



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA
UNIDAD IZTAPALAPA
DIVISIÓN DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA

**“PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS DE
LANGMUIR-BLODGETT SOBRE SUSTRATOS
NANOESTRUCTURADOS”**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:
MAESTRO EN CIENCIAS (FÍSICA)

PRESENTA:
FIS. ENRIQUE ESPARZA ALEGRÍA

DIRECTOR DE TESIS:
DR. EMMANUEL HARO PONIATOWSKI

SINODALES:
PRESIDENTE: **DR. EMMANUEL HARO PONIATOWSKI**

Laboratorio de Físicoquímica de Nanoestructuras de la Unidad Iztapalapa de la Universidad Autónoma Metropolitana

SECRETARIA: **DRA. CITLALI SÁNCHEZ AKÉ**

Laboratorio de Fotofísica del Instituto de Ciencias Aplicadas y Tecnología de la Universidad Nacional Autónoma de México

VOCAL: **DR. JOSÉ ELÍAS PÉREZ LÓPEZ**

Laboratorio de Polímeros del Instituto de Física de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí

MÉXICO, CD. MX. JUEVES 17 SEPTIEMBRE 2020

A mi madre Alegría Cruz María Antonieta.

A mi padre Esparza Cruz Enrique.

Para mí, ambos son mi inspiración, fuerza, fuente de infinito amor, cariño, comprensión y paciencia. Me falta mucho para llegar a ser como ustedes.

A mi hermanita Silvia Antonieta Esparza Alegría quien a pesar de su sorprendente madurez, sigue siendo "Hermany poc".

*“Nada sabemos, ni siquiera si sabemos o no, o qué es saber o no saber,
o si existe algo o no existe”*

METRODORO DE CHÍOS (QUÍOS)

El miedo a la sangre tiende a crear el miedo a la carne...

SILENT HILL

Agradecimientos

A la Unidad Iztapalapa de la Universidad Autónoma Metropolitana. Recinto educativo y de libre pensamiento que día a día contribuye a la nación mexicana y a la humanidad entera con la formación de profesionistas que llevan consigo un espíritu crítico.

A la División de Ciencias Básicas e Ingenierías por haberme permitido estudiar un posgrado y enseñarme en sus aulas que el conocimiento adquirido no sirve de algo si no es compartido y utilizado en ético beneficio de quien lo necesite.

A mi asesor el Dr. Emmanuel Haro Poniatowski, jefe del Laboratorio de Físicoquímica de Nanoestructuras, por el apoyo académico, enseñanzas y enorme paciencia para dirigir esta tesis.

Al Laboratorio de Físicoquímica de Nanoestructuras por proveer el espacio e infraestructura necesaria para desarrollar la parte experimental del presente trabajo.

A los sinodales Dra. Citlali Sánchez Aké del Laboratorio de Fotofísica del Instituto de Ciencias Aplicadas y Tecnología de la Universidad Nacional Autónoma de México, Dr. José Elías Pérez López del Laboratorio de Polímeros del Instituto de Física de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí y al Dr. Emmanuel Haro Poniatowski del Laboratorio de Físicoquímica de Nanoestructuras de la Unidad Iztapalapa de la Universidad Autónoma Metropolitana, por la paciencia y tiempo dedicado en la revisión de la presente tesis.

A José Guadalupe Morales Méndez y a Fernando González Zavala por su orientación con la operación del sistema de ablación y sonda de Langmuir.

A la Ing. Patricia Castillo Ocampo por el apoyo con los análisis de Microscopia de Escaneo por Electrones en el Laboratorio de Microscopía Electrónica del Laboratorio Central de la Unidad Iztapalapa de la Universidad Autónoma Metropolitana.

Al M. en C. N. Pablo Luis Hernández Adame y al Dr. Jaime Ruiz García por la orientación en la técnica de Langmuir-Blodgett y por el apoyo con el análisis de microscopia de ángulo de Brewster en el Laboratorio de Física de Coloides e Interfaces del Instituto de Física de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí.

