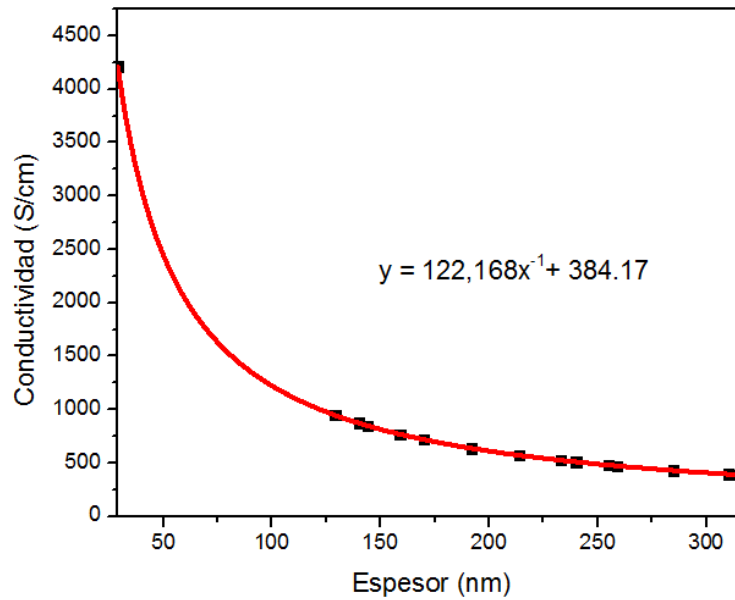


Figura 9.41. Curva correspondiente a la conductividad en función del espesor para la muestra generada método químico y medida en vacío con bomba apagada.

Las tablas que a continuación se muestran, presentan en resumen los valores de conductividad obtenidos de las distintas pruebas realizadas a cada una de las muestras.

Tabla 9.7. Conductividad obtenida de las diferentes mediciones para cada muestra de Nps-Ag. a) Generadas por ablación láser y b) generadas por método químico.

MEDICIÓN PARA MUESTRA GENERADA POR ABLACIÓN LÁSER	CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA [S/cm]
Al ambiente	$\sigma_1 = 0.0259 \pm 0.016$
En vacío con bomba encendida	$\sigma_2 = 0.1252 \pm 0.077$
En vacío con bomba apagada	$\sigma_3 = 0.1096 \pm 0.0678$

a)

MEDICIÓN PARA MUESTRA GENERADA POR MÉTODO QUÍMICO	CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA [S/cm]
Al ambiente	$\sigma_4 = 316.093 \pm 107.48$
En vacío con bomba encendida	$\sigma_5 = 534.062 \pm 181.59$
En vacío con bomba apagada	$\sigma_6 = 537.907 \pm 182.9$

b)

La Tabla 9.7 muestra el resultado de los experimentos realizados, como se observa la conductividad de la Nps-Ag generadas por ablación láser es mucho menor que las generadas por el método químico, la diferencia es del orden de cuatro órdenes de magnitud. Estos resultados están de acuerdo a las referencias reportadas para medidas de conductividad de Nps en alguna solución.

DISCUSIONES.

Para concluir, se tienen varios puntos importantes que mencionar:

