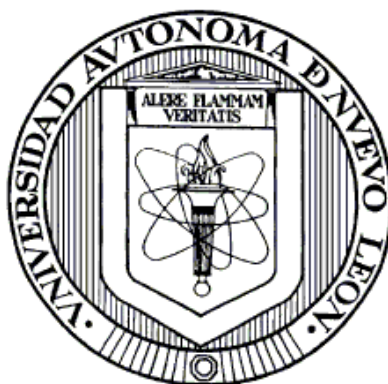


**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN**

**FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS**



**DESARROLLO DE SENSORES PLASMÓNICOS NANOESTRUCTURADOS  
DE Au/SiO<sub>2</sub> PARA SU POTENCIAL APLICACIÓN EN LA DETECCIÓN  
DE NANOPARTÍCULAS SEMICONDUCTORAS**

**Por**

**MARÍA DE JESÚS DE LA GARZA GALVÁN**

**Como requisito parcial para obtener el Grado de  
DOCTORADO EN CIENCIAS con orientación en  
Química de los Materiales**

**Noviembre, 2013**

DESAROLLO DE SENSORES PLASMÓNICOS NANOESTRUCTURADOS DE  
Au/SiO<sub>2</sub> PARA SU POTENCIAL APLICACIÓN EN LA DETECCIÓN DE  
NANOPARTÍCULAS SEMICONDUCTORAS

Aprobación de la tesis:

---

Dra. María Idalia del Consuelo Gómez de la Fuente  
Asesora de la tesis  
Presidenta

---

Dra. Patricia del Carmen Zambrado Robledo  
Secretaria

---

Dra. Yolanda Peña Méndez  
Vocal

---

Dra. Blanca Margarita Muñoz Flores  
Vocal

---

Dr. Rafael Colás Ortiz  
Vocal

---

Dra. María Teresa Garza González  
Subdirectora de Estudios de Posgrado

## RESUMEN

**María de Jesús de la Garza Galván**

**Fecha de Graduación: Noviembre, 2013**

**Universidad Autónoma de Nuevo León**

**Facultad de Ciencias Químicas**

Título del Estudio: **DESARROLLO DE SENSORES PLASMÓNICOS NANOESTRUCTURADOS DE Au/SiO<sub>2</sub> PARA SU POTENCIAL APLICACIÓN EN LA DETECCIÓN DE NANOPARTÍCULAS SEMICONDUCTORAS**

**Número de páginas: 84**

**Candidato para el grado de Doctorado en Ciencias con orientación en Química de los Materiales**

**Área de Estudio: Nanoquímica**

**Propósito y Método del Estudio:** Las nanopartículas metálicas presentan propiedades ópticas que son sensibles a cambios en el índice de refracción del medio en el que se encuentren presentes, lo que ha permitido su uso como sensores plasmónicos para la detección de diversos compuestos, entre ellos compuestos contaminantes y tóxicos. En este trabajo se desarrollaron sensores plasmónicos nanoestructurados de Au/SiO<sub>2</sub> mediante la técnica de pirólisis en fase aerosol asistido por ultrasonido con el objetivo de detectar nanopartículas semiconductoras en dispersión sintetizadas vía microondas, debido a que es un compuesto de mucho interés industrial por sus propiedades ópticas pero su toxicidad hace que sea importante desarrollar métodos para su detección.

**Contribuciones y Conclusiones:** Se depositaron nanopartículas de oro mediante pirólisis en fase aerosol asistido por ultrasonido mediante dos métodos, partiendo de nanopartículas de oro previamente sintetizadas y realizando la síntesis y deposición *in-situ*. En los dos tipos de deposiciones se observaron los picos de la resonancia de plasmón superficial. Se realizó la deposición de SiO<sub>2</sub> por el mismo método, variando las relaciones de la solución precursora de TEOS/etanol, obteniéndose una película uniforme con un espesor de 300 nm para una relación de TEOS/etanol de 60/40 % vol. Al estudiar las nanoestructuras de Au/SiO<sub>2</sub> mediante UV-Vis se observó que solo las nanoestructuras con las nanopartículas de oro depositadas *in-situ* presentaron los picos de la resonancia de plasmón superficial por lo que se evaluó la capacidad sensora de éstas nanoestructuras. Cuando se colocaron en contacto con líquidos de diferentes índice de refracción se pudo observar un corrimiento hacia el rojo en el pico de la resonancia con un sensibilidad de 30 nm/RIU, estas nanoestructuras fueron capaces de detectar nanopartículas semiconductoras observándose corrimientos en el pico de la resonancia al variar el tamaño de las nanopartículas semiconductoras.

FIRMA DEL ASESOR: \_\_\_\_\_

## **AGRADECIMIENTOS**

A la Dra. Idalia Gómez por permitirme trabajar con ella desde la licenciatura, por la confianza depositada en mí y por sus consejos tanto académicos como personales.

A la Facultad de Ciencias Químicas por las facilidades otorgadas para la realización de este trabajo. Al comité tutorial por sus aportaciones en los seminarios y en este escrito. A la Dra. Patricia Zambrano y el Dr. Rafael Colás de la Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica de la UANL por sus valiosos comentarios que permitieron mejorar este trabajo.

Al CONACYT por el apoyo financiero para la realización de este trabajo y la beca otorgada. A la M.C. María Luisa Ramón García del Centro de Investigación en Energía de la UNAM por la medición de difracción de rayos-X.

A todos mis compañeros del Laboratorio de Materiales I, en especial a Thelma, Dena, Israel, Alejandro, Marla y Adriana por sus aportaciones a este trabajo.

A toda mi familia que siempre ha estado conmigo y me ha apoyado a lo largo de mi trayectoria académica. Y en especial a mi novio David que su apoyo ha sido vital para poder alcanzar esta meta, ha compartido conmigo momentos maravillosos y permitirme compartir muchos más a su lado.

## TABLA DE CONTENIDO

Capítulo	Página
LISTA DE TABLAS.....	iv
LISTA DE FIGURAS.....	v
NOMENCLATURA.....	viii
1 INTRODUCCIÓN.....	1
1.1 Nanopartículas metálicas.....	3
1.1.1 Propiedades ópticas.....	4
1.1.2 Sensores plasmónicos .....	7
1.2 Técnicas de deposición de nanopartículas en fase aerosol .....	11
2 ANTECEDENTES .....	15
2.1 Hipótesis .....	21
2.2 Objetivo general.....	21
2.3 Objetivos específicos .....	22
3 MATERIALES Y MÉTODOS .....	23
3.1 Materiales .....	23
3.1.1 Reactivos.....	23
3.1.2 Equipo .....	24
3.2 Metodología .....	24
3.2.1 Preparación de la solución de ácido tetracloroaurico (HAuCl <sub>4</sub> ) .....	24
3.2.2 Síntesis de nanopartículas de oro.....	25
3.2.3 Diseño de las nanoestructuras de Au/SiO <sub>2</sub> mediante pirólisis en fase aerosol asistido por ultrasonido.....	25
3.2.4 Síntesis de nanopartículas de CdS.....	28
3.2.5 Síntesis de nanopartículas de ZnS y ZnO .....	28
3.3 Caracterización .....	29
3.3.1 Espectroscopía UV-Vis .....	29

Capítulo	Página
3.3.2 Microscopía electrónica de barrido (MEB) .....	30
3.3.3 Microscopía de fuerza atómica (MFA) .....	30
3.3.4 Microscopía electrónica de transmisión (MET) .....	31
3.3.5 Dispersión dinámica de luz (DDL).....	31
3.3.6 Difracción de rayos-X (DRX) .....	31
3.4 Disposición de residuos .....	32
4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....	33
4.1 Síntesis de nanopartículas de oro .....	33
4.2 Diseño de nanoestructuras de Au/SiO <sub>2</sub> mediante pirólisis en fase aerosol asistido por ultrasonido .....	39
4.2.1 Deposición de nanopartículas de oro.....	39
4.2.2 Deposición de SiO <sub>2</sub> .....	47
4.3 Nanopartículas de CdS.....	54
4.4 Nanopartículas de ZnS y ZnO .....	61
4.5 Evaluación de las nanoestructuras de Au/SiO <sub>2</sub> como sensores plasmónicos .....	64
5 CONCLUSIONES.....	75
BIBLIOGRAFÍA.....	78

## LISTA DE TABLAS

	Página
Tabla 1. Comparación entre diferentes técnicas de deposición en aerosol.....	12
Tabla 2. Longitud de onda máxima del pico de la resonancia, diámetro teórico y práctico y pH de las nanopartículas de oro sintetizadas a diferentes concentraciones de citrato de sodio.....	35
Tabla 3. Valores de densidad y tensión superficial medidos y diámetros promedio de las gotas de aerosol calculados para las soluciones con diferentes relaciones TEOS/etanol.....	50
Tabla 4. Valores de $E_g$ calculados para las nanopartículas de CdS via microondas.....	56
Tabla 5. Posición de los picos de la resonancia de plasmón superficial de la nanoestructura de Au/SiO <sub>2</sub> , con la deposición de oro realizada a 30 min, en contacto con las diferentes dispersiones de nanopartículas de CdS.....	69
Tabla 6. Espectros UV-Vis de la nanoestructura de Au/SiO <sub>2</sub> , con la deposición de oro realizada a 60 min, en contacto con las diferentes dispersiones de nanopartículas de CdS.....	70
Tabla 7. Comparativo de los valores de energía de banda prohibida, $E_g$ , calculados para las diferentes dispersiones de nanopartículas de CdS y la posición de los picos de la resonancia de plasmón superficial.....	70

## LISTA DE FIGURAS

	Página
Figura 1. Resonancia de plasmón superficial de nanopartículas metálicas esféricas .....	4
Figura 2. Espectro de extinción de esferas de oro con tamaños de partícula de 10 a 200 nm.....	6
Figura 3. Espectros UV-Vis de nanoesferas huecas de oro con diferentes diámetros y espesores de la pared .....	7
Figura 4. Intensidad de la luz incidente interactuando con el plasmón superficial como una función del ángulo de incidencia y de la longitud de onda.....	9
Figura 5. Variación del pico de la resonancia de plasmón superficial con respecto al índice de refracción.....	10
Figura 6. Etapas generales de la técnica de spray pirólisis .....	13
Figura 7. Técnica de pirólisis en fase aerosol asistido por ultrasonido .....	26
Figura 8. Espectros UV-Vis de las nanopartículas de oro sintetizadas a diferentes concentraciones de citrato de sodio .....	33
Figura 9. Distribución de tamaño de partícula medido para las nanopartículas de oro sintetizadas usando una concentración de citrato de sodio de a) 1.25 %, b) 1.00 %, c) 0.50 % y d) 0.25 % .....	35
Figura 10. Variación del diámetro de las nanopartículas de oro con respecto al pH .....	36
Figura 11. Mecanismo de crecimiento de las nanopartículas de oro a diferentes pH .....	37
Figura 12. Micrografías electrónicas de barrido de las nanopartículas de oro sintetizadas con una concentración de citrato de sodio de: a) 0.25 %, b) 0.50 %, c) 1.00 % y d) 1.25 %.....	38
Figura 13. Micrografías de fuerza atómica de las nanopartículas de oro sintetizadas con una concentración de citrato de sodio de: a) 1.00 % y b) 1.25 % .....	39
Figura 14. Micrografías de fuerza atómica de las nanopartículas de oro depositadas sobre sustratos de vidrio, previamente sintetizadas a una concentración de citrato de sodio de: a) 0.25 %, b) 0.50 %, c) 1.00 % y d) 1.25 % .....	40
Figura 15. Espectros UV-Vis de las nanopartículas de oro, sintetizadas a diferentes concentraciones de citrato de sodio, y depositadas sobre vidrio .....	41
Figura 16. Posición del pico de la resonancia con respecto a la separación de nanopartículas de oro.....	42
Figura 17. Micrografías microscopía electrónica de barrido y de fuerza atómica de las nanopartículas de oro sintetizadas y depositadas in-situ a un tiempo de 30 min. ....	43
Figura 18. Micrografías de fuerza atómica de las nanopartículas de oro sintetizadas y depositadas in-situ a un tiempo de 60 min. ....	44



Figura 19. Espectros UV-Vis para las nanopartículas de oro depositadas in-situ a los dos diferentes tiempos y su tratamiento térmico a 500 °C.....	45
Figura 20. Difractograma de rayos-X de incidencia rasante a 0.3° para la deposición in-situ de las nanopartículas de oro a un tiempo de 60 min.....	46
Figura 21. Micrografías electrónicas de barrido de la deposición de SiO <sub>2</sub> usando una relación de TEOS/etanol de: a) 30/70, b) 40/60, c) 50/50 y d) 60/40.....	48
Figura 22. Difractograma de rayos-X de incidencia rasante a 0.5° para la deposición de SiO <sub>2</sub> utilizando una relación de TEOS/etanol 60/40.....	51
Figura 23. Micrografías electrónicas de barrido (vista superior y vista lateral) de una de las nanoestructuras de Au/SiO <sub>2</sub> . ....	52
Figura 24. Espectros UV-Vis de las nanoestructuras de Au/SiO <sub>2</sub> correspondientes a la deposición de las nanopartículas de oro previamente sintetizadas por el método Turkevich. ....	53
Figura 25. Espectros UV-Vis de las nanoestructuras de Au/SiO <sub>2</sub> correspondientes a la síntesis y deposición in-situ de las nanopartículas de oro .....	54
Figura 26. Espectros UV-Vis de las nanopartículas de CdS sintetizadas a diferentes concentraciones de CdCl <sub>2</sub> y con citrato de sodio 3 mM .....	55
Figura 27. Micrografías de fuerza atómica de las nanopartículas de CdS con una concentración de citrato de sodio 3 mM y CdCl <sub>2</sub> a) 10 mM y b) 30 mM .....	56
Figura 28. a) Micrografías electrónicas de barrido de las nanopartículas de CdS con citrato de sodio 3 mM y CdCl <sub>2</sub> 60 mM y b) distribución de tamaño de partícula .....	57
Figura 29. Micrografías electrónicas de barrido de las nanopartículas de CdS con citrato de sodio 3 mM y CdCl <sub>2</sub> 60 mM .....	58
Figure 30. a) Micrografías electrónicas de barrido de las nanopartículas de CdS con citrato de sodio 3 mM y CdCl <sub>2</sub> 90 mM y b) distribución de tamaño de partícula .....	59
Figura 31. Espectro UV-Vis de las nanopartículas de ZnS sintetizadas por microondas.....	61
Figura 32. Micrografía electrónica de transmisión de las nanopartículas de ZnS sintetizadas por microondas .....	62
Figura 33. Espectro UV-Vis para las nanopartículas de ZnO sintetizadas por método solvotermal asistido por microondas.....	63
Figura 34. Micrografía electrónica de barrido de las las nanopartículas de ZnO sintetizadas por método solvotermal asistido por microondas.....	64
Figura 35. Espectros UV-Vis de la nanoestructura de Au/SiO <sub>2</sub> , con la deposición de oro realizada a 30 min, en contacto con líquidos de diferente índice de refracción .....	65
Figura 36. Cambios en el pico de la resonancia de plasmón superficial de la nanoestructura de Au/SiO <sub>2</sub> , con la deposición de oro realizada a 30 min, con respecto al índice de refracción .....	66

Figura 37. Espectros UV-Vis de la nanoestructura de Au/SiO<sub>2</sub>, con la deposición de oro realizada a 60 min, en contacto con líquidos de diferente índice de refracción .....67

Figura 38. Cambios en el pico de la resonancia de plasmón superficial de la nanoestructura de Au/SiO<sub>2</sub>, con la deposición de oro realizada a 60 min, con respecto al índice de refracción .....67

Figura 39. Espectros UV-Vis de la nanoestructura de Au/SiO<sub>2</sub>, con la deposición de oro realizada a 30 min, en contacto con las diferentes dispersiones de nanopartículas de CdS.....68

Figura 40. Espectros UV-Vis de la nanoestructura de Au/SiO<sub>2</sub>, con la deposición de oro realizada a 60 min, en contacto con las diferentes dispersiones de nanopartículas de CdS.....69

Figura 41. Espectros UV-Vis de la nanoestructura de Au/SiO<sub>2</sub>, con la deposición de oro realizada a a) 30 min y b) 60 min, en contacto con la dispersión de nanopartículas de ZnS en agua .....72

Figura 42. Espectros UV-Vis de la nanoestructura de Au/SiO<sub>2</sub>, con la deposición de oro realizada a a) 30 min y b) 60 min, en contacto con la dispersión de nanopartículas de ZnO en isopropanol .....73

## NOMENCLATURA

mL	Mililitros
g	Gramos
mM	Concentración milimolar
SPR	<i>Surface Plasmon Resonance</i> (Resonancia del plasmón superficial)
RIS	<i>Refractive index sensibility</i> (Sensibilidad al índice de refracción)
RIU	<i>Refractive index unit</i> (Unidad de índice de refracción)
$C_{abs}$	Coefficiente de absorción
$a$	Radio de la partícula (m)
$\lambda$	Longitud de onda (nm)
$\alpha_d$	Polarizabilidad dipolar de la partícula
$d_d$	Diámetro promedio de las gotas de aerosol (m)
$\gamma$	Tensión superficial (N/m)
$\rho$	Densidad (g/mL)
$f$	Frecuencia del transductor ultrasónico (MHz)
$h$	Constante de Planck (J s)
$c$	Velocidad de la luz ( $m s^{-1}$ )

$E_g$	Energía de banda prohibida (eV)
JCPDS	<i>Joint Committee on Powder Diffraction Standards</i>
UV-Vis	Ultravioleta-Visible
FESEM	Microscopía Electrónica de Barrido de Emisión de Campo
MFA	Microscopía de Fuerza Atómica
DRX	Difracción de rayos-X
DDL	Dispersión Dinámica de Luz
TEOS	Tetraetilortosilicato
EtOH	Etanol

# CAPÍTULO 1

## INTRODUCCIÓN

En los últimos años la nanotecnología ha revolucionado el mundo de los materiales debido a que cuando se manipula la materia a la escala nanométrica se presentan fenómenos y propiedades totalmente nuevas, por lo tanto, los científicos utilizan la nanotecnología para crear materiales, aparatos y sistemas novedosos poco costosos con propiedades únicas, tanto físicas como químicas, que permitan obtener aplicaciones tecnológicas muy variadas.

Aunque la palabra nanotecnología es relativamente nueva, la existencia de dispositivos y estructuras funcionales de dimensiones nanométricas no lo es, estas estructuras han existido en la Tierra desde hace miles de años; un ejemplo es un molusco denominado *oreja de mar*, el cual construye conchas muy fuertes con superficies interiores iridiscentes, mediante la formación de unidades nanoestructuradas muy fuertes de carbonato de calcio unidas entre sí por un pegamento hecho de una mezcla de carbohidrato y proteína.

Pero no sólo la naturaleza ha formado estas estructuras nanométricas desde tiempos remotos, el ser humano comenzó a aprovechar las ventajas de los materiales nanométricos hace miles de años también. Se sabe que en el siglo IV a. C. los vidrieros romanos fabricaban cristales que contenían nanopartículas metálicas y los aplicaban tanto en utensilios como en los vitrales de las

catedrales medievales, los cuales presentan una gran variedad de bellos colores que son debidos a estas nanopartículas. Entre los años 50 y 60 los científicos ya trabajaban de forma experimental sobre pequeñas partículas metálicas sin saber que estaban dentro del rango de las nanopartículas. Sin embargo, el primero en hablar sobre nanotecnología fue Richard Feynman, quien en 1960 presentó una conferencia titulada “*There is plenty of room at the bottom*” en la cual propuso varios métodos para la formación de nanomateriales, por ejemplo, la formación de líneas a relieve con una separación de unos cuantos átomos entre cada línea mediante haces de electrones lo que actualmente se conoce como litografía de haz electrónico y la manipulación de átomos individuales para construir pequeñas estructuras lo cual ahora se puede hacer mediante microscopía de fuerza atómica<sup>1</sup>.

Dentro de los nanomateriales, uno de los aspectos más útiles y que ha generado un gran interés recientemente son sus propiedades ópticas, que hacen que los nanomateriales tengan aplicaciones tales como detectores ópticos<sup>2,3</sup>, generación de imágenes químicas y biomédicas<sup>4-6</sup>, fotocátalisis<sup>7,8</sup>, celdas solares<sup>9,10</sup>, dispositivos para resonancia Raman aumentada en superficies (SERS)<sup>11,12</sup>, sensores y biosensores<sup>13-17</sup>, entre otras.

Las propiedades ópticas que presentan los nanomateriales dependen de diversos parámetros tales como el tamaño, morfología, características superficiales, dopaje y la interacción con el ambiente que los rodea o con otras nanoestructuras. Un ejemplo característico es el caso del corrimiento hacia el

azul en el espectro de absorción y en el de fotoluminiscencia de las nanopartículas semiconductoras cuando el tamaño de partícula disminuye, debido al confinamiento cuántico<sup>18</sup>.

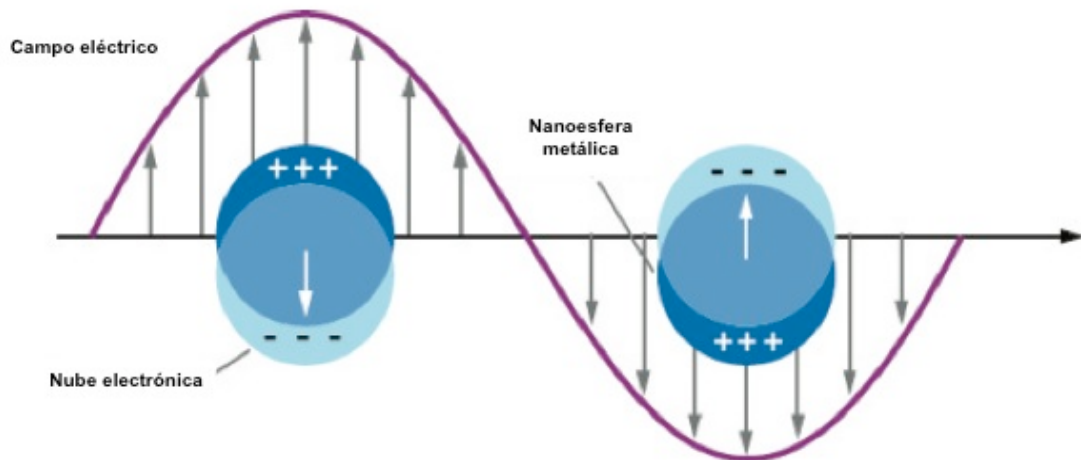
## 1.1 Nanopartículas metálicas

Como se mencionó anteriormente, las nanopartículas metálicas han sido usadas desde la época de los romanos, aunque en ese entonces sólo eran usadas de manera decorativa. Un ejemplo es la famosa *copa de Licurgo* que se encuentra actualmente en el Museo Británico en Londres<sup>19</sup>, esta copa data del siglo IV a. C. y tiene la peculiaridad de que cambia de color dependiendo de la luz a la que sea vista, se observa una coloración verde cuando es vista en luz reflejada y cambia a rojo al hacer brillar una luz desde el interior y transmitirla a través del vidrio. Análisis hechos al vidrio demuestran que contiene cristales metálicos de Ag y Au en una relación molar 14:1, respectivamente, con un tamaño de 70 nm aproximadamente<sup>20</sup>.

En 1857, Michael Faraday trató de explicar como las nanopartículas metálicas influyen sobre el color de las ventanas de las iglesias pero fue Gustav Mie quien explicó que el color de los vidrios depende del tamaño y tipo de metal, en un artículo publicado en la revista alemana *Annalen der Physik* (Leipzig) en 1908<sup>1</sup>.

### 1.1.1 Propiedades ópticas

Las propiedades ópticas características de las nanopartículas metálicas son generadas por la resonancia de plasmón superficial (SPR por sus siglas en inglés, Surface Plasmon Resonance), la cual es la excitación de los electrones libres dentro de la banda de conducción debido a una luz incidente, el campo eléctrico de esta luz induce a la polarización de estos electrones libres originando en la superficie de la nanopartícula una diferencia de carga, tal como se muestra en la figura 1, de esta manera una oscilación dipolar de electrones es creada con cierta frecuencia.