Al M. en C. Gregorio Sánchez Balderas y al Dr. José Elías Pérez López por la orientación con el proceso de funcionalización de la superficie de los sustratos y con los análisis de microscopía

de fuerza atómica en el Laboratorio de Polímeros del Instituto de Física de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí.

Al Dr. Michel Picquard, al Dr. Nikola Batina y a la Dra. Liliana Irais Vera Robles por sus comentarios, ideas y consejos durante el desarrollo y revisión de este trabajo.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología de México (CONACYT) por la beca de maestría. CVU: 645737 y número de becario: 637100.

Agradezco a todos lo que no se han mencionado pero de alguna manera contribuyeron a la elaboración de esta tesis.

Índice

Agradecimientos.....	4
Índice	6
1 Resumen	8
2 Tablas de abreviaciones y símbolos.	12
3 Objetivos.....	15
4 Capítulo I: Sistemas nanoestructurados y películas delgadas.....	17
4.1 Técnica de Langmuir-Blodgett (LB).....	18
4.2 Colesterol.....	36
5 Capítulo II: Preparación y caracterización de sustratos nanoestructurados (SN).	39
5.1 Ablación laser pulsada (ALP).....	39
5.2 Sonda de Langmuir (SL).....	41
5.3 Preparación de SN y monitoreo del plasma por SL.....	44
5.4 Resultados del monitoreo del plasma por SL.....	49
5.5 Caracterización de los SN por Microscopía de Escaneo por Electrones (SEM).	53
6 Capítulo III: Depósito y caracterización de películas de colesterol por la técnica de LB.	55
6.1 Isotermas de LB.....	56
6.2 Caracterización por Microscopía de Ángulo de Brewster (BAM).	58
6.3 Silanización.....	66
6.4 Deposito por la técnica de LB.	68
6.5 Caracterización por Microscopía de Fuerza Atómica (AFM).....	72
7 Capítulo IV: Espectroscopía Raman y efecto SERS.	80
7.1 Espectroscopía Raman.....	80
7.2 Espectroscopía Raman Amplificada por efectos de Superficie (SERS).....	86
7.3 Resultados.....	87

8	Capítulo V: Conclusiones.....	97
9	Anexo.	100
9.1	Placa de Wilhelmy	100
9.2	Manual para el uso y manejo del sistema de sistema experimental para el depósito de nanoestructuras por la técnica de AL.	102
9.3	Guía rápida de encendido y apagado del sistema de vacío.	128
9.4	Limpieza de vidrios y silicio.....	131
9.5	Incertidumbres.....	133
10	Referencias.....	134

1 Resumen

En la presente tesis, se realizaron películas de una molécula de espesor (conocidas como monocapas) de **colesterol** anhídrido ($C_{27}H_{46}O$) por la técnica de Langmuir-Blodgett (**LB**) sobre sustratos de silicio y vidrio que tenían depositadas nanoestructuras de Ag por la técnica de ablación láser pulsada (**ALP**). Esto, para estudiar si el efecto **SERS** que presentan los sustratos nanoestructurados ayudaba a la detección por **espectroscopía Raman** de las monocapas de **colesterol** sintetizadas por la técnica **LB**. Las siglas **SERS** se leen en inglés como Surface Enhanced Raman Spectroscopy y al español se traduce como Espectroscopía Raman Amplificada por Efectos de Superficie.

Para lo anterior, primero se fabricaron sustratos nanoestructurados adecuados para presentar el efecto **SERS** mediante la técnica **ALP**. Esta técnica consistió en la extracción de material de un blanco de Ag por medio de pulsos de un láser Nd:YAG de 6 ns de duración, $\lambda=355$ nm, con energía por pulso de 50 mJ, con 8000 número de pulsos (que con el láser operando a 10 Hz da un tiempo de 13 minutos con 20 segundos) y dentro de una cámara de ablación que se encontraba a una presión de 5×10^{-5} Torr. Una vez extraído del blanco el material por **ALP**, éste se depositó sobre sustratos de vidrio y silicio, nanoestructurando así su superficie. A estos sustratos se les conoce como **sustratos nanoestructurados (SN)**. Para lograr una reproducibilidad experimental en la síntesis de los **SN**, el plasma resultado de la ablación láser del blanco de Ag fue monitoreado con una **sonda de Langmuir (SL)**.