1. Los resultados preliminares medidos por el método de los dos puntos, mostraron una alta resistividad en el anillo de Nps-Ag. Este resultado podría explicarse al considerar factores como dimensión del anillo y el material de las Nps-Ag; que podría haber reaccionado con algunos compuestos de azufre en el ambiente y haber dado lugar a la formación de sulfuro de plata^[1,2], justificando tales resultados ya que el sulfuro es quien suele tener resistencias tan grandes, del orden de $10^9 \Omega$ ^[3]. Por ello se hizo necesario la medida por el método de cuatro puntos.
2. En los centrifugados de prueba, se encontrón un procedimiento viable para la separación de Nps-Ag por tamaños y por lo tanto un modo de uniformizar esta distribución de tamaños para de alguna manera parametrizar el depósito de Nps.
3. Las imágenes de TEM, el conteo de partículas y los espectros de absorción tomados de las muestras medidas, mostraron que en ambas muestras hay una gran variedad de tamaños de Nps que van desde alrededor de los **100 nm** hasta menores de **5 nm**, para la muestra generada por ablación, prevaleciendo las de **7 a 15 nm**; y para la muestra generada por método químico, van desde aproximadamente **130 nm** hasta poco mas de **15 nm**, predominando en su mayoría las de un tamaño de **45 nm**. Igualmente se observa que en esta segunda muestra, además de la forma esférica, también se presentan geometrías que tienden a prismáticas y triangulares con punta redondeada^[4].
4. Las imágenes de SEM tomadas del depósito de Nps en forma de anillo, tanto superficiales como transversales, mostraron que a pesar de que esta configuración es factible para conseguir una concentración importante de partículas en el depósito^[5,6], factores como la variada distribución de tamaños en tales partículas, su forma, el material del que están hechas y por tanto la facilidad y rapidez con la que estas partículas reaccionan al interactuar entre sí y con el ambiente, influyen de manera importante en la uniformidad del depósito.
5. Las mediciones por cuatro puntas mostraron que para la muestra por ablación, las conductividades (en promedio de **0.0259 S/cm** para condiciones en ambiente y de **0.1252 S/cm** y **0.1096 S/cm** en vacío) son bajas en comparación con las encontradas para la muestra por método químico (en promedio de **316.093 S/cm** para condiciones en ambiente y de entre **534.062 S/cm** y **537.907 S/cm** en vacío). Estos valores difieren con los reportados

en la literatura consultada^[7-12]; sin embargo, hay que recordar que las condiciones de los experimentos realizados en este trabajo no fueron realizados en condiciones exactamente iguales a los llevados a cabo en las mencionadas publicaciones y que sirvieron como referencia en el desarrollo de esta tesis. Tomando en cuenta que el experimento más aproximado a los efectuados en este trabajo, en lo que a condiciones similares se refiere, fue el reportado por *Magdassi et al.*^[7], en su experimento adicional, que mostró resultados de resistividad en órdenes de $1 \times 10^{-1} \Omega \text{ cm}$, lo que puede asumirse, corresponde a una conductividad con valores de unidades de S/cm, mientras que para nuestras muestras, los valores de conductividad más altos obtenidos se encuentran alrededor de $5.3 \times 10^2 \text{ S/cm}$, esto es, dos órdenes por encima de los reportados en la literatura citada^[7]. Esto puede atribuirse a la diferencia en el tamaño de las gotas y la concentración de Nps-Ag en tales gotas utilizadas en ambos experimentos, pero principal y muy posiblemente esta diferencia de resultados pueda deberse a que las mediciones efectuadas en este trabajo fueron realizadas por cuatro puntos, mientras que las hechas por *Magdassi et al.*, fueron a través de mediciones por dos puntos, un método poco viable para bajas resistividades, ya que en la medición también se involucra la resistencia de los cables del instrumento de medición.

En tanto a los valores reportados por *Sun et al.*^[16], se observaron valores de conductividad de fracciones de S/cm en una muestra con un espesor considerado de 200nm.

Sin embargo, en definitiva hay algunos otros aspectos que deben tenerse en consideración para nuestros resultados:

- a) Para la muestra por ablación, al estar generada por ablación como lo indica su nombre, las Nps son desnudas, por lo que el contacto óhmico puede ser mayor pero también son susceptibles en gran manera a aglomerarse y deformar su geometría y variar su tamaño, esto es, pasar de una forma esférica, triangular, prismática, etcétera, a una forma de roca. Hay que recordar que la novedosas propiedades plasmónicas de las Nps, parten, primeramente, de su tamaño nanométrico, entre más pequeña es la partícula, mejor se manifiestan estas propiedades; y segundo, las cargas suelen concentrarse en los vértices y aristas de las diferentes geometrías^[13-14]. Entonces, al aglomerarse, estas Nps se vuelven más grandes y pierden su forma esférica^[15].
- b) Debido a que las Nps están hechas de plata, material sumamente reactivo con el ambiente, es posible que en el intervalo entre la preparación y la medición, estas Nps se oxidaran generando sulfuro de plata^[1-3]; esto, sumado a lo explicado en el inciso previo,

provocaran que la conductividad de las Nps no fuera tan alta como se esperaba (en un orden de 6.3×10^5 S/cm para plata pura); sin embargo aun así los resultados fueron satisfactorios .