**Figura 1.** Resonancia de plasmón superficial de nanopartículas metálicas esféricas<sup>17</sup>.

Cuando el tamaño del nanocrystal metálico es más pequeño que la longitud de onda de la radiación incidente, la nanopartícula experimenta un campo que es espacialmente constante, pero con una fase dependiente del tiempo, lo cual es conocido como el límite quasi-elástico. En este límite, el desplazamiento de

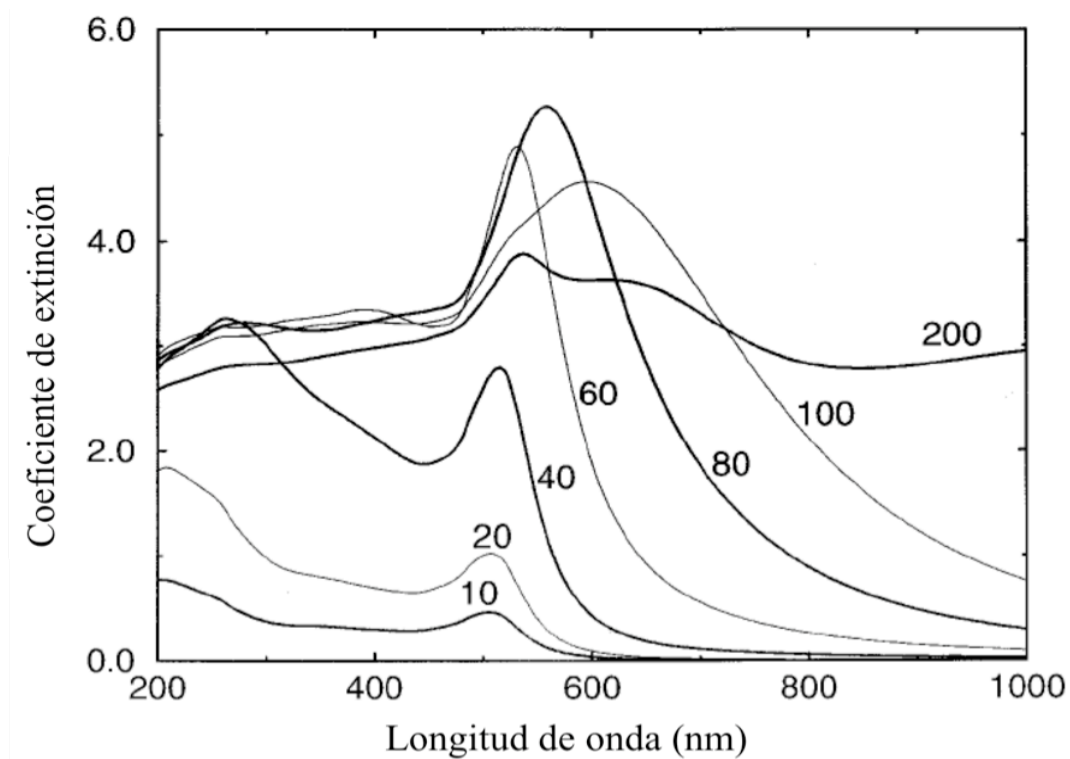


las cargas en una esfera es homogénea, obteniéndose una distribución de carga dipolar en la superficie y en este caso la partícula sólo absorbe energía por la excitación de la resonancia de plasmón superficial, el coeficiente de absorción se puede calcular usando el primer término de la teoría de Mie que se presenta en la ecuación 1<sup>21</sup>.

$$C_{abs}(\lambda) = \frac{16\pi a^2}{3} \left( \frac{2\pi a n_{med}}{\lambda} \right)^4 |\alpha_d(\lambda)|^2 \quad (1)$$

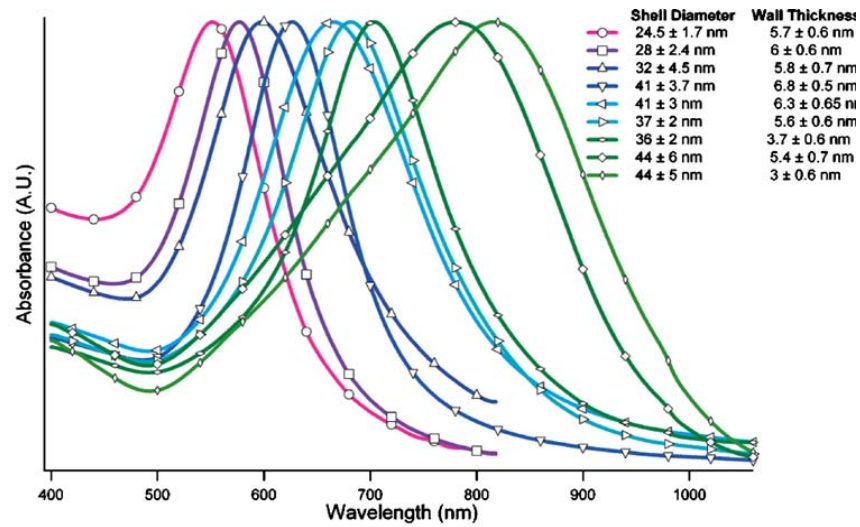
donde  $n_{med}$  es el índice de refracción del medio,  $C_{abs}$  es el coeficiente de absorción,  $a$  es el radio de la partícula,  $\lambda$  es la longitud de onda y  $\alpha_d = \tilde{\alpha}_d/a^3$  donde  $\alpha_d$  es la polarizabilidad dipolar de la partícula.

Debido a que esta resonancia es un fenómeno superficial depende de muchos factores; como el tamaño, la morfología de las partículas y el medio donde se encuentren presentes, entre otras. En la figura 2 se muestra el cambio de la resonancia de plasmón superficial al modificar el tamaño de partícula, esto ocurre ya que al incrementarse el tamaño de partícula la polarización de las nanopartículas no ocurre homogéneamente, por lo que la anchura del pico aumenta y ocurre un desplazamiento hacia el rojo y para tamaños de partícula mayores a los 200 nm surgen más picos debido a resonancias multipolares, el pico de la resonancia dipolar se desplaza hacia el infrarrojo cercano (más allá de 1000 nm) y los picos observados en la figura se deben a la resonancia cuadrupolar a 620 nm y a la resonancia octopolar a 520 nm<sup>22</sup>.



**Figura 2.** Espectro de extinción de esferas de oro con tamaños de partícula de 10 a 200 nm<sup>22</sup>.

Esta sensibilidad de las nanopartículas metálicas a los cambios en el tamaño de partícula y la morfología permite modular las propiedades ópticas al manipular las dimensiones físicas, en la figura 3 se muestra el cambio en el espectro de absorción de nanoesferas huecas de oro al cambiar tanto el diámetro como del espesor de la pared de las esferas huecas, se observa que al aumentar el diámetro de la nanoesfera y disminuir el espesor de la pared la absorción aumenta desde los 550 nm hasta los 850 nm, cubriendo así la región visible y regiones del infrarrojo cercano<sup>23</sup>.



**Figura 3.** Espectros UV-Vis de nanoesferas huecas de oro con diferentes diámetros y espesores de la pared<sup>23</sup>.

### 1.1.2 Sensores plasmónicos

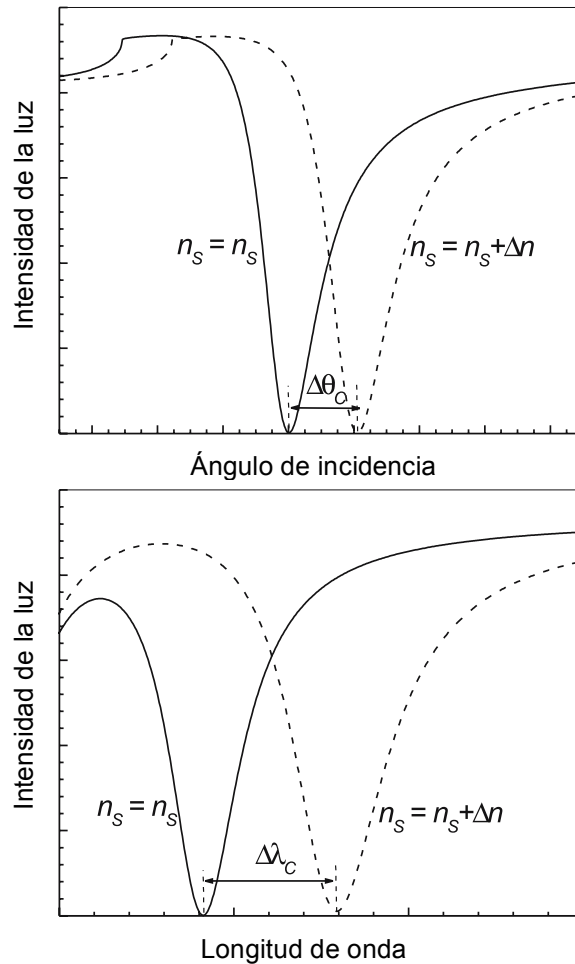
La sensibilidad de las nanopartículas de oro a cambios en el índice de refracción del medio circundante ha permitido que sean aplicadas como sensores plasmónicos en años recientes. En un sensor plasmónico, un plasmón superficial es excitado en la interfase entre la nanopartícula metálica y un medio dieléctrico, un cambio en el índice de refracción de este medio dieléctrico produce un cambio en la constante de propagación del plasmón superficial.

Este cambio altera la condición de acoplamiento entre la luz incidente y el plasmón superficial, lo cual puede ser observado como un cambio en una de las características de la onda óptica que interactúa con el plasmón superficial. Dependiendo de cual es la característica de la luz incidente que es medida al interactuar con el plasmón superficial, los sensores plasmónicos pueden ser clasificados en sensores de modulación de intensidad, de fase, de polarización, angular y de longitud de onda<sup>24,25</sup>.

El sensor plasmónico de modulación de intensidad está basado en la medida de la fuerza de acoplamiento entre la luz incidente y la superficie del plasmón fijando el ángulo de incidencia y la longitud de onda y la intensidad de la luz sirve como señal de salida. En el sensor de modulación de fase, el cambio de fase de la luz incidente es utilizado como señal de salida manteniendo el ángulo de incidencia y la longitud de onda constantes. El sensor de modulación de polarización mide cambios en la polarización de la luz incidente al interactuar con el plasmón superficial.

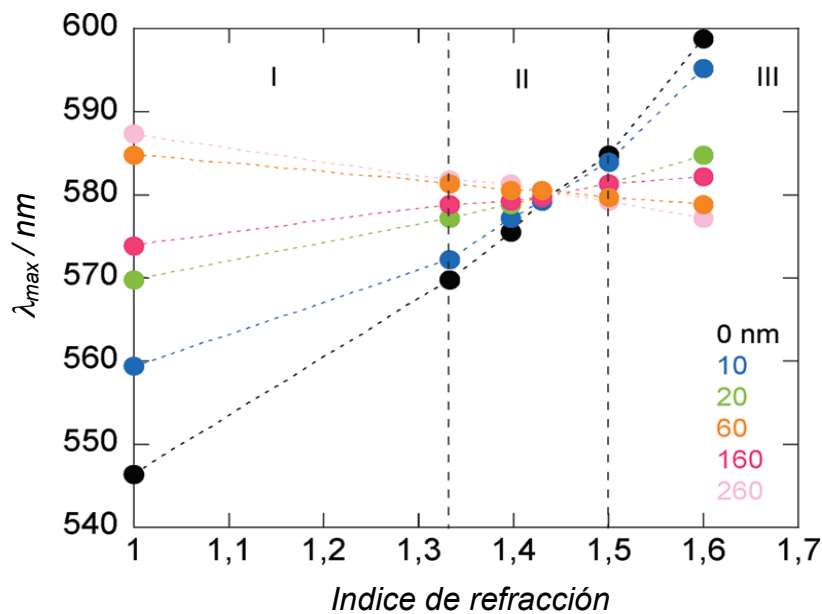
Aunque los sensores anteriormente descritos son de fácil implementación, los más reportados en la literatura son los sensores de modulación angular y de longitud de onda. En el sensor de modulación angular, una luz monocromática incidente excita al plasmón superficial, la fuerza de acoplamiento entre la luz incidente y el plasmón superficial es observada a diferentes ángulos de incidencia y el ángulo que genere el acoplamiento más fuerte es medido. Para el sensor de modulación de longitud de onda, el plasmón superficial es excitado

con una luz incidente con múltiples longitudes de onda a un ángulo de incidencia fijo, se observa la fuerza de acoplamiento entre la luz y el plasmón superficial en las diferentes longitudes de onda y aquella longitud en donde el acoplamiento sea mayor es medida y usada como señal de salida. La sensibilidad a los cambios en el índice de refracción (RIS por sus siglas en inglés) puede ser calculado mediante la ecuación  $RIS = \Delta\lambda_{SPR}/\Delta n$ . En la figura 4 se muestra las señales obtenidas utilizando los sensores de modulación angular y de longitud de onda.



**Figura 4.** Intensidad de la luz incidente interactuando con el plasmón superficial como una función del ángulo de incidencia y de la longitud de onda<sup>25</sup>.

En la figura 5 se muestra el corrimiento del pico de la resonancia de plasmón superficial con respecto al índice de refracción del medio presente para nanoestructuras de Au/SiO<sub>2</sub> con diferente espesor de SiO<sub>2</sub>, donde se puede corroborar la sensibilidad del pico de la resonancia de plasmón superficial para cambios en el índice de refracción de menos de una unidad, incluso para espesores grandes de SiO<sub>2</sub>.



**Figura 5.** Variación del pico de la resonancia de plasmón superficial con respecto al índice de refracción<sup>26</sup>.

Entre las numerosas especies químicas y biológicas que se han logrado detectar usando sensores plasmónicos de nanopartículas de oro se encuentran patógenos (*Escherichia Coli*<sup>27</sup>, *Salmonella Enteritidis*<sup>28,29</sup>), tóxicas (Aflatoxina B<sub>1</sub><sup>30,31</sup>), hormonas (progesterona<sup>32</sup>), pesticidas (DDT<sup>33</sup>), explosivos (TNT<sup>34,35</sup>), metales pesados<sup>36-39</sup>, entre otras.

Una línea de investigación que podría tener un futuro prometedor es la utilización de estos sensores para la detección de nanopartículas que representan un riesgo tanto ambiental como toxicológico, por ejemplo, las nanopartículas semiconductoras como CdS, CdSe, CdTe, ZnSe, ZnTe, PbS, PbSe, etc., los cuales han despertado un gran interés por las propiedades ópticas que presentan y han sido usados en la formación de diversos dispositivos tales como celdas solares, diodos emisores de luz (LEDs), fotoresistores, entre otros<sup>21</sup>. Por lo tanto, es necesario poder monitorear estos semiconductores cuando se encuentran en dispersión para así poder disminuir sus riesgos.

## **1.2 Técnicas de deposición de nanopartículas en fase aerosol**

Existen muchas técnicas para la deposición de nanopartículas en una gran variedad de sustratos, pero las técnicas de deposición en fase aerosol poseen varias ventajas, como la formación de partículas con propiedades que no pueden ser obtenidas con otros procesos, se obtienen partículas con una alta pureza y con una distribución de tamaño de partícula uniforme sin formación de aglomerados, en la mayoría de los casos. También es eficiente en energía, el proceso es continuo y es llevado a cabo en ambientes secos, es fácil de operar y se pueden utilizar precursores con baja volatilidad. Una serie de ventajas y desventajas de varias técnicas en aerosol son resumidas en la Tabla 1<sup>40</sup>.

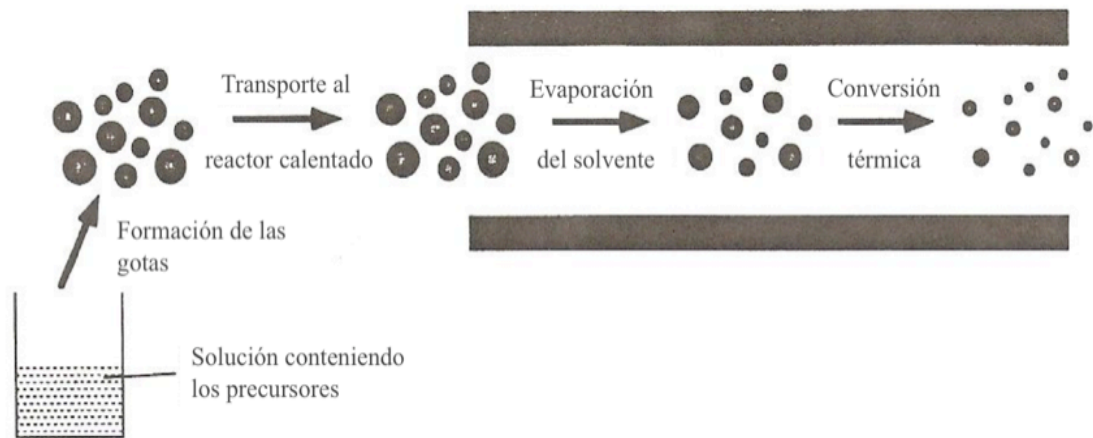
**Tabla 1.** Comparación entre diferentes técnicas de deposición en aerosol.

<b>Técnica</b>	<b>Ventaja</b>	<b>Desventaja</b>
Deposición química en fase vapor asistido por aerosol	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Estequiometría controlada</li> <li>• Simplicidad</li> <li>• Películas orientadas</li> <li>• Altas velocidades de deposición</li> <li>• Posibilidad de dopaje</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Requiere presión atmosférica o mayor</li> <li>• Se necesitan solventes y pueden ser incompatibles con los precursores</li> <li>• Los precursores pueden reaccionar en solución para formar intermediarios involátiles</li> </ul>
Pirólisis en fase aerosol	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Simplicidad y bajo costo</li> <li>• Partículas sin aglomeración</li> <li>• Varios precursores pueden ser usados (nitratos, cloruros, acetatos)</li> <li>• Altas velocidades de deposición</li> <li>• Películas orientadas</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Formación de películas porosas</li> <li>• Baja pureza en algunos casos</li> <li>• Productos limitados</li> </ul>
Pirólisis en fase aerosol asistido por flama	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Óxidos simples son producidos fácilmente en tiempos de residencia cortos</li> <li>• Se pueden utilizar precursores volátiles e involátiles</li> <li>• Alta pureza</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Formación de aglomerados</li> <li>• Distribución de tamaño de partícula ancha</li> <li>• Temperatura y perfiles de velocidad no uniformes</li> <li>• Dificultad para producir muchos materiales (nitruros, boruros, etc.)</li> </ul>
Deposición termoforética en aerosol	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Deposita cualquier partícula suspendida en un gas</li> <li>• Deposita una gran variedad de materiales con múltiples componentes.</li> <li>• Altas velocidades de deposición</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Formación de películas porosas que requieren sinterizado</li> <li>• Dificultad para obtener una deposición uniforme sobre grandes áreas.</li> <li>• Bajos rendimientos</li> </ul>

La técnica que presenta más ventajas que desventajas es la de pirólisis en fase aerosol. En esta técnica la muestra es atomizada dentro del reactor, ahí las gotas del aerosol sufren evaporación lo que provoca la condensación del soluto dentro de la gota, después ocurre la descomposición y reacción del soluto a altas temperaturas lo que forma una partícula microporosa y, finalmente, esta partícula se sinteriza para formar una partícula densa. En la figura 6 se muestra



un esquema de estas etapas generales. Esta técnica permite producir materiales cerámicos en un amplio rango de composición, tamaño y morfología; esto requiere llevar un control de las etapas de la técnica tales como la atomización, coagulación, evaporación, descomposición a altas temperaturas y sinterizado. En el proceso de deposición, la muestra atomizada se transporta a un sustrato calentado previamente y sobre él es donde ocurre la descomposición y el sinterizado del soluto.



**Figura 6.** Etapas generales de la técnica de spray pirólisis<sup>40</sup>.

El proceso de formación del aerosol determina la magnitud y distribución de tamaño de partícula de las gotas. Los factores más importantes que tienen influencia en la formación de las gotas son el método de formación de las gotas y la naturaleza física de la solución o suspensión (tensión superficial, viscosidad, conductividad y densidad).

El aerosol puede ser generado de dos maneras, por atomización líquida (utilizando aire a una alta velocidad) o por atomización ultrasónica (sin uso de aire). Las ventajas de utilizar atomizadores ultrasónicos para el procesamiento de materiales por técnicas de aerosol son la baja velocidad del aerosol, la pequeña cantidad de gas acarreador requerida para operarlo y el pequeño tamaño de partícula producido, el cual puede ser menor a 10  $\mu\text{m}$ . Esto hace que sea fácil acarrear las gotas de tamaño pequeño en una alta concentración dentro del reactor de flujo o hacia una superficie sin el uso de una alta velocidad de flujo del gas acarreador. Debido a esto, los atomizadores ultrasónicos han sido empleados extensamente en técnicas de aerosol para la generación tanto de películas como de polvos a nivel laboratorio y a escala industrial<sup>40</sup>.

## **CAPÍTULO 2**

### **ANTECEDENTES**

Entre las nanopartículas metálicas más usadas como sensores están las nanopartículas de oro y de plata, las nanopartículas de oro tienen la ventaja de ser más estables por lo que se han encontrado más reportes de su aplicación como sensores. Para mejorar la sensibilidad y estabilidad de las nanopartículas de oro se han funcionalizado con moléculas afines a los analitos que se desean detectar o se recubren con un óxido metálico y de esta manera realizar una detección indirecta de los analitos<sup>41</sup>, este recubrimiento a su vez se puede funcionalizar para mejorar la afinidad del analito a la superficie.

De esta manera Wu y col.<sup>42</sup> (2009) elaboraron nanoestructuras tipo núcleo-coraza usando como núcleo nanobarras de oro y como coraza sílica mesoporosa y lo aplicaron para la detección de glutatión (GSH), esta detección se llevó a cabo mezclando las nanoestructuras directamente con las moléculas a detectar. Encontraron que las nanoestructuras presentan una respuesta lineal y estable en los corrimientos del espectro de absorción UV-Vis debido al índice de refracción del medio que los rodea, con una sensibilidad de 325 nm por unidad de índice de refracción (RIU). Estos resultados los compararon con los nanobarras de oro funcionalizados con bromuro de cetilmetilamonio (CETAB) y obtuvieron una mejor respuesta y mayor estabilidad cuando se utilizó sílica mesoporosa como coraza.

Aunque este tipo de detección genera respuestas estables, las nanoestructuras en dispersión pueden modificar su tamaño y morfología al interactuar con los analitos que se desean detectar, por lo que es preferible inmovilizar estas nanoestructuras sobre un sustrato. Esto presenta varias ventajas para la detección química, entre lo que se incluye 1) la morfología, tamaño, composición y el espaciamiento entre las nanopartículas que pueden ser fácilmente controladas para permitir modular la posición y amplitud de los picos de absorción y 2) las nanopartículas se encuentran libres de agentes modificadores de superficie o estabilizadores usados en la síntesis de nanopartículas en solución, haciendo sus superficies accesibles para la funcionalización con receptores o ligandos específicos<sup>17</sup>.

Existen diversos reportes sobre la inmovilización de nanopartículas de oro en diversos sustratos y su posterior utilización como sensores plasmónicos que responden a cambios en el índice de refracción del medio circundante, los cuales se mencionarán a continuación. Ruach-Nir y col.<sup>43</sup> (2007) elaboraron películas ultradelgadas formadas por nanoislas de oro con un espesor de 10 nm mediante evaporación, las cuales fueron recubiertas con una película ultradelgada de SiO<sub>2</sub> con espesor de 1.5 nm por autoensamblaje de monocapas. Las películas se mantuvieron estables cuando se sumergieron en líquidos con diferentes índices de refracción tales como agua, búfer de fosfatos en solución salina y en varios solventes orgánicos, las propiedades ópticas también se mantuvieron estables y mostraron sensibilidad hacia los diferentes líquidos.

Langhammer y col.<sup>41</sup> (2010) depositaron nanodiscos de oro en vidrio con un diámetro de 70 nm y una altura de 30 nm aproximadamente mediante litografía coloidal, posteriormente los recubrieron con una capa de SiO<sub>2</sub> de 10 nm de espesor mediante pulverización catódica de radiofrecuencia y por último depositaron nanoesferas de poliestireno con diferentes tamaños sobre la capa de SiO<sub>2</sub>, y las calentaron monitoreando su espectro de absorción, esto con la finalidad de estudiar la dependencia en la temperatura de transición del poliestireno con respecto al tamaño de partícula. La temperatura de transición se midió a partir de los corrimientos en el pico de resonancia del espectro UV-Vis conforme ocurre la transición de fase del poliestireno al calentarlo. También modularon la sensibilidad del sensor plasmónico al modificar las dimensiones de los nanodiscos de oro.

En estos ejemplos se ha utilizado una película ultradelgada de un óxido metálico de espesor constante como medio de protección para las nanoestructuras de oro, pero recientemente se han realizado estudios para ver los cambios en las propiedades ópticas cuando se modifica el espesor de la película del óxido metálico y establecer cuál es el máximo espesor en el que aún se observa un corrimiento en el pico de la resonancia. Esto fue realizado por Szunerits y col.<sup>44</sup> (2008) donde depositaron nanoislas de oro en vidrio mediante evaporización térmica y después las recubrieron con SiO<sub>2</sub> con diferentes espesores (0-300 nm) por deposición química de vapor aumentada por plasma, los resultados mostraron cambios significativos en el pico de la resonancia incluso para capas con espesor alto de SiO<sub>2</sub> (mayores a 100 nm) lo

que sugiere que es posible detectar analitos situados a cientos de nanómetros de distancia de la superficie de la nanopartícula metálica sin pérdida en la sensibilidad.

Niedziółka-Jönsson y col.<sup>45</sup> (2010) también realizaron este estudio, depositaron nanoislas de oro sobre sustrato de óxido de estaño dopado con indio (ITO) mediante evaporación térmica y recubrieron estas nanoestructuras con una capa de ITO sintetizado mediante pulverización catódica de radiofrecuencia y usando diferentes espesores (0-200 nm), todas las nanoestructuras mostraron sensibilidad cuando se pusieron en contacto con líquidos de diferentes índices de refracción aunque las que tuvieron espesores en la capa de ITO de 30 y 180 nm fueron más sensibles a los cambios en el índice de refracción que las demás nanoestructuras.

No sólo las nanoestructuras de Au/SiO<sub>2</sub> se utilizan como sensores de índice de refracción, también se utilizan para probar reacciones químicas localmente, como lo reportan Tittl y col.<sup>46</sup> (2013), sintetizaron nanoestructuras tipo núcleo-coraza de Au/SiO<sub>2</sub> y las inmovilizaron sobre una película delgada de Pd mediante la técnica de evaporación de gotas (drop casting), también sobre la superficie de Pt llevaron a cabo una quimisorción de H<sub>2</sub> que posteriormente se disocia y los átomos de H se difunden por la película de Pd para formar PdH, la formación de este compuesto ocurre cerca de las nanoestructuras de Au/SiO<sub>2</sub> debido al campo electromagnético generado por las nanopartículas de oro y, simultáneamente, sirve como sensor plasmónico al registrar un corrimiento del

pico de la resonancia en el espectro UV-Vis cuando se forma el compuesto PdH, debido a los cambios dieléctricos que sufre el Pd alrededor de las nanoestructuras de Au/SiO<sub>2</sub>.