Fabricados los **SN**, éstos fueron analizados por **Microscopía de Escaneo por Electrones (SEM)** por sus siglas en inglés de Scanning Electron Microscopy) con la finalidad de visualizar la morfología y topografía de su superficie. Los estudios revelaron la presencia de nanoestructuras de Ag que, según indican estudios previos, son aptas para presentar el efecto **SERS**.

Caracterizada la superficie nanoestructurada de los sustratos de vidrio y silicio, se procedió a depositar una película de **colesterol** anhídrido sobre la superficie de los **SN** mediante la técnica de Langmuir-Blodgett (**LB**). Cabe mencionar que por la técnica **LB** también se depositaron monocapas de **colesterol** anhídrido sobre la superficie de sustratos cuya superficie no fue nanoestructurada. A estos sustratos se les conoce como **sustratos simples (SS)** y antes de depositarles la monocapa por **LB**, fueron sometidos a procesos conocidos como limpieza y silanización para que su superficie fuera adecuada para la adhesión de la monocapa de **colesterol** por **LB**.

La técnica de **LB** para la síntesis de monocapas involucra la inmersión o extracción de un sustrato a través de la frontera entre un líquido (usualmente agua) y un gas (usualmente gas atmosférico). El líquido contiene una monocapa de material anfipático, que en nuestro caso es el **colesterol**, la cual es transferida y adherida al sustrato de manera cuasiestática. Las moléculas anfipáticas o anfílicas cuentan con una estructura molecular que posee un extremo hidrófilo y otro hidrófobo, lo que hace que la molécula permanezca en la interface entre el agua y el aire como una boya flotando en el océano con el extremo hidrófilo en contacto con el agua y el extremo hidrófobo orientado hacia el aire. En el caso del **colesterol**, el extremo hidrófilo está conformado por el grupo polar hidroxilo y el extremo hidrófobo lo conforman anillos de hidrocarburos.

El proceso de transferir la monocapa de la interface aire-agua a la superficie del sustrato se lleva a cabo en lo que se conoce como **balanza de LB**. Esta es una tina cuenta con barreras móviles que controlan el área en donde se encuentran dispersas las moléculas anfipáticas para formar una monocapa de este material. Las barreras deben mantener una presión superficial constante (concepto similar al de tensión superficial) en la interfaz entre el líquido y el aire reduciendo el área entre ellas para propiciar la cohesión entre moléculas anfipáticas dispersas. La **balanza de LB** mide la presión superficial mediante un dispositivo conocido como placa de Wilhelmy.

En el Laboratorio de Físicoquímica de Nanoestructuras a pesar de que se contaba con una **balanza de LB**, la técnica de **LB** para la síntesis de monocapas no había sido implementada. Por esta razón, uno de los objetivos del presente trabajo fue Implementar la técnica de **LB**, lo cual requirió Investigar en la literatura especializada sus detalles técnicos y experimentales así como habilitar la **balanza de LB** del laboratorio (que era una **balanza de LB** modelo 102MDIL25INB de la firma NIMA Technology).

Habiendo adquirido en la literatura especializada los conocimientos y detalles experimentales de la **técnica LB**, y además de sintetizar las monocapas de **LB** con la **Balanza de LB**, se obtuvo lo que se conoce como isoterma de la monocapa. Ésta es una gráfica de la presión superficial, detectada con la placa de Wilhelmy, en función del área de la molécula anfipática de **colesterol**. Esto con la finalidad de identificar las distintas fases que se presentan (líquido-gaseoso y sólida) en la monocapa **colesterol** y obtener así la presión superficial a la que se van a sintetizar las películas de **colesterol** sobre los sustratos. De acuerdo con la literatura especializada, esta presión superficial debe encontrarse dentro de la fase sólida de la isoterma

y en nuestro caso fue de **14mN/m**. Para corroborar el buen funcionamiento de la **balanza de LB**, también se obtuvieron isothermas de algunas otras moléculas anfipáticas como el ácido eláidico, ácido esteárico, el octadecanol, ácido araquídico y el ácido behénico.