Para el caso de la muestra procedente del método químico, la aglomeración no afecta a tal grado como en la muestra generada por ablación, ya que la muestra por reducción, al sintetizarse se le forma un recubrimiento debido al citrato, por lo que es un poco más difícil que se adhieran entre sí, haciéndolas más estables en lo que a su tamaño y forma. Sin embargo, dicho recubrimiento suele engrosarse con el transcurso de tiempo, provocando que el contacto óhmico sea cada vez menor.

CONCLUSIONES. Como conclusiones del trabajo desarrollado en esta tesis podemos decir:

1. Que se diseñó y construyó el microdispositivo fabricado por técnicas de fotolitografía para la caracterización de las propiedades optoelectrónicas de las nanopartículas metálicas.
2. Este microdispositivo permite caracterizar por Espectroscopía Óptica en la región UV-VIS las Nps-Ag porque está fabricado en cuarzo.
3. Que la resonancia del plasmón se ve fuertemente influenciada por la dispersión en tamaño de la Nps-Ag.
4. Con los microelectrodos del microdispositivo es posible conocer la conductividad de las Nps-Ag así como sus propiedades ópticas simultáneamente.
5. Los parámetros de centrifugación planteados en este trabajo para la separación por tamaño de las Nps-Ag ha sido satisfactorio, pues permitió separar Nps en rangos de 10 a 17 nm de diámetro con procesos de centrifugado de 15 a 25 rev/min.
6. Demostramos que el método de dos puntas no es eficiente para medir la conductividad eléctrica en muestras nanométricas, mostrando alta resistividad.
7. Que fue posible medir la conductividad eléctrica de las Nps-Ag por el método de cuatro puntas, resultado de gran importancia en el área de las nanociencias.
8. Considerando que las ecuaciones que se tomaron dependen de la altura de la película formada por las Nps-Ag por el método del anillo, los resultados que se obtuvieron fueron:
 - a. Para Nps-Ag generadas por ablación láser y medidas en vacío fue de $\sim 4 \times 10^{-1}$ y 8×10^{-2} S/cm para 218 y 46 nm de alto, respectivamente. Estos valores están alejados de 6.3×10^5 S/cm de la conductividad para la plata en volumen. Pero se debe a que son Nps-Ag sin recubrimiento y generan alta resistencia debido al sulfato de plata que se forma en la superficie.
 - b. Para las Nps-Ag obtenidas por el método químico se obtienen conductividades en vacío del orden de 318 y de 4.2×10^3 S/cm para 318 y 29 nm de alto, respectivamente.
9. Si bien los valores obtenidos no son del orden de la plata en bulto, el valor más cercano que hemos obtenido es de 4.2×10^3 S/cm, lo que nos indica que es posible mejorar nuestra técnica de depósito para aproximarse al valor de la plata en volumen.
10. Experimentos previos sobre conductividad en nanopartículas metálicas han logrado medir con técnicas más sofisticadas valores inferiores a los nuestros y que le atribuyen fuertemente a la forma del depósito de las Nps-Ag, donde los efectos de percolación pueden influenciar desfavorablemente los resultados deseados.

Como comentario final se puede decir que los resultados presentados aquí demuestran que es posible medir la conductividad de las Nps-Ag y sus propiedades ópticas simultáneamente. Además, que es posible mejorar nuestros depósitos de las nanopartículas para obtener valores de conductividad eléctrica cercanos a los reportados para plata pura en volumen.

REFERENCIAS.