Como se pudo observar en estos estudios, las nanopartículas de oro presentan propiedades ópticas que son sensibles a cambios en el índice de refracción en medio circundante de la nanopartícula. Esto ha permitido usar las nanopartículas de oro para la detección de diversas especies, en particular especies biológicas y agentes contaminantes.

Pero no se han encontrado reportes de la utilización de las nanopartículas de oro para la detección de nanopartículas semiconductoras de CdS monitoreando los cambios en el pico de la resonancia de plasmón superficial de las nanopartículas de oro en el espectro UV-Vis. Se ha reportado la detección con el aumento en la luminiscencia de puntos cuánticos de nanopartículas semiconductoras debido a las nanopartículas de oro, como lo que estudiaron Kulakovich y col.<sup>47</sup> (2002) utilizando puntos cuánticos núcleo-coraza de (CdSe)ZnS y mezclándolos con las nanopartículas de oro, se obtuvo un aumento en la luminiscencia cuando el espaciamiento entre los puntos cuánticos y las nanopartículas de oro fue de 11 nm. Liu y col.<sup>48</sup> (2011) reportaron también la detección de puntos cuánticos núcleo-coraza de (CdSe)ZnS empleando un sensor plasmónico conformado por una película de oro de 50 nm de espesor, la película fue formada mediante spin-coating sobre un sustrato de vidrio y depositaron los puntos cuánticos dispersos en una matriz

polimérica sobre la película de oro también mediante spin-coating, usaron diferentes concentraciones de los puntos cuánticos y midieron las curvas de reflectancia, observaron cambios en la posición de la resonancia angular generada por la película de oro al variar las concentraciones de los puntos cuánticos, por lo que de esta manera obtuvieron un nuevo método para determinar la concentración de puntos cuánticos núcleo-coraza de (CdSe)ZnS.

En este trabajo se propone el diseño de nanoestructuras conformadas por nanopartículas de oro, previamente sintetizadas y sintetizadas *in-situ* dentro del horno tubular, depositadas sobre sustrato de vidrio y recubiertas con una capa de un óxido metálico, en este caso se utilizará SiO<sub>2</sub> ya que ha demostrado darle estabilidad a las nanopartículas de oro depositadas y además su superficie posee una flexibilidad para ser modificada por lo que permite detectar un amplio rango de analitos. La deposición se realizará mediante pirólisis en fase aerosol asistido por ultrasonido ya que esta técnica ha demostrado ser de fácil implementación y se obtienen películas homogéneas y con buena dispersión de las nanopartículas<sup>49,50</sup>, cabe mencionar que el desarrollo de nanoestructuras de Au/SiO<sub>2</sub> mediante esta técnica no ha sido reportado en la literatura.

Se comprobará su capacidad como sensores plasmónicos al ponerlo en contacto con líquidos de diferentes índices de refracción, tales como agua, etanol, butanol, etc. Por último, estas nanoestructuras se usarán en la detección de nanopartículas semiconductoras de CdS, ZnS y ZnO, lo cual tampoco se ha reportado en la literatura. Se eligió CdS debido a que es un compuesto muy



tóxico, es un carcinógeno humano y su exposición puede causar daño hepático y renal, anemia, pérdida del sentido del olfato y una enfermedad similar a la influenza denominada fiebre por humos metálicos<sup>51</sup>, es por esto de la importancia de desarrollar un método para la detección de este compuesto. Las nanopartículas de ZnS y ZnO se eligieron debido a que presentan diferentes aplicaciones tales como en electrónica, pigmentos, recubrimientos, etc., pero en exceso pueden representar un medio de contaminación.

## **2.1 Hipótesis**

La obtención de nanoestructuras de Au/SiO<sub>2</sub> por pirólisis en fase aerosol asistido por ultrasonido variando las condiciones de deposición modificará la sensibilidad de estas nanoestructuras al aplicarse como sensores plasmónicos para la detección de nanopartículas semiconductoras.

## **2.2 Objetivo general**

Sintetizar y depositar nanopartículas de oro y SiO<sub>2</sub> en sustrato de vidrio variando las condiciones de deposición y ver los efectos de estas variables en las propiedades ópticas dadas por la resonancia de plasmón superficial para su posterior aplicación como sensores plasmónicos en la detección de nanopartículas semiconductoras.

## 2.3 Objetivos específicos

- Sintetizar las nanopartículas de oro variando las condiciones de síntesis como la concentración de los precursores y el pH.
- Caracterizar las nanopartículas por espectroscopia UV-Vis, dispersión dinámica de luz, microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM) y microscopía de fuerza atómica (MFA).
- Depositar las nanopartículas de oro sobre sustrato de vidrio y el recubrimiento de SiO<sub>2</sub> mediante pirólisis en fase aerosol asistido por ultrasonido.
- Caracterizar las nanoestructuras obtenidas mediante difracción de rayos-X (DRX), espectroscopia UV-Vis, microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM) y microscopía de fuerza atómica (MFA).
- Sintetizar las nanopartículas semiconductoras (CdS, ZnS y ZnO) y caracterizarlas mediante espectroscopia UV-Vis, microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM), microscopía electrónica de transmisión (TEM) y microscopía de fuerza atómica (MFA) para evaluar el tamaño de partícula.
- Utilizar las nanoestructuras de Au/SiO<sub>2</sub> como sensores plasmónicos al monitorear los cambios en el pico de la resonancia de plasmón superficial mediante espectroscopia UV-Vis al ponerse en contacto con líquidos de diferentes índices de refracción y nanopartículas semiconductoras en dispersión.

## **CAPÍTULO 3**

### **MATERIALES Y MÉTODOS**

En el presente capítulo se mencionan los materiales y el procedimiento experimental utilizado para la síntesis de las nanopartículas de oro, CdS, ZnS y ZnO, así como las técnicas empleadas para la caracterización de estas partículas. Además, se menciona en detalle la técnica de pirólisis en fase aerosol asistido por ultrasonido utilizada para la deposición de las nanopartículas de oro y de SiO<sub>2</sub> sobre substratos de vidrio, así como su caracterización y estudio de su capacidad sensora.

#### **3.1 Materiales**

##### **3.1.1 Reactivos**

Se emplearon los siguientes reactivos: oro en polvo (Au 99.9%, Alfa Aesar), ácido clorhídrico concentrado (HCl, Desarrollo de Especialidades Químicas), ácido nítrico concentrado (HNO<sub>3</sub>, CTR Scientific), gas nitrógeno (N<sub>2</sub> grado cromatográfico 99.998%, INFRA), citrato de sodio (Na<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>·2H<sub>2</sub>O, Desarrollo de Especialidades Químicas), cloruro de cadmio (CdCl<sub>2</sub>, Desarrollo de Especialidades Químicas), tioacetamida (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>NS, Sigma-Aldrich), hidróxido de potasio (KOH, J.T. Baker), tetraetilortosilicato (C<sub>8</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>Si, Sigma-Aldrich),

etanol ( $C_2H_5OH$ , CTR Scientific), Acetato de zinc dihidratado ( $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ , J.T. Baker), 2-propanol ( $C_3H_7OH$ , Fisher Scientific).

### 3.1.2 Equipo

La deposición de las nanopartículas de oro y de  $SiO_2$  se realizó en un horno tubular marca Lindberg Blue M modelo HTF55122A, el aerosol fue generado en un nebulizador ultrasónico modelo 402 AI con una frecuencia de 1.7 MHz, para medir el flujo del gas acarreador se utilizó un flujómetro marca Matheson Tri-Gas modelo S1-1E651-S402. Las nanopartículas de CdS se sintetizaron utilizando un horno de microondas convencional marca LG con una potencia de 1450 W y una frecuencia de 2.45 GHz.

## 3.2 Metodología

### 3.2.1 Preparación de la solución de ácido tetracloroaurico ( $HAuCl_4$ )

Se pesaron 0.4925 g de oro en polvo y se disolvieron en 4 mL de agua regia (3 partes de HCl y 1 parte de  $HNO_3$ ), se llevó a ebullición con agitación y se concentró a 0.75 mL, se aforó a 100 mL obteniéndose una solución de  $HAuCl_4$  25 mM, de esta solución se tomó 1 mL y se aforó a 100 mL para obtener una solución de  $HAuCl_4$  0.25 mM.

### 3.2.2 Síntesis de nanopartículas de oro

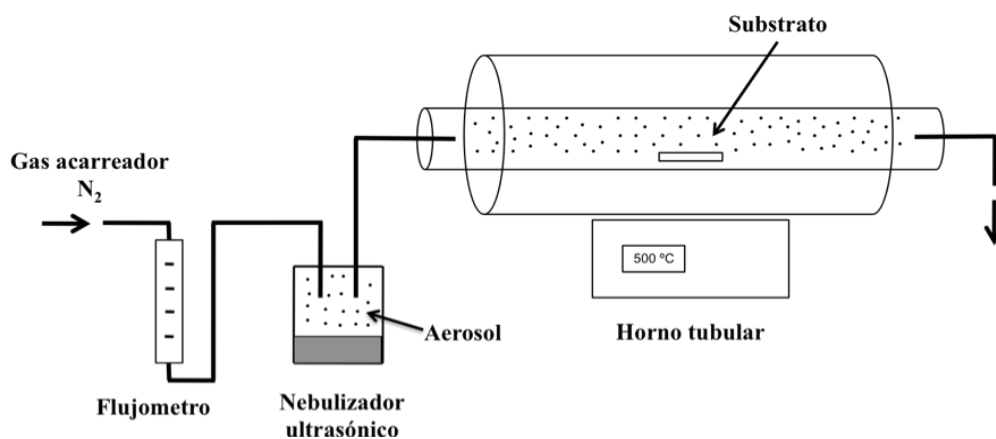
La síntesis se realizó mediante el método Turkevich<sup>52</sup> partiendo de una solución de  $\text{HAuCl}_4$ , en este método se utiliza citrato de sodio para la reducción del  $\text{Au}^{3+}$  y la estabilización de las nanopartículas formadas, usualmente se producen nanoesferas, pero variando las condiciones de síntesis, como la concentración del citrato de sodio y el pH, es posible obtener nanopartículas con diferentes tamaños y formas irregulares<sup>53</sup>.

Se tomaron 50 mL de la solución de  $\text{HAuCl}_4$  0.25 mM, se calentó hasta ebullición y se le agregaron 2.5 mL de citrato de sodio a diferentes concentraciones (0.25, 0.5, 1, 1.25%), se dejó la reacción calentando y agitando por 20 min y se observó como la solución pasó de una coloración amarilla a una coloración roja, la solución se dejó enfriar a temperatura ambiente, se le midió el pH y se caracterizó por las técnicas que se mencionarán mas adelante.

### 3.2.3 Diseño de las nanoestructuras de $\text{Au/SiO}_2$ mediante pirólisis en fase aerosol asistido por ultrasonido.

Las nanoestructuras de  $\text{Au/SiO}_2$  se hicieron sobre sustratos de vidrio marca Corning. Los sustratos se lavaron con mezcla piraña (3 partes de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y 1 parte de  $\text{H}_2\text{O}_2$ ), acetona y agua y se secaron en aire. Después se colocaron dentro de un tubo de cuarzo, el cual estaba contenido en un horno tubular, y se

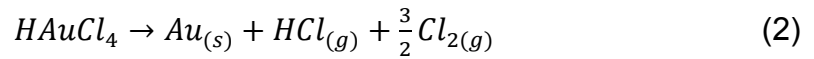
calentaron a la temperatura a la cual se realizó la deposición. Los precursores fueron colocados dentro de un nebulizador ultrasónico para generar el aerosol, el cual fue transportado dentro del horno tubular usando como gas acarreador nitrógeno y una velocidad de flujo de 2 L/min. En la figura 7 se muestra un esquema del sistema de pirólisis en fase aerosol asistido por ultrasonido usado en este trabajo para la obtención de las nanoestructuras.



**Figura 7.** Técnica de pirólisis en fase aerosol asistido por ultrasonido.

Para el diseño de las nanoestructuras de  $\text{Au/SiO}_2$  primero se realizó la deposición de las nanopartículas de oro sobre vidrio a una temperatura de  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ . La deposición fue realizada de dos maneras, la primera utilizando nanopartículas de oro previamente sintetizadas por el método Turkevich, éstas fueron transportadas en fase aerosol hacia el horno tubular donde ocurrió la evaporación tanto del solvente como del citrato de sodio y las nanopartículas se depositaron en el sustrato, la deposición se realizó durante 60 min. La segunda manera fue usando una solución de  $\text{HAuCl}_4$   $0.25\text{ mM}$  como precursor de las nanopartículas de oro realizándose la síntesis *in-situ* dentro del horno tubular

utilizando dos tiempos de deposición (30 y 60 min), esto es posible debido a que el  $\text{HAuCl}_4$  se descompone cerca de los  $175\text{ }^\circ\text{C}$ , con la generación de una sola fase sólida, de acuerdo a la ecuación 2<sup>54</sup>:



La deposición de  $\text{SiO}_2$  se realizó por la misma técnica sobre las nanopartículas de oro previamente depositadas, utilizando como precursor una solución de tetraetilortosilicato (TEOS) en etanol a una temperatura de  $500\text{ }^\circ\text{C}$  por 30 min y a una velocidad de flujo de  $1\text{ L/min}$ . Como la síntesis y deposición de  $\text{SiO}_2$  mediante la técnica de pirólisis en fase aerosol asistido por ultrasonido no se ha reportado, se tuvieron que encontrar las condiciones que generaran una película uniforme sobre el sustrato. De acuerdo a un reporte sobre la síntesis de  $\text{SiO}_2$  por pirólisis en fase aerosol asistido por flama<sup>55</sup> al modificar la relación de los precursores se pueden obtener diferentes tamaños de partícula, por lo que se probaron cuatro soluciones con diferentes relaciones de TEOS/etanol (30/70, 40/60, 50/50, 60/40 % vol.) para observar los diferentes tamaños de partícula y elegir la mejor deposición para generar las nanoestructuras de  $\text{Au/SiO}_2$  que se utilizarán como sensores.

### 3.2.4 Síntesis de nanopartículas de CdS

La síntesis de las nanopartículas de CdS se llevó a cabo siguiendo la metodología implementada por Serrano y col.<sup>56</sup> los cuales realizaron la síntesis partiendo de tioacetamida y CdCl<sub>2</sub> y usando citrato de sodio como estabilizante, como fuente de calentamiento utilizaron radiación por microondas.

Se prepararon 40 mL de una solución de citrato de sodio con una concentración 3 mM, se le añadieron 1 mL de una solución de tioacetamida 30 mM y 1 mL de una solución de CdCl<sub>2</sub> a diferentes concentraciones (10, 30, 60 y 90 mM), se ajustó el pH a 9 con KOH y toda la mezcla se calentó en un horno de microondas convencional con una potencia de 1450 W por 1 minuto. Se obtuvo una solución de color amarillo, la cual se procedió a caracterizar.

### 3.2.5 Síntesis de nanopartículas de ZnS y ZnO

Para la síntesis de las nanopartículas de ZnS se mezclaron 2 mL de una solución de Zn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> 30 mM y 2 mL de una solución de tioacetamida 30 mM, se diluyeron a 50 mL con agua destilada y se le agregó una cantidad de citrato de sodio para obtener una solución 2 mM. Se ajustó el pH a 8 con KOH y se calentó en un horno de microondas convencional con una potencia de 1450 W por 1 minuto. Posteriormente, las nanopartículas obtenidas se caracterizaron.



La síntesis de ZnO se llevó a cabo combinando la técnica solvotermal y la síntesis por microondas, mediante la reacción de  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  con agua y utilizando 2-propanol como solvente. Se preparó una solución de  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  20 mM en 2-propanol y se le añadió agua destilada con la finalidad de obtener una concentración de agua de 2 M. La mezcla se calentó en un microondas convencional con una potencia de 1450 W por 3 minutos utilizando un contenedor cerrado como reactor solvotermal y las nanopartículas obtenidas se caracterizaron por las técnicas mencionadas a continuación.

### **3.3 Caracterización**

#### **3.3.1 Espectroscopía UV-Vis**

Mediante esta técnica se estudiaron las propiedades ópticas dadas por la resonancia de plasmón superficial de las nanopartículas de oro sintetizadas por el método Turkevich y de las nanopartículas depositadas sobre vidrio. También se observaron las propiedades ópticas de las nanopartículas de CdS, ZnS y ZnO y se evaluó la capacidad sensora de las nanoestructuras de  $\text{Au}/\text{SiO}_2$  al observar los cambios en el pico de la resonancia, las nanoestructuras se sumergieron en el líquido o dispersión a probar y se procedió a realizar la medición utilizando como blanco el mismo líquido o dispersión. Se utilizó un espectrofotómetro UV-Vis marca Perkin Elmer modelo Lambda 12 ubicado en el Laboratorio de Materiales I de la Facultad de Ciencias Químicas.

### 3.3.2 Microscopía electrónica de barrido (MEB)

Mediante esta técnica se observó la morfología y tamaño de partícula de las nanopartículas de CdS y ZnO, así como de las nanopartículas de oro sintetizadas por el método Turkevich y depositadas sobre vidrio, también se observó la morfología del recubrimiento de SiO<sub>2</sub>. Se usó un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo marca JEOL modelo JSM-6701F ubicado en el Laboratorio de Caracterización Microestructural de Materiales Avanzados de la Facultad de Ciencias Químicas, División de Estudios Superiores.

### 3.3.3 Microscopía de fuerza atómica (MFA)

Al igual que en el MEB se observó la morfología y el tamaño de partícula de las nanopartículas de CdS, de las nanopartículas de oro sintetizadas por el método Turkevich y depositadas sobre vidrio y del recubrimiento de SiO<sub>2</sub>. Se utilizó un microscopio de fuerza atómica marca Angstrom Advanced Inc. modelo AA3000 ubicado en el Laboratorio de Materiales I de la Facultad de Ciencias Químicas.

### 3.3.4 Microscopía electrónica de transmisión (MET)

Al igual que el MEB y MFA, se observó la morfología y tamaño de partícula de las nanopartículas de CdS y ZnS sintetizadas vía microondas. Se utilizó microscopio electrónico de transmisión FEI titan modelo 80-300 ubicado en el Centro de Investigación en Química Aplicada en Saltillo, Coahuila.

### 3.3.5 Dispersión dinámica de luz (DDL)

Esta técnica se utilizó para calcular la distribución de tamaño de partícula de las de nanopartículas de oro sintetizadas por el método Turkevich y de las nanopartículas de CdS. Se uso un equipo Microtrac modelo Zetatrac ubicado en el Laboratorio de Materiales I de la Facultad de Ciencias Químicas.

### 3.3.6 Difracción de rayos-X (DRX)

Con esta técnica se identificaron las fases de Au y SiO<sub>2</sub> formadas después de la deposición. Se utilizó un difractómetro de rayos-X marca Rigaku modelo D-Max 2000 usando como fuente de radiación Cu Ka ( $\lambda = 1.5417 \text{ \AA}$  promedio) para obtener los patrones de difracción en modo ángulo de incidencia rasante a 0.3° con una velocidad de 1°/min para el Au y a 0.5° para el caso del SiO<sub>2</sub>, ubicado en el Centro de Investigación en Energía de la UNAM en Temixco, Morelos.

### 3.4 Disposición de residuos

La disposición de residuos se realizó de acuerdo al sistema de recolección, almacenaje y disposición de residuos implementado por la Facultad de Ciencias Químicas de la siguiente manera:

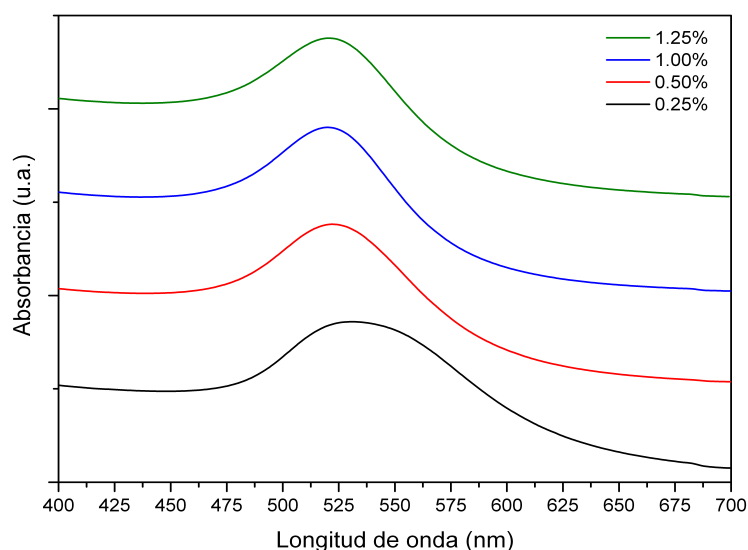
- Las soluciones que contengan  $\text{HAuCl}_4$  o nanopartículas de oro se colocaron en el contenedor “F”, destinado al reciclaje de las sales de metales preciosos.
- Los residuos ácidos obtenidos de la síntesis de las nanopartículas de oro se dispusieron en el contenedor “A”, destinado para contener ácidos inorgánicos y soluciones inorgánicas.
- Los residuos de citrato de sodio, tioacetamida, tetraetilortosilicato y etanol se colocaron en el contenedor “C”, en el cual se contienen soluciones orgánicas no halogenadas.
- Los residuos de  $\text{CdCl}_2$ ,  $\text{CdS}$ ,  $\text{ZnS}$  y  $\text{ZnO}$  se colocaron en el contenedor “E inorgánico”, el cual contiene sustancias inorgánicas tóxicas y cancerígenas.

# CAPÍTULO 4

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 4.1 Síntesis de nanopartículas de oro

En la figura 8 se muestran los espectros UV-Vis de las nanopartículas de oro obtenidos a las diferentes concentraciones de citrato de sodio. Se observa como en el pico de la resonancia de plasmón superficial ocurre un desplazamiento hacia el azul conforme aumenta la concentración de citrato de sodio hasta el 1%, lo que nos indica una disminución del tamaño de partícula, pero al seguir aumentando la concentración de citrato de sodio se observa como el pico de la resonancia se corre hacia el rojo, indicando que con un aumento en la concentración de citrato de sodio después del 1% se obtienen tamaños de partícula mayores.



**Figura 8.** Espectros UV-Vis de las nanopartículas de oro sintetizadas a diferentes concentraciones de citrato de sodio.

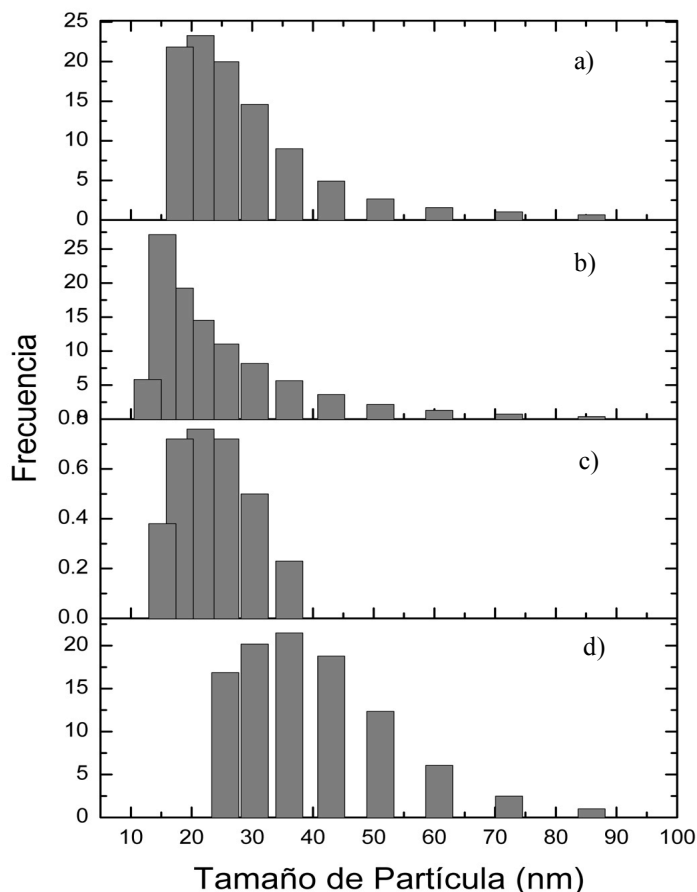
Utilizando la longitud de onda máxima del pico de la resonancia de las nanopartículas de oro se puede calcular el diámetro de las nanopartículas usando la ecuación 3<sup>57</sup>:

$$d = \frac{\ln\left(\frac{\lambda_{SPR} - \lambda_0}{L_1}\right)}{L_2} \quad (3)$$

donde  $\lambda_0 = 512$ ,  $L_1 = 6.53$  y  $L_2 = 0.0216$ . En la Tabla 2 se muestran los diámetros de las nanopartículas de oro calculados a partir de la ecuación 3, con lo que se puede observar como el tamaño de partícula va disminuyendo hasta llegar a un mínimo a una concentración de citrato de sodio 1% y después aumenta.

En la figura 9 se muestra la distribución de tamaños de partícula medidos a partir de un analizador de tamaño de partícula utilizando dispersión dinámica de luz. También se observa que el tamaño de partícula disminuye hasta un mínimo y después aumenta, lo cual está acorde a los resultados obtenidos por espectroscopia UV-Vis y calculados con la ecuación 3. Estos resultados también son presentados en la Tabla 2, los resultados de los diámetros calculados y la distribución de tamaño de partícula son muy similares, donde se encuentra una mayor discrepancia es a una concentración de citrato de sodio de 0.25 y 1.25 % ya que, como se verá más adelante, la morfología es más irregular que en el caso de la concentración de citrato de 0.50 y 1.00 % y la ecuación 3 se dedujo considerando nanopartículas con morfología esférica por

lo que entre más irregular es la morfología, mayor es la diferencia en los valores.