También se obtuvieron imágenes por la técnica de Microscopía de Ángulo de Brewster (**BAM** por las siglas en inglés de Brewster Angle Microscopy) para tener una mejor caracterización de la monocapa de **colesterol**. A grandes rasgos, esta técnica consiste en la obtención de imágenes con un microscopio que utiliza los fenómenos ópticos de difracción, refracción reflexión y el ángulo de Brewster. Con esta técnica se caracterizan sustancias y objetos que se encuentran en la interface entre el aire y el agua. Estos estudios permitieron realizar una mejor distinción entre las fases de la isoterma del **colesterol** así como la obtención de un espesor de alrededor de **2.7±0.3 nm** de la monocapa de **colesterol**. El cual es cercano al valor de la longitud de la molécula de **colesterol** de $\sim 20\text{\AA}$ que se reporta [1]),

Con la **balanza de LB** se registró al mismo tiempo en función del área, a la presión superficial y a la posición del sustrato al que se le deposita la película de **LB**. Esto permitió dar cuenta de que la **balanza de LB** funcionaba de manera óptima ya que mientras el sustrato emergía (si su superficie era hidrófila) o se sumergía (si su superficie era hidrófoba) en el agua, el equipo con sus barreras móviles mantenía una presión superficial constante (de **14mN/m**) para que se le transfiriera la monocapa al sustrato de manera cuasiestática. Con la **balanza de LB** operando adecuadamente, se depositaron monocapas de **colesterol** sobre los **SN** y sobre los **SS**.

Posteriormente se realizaron estudios de Microscopía de Fuerza Atómica (**AFM** por las siglas en inglés de Atomic Force Microscopy) a los sustratos con monocapa de **colesterol** y se pudo concluir que se adhirieron por la técnica de **LB** estructuras que, según la literatura especializada, corresponden a **colesterol**.

Como siguiente paso, se realizaron estudios de **espectroscopía Raman** al **colesterol** en bulto que permitieron la identificación de algunos máximos en su espectro Raman (**2855.5 cm⁻¹**, **2870.6 cm⁻¹**, **2907.0 cm⁻¹** y **2935.4 cm⁻¹**). De acuerdo con la literatura especializada, estos máximos están relacionados con modos de vibración asociados a la morfología de la molécula y pueden ser utilizados para identificar su presencia por medio de esta técnica de **espectroscopía Raman**.

Por último, se realizaron estudios de **espectroscopía Raman** a la monocapa de **colesterol** adherida por **LB** sobre los **SN** y **SS**. Al comparar con los estudios de **espectroscopía Raman**

del **colesterol** en bulto, se concluyó que los espectros de la monocapa de **colesterol** depositada sobre los **SN** presentan una amplificación debido al efecto **SERS** con respecto a los espectros de la monocapa depositada sobre los **SS**. De acuerdo con la literatura, esta amplificación de la señal Raman de los **SN** con respecto a los **SS** se debe a las cargas libres provenientes de los electrones de las nanoestructuras de Ag en los **SN** que amplifican la señal Raman. Esto conduce a la detección de pequeñas cantidades de colesterol que de otro modo no podría ser detectado. Con esto se pudo concluir en el presente trabajo que el efecto **SERS** resulto útil para la caracterización de monocapas de **colesterol** sintetizadas por la técnica de **LB**.

2 Tablas de abreviaciones y símbolos.

Para hacer fluida la escritura y lectura de la tesis, en la **Tabla 1** se muestran algunas abreviaciones y símbolos que se asignaron a las palabras más frecuentes.