- [1] **Effect of ozone treatment on nano-sized silver sulfide in wastewater effluent**, B. Thalmann *et al.*, Environ. Sci. Technol. 49 (18), (2015),10911.
- [2] **Silver to black - and back**, J. Chem. Educ. 77 (3), (2000),328A.
- [3] **Electric contacts: theory and application**, R. Holm, Springer-Verlag, (2013), 110.
- [4] **Shape effects in plasmon resonance of individual colloidal silver nanoparticles**, J. J. Mock *et al.*, J. Chem. Phys. 116, (2002), 6755.
- [5] **Controllable assembly of silver nanoparticles based on the coffee-ring effect for high-sensitivity flexible strain gauges**, Z. Zhang and T. Si, Sensors and Actuators A: Physical 264, (2017), 188.
- [6] **Minimal size of coffee ring structure**, X. Shen *et al.*, J Phys Chem B. 114(16), (2010), 5269.
- [7] **Ring stain effect at room temperature in silver nanoparticles yields high electrical conductivity**, S. Magdassi *et al.*, Langmuir 21, (2005), 10264.
- [8] **Controlled inkjetting of a conductive pattern of silver nanoparticles based on the coffee-ring effect**, Z. Zhang *et al.*, Adv. Mater. 25,(2013), 6714.
- [9] **Inkjet printing of nanosized silver colloids**, H. H. Lee *et al.*, IOP Publishing, Nanotechnology 16, (2005), 2436.
- [10] **Conductivity of silver paste prepared from nanoparticles**, K. Park *et al.*, Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng., (2008), 351.
- [11] **Electrical sintering of nanoparticle structures**, M. L. Allen *et al.*, Nanotechnology 19, (2008) 175201.
- [12] **Facile synthesis of silver nanoparticles useful for fabrication of high-conductivity elements for printed electronics**, Y. Li *et al.*, J. AM. CHEM. SOC. 127, (2005), 3266.
- [13] **Explaining physics**, S. Pople, Oxford University Press, (1987), 235.
- [14] **Ball and Moore's essential physics for radiographers**, J. L. Ball *et al.*, John Wiley and Sons Ltd., (2008), 56.
- [15] **Dissolution, agglomerate morphology, and stability limits of protein-coated silver nanoparticles**, M. N. Martin *et al.*, Langmuir 30(38), (2014), 11442.
- [16] **Conductivity of individual particles measured by a microscopic four-point-probe method**, L. Sun *et al.*, Scientific Reports 3(1991), (2013), 1.

TRABAJO A FUTURO.

Una de las partes fundamentales en el desarrollo de este trabajo, se enfoca en lo referente al área de microfabricación con la construcción del microdispositivo para la medición por cuatro puntos. El resultado fue satisfactorio, sin embargo, en definitiva, es un aspecto que puede mejorarse de tal manera que se puedan realizar mediciones mucho más precisas y adecuadas para una escala más pequeña. Hablando con este respecto, los procesos de micro y nanofabricación se han extendido a una gran variedad con el uso de equipos y técnicas más y más novedosas como ya se mencionó en alguno de los capítulos previamente redactados.

Una de dichas técnicas, es la conocida como litografía por haz de electrones, en la que un equipo SEM, con algunas adaptaciones especiales, utiliza su haz de electrones para grabar diseños y patrones sobre un sustrato al cual se le ha depositado una fotorresina sensible a esta exposición de electrones, frecuentemente PMMA, y llegar a escalas de cientos de nanómetros.

Es por ello que, mediante esta técnica, se han iniciado pruebas de litografía con diseños similares a los utilizados en los experimentos realizados en este trabajo, pero de mucho menor tamaño. Esto con la finalidad de dar continuidad, en una siguiente etapa, a la presentada investigación de caracterización de Nps metálicas en sus propiedades ópticas y eléctricas.

Las siguientes imágenes corresponden a las pruebas anteriormente mencionadas, donde se muestra el prototipo de un dispositivo de cuatro puntos cuyos tamaños van del orden de $1\mu\text{m}$ hasta $50\mu\text{m}$, construido sobre un sustrato de silicio sobre el que hay crecida una capa de óxido de silicio y del cual el depósito para los contactos se hizo de oro mediante evaporación física.