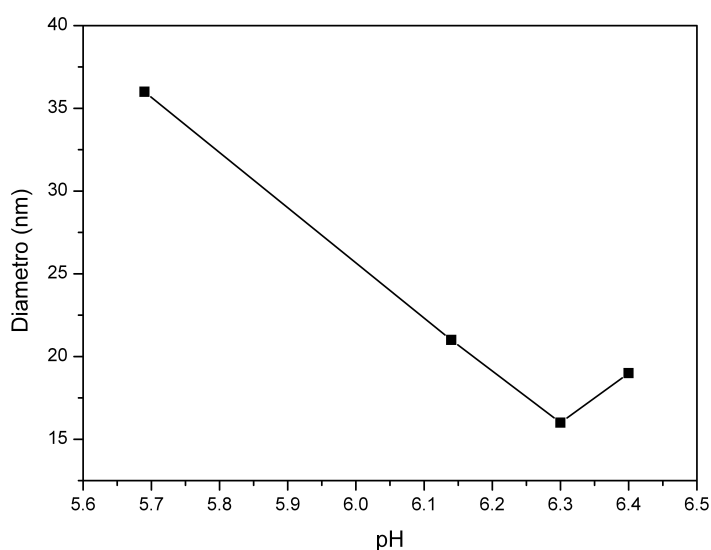


**Figura 9.** Distribución de tamaño de partícula medido para las nanopartículas de oro sintetizadas usando una concentración de citrato de sodio de a) 1.25 %, b) 1.00 %, c) 0.50 % y d) 0.25 %.

**Tabla 2.** Longitud de onda máxima del pico de la resonancia, diámetro teórico y práctico y pH de las nanopartículas de oro sintetizadas a diferentes concentraciones de citrato de sodio.

Concentración de citrato de sodio (%)	$\lambda_{SPR}$ (nm)	Diámetro calculado (nm)	Tamaño promedio de la distribución (nm)	pH
0.25	531	50	36	5.69
0.50	522	19	21	6.14
1.00	520	12	16	6.3
1.25	521	14	19	6.4

Se midió el pH final de la solución de las nanopartículas de oro, como se muestra en la Tabla 1, se pudo observar un aumento en este valor conforme aumenta la concentración de citrato de sodio. En la figura 10 se muestra la gráfica de la variación del diámetro de la partículas con respecto al pH, donde se puede ver como a pH 6.3 es donde ocurre el mínimo del diámetro de las nanopartículas de oro.

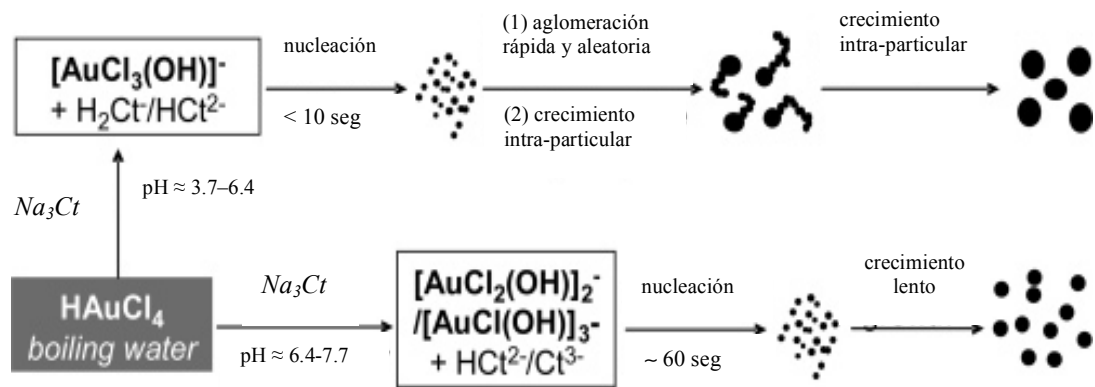


**Figura 10.** Variación del diámetro de las nanopartículas de oro con respecto al pH.

Esto sucede debido a que entre el valor de pH de 6.3 a 6.4 ocurre el cambio del pKa del citrato de sodio, pasando del pKa<sub>2</sub> al pKa<sub>3</sub>, por lo que las especies involucradas tanto de citrato de sodio como la de los complejos cloroauricos son diferentes a medida que cambia el pH. Como se puede ver en la figura 11, con el mecanismo propuesto por Ji y col.<sup>53</sup>, debajo del valor de pH de 6.4 se encuentra en el pKa<sub>2</sub> del citrato de sodio por lo que las especies involucradas son el par H<sub>2</sub>Ct<sup>-</sup>/HCt<sup>2-</sup> y el complejo [AuCl<sub>3</sub>(OH)]<sup>-</sup>, esto genera una nucleación rápida en menos de 10 segundos y una aglomeración rápida y

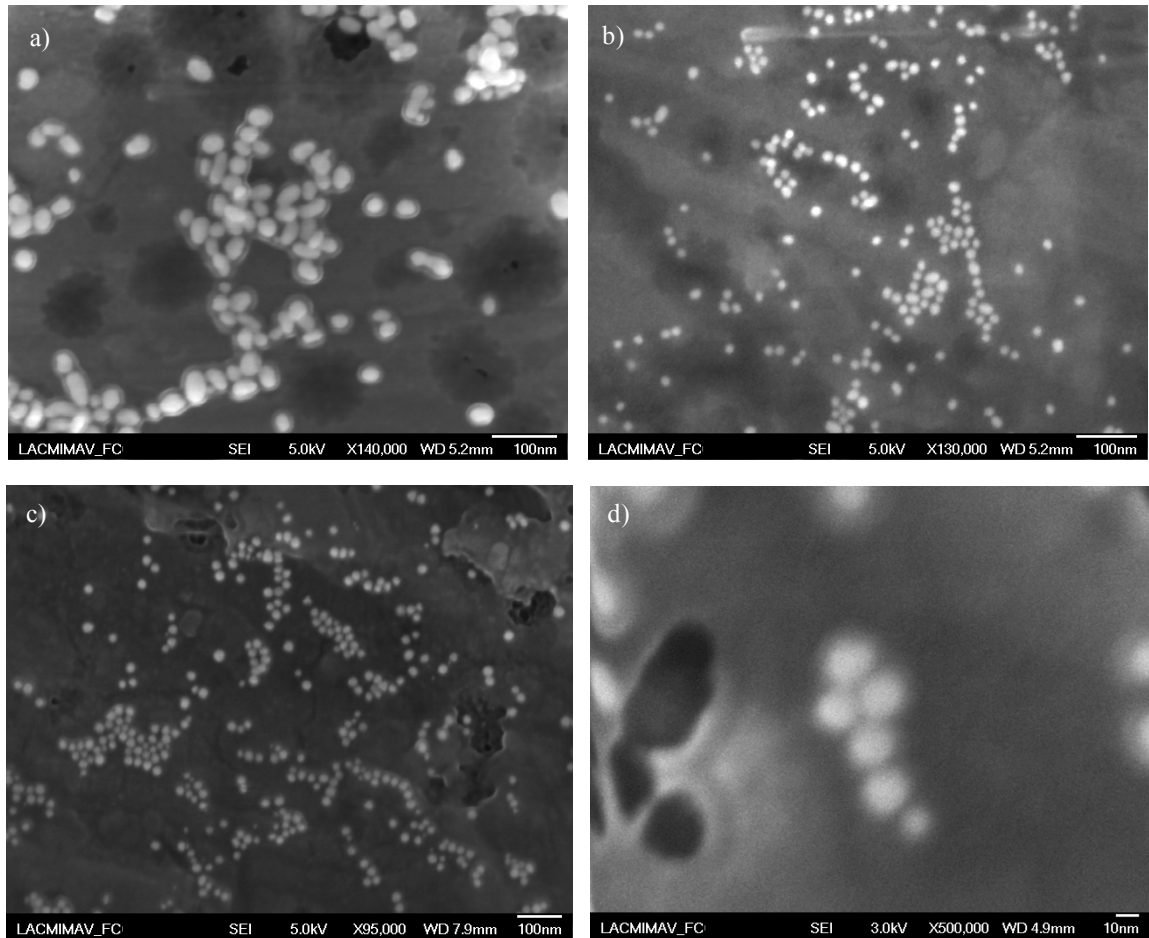


aleatoria de las nanopartículas, por lo que cuando se genera el crecimiento intra-particular, las nanopartículas de oro son de mayor tamaño y de morfología irregular. Por otro lado, cuando se tiene un valor de pH mayor a 6.4 se encuentra en el valor de  $pK_{a3}$  del citrato de sodio por lo que las especies presentes son el par  $HCT^{2-}/Ct^{3-}$  y el par  $[AuCl_2(OH)]_2^-/[AuCl(OH)]_3^-$ , lo que genera una nucleación más lenta que toma 1 minuto aproximadamente, por lo que el crecimiento también se da de manera más lenta y con una morfología más uniforme.



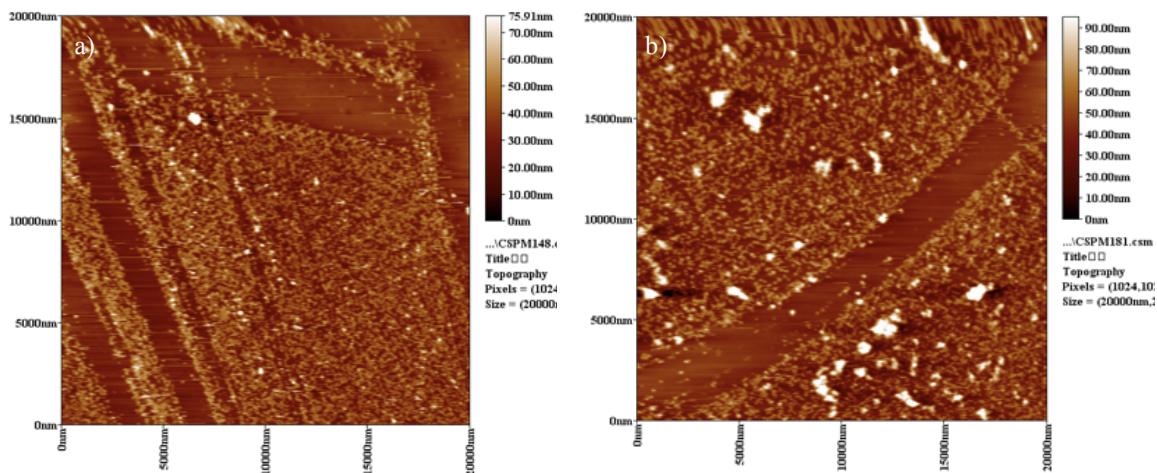
**Figura 11.** Mecanismo de crecimiento de las nanopartículas de oro a diferentes pH<sup>53</sup>.

En la figura 12 se muestran las micrográficas electrónicas de barrido de emisión de campo de las nanopartículas de oro sintetizadas a las diferentes concentraciones de citrato de sodio. Se puede observar que las nanopartículas fueron obtenidos con morfología esférica y tienden a formar aglomerados, también se observa como por debajo de la concentración de citrato de sodio 1% las nanopartículas son de mayor tamaño y con morfología irregular, pero por encima de esa concentración las nanopartículas disminuyen su tamaño y su morfología es más homogénea.



**Figura 12.** Micrografías electrónicas de barrido de las nanopartículas de oro sintetizadas con una concentración de citrato de sodio de: a) 0.25 %, b) 0.50 %, c) 1.00 % y d) 1.25 %.

En la figura 13 se muestran las micrografías de fuerza atómica para las nanopartículas de oro sintetizadas a una concentración de citrato de sodio al 1.00 % (13a) y al 1.25 % (13b). También se puede observar la morfología esférica de las nanopartículas y como éstas tienden a formar aglomerados.

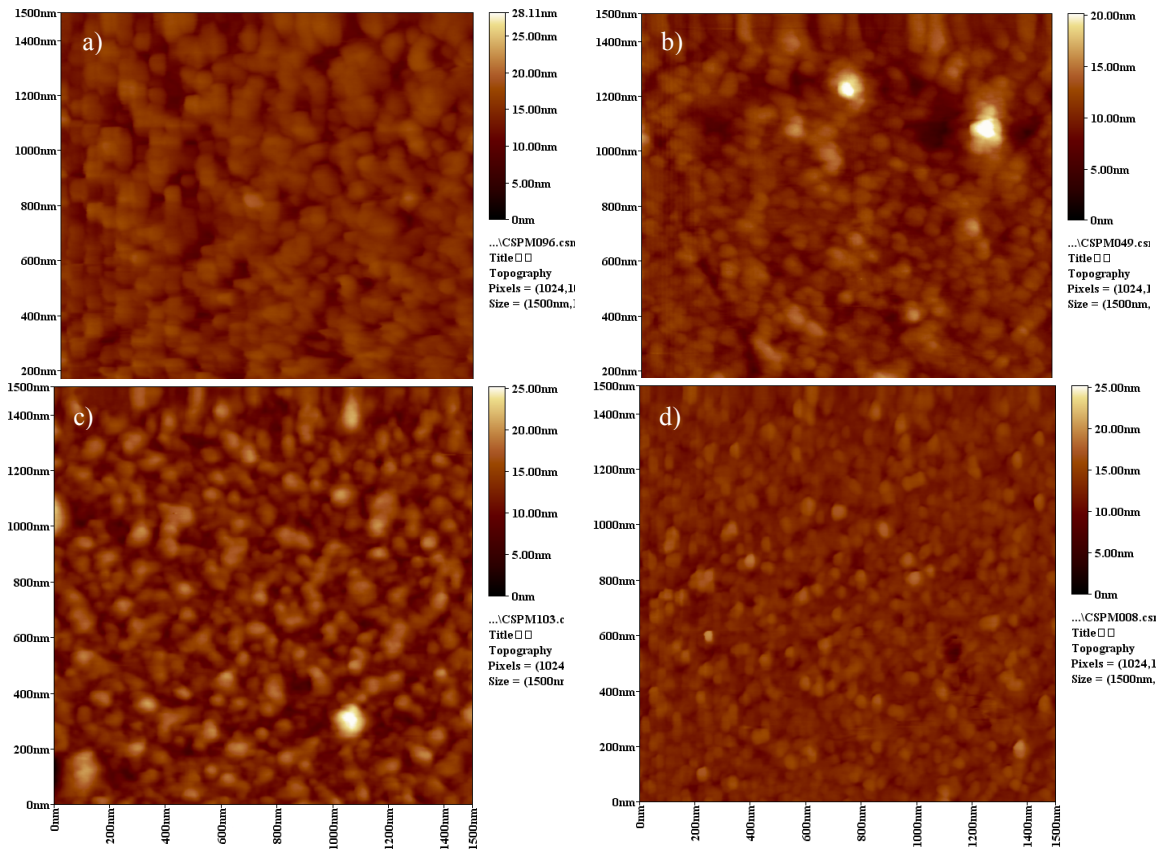


**Figura 13.** Micrografías de fuerza atómica de las nanopartículas de oro sintetizadas con una concentración de citrato de sodio de: a) 1.00 % y b) 1.25 %.

## 4.2 Diseño de nanoestructuras de Au/SiO<sub>2</sub> mediante pirólisis en fase aerosol asistido por ultrasonido

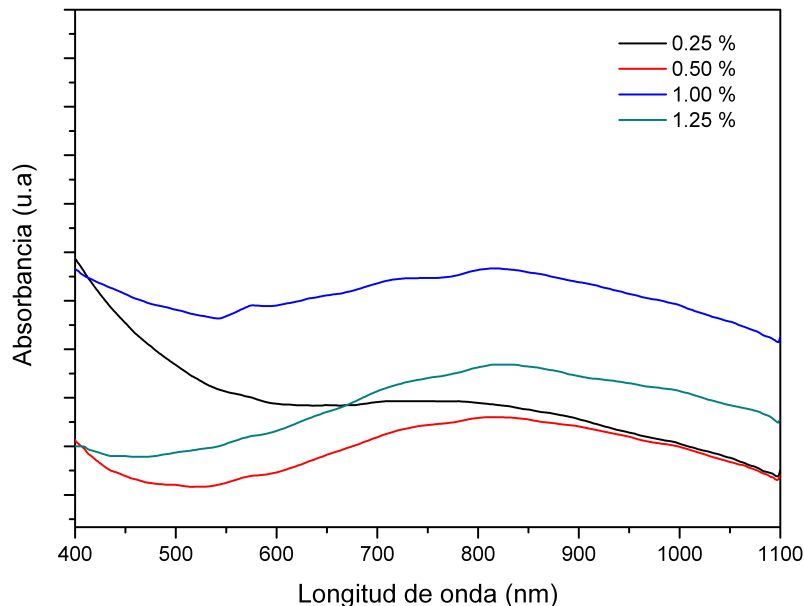
### 4.2.1 Deposición de nanopartículas de oro

En las figuras 14 se muestran las micrografías de fuerza atómica de las nanopartículas de oro, previamente sintetizadas por el método Turkevich, y depositadas sobre sustratos de vidrio. Se puede observar que se obtiene una deposición uniforme a lo largo del sustrato de vidrio y se conserva la morfología esférica de las nanopartículas y su tamaño, también se aprecian aglomerados de entre 40 y 60 nm debido a que ocurre una coalescencia de las nanopartículas de oro a temperaturas mayores a 200 °C y a una aglomeración de las partículas de aerosol debido a la velocidad de flujo usada.



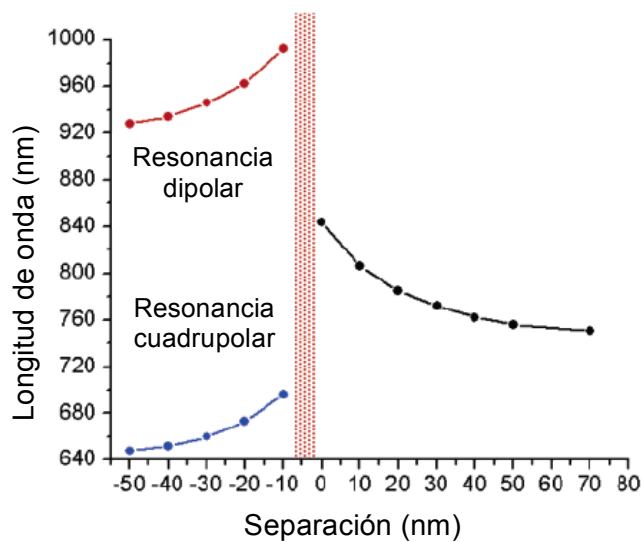
**Figura 14.** Micrográficas de fuerza atómica de las nanopartículas de oro depositadas sobre sustratos de vidrio, previamente sintetizadas a una concentración de citrato de sodio de: a) 0.25 %, b) 0.50 %, c) 1.00 % y d) 1.25 %

En la figura 15 se presentan los espectros UV-Vis realizados a las nanopartículas depositadas sobre vidrio, en donde se puede observar la resonancia de plasmón superficial ubicada entre 800 y 850 nm para el caso de las nanopartículas con una concentración de citrato de sodio de 0.50, 1.00 y 1.25 %, para 0.25 % se observa una ligera resonancia entre los 750 y 800 nm.



**Figura 15.** Espectros UV-Vis de las nanopartículas de oro, sintetizadas a diferentes concentraciones de citrato de sodio, y depositadas sobre vidrio.

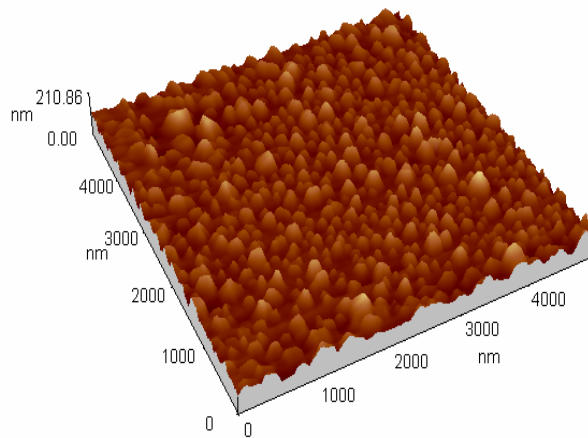
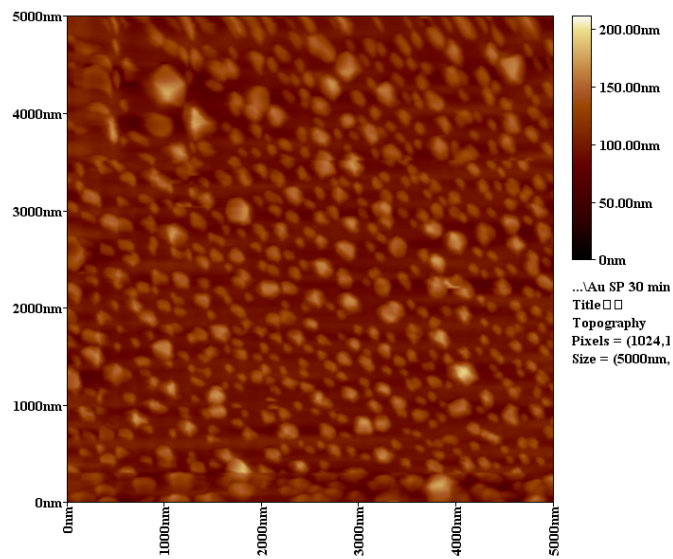
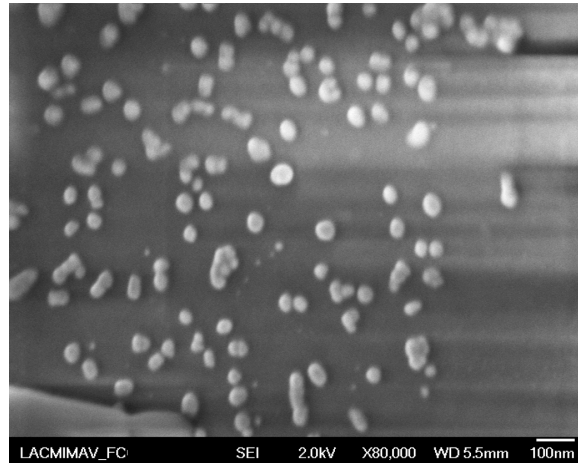
Este comportamiento ocurre en sistemas con cierto grado de acoplamiento de la resonancia de plasmón superficial de las nanopartículas metálicas cuando el distanciamiento entre las nanopartículas va disminuyendo, esto genera una mayor interacción en la oscilación colectiva del plasmón superficial y, por lo tanto, un corrimiento hacia el rojo en el pico de la resonancia. En la figura 16 se muestra una gráfica, reportada por Tolga Atay y col.<sup>58</sup>, de la posición del pico de la resonancia de plasmón superficial con respecto a la separación de las nanopartículas, ilustrando también diferentes resonancias que se pueden presentar. Comparando la posición del pico de resonancia de los espectros UV-Vis (figura 15) con la figura 16 se observa que las nanopartículas depositadas sobre vidrio presentan una separación de entre 10 a 40 nm.



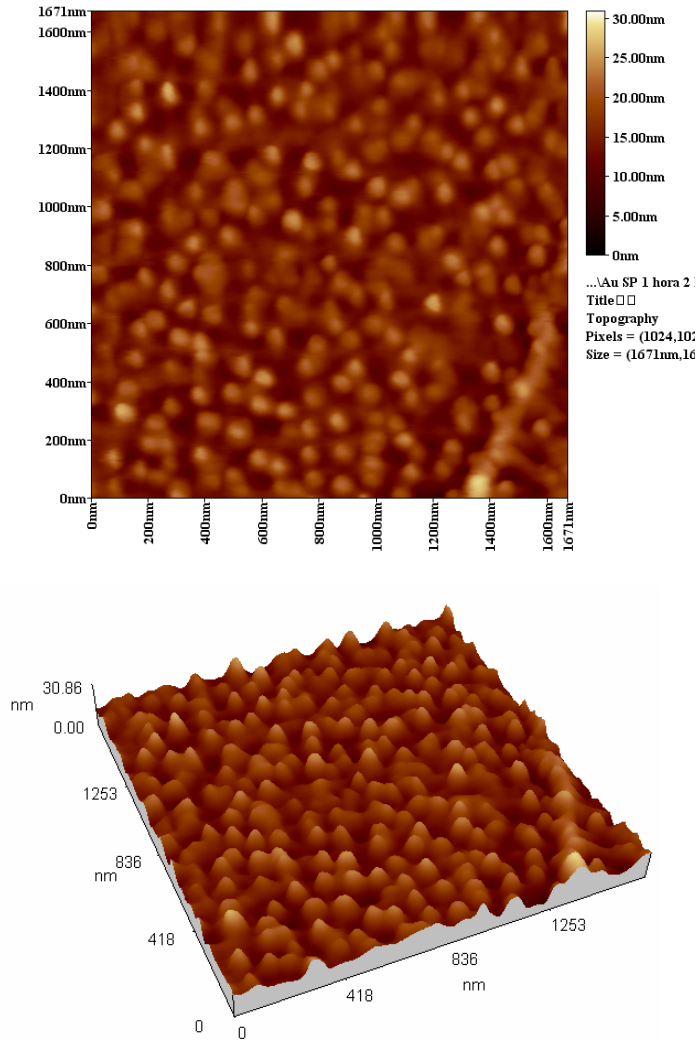
**Figura 16.** Posición del pico de la resonancia con respecto a la separación de nanopartículas de oro<sup>58</sup>.

En la figura 17 se muestra las micrográficas de microscopía electrónica de barrido y de fuerza atómica de las nanopartículas de oro sintetizadas y depositadas *in-situ* dentro del horno tubular a un tiempo de 30 min. Se obtuvo una deposición uniforme sobre el sustrato de nanopartículas esféricas con un tamaño aproximado de 50 nm, los cuales forman aglomerados con morfología irregular de alrededor de 100 nm.