Tabla 1: Tabla de abreviaciones y símbolos

Símbolo	Nombre y/o significado
AFM	Microscopía de Fuerza Atómica (AFM por las siglas en inglés de Atomic Force Microscopy)
ALP	Ablación Laser Pulsada
ATR	Reflexión Total Atenuada (ATR por las siglas en inglés de Attenuated Total Reflection)
BAM	Microscopía de ángulo de Brewster (BAM por las siglas en inglés de Brewster Angle Microscopy)
Condiciones usuales de LB.	Son las condiciones experimentales para obtener isotermas o realizar depósitos de LB y son: Velocidad de barreras móviles: 2 cm ² /min. Volumen de solución de molécula anfílica en cloroformo (cloroformo para análisis de la firma Emparta): 5 µL. Solución de moléculas anfipáticas en cloroformo al 1 mg/mL o al 1.43 mg/mL. Tiempo de agitación de la disolución: 50 minutos. Tiempo para dejar evaporar el cloroformo: de 10 a 30 minutos. Temperatura y presión: 25~27 °C y 760 Torr (ambientales).
FTIR	Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR por las siglas en inglés de Fourier-Transform Infrared Spectroscopy)
HMDS	Hexametildisilazano
IRRAS	Espectroscopia Infrarroja de Absorción-Reflexión (IRRAS o IRAS por las siglas en inglés de Infrared Reflection Absorption Spectroscopy)
LB	Langmuir-Blodgett
RPS	Resonancia de Plasmón de Superficie
SERS	Espectroscopia Raman Amplificada por efectos de Superficie (SERS por las siglas en inglés de Surface Enhanced Raman Spectroscopy).
SL	Sonda de Langmuir.
SEM	Microscopia de Escaneo por Electrones (SEM por sus siglas en inglés de Scanning Electron Microscopy)
SN	Sustratos Nanoestructurados. Son rectángulos de vidrio y silicio cortados a dimensiones de 1cmX5cm y que tienen depositadas nanoestructuras de plata en su superficie por la técnica de ablación laser pulsada.

SS	Sustratos Simples. Son rectángulos de vidrio y silicio cortados a dimensiones de 1cmX5cm y cuyas superficies no han sido modificadas por la técnica de ablación láser pulsada.
UV-vis	Región del espectro electromagnético que va del ultra violeta al visible
XPS	Espectroscopía de Fotoelectrones Inducidos por Rayos X (XPS por las siglas en ingles de X-Ray Photoelectron Spectrometry)

Para facilitar la descripción de los montajes experimentales utilizados en el presente trabajo de tesis, en la **Tabla 2** se muestran abreviaciones, características y símbolos que se asignaron a algunos dispositivos experimentales.

Tabla 2: Elementos utilizados en el desarrollo experimental.

Ag	Blanco circular de plata al 99.99% de la firma Kurt J. Lesker. El blanco tiene una pulgada de diámetro.
AM	Atravesador mecánico de la firma Thor Labs.
Balanza de LB	Equipo de manufactura de películas delgadas por la técnica LB modelo 102MDIL25INB de la firma NIMA Technology.
Base rotatoria	Base rotatoria de la firma Thor Labs
Bomba Turbomolecular	PT150 de la firma Leybold Heraeus
Cámara de Vacío	Cámara para alto vacío de la distribuidora INTERCOVAMEX.
Cloroformo	Cloroformo para análisis de la firma Emparta
Colesterol	Colesterol anhídrido en polvo de la firma Sigma-Aldrich de grado >99%
E1-E3	Espejos para radiación 355nm de la firma Thor Labs
Enfriador	Sistema recirculador de agua destilada M33 de la firma Thermo Fisher Scientific para mantener la bomba turbomolecular a una temperatura entre 15 y 17 °C
HMDS	Hexametildisilazano de la firma Sigma Aldrich
L	Lente convergente con foco de 50 cm de la firma Thor Labs.
Láser	Láser pulsado Nd:YAG INDI-40-10-HG de la firma Spectra Physics-Quanta Ray.