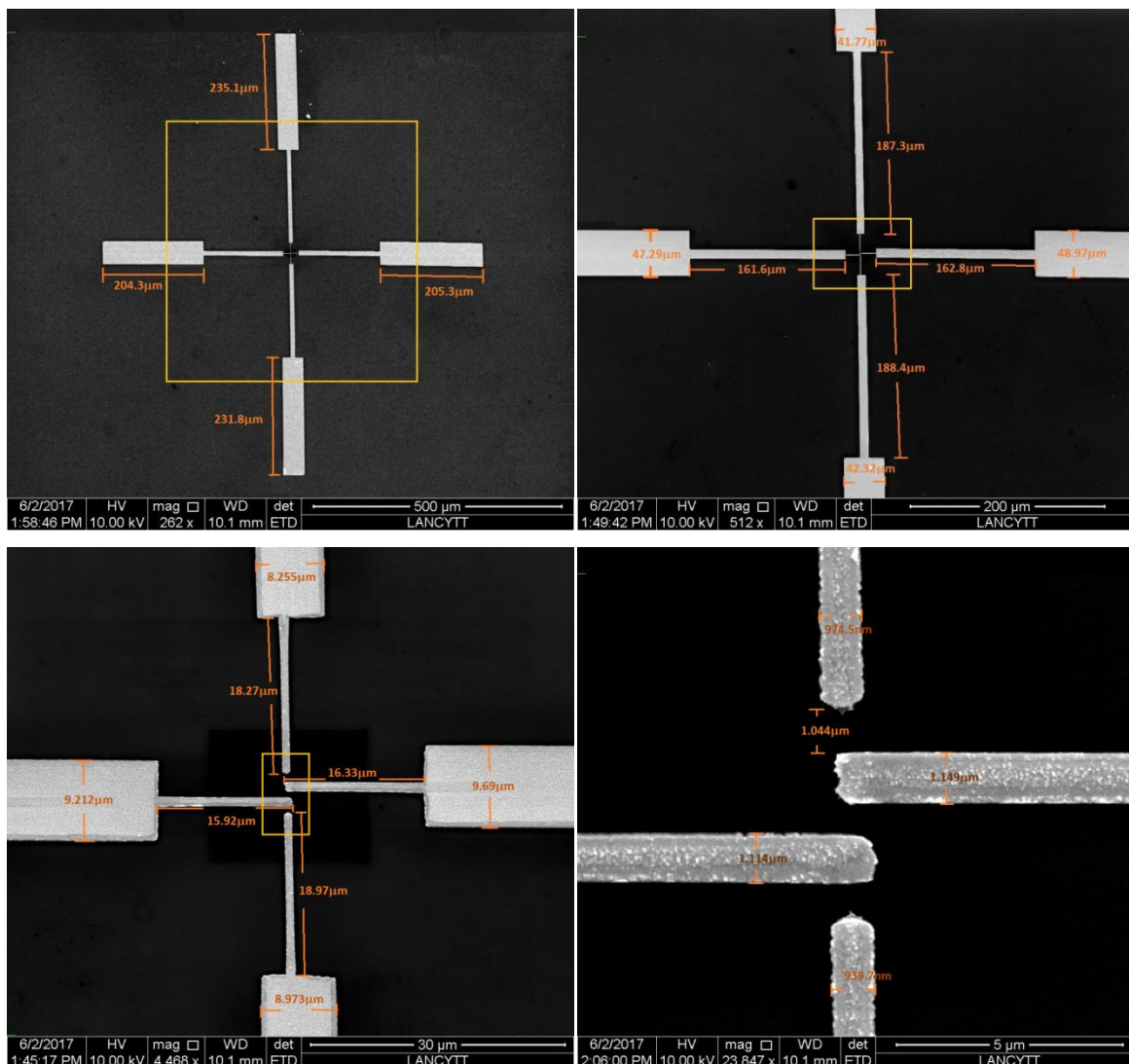


Figura. 9.42. Imágenes a diferentes escalas del prototipo de contactos para mediciones por cuatro puntas hechos mediante litografía por haz de electrones con un equipo Inspect F50 de FEI. La región con el contorno de color amarillo señala la sección que se observa en la imagen adyacente a dicha imagen.