En la figura 18 se presenta las micrográficas de fuerza atómica para el caso de la deposición a 60 min. También se puede observar la formación de un depósito uniforme sobre el sustrato y la formación de nanopartículas esféricas con un tamaño de alrededor de 50 nm y aglomerados de tamaños mayores, al igual que en el caso de la deposición a 30 min.



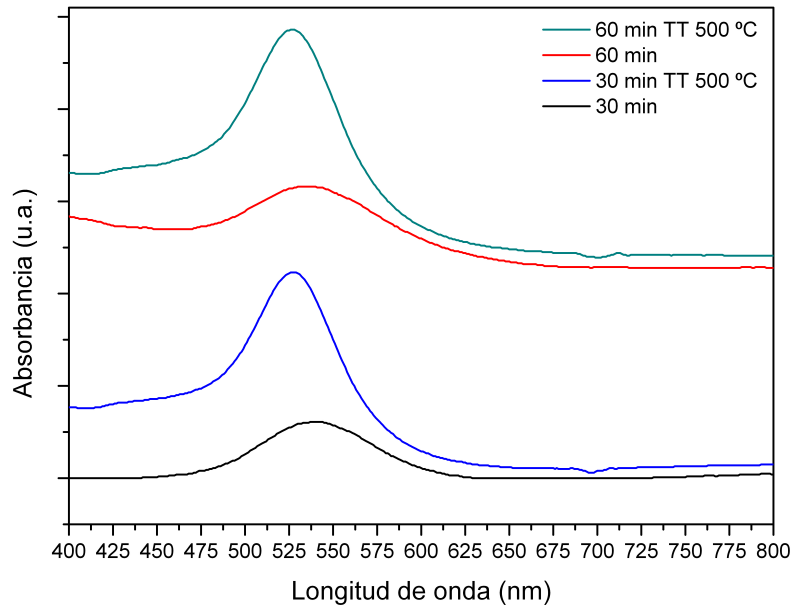
**Figura 17.** Micrograffas microscopía electrónica de barrido y de fuerza atómica de las nanopartículas de oro sintetizadas y depositadas *in-situ* a un tiempo de 30 min.



**Figura 18.** Micrografías de fuerza atómica de las nanopartículas de oro sintetizadas y depositadas *in-situ* a un tiempo de 60 min.

En la figura 19 se muestran los espectros UV-Vis de las nanopartículas depositadas *in-situ* a los dos diferentes tiempos. En este caso, el pico de la resonancia de plasmón superficial se localizó entre los 530 y 540 nm para las dos deposiciones, no se observaron efectos de acoplamiento en los espectros UV-Vis, a diferencia de las nanopartículas previamente sintetizadas y depositadas, por lo que se obtuvo una resonancia de plasmón superficial localizada.

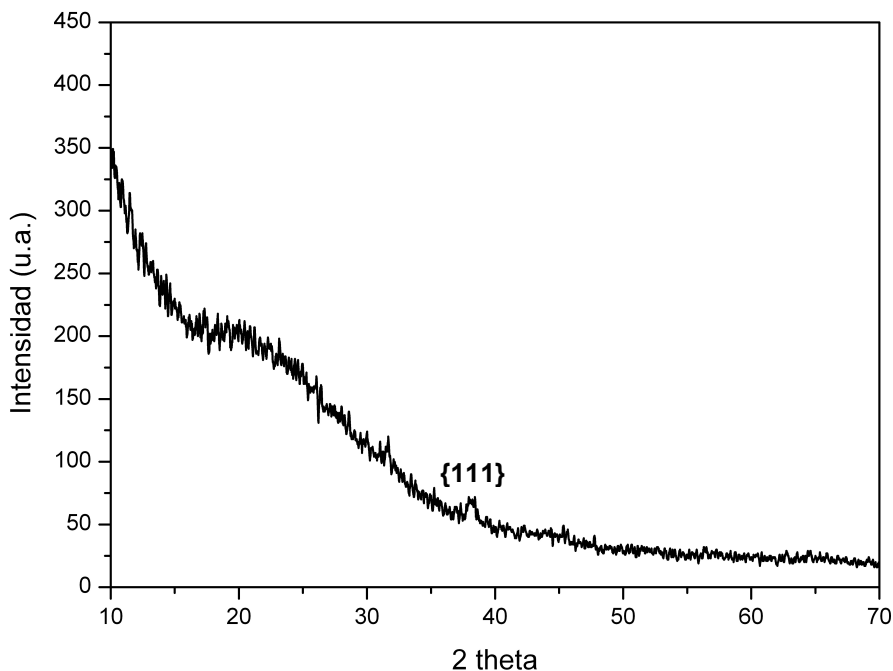




**Figura 19.** Espectros UV-Vis para las nanopartículas de oro depositadas *in-situ* a los dos diferentes tiempos y su tratamiento térmico a 500 °C.

Al momento de realizar la deposición de SiO<sub>2</sub>, los depósitos necesitan ser calentados a 500 °C, por lo que se le realizó un tratamiento térmico a los dos depósitos para observar los cambios en el pico al momento de elevar la temperatura hasta 500 °C, los espectros UV-Vis de las muestras calentadas se muestran también en la figura 19 y se puede observar que el pico de la resonancia se vuelve más definido y se corre hacia el azul para ubicarse alrededor de los 528 nm. La posición del pico de la resonancia entre los dos diferentes tiempos de deposición no cambia, lo que indica que el tamaño de partícula obtenido es muy similar entre las dos deposiciones, pero sí se obtiene una deposición mayor de nanopartículas de oro a un tiempo de 60 min, lo que tendrá un mayor efecto al analizar las nanoestructuras de Au/SiO<sub>2</sub> mediante espectroscopía UV-Vis, como se mencionará más adelante.

En la figura 20 se presenta el difractograma de rayos-X de incidencia rasante a  $0.3^\circ$  para la deposición *in-situ* de nanopartículas de oro a un tiempo de 60 min sin el tratamiento térmico a  $500^\circ\text{C}$ . En él se puede observar la presencia de un solo pico de difracción a  $2\theta = 38^\circ$ , que corresponde al plano  $\{111\}$  de la estructura cúbica del oro, según el patrón de referencia del JCPDS PDF#04-0784, lo cual muestra que hubo un crecimiento preferencial en este plano al momento de la síntesis y deposición, lo cual es una de las características del método de pirólisis en fase aerosol asistido por ultrasonido. Este crecimiento preferencial había sido observada en un trabajo previo realizado por este grupo de investigación utilizando el mismo método de deposición para nanopartículas de oro<sup>50</sup>.



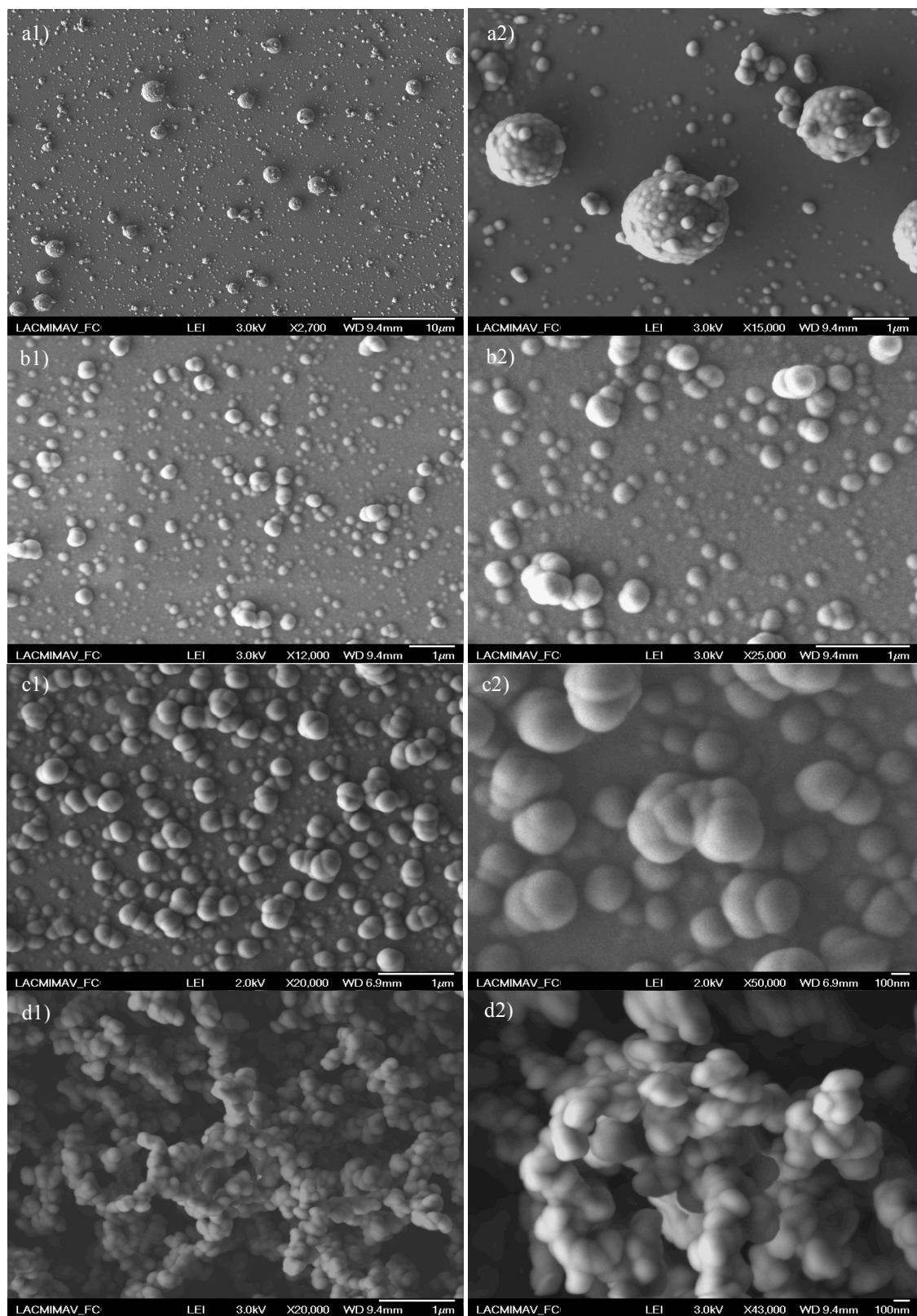
**Figura 20.** Difractograma de rayos-X de incidencia rasante a  $0.3^\circ$  para la deposición *in-situ* de las nanopartículas de oro a un tiempo de 60 min.

#### 4.2.2 Deposición de SiO<sub>2</sub>

En la figura 21 se muestran las micrografías electrónicas de barrido para la deposición de SiO<sub>2</sub> utilizando diferentes relaciones de TEOS/etanol, expresadas en % volumen, estas deposiciones fueron realizadas sobre sustratos de vidrio para poder así elegir la mejor deposición para utilizarla en las nanoestructuras de Au/SiO<sub>2</sub>.

Se observa que conforme se va aumentando la concentración de TEOS en la solución, disminuye el tamaño de partícula y la morfología de los depósitos va cambiando y obteniéndose más uniforme a lo largo de los sustratos.

Para una relación de TEOS/etanol de 30/70 se obtienen principalmente aglomerados de 1 a 2  $\mu\text{m}$  formados de partículas con tamaños de alrededor de 200 nm, para una relación de 40/60 se tienen menos aglomerados y tamaños de partícula entre los 100 y 200 nm, para 50/50 se obtiene una deposición más uniforme con tamaños de partícula entre 100 y 200 nm pero aún sin cubrir por completo el sustrato y, para la relación de 60/40, se observa que se obtiene una película uniforme que cubre todo el sustrato con las partículas formando racimos con tamaños de partícula entre 100 y 200 nm.



**Figura 21.** Micrografías electrónicas de barrido de la deposición de SiO<sub>2</sub> usando una relación de TEOS/etanol de: a) 30/70, b) 40/60, c) 50/50 y d) 60/40.

Esta diferencia en la formación de las partículas de SiO<sub>2</sub> y su deposición es debido a las diferentes propiedades fisicoquímicas de las soluciones con diferentes relaciones de TEOS/etanol, que influyen en el diámetro de las gotas del aerosol generado por el nebulizador ultrasónico, según la ecuación de Lang (ecuación 4)<sup>59-62</sup>:

$$d_d = 0.34 \left( \frac{8\pi\gamma}{\rho f^2} \right)^{1/3} \quad (4)$$

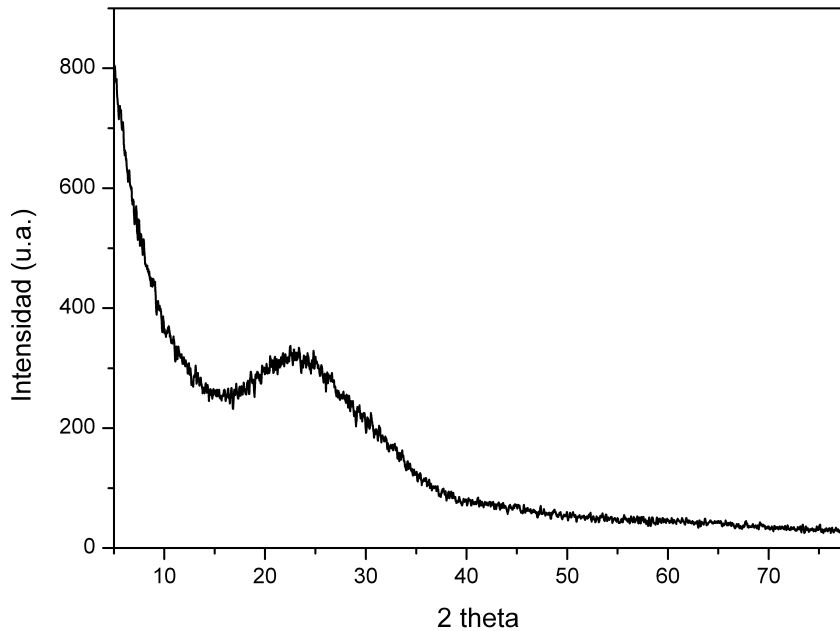
donde  $d_d$  es el diámetro promedio de las gotas de aerosol,  $\gamma$  es la tensión superficial de la solución,  $\rho$  es la densidad de la solución y  $f$  es la frecuencia del transductor ultrasónico. El diámetro promedio de las gotas formadas es directamente proporcional a la tensión superficial e indirectamente proporcional a la densidad.

Para comprobar esto se le midió la densidad y tensión superficial de las soluciones con diferentes relaciones de TEOS/etanol y se calculó el diámetro promedio de las gotas a partir de la ecuación 4 los resultados se muestran en la Tabla 3. Se observa que conforme se aumenta la concentración de TEOS, la densidad de las soluciones aumenta y la tensión superficial disminuye, lo que genera que el diámetro promedio de las gotas del aerosol disminuya. Un menor diámetro de las gotas genera partículas de SiO<sub>2</sub> con menor tamaño, como se observó en la figura 21.

**Tabla 3.** Valores de densidad y tensión superficial medidos y diámetros promedio de las gotas de aerosol calculados para las soluciones con diferentes relaciones TEOS/etanol.

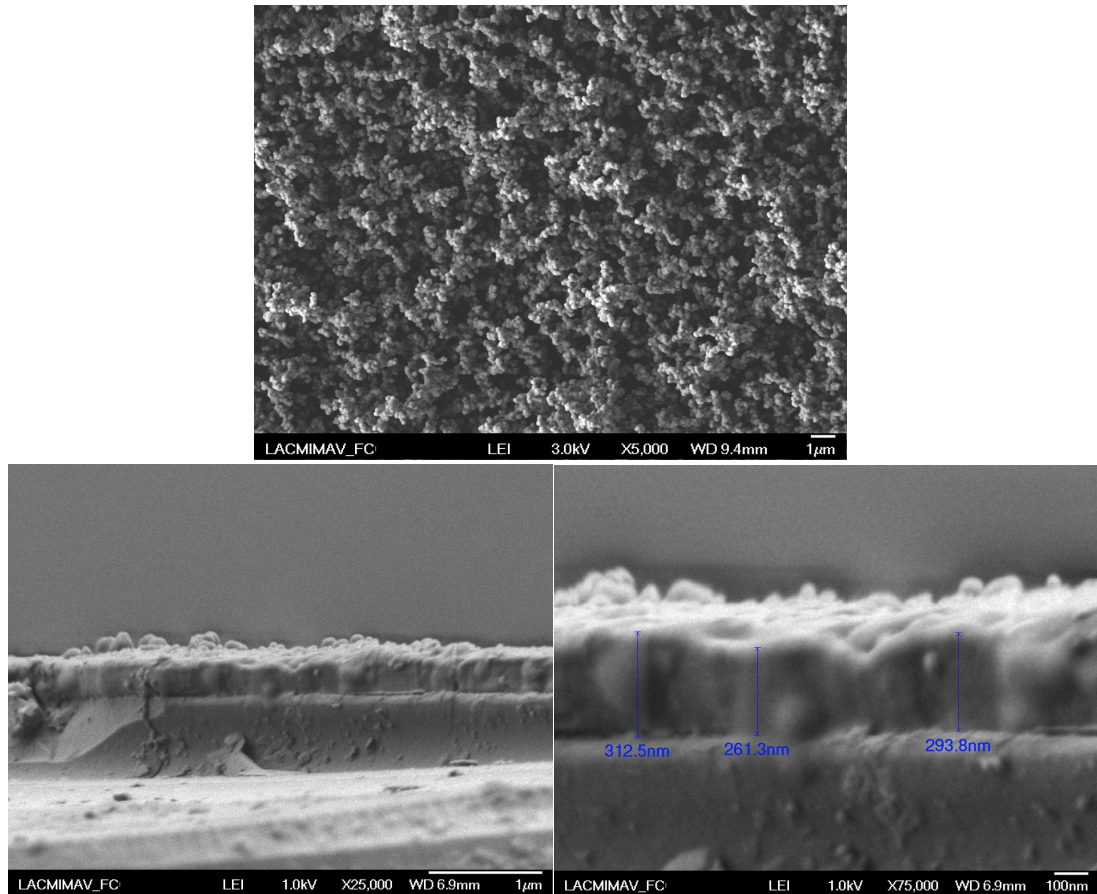
Relación TEOS/EtOH	Densidad (g/mL)	Tensión superficial (N/m)	Diámetro promedio de las gotas ( $\times 10^{-6}$ m)
30/70	0.8327	0.02330	2.148
40/60	0.8463	0.02321	2.133
50/50	0.8629	0.02287	2.110
60/40	0.8746	0.02245	2.087

Como el objetivo era formar una película uniforme que protegiera a las nanopartículas de oro, la relación de TEOS/etanol 60/40 se eligió para realizar las nanoestructuras de Au/SiO<sub>2</sub> que posteriormente serán probadas como sensores plasmónicos. Se realizó un difractograma de rayos-X de incidencia rasante a 0.5° de esta película, la cual se muestra en la figura 22, y se observa que el SiO<sub>2</sub> se obtuvo en fase amorfa, esto debido a que la temperatura de síntesis y deposición fue de 500 °C, que no es suficiente para obtener la fase cristalina, la cual se obtiene entre 800 y 1000 °C<sup>63</sup>, pero en este caso se tenía la limitante que el sustrato es vidrio y la máxima temperatura a la que se podía trabajar de manera segura era 500 °C para no llegar a la temperatura de transición vítrea.



**Figura 22.** Difractograma de rayos-X de incidencia rasante a  $0.5^\circ$  para la deposición de  $\text{SiO}_2$  utilizando una relación de TEOS/etanol 60/40.

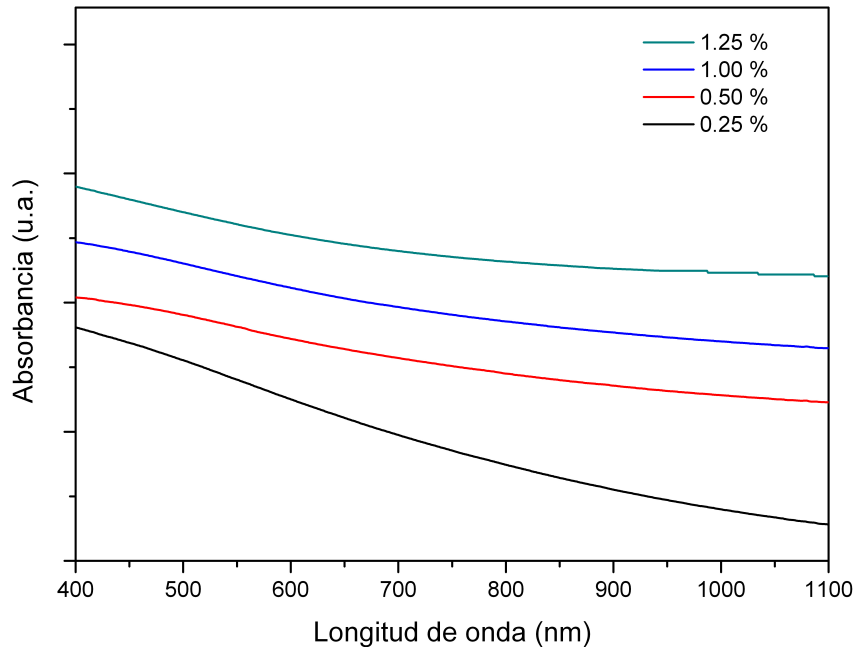
En la figura 23 se muestran las micrografías electrónicas de barrido, tanto en vista superior como en vista lateral, de una de las nanoestructuras de  $\text{Au/SiO}_2$ , a manera de ejemplo. La mostrada en las imágenes corresponde a la deposición *in-situ* de nanopartículas de oro y a la deposición de  $\text{SiO}_2$  a un tiempo de 30 min cada uno. Se observa que la película de  $\text{SiO}_2$  cubre a las nanopartículas de oro de manera uniforme por todo el sustrato, obteniéndose un espesor de alrededor de los 300 nm, con lo que se ve que el método de pirólisis en fase aerosol asistido por ultrasonido genera películas de espesor grande utilizando poco tiempo de deposición.



**Figura 23.** Micrografías electrónicas de barrido (vista superior y vista lateral) de una de las nanoestructuras de Au/SiO<sub>2</sub>.

A continuación se procedió a realizar la caracterización de todas las nanoestructuras de Au/SiO<sub>2</sub> mediante espectroscopía UV-Vis. En la figura 24 se muestran los espectros de las nanoestructuras correspondientes a la deposición de las nanopartículas de oro previamente sintetizadas por el método Turkevich. Se puede ver que el pico de la resonancia de plasmón que se ubicaba alrededor de los 800 nm (figura 15, página 40) ya no se observa en este caso, lo que indica que las interacciones plasmónicas no son tan fuertes como para sobrepasar la barrera de SiO<sub>2</sub> de 300 nm, por lo que éstas nanoestructuras no pudieron ser utilizadas como sensores plamónicos.

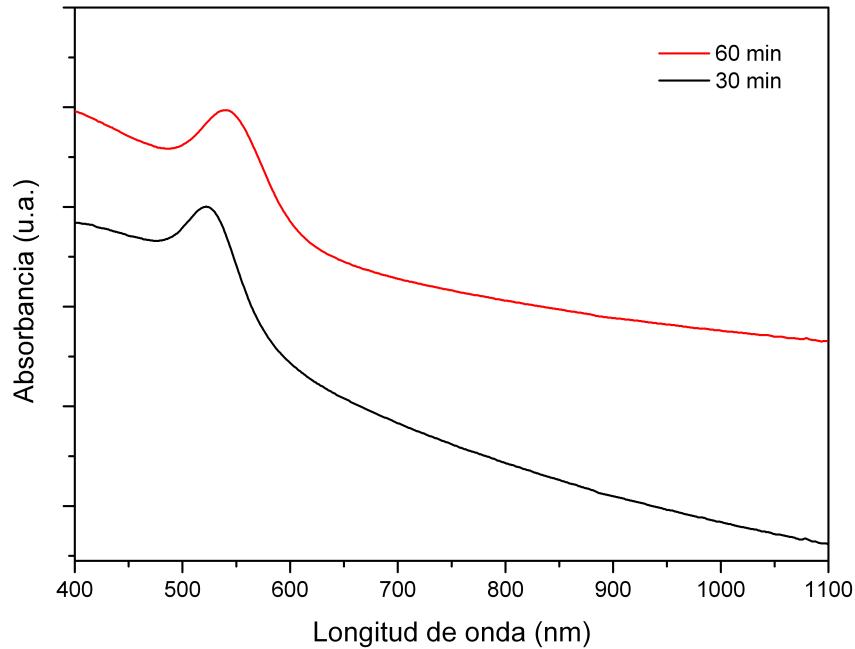




**Figura 24.** Espectros UV-Vis de las nanoestructuras de Au/SiO<sub>2</sub> correspondientes a la deposición de las nanopartículas de oro previamente sintetizadas por el método Turkevich.