M1	Bomba mecánica para pre vacío de la firma Alcatel.
M2	Bomba mecánica de apoyo para la bomba turbomolecular de la firma Leybold Heraeus.
Manguera de recirculación	Manguera de polímero para circulación de agua.
Microscopio Digital	Microscopio digital de la firma Dinolite modelo AM4013T-FV2W.
Motor	Motor de la firma Thor Labs que gira a 60 RPM
MV1	Sensor de vacío 947 Convection-enhanced Pirani de la firma MKS Instruments. Este sensor permite medir vacíos de 7.6×10^2 Torr a 7×10^{-3} Torr.
MV2	Sensor de alto vacío 943 Cold Cathode Pressure de la firma MKS Instruments. Este sensor permite medir vacíos de 1×10^{-3} Torr a 7×10^{-6} Torr.
Osciloscopio	Osciloscopio de la firma Tektronix modelo TDS520C.
Sensor piroeléctrico	Sensor piroeléctrico de la firma Spiricon modelo 7E05017.
Silicio	Silicio, tipo de semiconductor N, orientación (100).
SN	Sustratos nanoestructurados. Son rectángulos de vidrio y silicio cortados a dimensiones de 1cmX5cm y que tienen depositadas nanoestructuras de plata en su superficie por la técnica de ablación láser pulsada.
SS	Sustratos simples. Son rectángulos de vidrio y silicio cortados a dimensiones de 1cmX5cm y cuyas superficies no han sido modificadas por la técnica de ablación laser pulsada.
V1-V4	Válvulas para alto vacío.
Vidrio	Vidrio de portaobjetos de la firma VELAB.

3 Objetivos

Objetivo general: Obtener películas de una molécula de espesor (conocidas como monocapas) de **colesterol** anhídrido ($C_{27}H_{46}O$) por la técnica de **Langmuir-Blodgett (LB)** sobre sustratos de silicio y vidrio cuya superficie ha sido nanoestructurada con Ag por la técnica de **ablación laser pulsada (ALP)**. Esto, con la finalidad de estudiar si el efecto **SERS** que presentan los sustratos nanoestructurados ayudaba a la detección por **espectroscopía Raman** de las monocapas de **colesterol** sintetizadas por la técnica **LB**. Las siglas **SERS** se leen en inglés como **Surface Enhanced Raman Spectroscopy** y al español se traduce como **Espectroscopía Raman Amplificada por Efectos de Superficie**.

Objetivos específicos:

- Lograr la síntesis de nanoestructuras de Ag sobre sustratos de vidrio y silicio por la técnica **ALP** que sean aptas para presentar el efecto **SERS**. A su vez lograr la reproducibilidad experimental de la **ALP** mediante el monitoreo del plasma de ablación con una **sonda de Langmuir (SL)**.
- Implementar la técnica de **LB** en el Laboratorio de Fisicoquímica de Nanoestructuras. Investigar en la literatura especializada los detalles técnicos y experimentales de la técnica **LB**. Poner en funcionamiento un equipo de manufactura de películas delgadas por la técnica **LB** (lo que se conoce como **balanza de LB**) modelo 102M DIL25 INB de la firma NIMA Technology. Preparar las superficies de los sustratos mediante procesos conocidos como limpieza y silanización, para que sus superficies sean aptas para la síntesis de monocapas de **colesterol** por la técnica **LB**.
- Caracterizar la monocapa de **colesterol** antes de ser transferida por **LB** a los sustratos obteniendo su isoterma con la **balanza de LB** y mediante estudios de **Microscopía de Ángulo de Brewster (BAM)**. Ya adherida la monocapa a los sustratos, caracterizarla mediante la técnica de **Microscopía de Fuerza Atómica (AFM)**.
- Caracterizar las películas de **LB** por la técnica de **espectroscopía Raman** para estudiar si el efecto **SERS** sobre sustratos nanoestructurados ayuda a la detección de películas delgadas sintetizadas por la técnica **LB**.

- Caracterizar las monocapas de **LB** por la técnica de **espectroscopia Raman** sobre los sustratos para estudiar si el efecto **SERS** de los sustratos nanoestructurados ayuda a la detección de películas delgadas sintetizadas por la técnica **LB**.