En la figura 25 se muestran los espectros UV-Vis de las nanoestructuras correspondientes a la síntesis y deposición *in-situ* de las nanopartículas de oro dentro del horno tubular a un tiempo de 30 y 60 min. Se observó la resonancia de plasmón superficial a los 522 nm para el caso de la deposición de nanopartículas de oro a 30 min y a los 540 nm para la deposición a 60 min, lo que indica que las interacciones plasmónicas de las nanopartículas sintetizadas y depositadas *in-situ* son fuertes y se pueden detectar a 300 nm de distancia de donde están las nanopartículas. También la película de SiO<sub>2</sub> ayudó a hacer más evidente la diferencia en la deposición de las nanopartículas a diferentes tiempos ya que se observó un corrimiento en el pico de la resonancia, a diferencia de los espectros de las nanopartículas de oro depositadas (figura 19, página 44). Como éstas nanoestructuras presentan el pico de la resonancia de

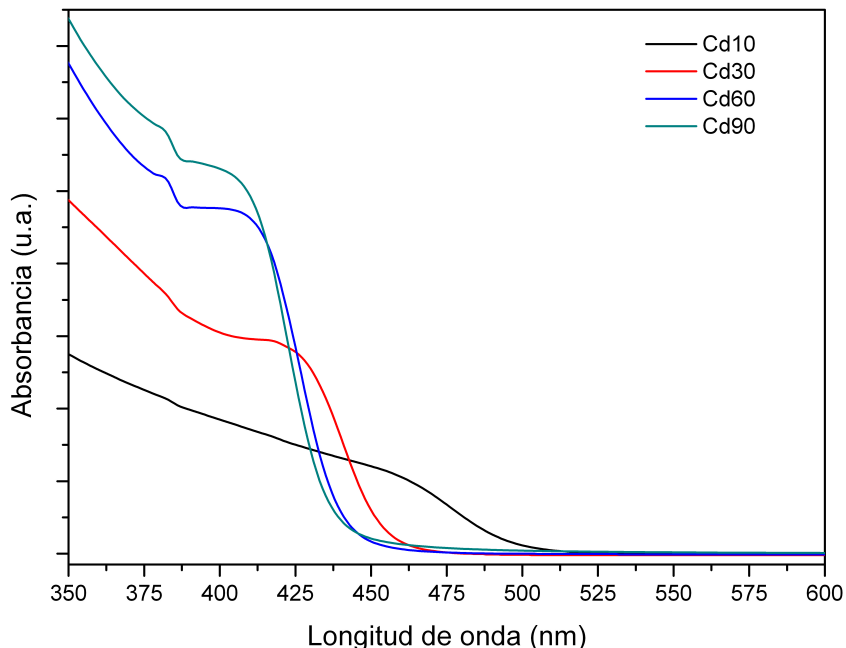
plasmón superficial, fueron probadas como sensores plasmónicos, lo cual se presentará más adelante.



**Figura 25.** Espectros UV-Vis de las nanoestructuras de Au/SiO<sub>2</sub> correspondientes a la síntesis y deposición *in-situ* de las nanopartículas de oro.

### 4.3 Nanopartículas de CdS

En la figura 26 se muestran los espectros de UV-Vis de las nanopartículas de CdS sintetizadas via microondas con una concentración de citrato de sodio 3 mM, se puede ver como a medida que se aumenta la concentración de Cd<sup>2+</sup> ocurre un corrimiento hacia el azul en el espectro de absorción de las nanopartículas, debido a efectos de confinamiento cuántico por lo que se obtiene un menor tamaño de partícula al aumentar la concentración de CdCl<sub>2</sub>.



**Figura 26.** Espectros UV-Vis de las nanopartículas de CdS sintetizadas a diferentes concentraciones de CdCl<sub>2</sub> y con citrato de sodio 3 mM.

Se calculó el valor de la  $E_g$  por el método de extrapolación a partir de los espectros UV-Vis, trazando una línea paralela en la parte lineal del espectro de absorción y extrapolando esta línea hasta una absorbancia de cero, con este valor de longitud de onda y con la ecuación 4 se calcula el valor de la  $E_g$ <sup>56</sup>:

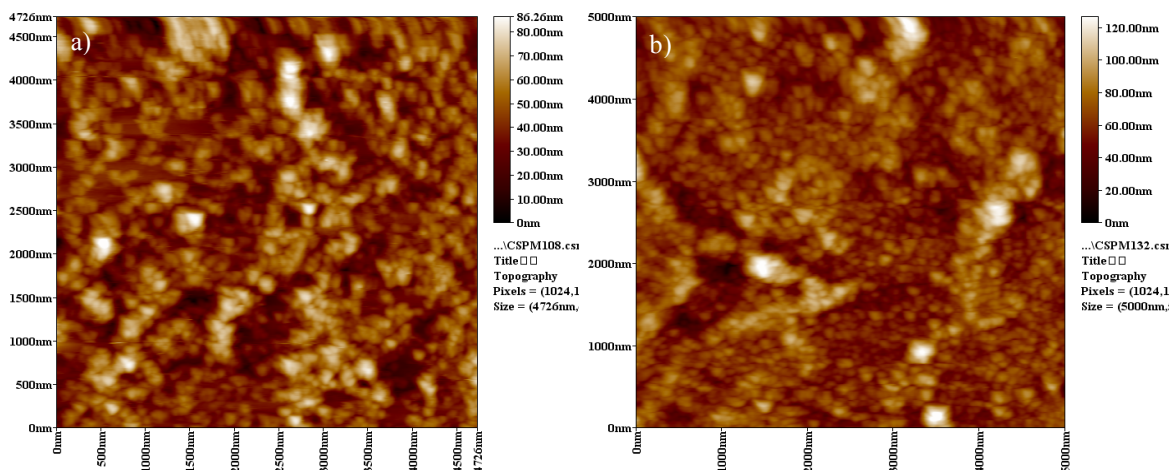
$$E_g = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = \frac{1240}{\lambda} \quad (4)$$

En la Tabla 4 se muestran los valores de  $E_g$  calculados para las nanopartículas de CdS sintetizadas via microondas. Se puede observar como a medida que se aumenta la concentración de CdCl<sub>2</sub>, los valores de  $E_g$  van aumentando. Esto es debido a la disminución en el tamaño de partícula debido a efectos de confinamiento cuántico<sup>21</sup>.

**Tabla 4.** Valores de  $E_g$  calculados para las nanopartículas de CdS via microondas.

Concentración de $\text{CdCl}_2$ (mM)	$E_g$ (eV)
10	2.48
30	2.73
60	2.82
90	2.84

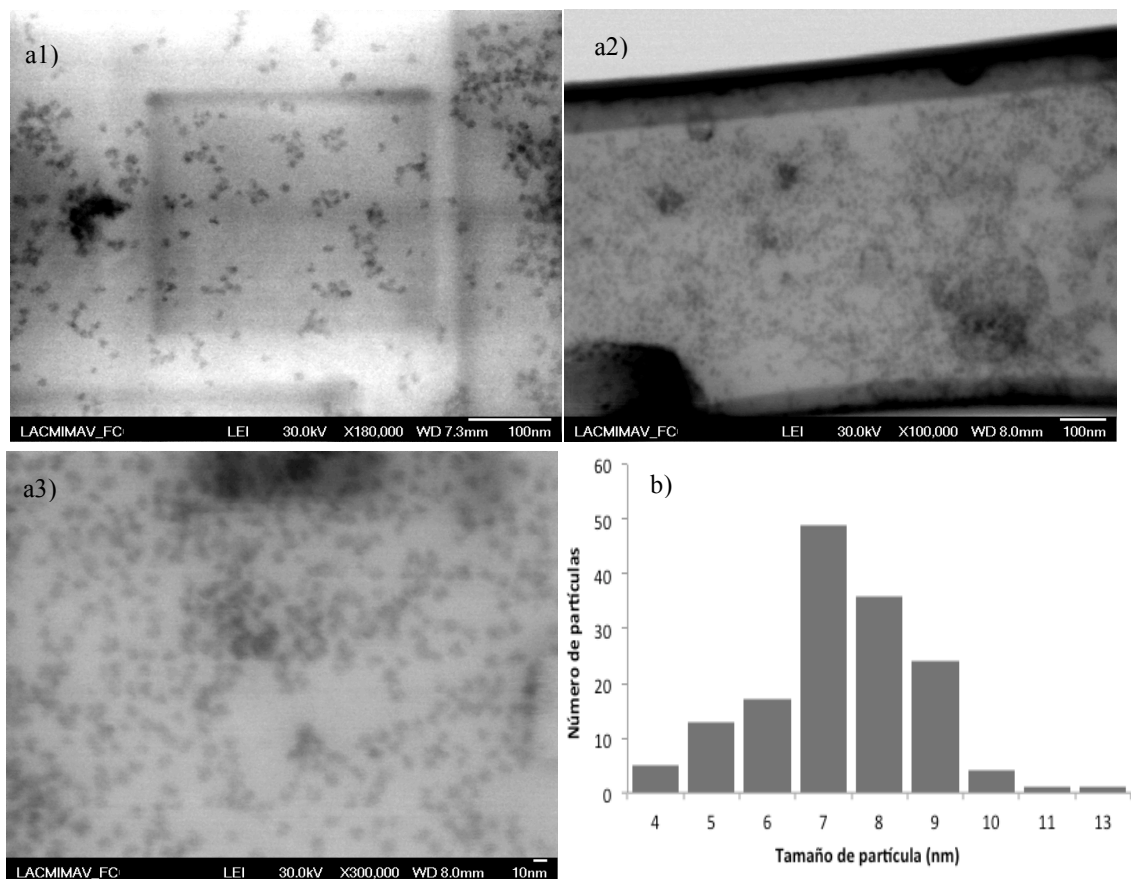
En la figura 27 se observan las micrografías de fuerza atómica para las nanopartículas de CdS sintetizadas con una concentración de citrato de sodio 3 mM y  $\text{CdCl}_2$  10 mM (27a) y 30 mM (27b). Se puede observar que estas nanopartículas tienden a formar aglomerados, para el caso de  $\text{CdCl}_2$  10 mM se tienen aglomerados de entre 40 y 70 nm y para  $\text{CdCl}_2$  30 mM se presentan aglomerados de entre 30 y 60 nm.



**Figura 27.** Micrografías de fuerza atómica de las nanopartículas de CdS con una concentración de citrato de sodio 3 mM y  $\text{CdCl}_2$  a) 10 mM y b) 30 mM.

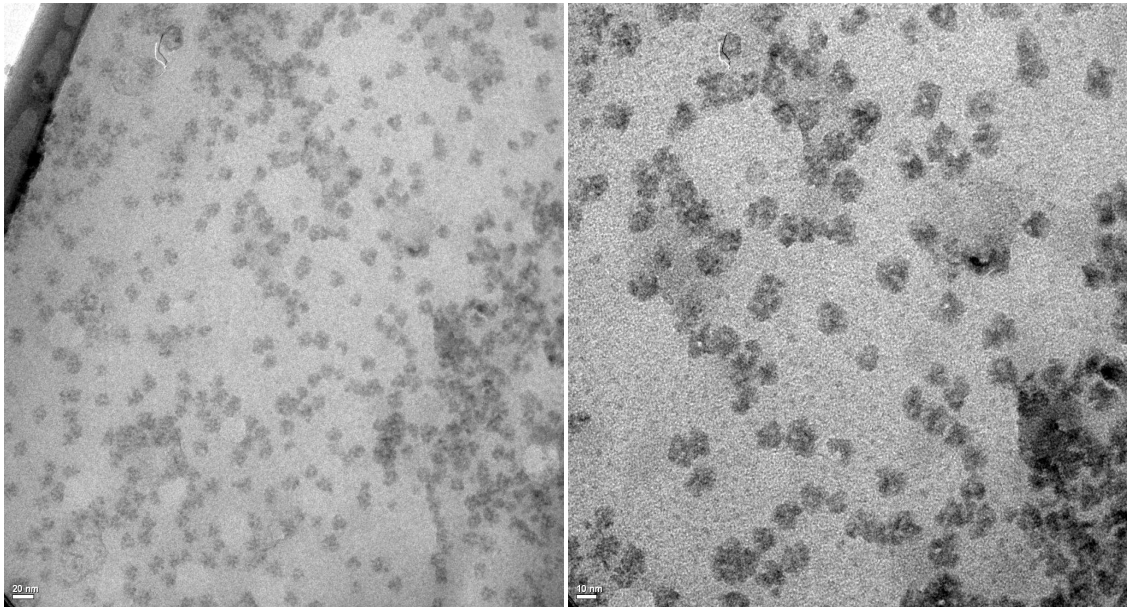
En la figura 28 se muestran las micrografías electrónicas de barrido para las nanopartículas de CdS sintetizadas con citrato de sodio 3 mM y  $\text{CdCl}_2$  60 mM. En este caso se observan nanopartículas más dispersas y aunque se forman algunos aglomerados, estos son de menor tamaño. En la figura 28 (a2)

se puede ver algunos aglomerados en forma triangular. En la figura 28 (a3) se muestran las nanopartículas en forma individual donde se puede apreciar el tamaño de las nanopartículas, de alrededor de 7 nm, y la morfología de éstas. Se pueden ver diferentes morfologías pero entre ellas se observan nanopartículas de forma triangular, por el tamaño de estas nanopartículas se piensa que estos son los núcleos a partir de los cuales crecen las nanopartículas, por lo que las nanopartículas triangulares pueden ser los núcleos que llevan a la formación de las morfologías triangulares de mayor tamaño.



**Figura 28.** a) Micrografías electrónicas de barrido de las nanopartículas de CdS con citrato de sodio 3 mM y CdCl<sub>2</sub> 60 mM y b) distribución de tamaño de partícula.

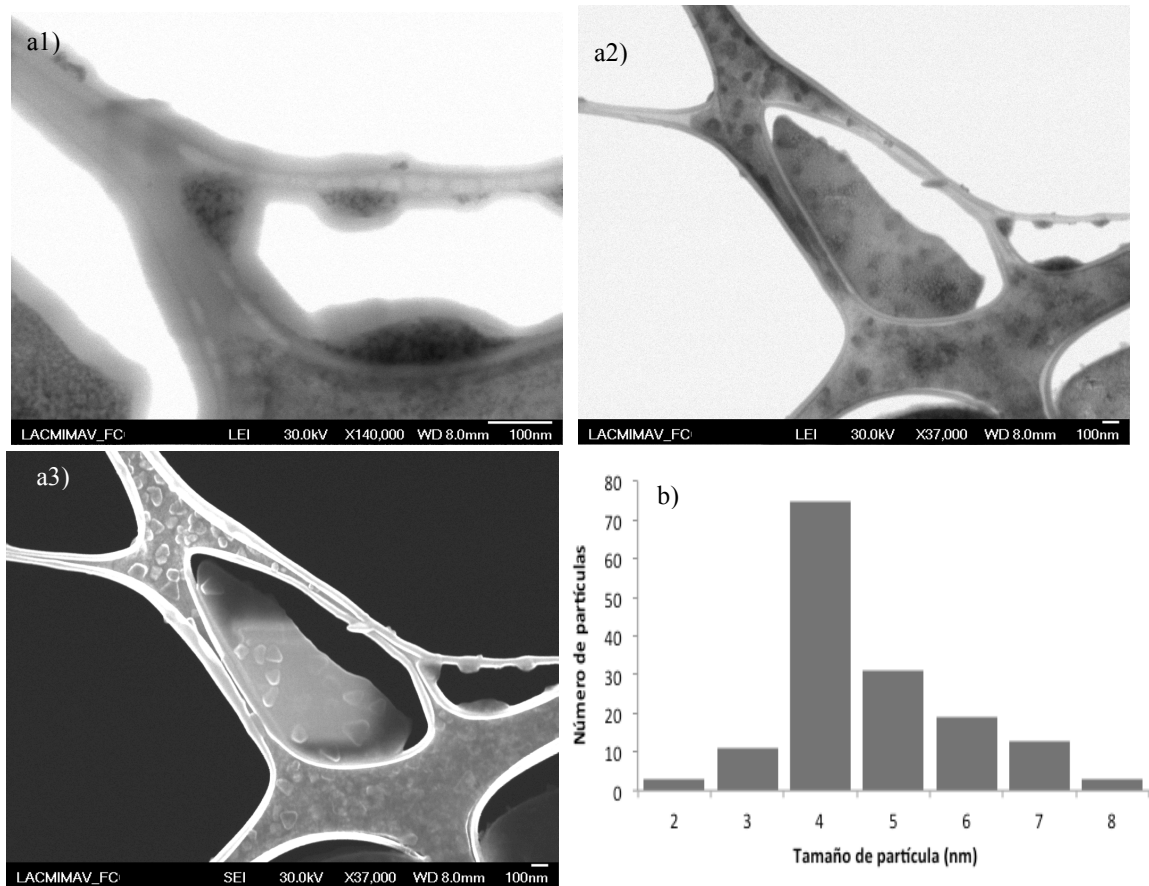
Para corroborar la morfología observada en la figura 28, se realizó un análisis de microscopía electrónica de transmisión a las nanopartículas de CdS sintetizadas a una concentración de  $\text{CdCl}_2$  60 mM y las micrografías se presentan en la figura 29. Se observa también la formación de núcleos triangulares con un tamaño aproximado de 10 nm, pero también la formación de otras morfologías irregulares, confirmándose de esta manera lo observado en microscopía electrónica de barrido.



**Figura 29.** Micrografías electrónicas de barrido de las nanopartículas de CdS con citrato de sodio 3 mM y  $\text{CdCl}_2$  60 mM.

En la figura 30 se muestran las micrografías electrónicas de barrido para las nanopartículas de CdS sintetizadas con citrato de sodio 3 mM y  $\text{CdCl}_2$  90 mM. En este caso se obtuvieron nanopartículas de menor tamaño, de alrededor de 4 nm. A comparación de la figura 28, estas nanopartículas tienden a formar más aglomerados pero se observan morfologías más definidas, como se ve en la figura 13 (a3). Se observan diferentes tipos de morfologías, pero entre ellas

se ven más claramente morfologías triangulares. De todo esto se puede ver como la concentración tanto de citrato de sodio como de  $\text{CdCl}_2$  juegan un rol muy importante en la morfología final de las nanopartículas.



**Figure 30.** a) Micrográficas electrónicas de barrido de las nanopartículas de CdS con citrato de sodio 3 mM y  $\text{CdCl}_2$  90 mM y b) distribución de tamaño de partícula.

Las morfologías triangulares en las nanopartículas de CdS no son muy comunes, se han encontrado pocos reportes en donde se obtenga este tipo de morfología ya que es muy inestable por que tiene expuesto el plano  $\{001\}$  que es de muy alta energía y por lo es muy fácil perder la morfología. Se han sintetizado estas nanopartículas como morfología triangular por diferentes métodos tales como micelas inversas<sup>64</sup>, métodos coloidales<sup>65</sup> y solvotermal<sup>66,67</sup>.

Para todos estas síntesis se necesitan condiciones muy controladas, tales como la concentración de reactivos y la temperatura y el uso de estabilizantes como oleyamina, dodencatiol y dodecilamina. Se ha encontrado que los precursores y los estabilizantes juegan un papel muy importante en la formación de este tipo de morfología. Wei Chen<sup>66</sup> y col. encontraron que la disociación del complejo que forma el estabilizante oleyamina con los iones  $\text{Cd}^{2+}$  controla la nucleación y crecimiento de las nanopartículas de CdS, y al aumentar la concentración del precursor sulfuro de trifenilfosfina (TTPS) se aumentaba la estabilidad de los triángulos ya que el TTPS se adhiere al plano {001} por lo que se favorece la formación y estabilidad de la morfología triangular. Xiuli Wang<sup>67</sup> y col. usaron dodecilamina como solvente y surfactante y también encontraron que la descomposición del complejo formado por la dodecilamina y los iones  $\text{Cd}^{2+}$  es un paso clave en la nucleación y posterior crecimiento de las nanopartículas de CdS, también encontraron que al ir modificando la concentración de  $\text{Cd}^{2+}$  se formaban núcleos con diferente morfología, para concentraciones altas formaron núcleos con morfología triangular que posteriormente al crecer formaban triángulos o multipods dependiendo de la relación Cd/S.

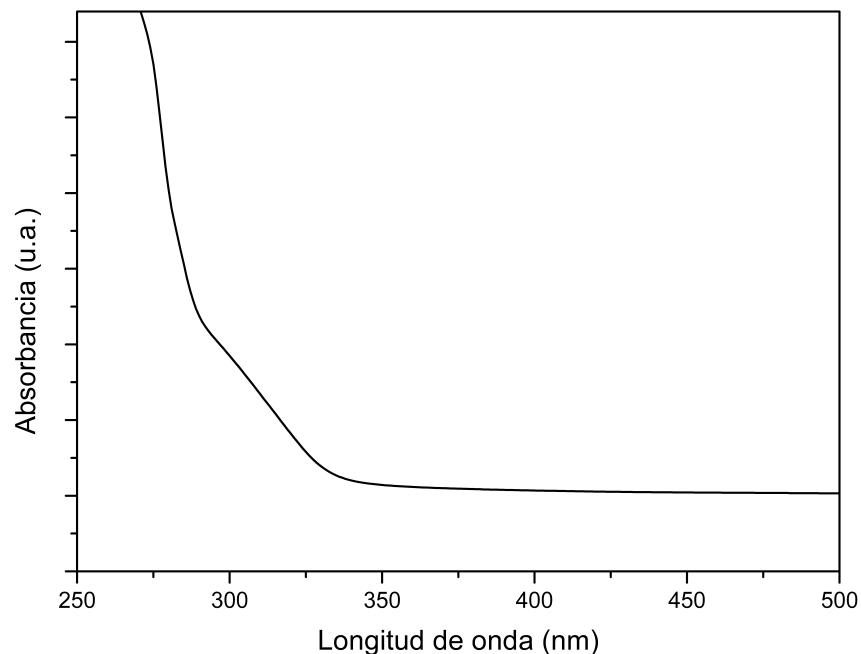
Las nanopartículas de CdS sintetizadas en este trabajo no requirieron del uso de surfactantes y solventes especiales, lo que presenta varias ventajas con los métodos reportados en la literatura, ya que el citrato de sodio es fácil de conseguir y no tóxico y la síntesis via microondas es rápida y barata. La morfología triangular se observó mejor cuando las concentraciones de citrato de sodio y  $\text{Cd}^{2+}$  fueron mayores por lo que se cree que la interacción entre el



citrato de sodio y el  $\text{Cd}^{2+}$  y la estabilidad que brindan al sistema tiene influencia en la morfología final que adquieren las nanopartículas de CdS.

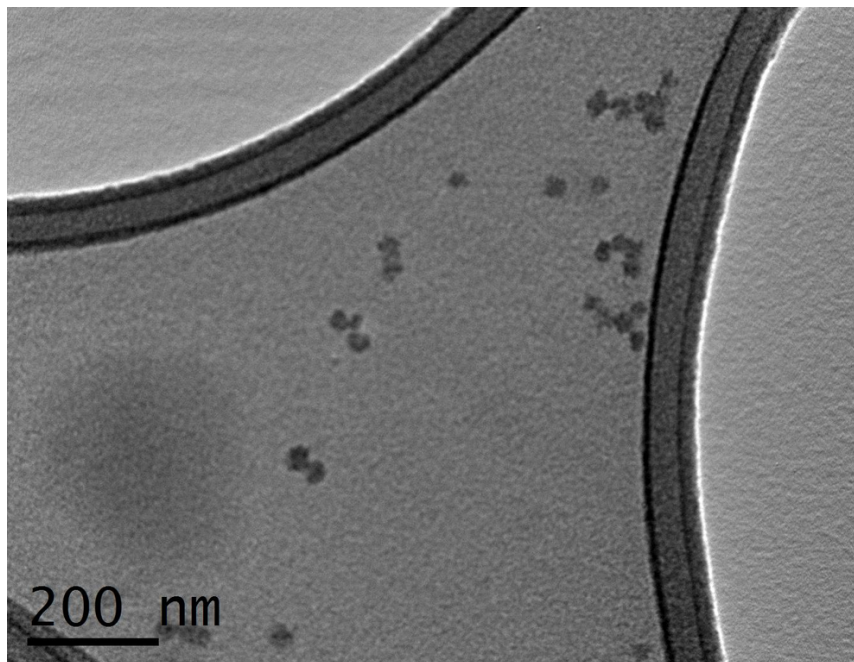
#### 4.4 Nanopartículas de ZnS y ZnO

El espectro UV-Vis para las nanopartículas de ZnS sintetizadas por microondas se muestra en la figura 31, en donde se puede observar como la absorción de las nanopartículas se ubica en la región UV del espectro alrededor de los 330 nm. Se calculó el valor de la  $E_g$  extrapolando una línea paralela en la parte lineal del espectro de absorción y utilizando la ecuación 4, con lo que se obtuvo un valor de  $E_g$  de 3.48 eV, el cual es menor al valor reportado en la literatura (3.6 eV<sup>68</sup>) lo que indica que no se presentan efectos de confinamiento cuántico.



**Figura 31.** Espectro UV-Vis de las nanopartículas de ZnS sintetizadas por microondas.

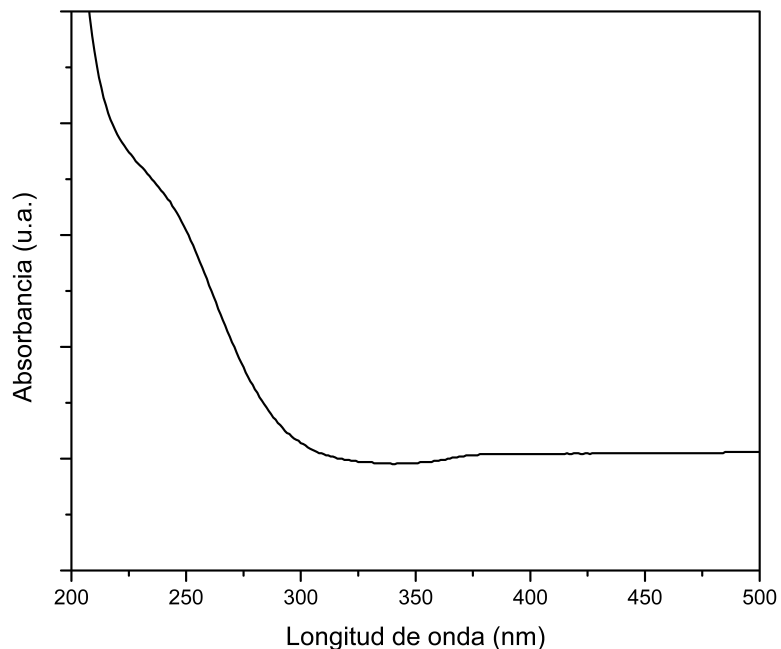
En la figura 32 se muestra una micrografía electrónica de transmisión de las nanopartículas de ZnS en donde se pueden observar partículas con diámetros de 20 nm, aproximadamente, lo cual es mayor que el radio de excitón de Bohr (2.5 nm<sup>69</sup>). Con esto se confirma lo obtenido en el espectro de UV-Vis (figura 31) ya que a estos tamaños las nanopartículas no muestran efectos de confinamiento cuántico.



**Figura 32.** Micrografía electrónica de transmisión de las nanopartículas de ZnS sintetizadas por microondas.

El espectro UV-Vis para las nanopartículas de ZnO sintetizadas por método solvotermal asistido por microondas se muestra en la figura 33, se puede observar que la absorción de las nanopartículas se ubica en la región UV del espectro alrededor de los 300 nm. El espectro muestra un corrimiento significativo hacia el azul con respecto a la absorción en el bulto; lo cual también se observa en el valor de  $E_g$  calculado, utilizando el método

mencionado anteriormente, obteniéndose un valor de 3.99 eV. Este valor es mayor que la  $E_g$  reportada para ZnO en bulto (3.37 eV<sup>70</sup>)



**Figura 33.** Espectro UV-Vis para las nanopartículas de ZnO sintetizadas por método solvotermal asistido por microondas.

En la figura 34 se muestra una micrografía electrónica de barrido de las nanopartículas de ZnO, se puede observar que se obtienen una mezcla de morfologías irregulares y esféricas. Además las nanoestructuras presentan una alta porosidad, con la formación de mesoporos y macroporos, lo cual se atribuye a las altas presiones alcanzadas dentro del reactor. Se obtienen partículas de alrededor de 100 nm, lo cual es mayor que el radio de exciton de Bohr para el ZnO (2.34 nm<sup>71</sup>), por lo tanto, el corrimiento en el espectro de UV-Vis y el aumento en el valor de la  $E_g$  no son atribuibles a efectos de confinamiento cuántico, sino a efectos por el ambiente químico en la superficie de las nanoestructuras y a efectos de dispersión de luz<sup>72</sup>.

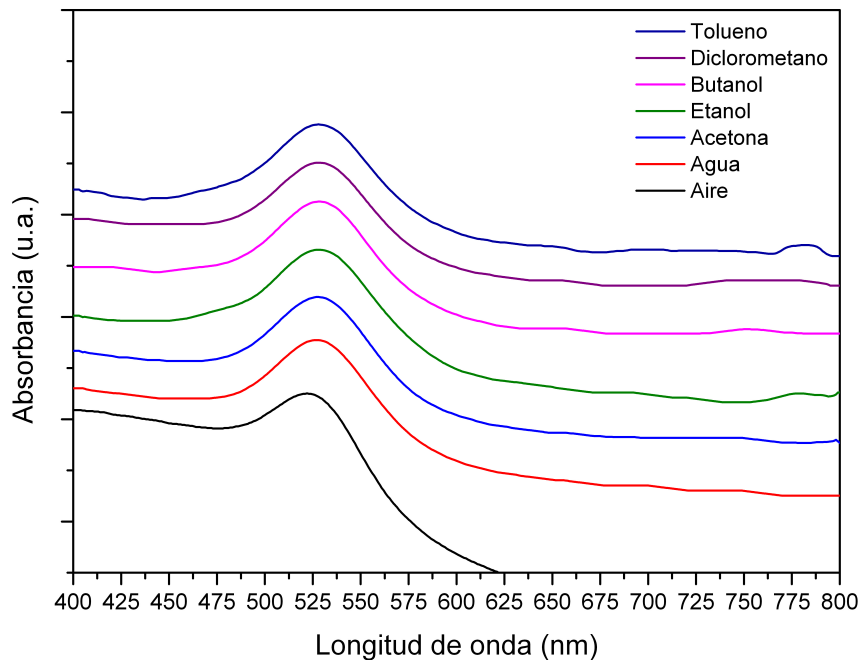


**Figura 34.** Micrografía electrónica de barrido de las las nanopartículas de ZnO sintetizadas por método solvotermal asistido por microondas.

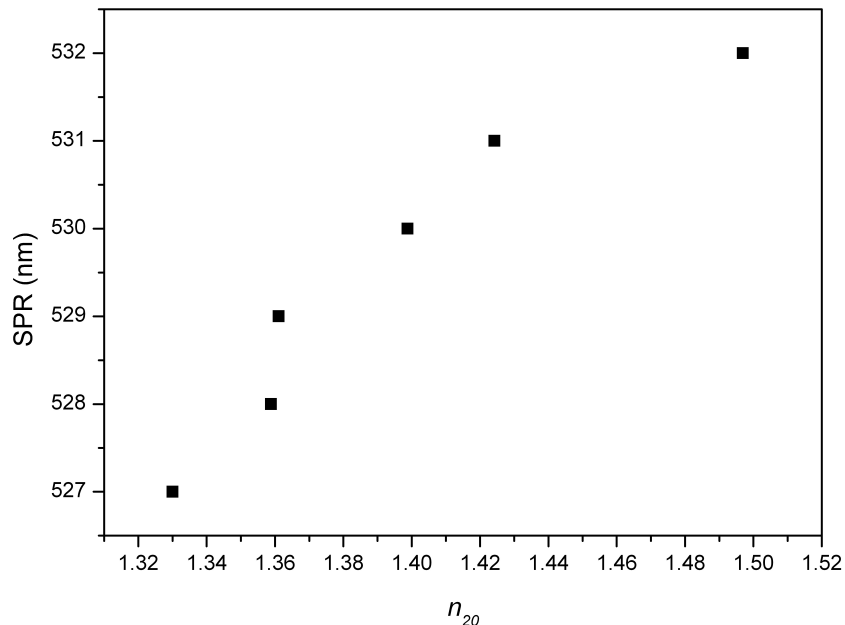
#### **4.5 Evaluación de las nanoestructuras de Au/SiO<sub>2</sub> como sensores plasmónicos**

Para la aplicación de las nanoestructuras de Au/SiO<sub>2</sub> como sensores plasmónicos, primero se evaluó su capacidad sensora a cambios en el índice de refracción. Para esto se sumergieron las nanoestructuras en líquidos de diferente índice de refracción y se le midió su espectro UV-Vis. En la figura 35 se muestran los espectros UV-Vis de la nanoestructura de Au/SiO<sub>2</sub>, con la deposición de oro realizada a 30 min, al ponerse en contacto con líquidos de diferente índice de refracción y realizando la comparación con el espectro realizado en aire ( $n_{20} = 1.00$ ). Se observa como el pico de la resonancia se corre ligeramente hacia el rojo al ir aumentando el índice de refracción del

medio lo que indica que las nanopartículas de oro son sensibles a estos cambios incluso estando a 300 nm de distancia. En la figura 36 se muestra el comparativo del cambio del pico de la resonancia con respecto al índice de refracción, a partir de estos datos se puede calcular la sensibilidad al índice de refracción (RIS por sus siglas en inglés) que es la relación entre la diferencia de la posición del pico de la resonancia con respecto a la diferencia en el índice de refracción, obteniéndose una RIS de 30 nm/RIU (RIU = unidad de índice de refracción).



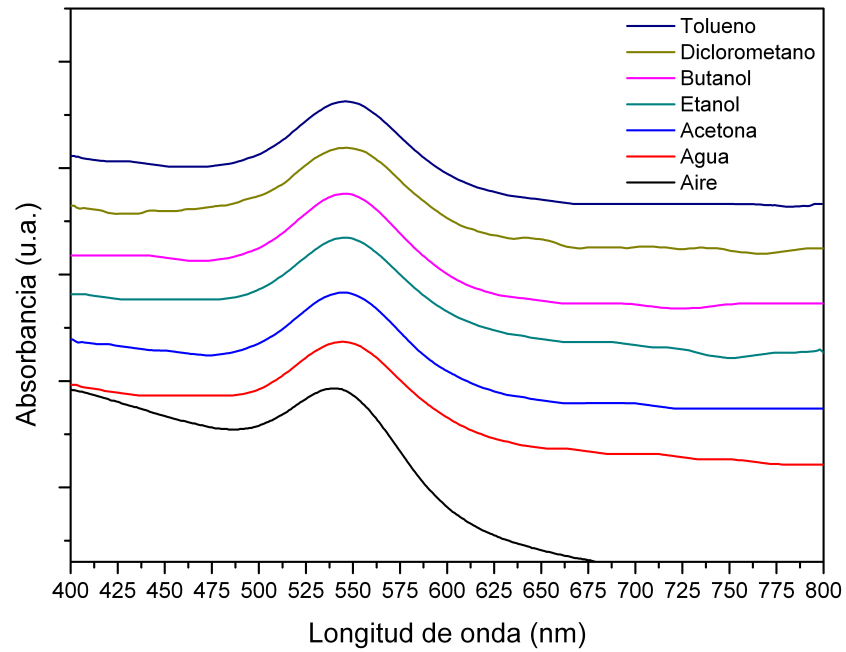
**Figura 35.** Espectros UV-Vis de la nanoestructura de Au/SiO<sub>2</sub>, con la deposición de oro realizada a 30 min, en contacto con líquidos de diferente índice de refracción.



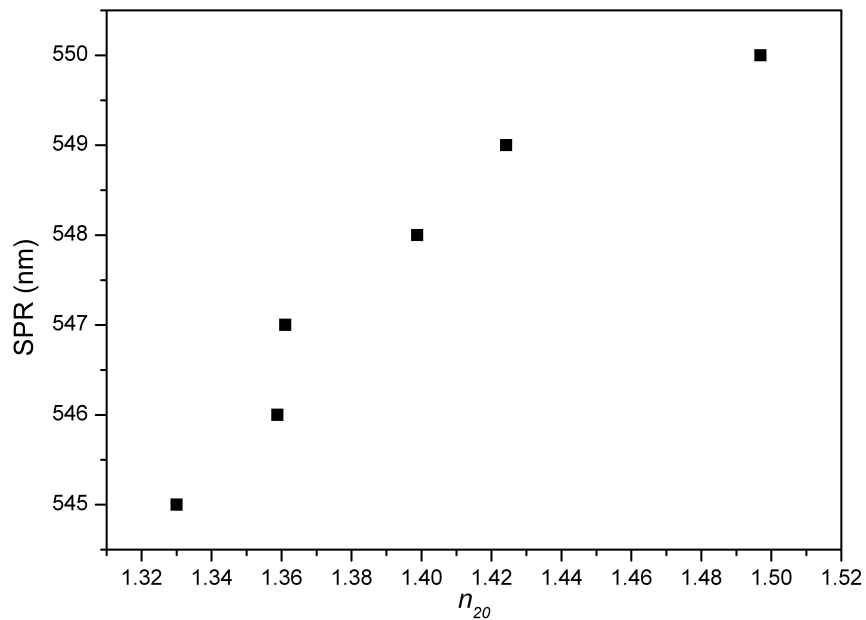
**Figura 36.** Cambios en el pico de la resonancia de plasmón superficial de la nanoestructura de Au/SiO<sub>2</sub>, con la deposición de oro realizada a 30 min, con respecto al índice de refracción.

En la figura 37 se muestra los espectros UV-Vis de la nanoestructura de Au/SiO<sub>2</sub>, con la deposición de oro realizada a 60 min, también puestos en contacto con líquidos de diferente índice de refracción. Se observa también un ligero corrimiento hacia el rojo conforme aumenta el índice de refracción al igual que el anterior. En la figura 38 se muestra el comparativo del cambio del pico de la resonancia con respecto al índice de refracción y se calculó su RIS que también fue de 30 nm/RIU, por lo que se puede ver que el cambio en el tiempo de deposición del oro no modifica su sensibilidad hacia los cambios en el índice de refracción, pero sí ocurre un desplazamiento en la posición del pico de la resonancia ya que para el caso de la deposición de las nanopartículas de oro a 30 min, los picos de la resonancia se ubican entre 520 y 532 nm; y para el caso

de la deposición realizada a 60 min, los picos de la resonancia se ubican entre 540 y 550 nm.

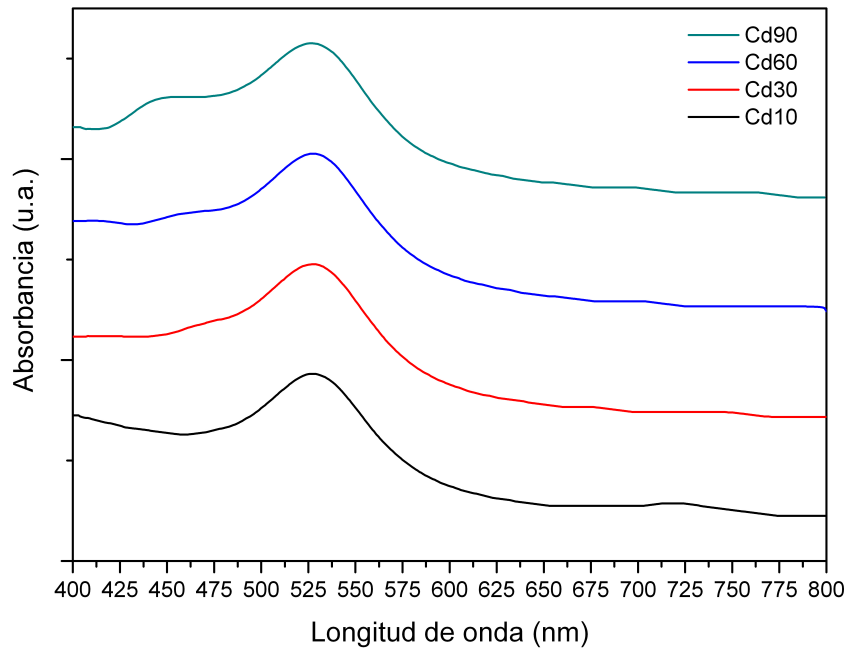


**Figura 37.** Espectros UV-Vis de la nanoestructura de Au/SiO<sub>2</sub>, con la deposición de oro realizada a 60 min, en contacto con líquidos de diferente índice de refracción.



**Figura 38.** Cambios en el pico de la resonancia de plasmón superficial de la nanoestructura de Au/SiO<sub>2</sub>, con la deposición de oro realizada a 60 min, con respecto al índice de refracción.

Para comprobar la detección de las nanopartículas de CdS sintetizadas via microondas, se sumergieron las nanoestructuras de Au/SiO<sub>2</sub> en la dispersión de las nanopartículas de CdS y se procedió a medir sus espectros UV-Vis. En la figura 39 se muestran los espectros medidos para la nanoestructura correspondiente a una deposición de oro de 30 min. Se puede observar como a medida que la concentración de Cd<sup>2+</sup> va aumentando, hay un corrimiento hacia el azul en el pico de la resonancia. En la Tabla 5 se muestra la posición de los picos de la resonancia para las diferentes dispersiones de nanopartículas de CdS.



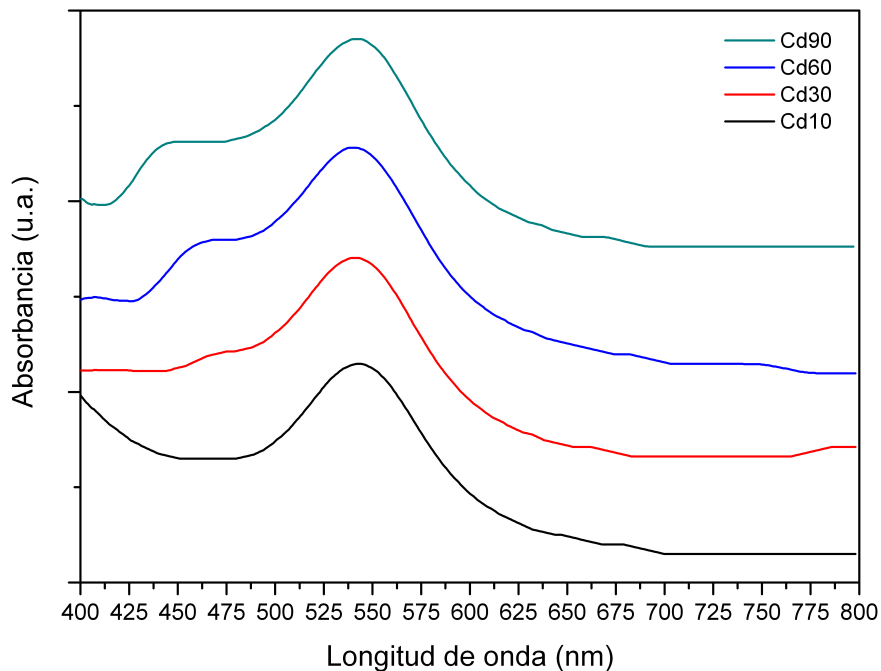
**Figura 39.** Espectros UV-Vis de la nanoestructura de Au/SiO<sub>2</sub>, con la deposición de oro realizada a 30 min, en contacto con las diferentes dispersiones de nanopartículas de CdS.



**Tabla 5.** Posición de los picos de la resonancia de plasmón superficial de la nanoestructura de Au/SiO<sub>2</sub>, con la deposición de oro realizada a 30 min, en contacto con las diferentes dispersiones de nanopartículas de CdS.

Dispersión de nanopartículas de CdS	SPR (nm)
Cd10	530
Cd30	528
Cd60	527
Cd90	526

En la figura 40 se muestran los espectros medidos para la nanoestructura correspondiente a una deposición de oro de 60 min, al igual que la anterior, se observa un corrimiento hacia el azul al ir aumentando la concentración de Cd<sup>2+</sup>. En la Tabla 6 se muestra la posición de los picos para las diferentes dispersiones de nanopartículas de CdS.



**Figura 40.** Espectros UV-Vis de la nanoestructura de Au/SiO<sub>2</sub>, con la deposición de oro realizada a 60 min, en contacto con las diferentes dispersiones de nanopartículas de CdS.

**Tabla 6.** Posición de los picos de la resonancia de plasmón superficial de la nanoestructura de Au/SiO<sub>2</sub>, con la deposición de oro realizada a 60 min, en contacto con las diferentes dispersiones de nanopartículas de CdS.

Dispersión de nanopartículas de CdS	SPR (nm)
Cd10	545
Cd30	543
Cd60	542
Cd90	541

Como se mencionó en la sección anterior, al ir aumentando la concentración de Cd<sup>2+</sup> se disminuye el tamaño de partícula de las nanopartículas de CdS, como se pudo observar en los valores de la energía de banda prohibida,  $E_g$ , calculados y también se observaron cambios morfológicos en las nanopartículas al disminuir el tamaño. En la Tabla 7 se muestra un comparativo del valor de la  $E_g$  para cada dispersión de nanopartículas de CdS y la posición de los picos de la resonancia para cada una de las nanoestructuras de Au/SiO<sub>2</sub>.

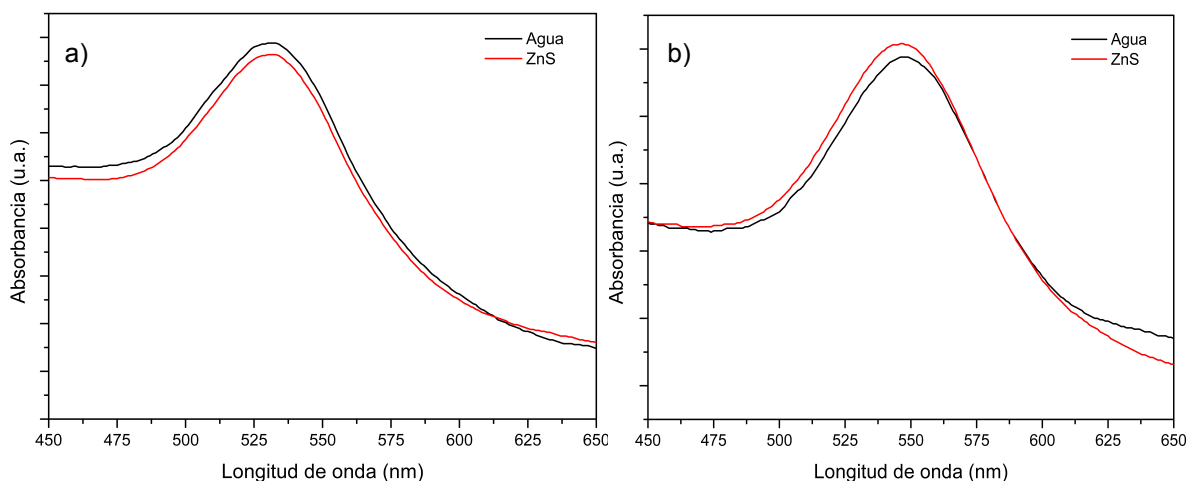
**Tabla 7.** Comparativo de los valores de energía de banda prohibida,  $E_g$ , calculados para las diferentes dispersiones de nanopartículas de CdS y la posición de los picos de la resonancia de plasmón superficial.

Dispersión de nanopartículas de CdS	Energía de banda prohibida ( $E_g$ )	SPR (nm)	
		Deposición de oro a 30 min	Deposición de oro a 60 min
Cd10	2.48	530	545
Cd30	2.73	528	543
Cd60	2.82	527	542
Cd90	2.84	526	541

Con lo que se puede observar que el corrimiento hacia el azul de los picos de la resonancia de plasmón superficial de las nanopartículas de oro se da cuando ocurre un aumento en la energía de banda prohibida de las nanopartículas de CdS, es decir, cuando se disminuye el tamaño de partícula de estas nanopartículas. Por lo que las nanoestructuras de Au/SiO<sub>2</sub> obtenidas a diferentes tiempos de deposición de las nanopartículas de oro, son sensibles a los cambios en tamaño de partícula de las nanopartículas de CdS, por lo que se puede ver su potencial aplicación en la detección de nanopartículas de cualquier tipo ya que presentan una sensibilidad a los cambios morfológicos y en el tamaño de partícula.

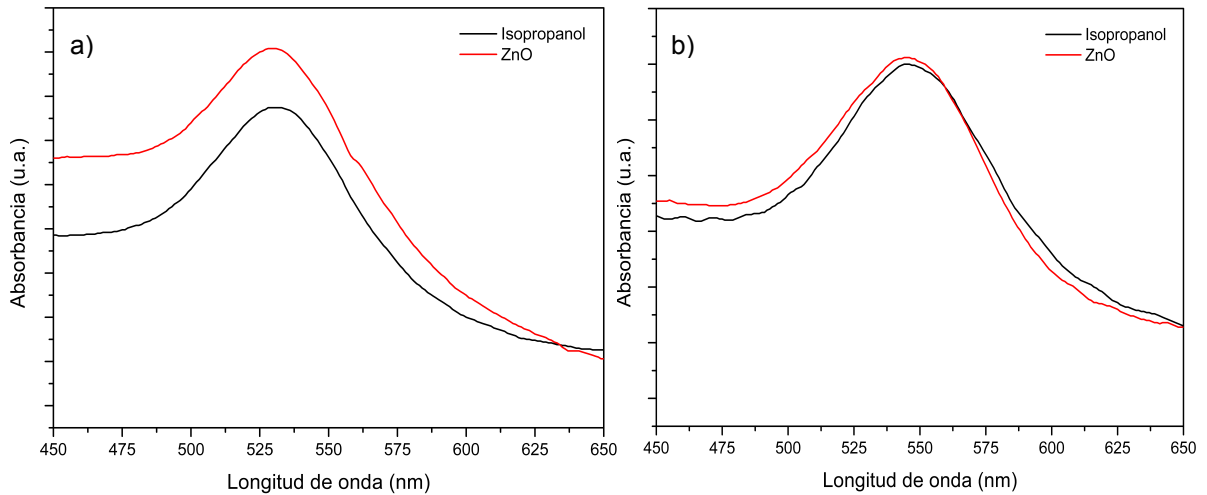
Para comprobar su aplicación como sensor de otras nanopartículas en dispersión, se probaron las nanoestructuras de Au/SiO<sub>2</sub> en dispersiones de nanopartículas de ZnS y ZnO. En la figura 41 se muestran los espectros UV-Vis de las nanoestructuras de Au/SiO<sub>2</sub>, a los dos diferentes tiempos de deposición de oro, puestas en contacto con una dispersión de ZnS en agua y se comparó con el espectro realizado en contacto con agua solamente. Para la deposición de oro realizada a 30 min (figura 41a) se puede observar como el pico de la resonancia se ubica alrededor de 530 nm y para la deposición realizada a 60 min (figura 41b) el pico se encuentra alrededor de 540 nm, al igual que lo observado anteriormente. Las nanoestructuras con la deposición de oro a 30 min presentaron un ligero corrimiento hacia al azul de 1 nm al ponerse en contacto con la dispersión de ZnS, sin embargo, las nanoestructuras con la

deposición a 60 min presentaron un corrimiento hacia el azul mayor en el pico de la resonancia de alrededor de 2 nm.



**Figura 41.** Espectros UV-Vis de la nanoestructura de Au/SiO<sub>2</sub>, con la deposición de oro realizada a a) 30 min y b) 60 min, en contacto con la dispersión de nanopartículas de ZnS en agua.

En la figura 42 se muestran los espectros UV-Vis de las nanoestructuras de Au/SiO<sub>2</sub>, puestas en contacto con una dispersión de ZnO en isopropanol, comparándose con el espectro realizado en contacto con isopropanol. La posición de los picos de la resonancia de plasmón superficial se ubican también entre los 530 nm para la deposición realizada a 30 min (figura 42a) y entre los 550 nm para la deposición a 60 min (figura 42b). En este caso, las nanoestructuras realizadas con la deposición a 30 min presentaron una mayor corrimiento hacia el azul de alrededor de 2 nm, a diferencia de las nanoestructuras con la deposición a 60 min, donde el corrimiento hacia el azul fue de solo 1 nm aproximadamente.



**Figura 42.** Espectros UV-Vis de la nanoestructura de Au/SiO<sub>2</sub>, con la deposición de oro realizada a a) 30 min y b) 60 min, en contacto con la dispersión de nanopartículas de ZnO en isopropanol.

Con este se puede comprobar que las nanoestructuras de Au/SiO<sub>2</sub> pueden ser utilizadas para la detección de nanopartículas en dispersión, el tipo de respuesta obtenido depende de la naturaleza de las nanopartículas que se vayan a detectar. Para el caso de las nanopartículas de ZnS y ZnO se pudo observar como una de las nanoestructuras presentaba un mayor corrimiento en la señal que la otra, para el caso de ZnS fue la nanoestructura con la deposición de oro a 60 min y para el ZnO fue la realizada con la deposición a 30 min, esto se debe a que la longitud de onda de absorción del ZnO es menor que la del ZnS, por lo tanto, la detección del ZnO se da mejor a una menor longitud de onda (530 nm) y la del ZnS a una mayor longitud de onda (550 nm).

En la detección de las nanopartículas de CdS, ZnS y ZnO un corrimiento hacia el azul en el pico de la resonancia de plasmón superficial es observado, lo que nos indica que la transferencia de electrones se da desde el absorbato hacia las nanopartículas de oro. Si la transferencia de electrones se diera desde las nanopartículas de oro hacia el absorbato, se esperaría un corrimiento hacia el rojo<sup>73</sup>, lo cual no se observó en los espectros obtenidos.

## CAPÍTULO 5

### CONCLUSIONES

Se obtuvieron nanopartículas de oro con morfología esférica y tamaños entre 16 – 36 nm debido a las diferentes interacciones entre el citrato de sodio y los iones  $\text{Au}^{3+}$  al cambiar el pH. Los picos de la resonancia del plasmón superficial se ubicaron entre 518 y 531 nm.

La deposición de nanopartículas de oro (previamente sintetizadas e *in-situ*) se llevó a cabo mediante pirólisis en fase aerosol asistido por ultrasonido obteniéndose depósitos uniformes con tamaños de partícula menores a 100 nm.

Los picos de la resonancia del plasmón superficial para los depósitos con las nanopartículas previamente sintetizadas se obtuvieron en el rango de 700 a 800 nm, debido a un acoplamiento del plasmón superficial de las nanopartículas. Para el caso de la deposición *in-situ*, se observó una resonancia dipolar alrededor de los 540 nm.

La deposición *in-situ* de las nanopartículas de oro genera depósitos con orientación preferencial hacia el plano {111} correspondiente a la fase cúbica del oro, como se observó en difracción de rayos-X de incidencia rasante.

Para la deposición de  $\text{SiO}_2$  se probaron varias relaciones de TEOS/EtOH obteniéndose diferentes tamaños de partícula debido a las diferentes propiedades que presentan. El mejor depósito se obtuvo a una relación TEOS/EtOH 60/40, con un espesor de alrededor de 300 nm y en fase amorfa.

Las nanoestructuras de Au/ $\text{SiO}_2$ , con las nanopartículas de oro previamente sintetizadas, no mostraron el pico de la resonancia de plasmón superficial por lo que no fueron utilizadas como sensores plasmónicos.

Las nanoestructuras de Au/ $\text{SiO}_2$ , con las nanopartículas de oro depositadas *in-situ* a dos tiempos de deposición, mostraron el pico de la resonancia de plasmón superficial a 522 nm para 30 min de deposición y 540 a 60 min. Los dos mostraron sensibilidad cuando se pusieron en contacto con líquidos de diferentes índices de refracción, obteniéndose un RIS = 30 nm/RIU para los dos tiempos.

Las nanopartículas de CdS sintetizadas por microondas presentaron corrimientos hacia el azul conforme aumenta la concentración de  $\text{Cd}^{2+}$  lo que nos indica una disminución del tamaño de partícula. Por medio de SEM y AFM se observaron las nanopartículas de CdS con tamaños de partícula entre 4 – 12 nm y aglomerados con tamaños que van desde los 30 hasta los 100 nm, con diferentes morfologías, entre ellas triangulares, las cuales se obtienen al modificar la concentración de  $\text{CdCl}_2$ , lo que indica que tiene una influencia en la morfología de las nanopartículas.



Las nanopartículas de ZnS y ZnO sintetizadas también por microondas mostraron absorción en la región UV del espectro, en 330 nm para ZnS y en 300 nm para ZnO. El valor calculado de  $E_g$  para ZnS es menor al reportado en la literatura y el tamaño de partícula observado por TEM fue de 20 nm, lo cual es mayor que el radio de excitón de Bohr por lo que estas nanopartículas no presentan efectos de confinamiento cuántico. Para ZnO el tamaño de partícula obtenido fue de alrededor de 100 nm, superior también al radio de excitón de Bohr, por lo que el aumento en el valor de  $E_g$  se debe a fenómenos superficiales y no a efectos de confinamiento cuántico.

El pico de la resonancia de plasmón superficial de las nanoestructuras de Au/SiO<sub>2</sub> se desplazó hacia el azul al ponerlo en contacto con las nanopartículas de CdS en dispersión que presentan diferentes tamaños de partícula, se observó una relación de este desplazamiento al disminuir el tamaño de partícula. También se pusieron en contacto con dispersiones de ZnS y ZnO y presentaron corrimientos en el pico de la resonancia.

Con esto se comprueba la potencial aplicación de las nanoestructuras de Au/SiO<sub>2</sub> como sensores plasmónicos para la detección de nanopartículas semiconductoras en dispersión, pero también se abren las posibilidades para la detección de otro tipo de nanopartículas en dispersión que puedan estar presentes como contaminantes en aguas, lo que representa un beneficio a la sociedad.

## BIBLIOGRAFÍA

- 
- <sup>1</sup> C. Poole Jr., y F. Owens, Introducción a la Nanotecnología, 1ª edición, pp 1-3, Editorial Reverté, España (2007).
- <sup>2</sup> D. Bitauld, F. Marsili, A. Gaggero, F. Mattioli, R. Leoni, S. Jahanmiri Nejad, F. Lévy y A. Fiore, Nanoscale optical detector with single-photon and multiphoton sensitivity. *Nano Letters* 10, 2977-2981 (2010)
- <sup>3</sup> K. M. Rosfjord, J. K. W. Yang, E. A. Dauler, A. J. Kerman, V. Anant, B. M. Voronov, G. N. Gol'tsman y K. K. Berggren, Nanowire single-photon detector with an integrated optical cavity and anti-reflection coating. *Optics Express* 14, 527-534 (2006)
- <sup>4</sup> H. Okamoto y K. Imura, Near-field imaging of optical field and plasmon wavefunctions in metal nanoparticles. *Journal of Materials Chemistry* 16, 3920-3928 (2006)
- <sup>5</sup> R. Bardhan, W. Chen, C. Perez-Torres, M. Bartels, R. M. Huschka, L. L. Zhao, E. Morosan, R. G. Pautler, A. Joshi y N. J. Halas, Nanoshells with targeted simultaneous enhancement of magnetic and optical imaging and photothermal therapeutic response. *Advanced Functional Materials* 19, 3901-3909 (2009)
- <sup>6</sup> X. Michalet, F. F. Pinaud, L. A. Bentolila, J. M. Tsay, S. Doose, J. J. Li, G. Sundaresan, A. M. Wu, S. S. Gambhir y S. Weiss, Quantum dots for live cells, in vivo imaging, and diagnostics. *Science* 307, 538-544 (2005)
- <sup>7</sup> A. Dawson y P. Kamat, Semiconductor-Metal Nanocomposites. Photoinduced Fusion and Photocatalysis of Gold-Capped TiO<sub>2</sub> (TiO<sub>2</sub>/Gold) Nanoparticles. *The Journal of Physical Chemical B*. 105, 960-966 (2001)
- <sup>8</sup> V. Subramanian, E. Wolf y P. Kamat, Semiconductor-Metal Composite Nanostructures. To What Extent Do Metal Nanoparticles Improve the Photocatalytic Activity of TiO<sub>2</sub> Films? *The Journal of Physical Chemical B*. 105, 11439-11446 (2001)
- <sup>9</sup> N. C. Greenham, X. Peng y A. P. Alivisatos, Charge separation and transport in conjugated-polymer/semiconductor-nanocrystal composites studied by photoluminescence quenching and photoconductivity. *Physical Review B* 54, 17628-17637 (1996)
- <sup>10</sup> B. O'Regan y M. Grätzel, A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO<sub>2</sub> films. *Nature* 353, 737-740 (1991)

- 
- <sup>11</sup> F. Le, D. W. Brandl, Y. A. Urzhumov, H. Wang, J. Kundu, N. J. Halas, J. Aizpurua y P. Nordlander, Metallic nanoparticle arrays: A common substrate for both surface-enhanced raman scattering and surface-enhanced infrared absorption. *ACS Nano* 2, 707-718 (2008)
- <sup>12</sup> M. Hu, F. S. Ou, W. Wu, I. Naumov, X. Li, A. M. Bratkovsky, R. Stanley Williams y Z. Li, Gold nanofingers for molecule trapping and detection. *Journal of the American Chemical Society* 132, 12820-12822 (2010)
- <sup>13</sup> C. Valsechi y A. Brolo, Periodic Metallic Nanostructures as Plasmonic Chemical Sensors, *Langmuir* 29, 5638–5649 (2013)
- <sup>14</sup> J. Cao, E. K. Galbraith, T. Sun y K. T. V. Grattan, Effective surface modification of gold nanorods for localized surface plasmon resonance-based biosensors, *Sensors and Actuators B: Chemical* 169, 360-367 (2012)
- <sup>15</sup> J. N. Anker, W. P. Hall, O. Lyandres, N. C. Shah, J. Zhao y R. P. Van Duyne, Biosensing with plasmonic nanosensors. *Nature Materials* 7, 442-453 (2008)
- <sup>16</sup> J. Homola, Surface plasmon resonance sensors for detection of chemical and biological species. *Chemical Reviews* 108, 462-493 (2008)
- <sup>17</sup> M. E. Stewart, C. R. Anderton, L. B. Thompson, J. Maria, S. K. Gray, J. A. Rogers y R. G. Nuzzo, Nanostructured plasmonic sensors. *Chemical Reviews* 108, 494-521 (2008)
- <sup>18</sup> A. Wolcott, D. Gerion, M. Visconte, J. Sun, A. Schwartzberg, S. Chen y J. Z. Zhang, Silica-coated CdTe quantum dots functionalized with thiols for bioconjugation to IgG proteins. *The Journal of Physical Chemistry B* 110, 5779-5789 (2006)
- <sup>19</sup> [http://www.britishmuseum.org/explore/highlights/highlight\\_objects/pe\\_mla/t/the\\_lycurgus\\_cup.aspx](http://www.britishmuseum.org/explore/highlights/highlight_objects/pe_mla/t/the_lycurgus_cup.aspx). Consultado el 23 de enero de 2013 a las 10:30 pm.
- <sup>20</sup> L. M. Liz-Marzán, Nanometals: Formation and color. *Materials Today* 7, 26-31 (2004)
- <sup>21</sup> J. Z. Zhang, Optical Properties and Spectroscopy of Nanomaterials, World Scientific 1ra. edición (2009)
- <sup>22</sup> D. Feldheim y C. Foss Jr., editores. Metal Nanoparticles: Synthesis, Characterization and Applications, Capítulo: Modeling Metal Nanoparticle Optical Properties, Marcel Dekker Inc. USA (2002).

- 
- <sup>23</sup> A. M. Schwartzberg, T. Y. Olson, C. E. Talley y J. Z. Zhang, Synthesis, characterization, and tunable optical properties of hollow gold nanospheres. *The Journal of Physical Chemistry B* 110, 19935-19944 (2006)
- <sup>24</sup> K. Saha, S. S. Agasti, C. Kim, X. Li y V. M. Rotello, Gold Nanoparticles in Chemical and Biological Sensing, *Chemical Reviews* 112, 2739-2779 (2012)
- <sup>25</sup> J. Homola, Surface Plasmon Resonance Based Sensors, Springer Series on Chemical Sensors and Biosensors, Springer (2006)
- <sup>26</sup> E. Galopin, J. Niedziółka-Jönsson, A. Akjouj, Y. Pennec, B. Djafari-Rouhani, A. Noual, R. Boukherroub y S. Szunerits, Sensitivity of Plasmonic Nanostructures Coated with Thin Oxide Films for Refractive Index Sensing: Experimental and Theoretical Investigations. *The Journal of Physical Chemistry C* 114, 11769-11775 (2010)
- <sup>27</sup> S. Kalele, A. A. Kundu, S. W. Gosavi, D. N. Deobagkar, D. D. Deobagkar y S. K. Kulkarni, Rapid detection of *Escherichia Coli* by using antibody-conjugated silver nanoshells. *Small* 2, 335-338 (2006)
- <sup>28</sup> V. Koubová, E. Bryndaa, L. Karasová, J. Škvor, J. Homola, J. Dostálek, P. Tobiška y J. Rošický. *Sensors and Actuators B: Chemical* 74, 100-105 (2001)
- <sup>29</sup> A. S. Afonso, B. Pérez-López, R. C. Faria, L. H. C. Mattoso, M. Hernández-Herrero, A. X. Roig-Sagués, M. Maltez-da Costa y A. Merkoçi, Electrochemical detection of Salmonella using gold nanoparticles. *Biosensors and Bioelectronics* 40, 121-126 (2013)
- <sup>30</sup> S. J. Daly, G. J. Keating, P. P. Dillon, B. M. Manning, R. O'Kennedy, H. A. Lee y M. R. A. Morgan, Development of surface plasmon resonance-based immunoassay for Aflatoxin B<sub>1</sub>. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 48, 5097-5104 (2000)
- <sup>31</sup> K. S. Abhijith y M. S., Thakur Application of green synthesis of gold nanoparticles for sensitive detection of aflatoxin B1 based on metal enhanced fluorescence. *Analytical Methods* 4, 4250-4256 (2012).
- <sup>32</sup> E. Gillis, Development and validation of a biosensor-based immunoassay for progesterone in bovine milk. *Journal of Immunological Methods* 267, 131-138 (2002)
- <sup>33</sup> E. Mauriz, A. Calle, J.J. Manclús, A. Montoya, A. Hildebrandt, D. Barceló y L. M. Lechuga, Optical immunosensor for fast and sensitive detection of DDT and related compounds in river water samples. *Biosensors and Bioelectronics* 22, 1410-1418 (2007)

- 
- <sup>34</sup> A. Larsson, J. Angbrant, J. Ekeröth, P. Mansson y B. Liedberg, A novel biochip technology for detection of explosives–TNT: Synthesis, characterisation and application. *Sensors and Actuators B: Chemical* 113, 730-748 (2006)
- <sup>35</sup> D. Lin, H. Liu, K. Qian, X. Zhou, L. Yang y J. Liu, Ultrasensitive optical detection of trinitrotoluene by ethylenediamine-capped gold nanoparticles. *Analytica Chimica Acta* 744, 92-98 (2012).
- <sup>36</sup> Y. Kim, R. C. Johnson y J. T. Hupp, Gold nanoparticle-based sensing of "spectroscopically silent" heavy metal ions. *Nano Letters* 1, 165-167 (2001)
- <sup>37</sup> K. Ock, G. Jang, Y. Roh, S. Kim, J. Kim y K. Koh, Optical detection of Cu<sup>2+</sup> ion using a SQ-dye containing polymeric thin-film on Au surface. *Microchemical Journal* 70, 301-305 (2001)
- <sup>38</sup> Y. W. Fen, W. M. M. Yunus y N. A. Yusof, Surface plasmon resonance optical sensor for detection of Pb<sup>2+</sup> based on immobilized p-tert-butylcalix[4]arene-tetrakis in chitosan thin film as an active layer. *Sensors and Actuators B: Chemical* 171-172, 287-293 (2012)
- <sup>39</sup> Y. Guo, Z. Wang, H. Shao y X. Jiang, Stable fluorescent gold nanoparticles for detection of Cu<sup>2+</sup> with good sensitivity and selectivity. *Analyst* 137, 301-304 (2012)
- <sup>40</sup> T. Kodas, y M. Hampden-Smith, *Aerosol Processing of Materials*, 1era. ed., Wiley-VCH, USA 1999.
- <sup>41</sup> C. Langhammer, E. M. Larsson, B. Kasemo y I. Zorić, Indirect nanoplasmonic sensing: Ultrasensitive experimental platform for nanomaterials science and optical nanocalorimetry. *Nano Letters* 10, 3529-3538 (2010)
- <sup>42</sup> C. Wu y Q. H. Xu, Stable and functionable mesoporous silica-coated gold nanorods as sensitive localized surface plasmon resonance (LSPR) nanosensors. *Langmuir* 25, 9441-9446 (2009)
- <sup>43</sup> I. Ruach-Nir, T. A. Bendikov, I. Doron-Mor, Z. Barkay, A. Vaskevich y I. Rubinstein, Silica-stabilized gold island films for transmission localized surface plasmon sensing. *Journal of the American Chemical Society* 129, 84-92 (2007)
- <sup>44</sup> S. Szunerits, M. R. Das y R. Boukherroub, Short- and long-range sensing on gold nanostructures, deposited on glass, coated with silicon oxide films of different thicknesses. *The Journal of Physical Chemistry C* 112, 8239-8243 (2008)

- 
- <sup>45</sup> J. Niedziółka-Jönsson, F. Barka, X. Castel, M. Pisarek, N. Bezzi, R. Boukherroub y S. Szunerits, Development of new localized surface plasmon resonance interfaces based on gold nanostructures sandwiched between tin-doped indium oxide films. *Langmuir* 26, 4266-4273 (2010)
- <sup>46</sup> A. Tittl, X. Yin, H. Giessen, X. D. Tian, Z. Q. Tian, C. Kremers, D. N. Chigrin y N. Liu, Plasmonic Smart Dust for Probing Local Chemical Reactions. *Nano Letters* 13, 1816-1821 (2013)
- <sup>47</sup> O. Kulakovich, N. Strekal, A. Yaroshevich, S. Maskevich, S. Gaponenko, I. Nabiev, U. Woggon y M. Artemyev, Enhanced luminescence of CdSe quantum dots on gold colloids. *Nano Letters* 2, 1449-1452 (2002)
- <sup>48</sup> G. Q. Liu, F. L. Tang, L. Li, L. X. Gong, Z. Q. Ye, Concentration detection of quantum dots in the visible and near-infrared range based on surface plasmon resonance sensor. *Materials Letters* 65, 1998-2000 (2011)
- <sup>49</sup> M. J. de la Garza Galván, Deposition de nanopartículas de oro en vidrio mediante spray pirólisis asistido por ultrasonido y estudio de sus propiedades ópticas. *Tesis de Maestría*. Programa en Química de los Materiales, FCQ-UANL (2009)
- <sup>50</sup> M. de la Garza, T. Hernández, R. Colás y I. Gómez, Deposition of gold nanoparticles on glass substrate by ultrasonic spray pyrolysis. *Materials Science and Engineering: B* 174, 9-12 (2010)
- <sup>51</sup> Right to Know Hazardous Substance List, New Jersey Department of Health and Senior Services, <http://nj.gov/health/eoh/rtkweb/documents/fs/3081sp.pdf> (consultado 10 de enero de 2011, 5:30 pm)
- <sup>52</sup> J. Turkevich, P. C. Stevenson y J. Hillier, A study of the nucleation and growth processes in the synthesis of colloidal gold. *Discussions of the Faraday Society* 11, 55-75 (1951)
- <sup>53</sup> X. Ji, X. Song, J. Li, Y. Bai, W. Yang y X. Peng, Size Control of Gold Nanocrystals in Citrate Reduction: The Third Role of Citrate. *Journal of the American Chemical Society* 129, 13939-13948 (2007)
- <sup>54</sup> R. Palgrave y I. Parkin, Aerosol Assisted Chemical Vapor Deposition of Gold and Nanocomposite Thin Films from Hydrogen Tetrachloroaurate(III). *Chemistry of Materials* 19, 4639-4647 (2007)
- <sup>55</sup> H. Chang, J. H. Park y H. D. Jang, Flame synthesis of silica nanoparticles by adopting two-fluid nozzle spray. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 313, 140-144 (2008)

- 
- <sup>56</sup> T. Serrano, I. Gómez, R. Colás y J. Cavazos, Synthesis of CdS nanocrystals stabilized with sodium citrate. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 338, 20-24 (2009)
- <sup>57</sup> W. Haiss, N. T. K. Thanh, J. Aveyard y D. G. Fernig, Determination of Size and Concentration of Gold Nanoparticles from UV-Vis Spectra. *Analytical Chemistry* 79, 4215-4221 (2007)
- <sup>58</sup> T. Atay, J. H. Song y A. Nurmikko, Strongly Interacting Plasmon Nanoparticle Pairs: *From Dipole-Dipole Interaction to Conductively Coupled Regime*. *Nano Letters* 9, 1627-1631 (2004)
- <sup>59</sup> W. N. Wang, A. Purwanto, I. W. Lenggono, K. Okuyama, H. Chang y H. D. Jang, Investigation on the Correlations between Droplet and Particle Size Distribution in Ultrasonic Spray Pyrolysis. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 47, 1650-1659 (2008)
- <sup>60</sup> B. Avvury, M. N. Patil, P. R. Gogate y A. B. Pandit, Ultrasonic atomization: Effect of liquid phase properties. *Ultrasonics* 44, 146-158 (2006)
- <sup>61</sup> C. Goulart y E. Djurado, Synthesis and sintering of Gd-doped CeO<sub>2</sub> nanopowders prepared by ultrasonic spray pyrolysis. *Journal of the European Ceramic Society* 33, 769-778 (2013)
- <sup>62</sup> A. S. Abreu, M. Knoll, J. Moosburger-Will, A. Konrad, R. Tidecks y S. Horn, Alumina and Yttria Powder and Yttria Coatings Made by Ultrasonic Spray Pyrolysis. *Chemical Vapor Deposition* 19, 15-21 (2013)
- <sup>63</sup> Z. Le-Tian, X. Wen-Fa, W. Yuan-Da, X. Hua, L. Ai-Wu, Z. Wei y Z. Yu-Shu, Thermal Annealing of SiO<sub>2</sub> Fabricated by Flame Hydrolysis Deposition. *Chinese Physics Letters* 20, 1366-1368 (2003)
- <sup>64</sup> N. Pinna, K. Weiss, H. Sack-Kongehl, W. Vogel, J. Urban y M. P. Pileni, Triangular CdS Nanocrystals: Synthesis, Characterization, and Stability. *Langmuir* 17, 7982-7987 (2001)
- <sup>65</sup> J. H. Warner y R. D. Tilley, Synthesis and Self-Assembly of Triangular and Hexagonal CdS Nanocrystals. *Advanced Materials* 17, 2997-3001 (2005)
- <sup>66</sup> W. Chen, K. Chen, Q. Peng y Y. Li, Triangular CdS Nanocrystals: Rational Solvothermal Synthesis and Optical Studies. *Small* 5, 681-684 (2009)
- <sup>67</sup> X. Wang, Z. Feng, D. Fan, F. Fan y C. Li, Shape-Controlled Synthesis of CdS Nanostructures via a Solvothermal Method. *Crystal Growth & Design* 10, 5312-5318 (2010)

- 
- <sup>68</sup> T. Trindade, P. O'Brien y N. L. Pickett, Nanocrystalline Semiconductors: Synthesis, Properties and Perspectives. *Chemistry of Materials* 13, 3843–3858 (2001)
- <sup>69</sup> J. P. Borah y K. C. Sarma, Optical and Optoelectronic Properties of ZnS Nanostructured Thin Film. *Acta Physica Polonica A* 114, 713–719 (2008)
- <sup>70</sup> C. Klingshirn, J. Fallert, H. Zhou, J. Sartor, C. Thiele, F. Maier-Flaig, D. Schneider y H. Kalt, 65 years of ZnO research – old and very recent results. *Physica Status Solidi B* 247, 1424–1447 (2010)
- <sup>71</sup> C. Li, G. Fang, F. Su, G. Li, X. Wu y X. Zhao, Synthesis and photoluminescence properties of vertically aligned ZnO nanorod–nanowall junction arrays on a ZnO-coated silicon substrate. *Nanotechnology* 17, 3740–3744 (2006)
- <sup>72</sup> Y. Q. Wang, W. D. Chen, X. B. Liao y Z. X. Cao, Amorphous silicon nanoparticles in compound films grown on cold substrates for high-efficiency photoluminescence. *Nanotechnology* 14, 1235–1238 (2003)
- <sup>73</sup> N. Nath y A. Chilkoti, Label-Free Biosensing by Surface Plasmon Resonance of Nanoparticles on Glass: Optimization of Nanoparticle Size. *Analytical Chemistry* 76, 5370–5378 (2004)



## RESUMEN AUTOBIOGRÁFICO

María de Jesús de la Garza Galván

Candidata para el Grado de

Doctora en Ciencias con orientación en Química de los Materiales

Tesis: DESARROLLO DE SENSORES PLASMÓNICOS  
NANOESTRUCTURADOS DE Au/SiO<sub>2</sub> PARA SU POTENCIAL  
APLICACIÓN EN LA DETECCIÓN DE NANOPARTÍCULAS  
SEMICONDUCTORAS

Campo de Estudio: Ciencias Exactas

### Biografía:

Datos Personales: Nacida en Monterrey, Nuevo León el 23 de Mayo de 1985, hija de Benito de la Garza Rodríguez y Francisca Galván Flores.

Educación: Egresada de la Universidad Autónoma de Nuevo León, título obtenido de Licenciada en Química Industrial en el año 2007, grado obtenido de Maestra en Ciencias con orientación en Química de los Materiales en el año 2009.

Experiencia Profesional: Prácticas profesionales en Cervecería Cuauhtémoc Moctezuma de 2006 a 2007. Investigación en el Laboratorio de Materiales I de la Facultad de Ciencias Químicas desde 2006.