4 Capítulo I: Sistemas nanoestructurados y películas delgadas.

A pesar de que el origen del concepto de nanotecnología se atribuye a décadas recientes [2-4], artesanos de la antigua Mesopotamia, Egipto y del Imperio Romano ya manipulaban polvos de oro y plata para dar brillo y color a ollas que hoy se sabe están constituidos por nanopartículas [5, 6]. Las propiedades de éstos polvos estuvieron desconocidas hasta que en 1857 el físico británico Michael Faraday reconoció por primera vez en su artículo "*Experimental relations of gold (and other metals) to light*" que la interacción de las partículas metálicas con la luz era la responsable de la variedad de colores que adoptaban los polvos metálicos [7]. En 1908 Gustav Ludwig Mie describió el fenómeno del color en los polvos resolviendo las ecuaciones de la teoría de Maxwell para la interacción entre radiación electromagnética y materiales con tamaños menores a la longitud de onda de la radiación [8, 9]. A pesar de esto, el tema de investigar materiales con escalas de nanómetros permaneció sin causar un interés importante en la sociedad científica hasta que en 1957 el físico norteamericano Richard Feynman impartió la conferencia titulada "*There's plenty of room at the bottom: An invitation to enter a new field of physics*" (Hay mucho espacio en el fondo: Una invitación a entrar a un nuevo campo de la física) [4]. En ella, Richard Feynman aseguraba que las futuras generaciones serían responsables de desarrollar la herramienta de precisión para manipular átomos y moléculas individuales en un entorno donde la gravedad es menos significativa que las fuerzas de tensión superficial o de Van der Waals. Para los años 1969 y 1970 se dieron los primeros resultados del uso de nanoestructuras para la administración de fármacos gracias a P.P. Speiser y S.C. Khanna [10, 11]. Para el año de 1974 el profesor Norio Taniguchi, mientras impartía una conferencia de ingeniería en la Universidad de Tokio, acuñó la palabra nanotecnología como "Desarrollo a niveles atómicos de estructuras con dimensiones de 1 a 100 nm (nanómetro significa 10^{-9} metros) para proveer entendimiento fundamental de fenómenos y materiales a esta escala, y para la formación y utilización de diseños, estructuras y sistemas que tengan propiedades y funciones novedosas" [2]. Desde entonces, el término nanotecnología se ha relacionado con el estudio, caracterización y fabricación de materiales con tamaños menores a 100 nm y cuyas propiedades especiales tienen aplicaciones en biología, química, ingeniería y medicina [2, 3, 12-14]. Para tener una idea clara sobre las dimensiones de las que se hablan, el grosor de la hoja de papel en la que está impresa esta tesis, el grosor de un cabello humano y el diámetro del punto de esta "i" son del orden de 100000 nm, un glóbulo rojo mide alrededor de 10000 nm, una membrana celular tiene un grosor de alrededor de 100 nm, una molécula de azúcar mide alrededor de 1 nm de ancho y el diámetro de la nube electrónica de un átomo mide alrededor

de 0.1 nm. Para el año 1981 el ingeniero K. Eric Drexler del laboratorio de sistemas espaciales del Instituto Tecnológico de Massachusetts, publicó un artículo considerado el primero en nanotecnología “*An approach to the development of general capabilities for molecular manipulation*” el cual popularizó los potenciales de la nanotecnología [15]. A partir de entonces se ha incrementado el interés en la investigación de nanoestructuras debido a que estas han encontrado cabida en diversos campos como ciencias de la vida, medicina e ingeniería industrial [16]. En este ámbito, las películas delgadas son idóneas para tales fines ya que son estructuras atómicas cuyo tamaño oscila entre 1 y 100 nm (pudiendo a veces llegar al orden de cientos de micras), pueden estar constituidas por metales, cerámicas, semiconductores, polímeros, materiales orgánicos, e incluso aleaciones [17, 18]. Y poseen propiedades ópticas, electrónicas, magnéticas y catalíticas que permiten tener aplicaciones en catálisis, detección química, biosensores, fotónica, farmacéutica, etcétera [17-19].

4.1 Técnica de Langmuir-Blodgett (LB).

De entre las técnicas para la manufacturación de películas delgadas (SolGel [20], magnetron sputtering [21], depósito por ablación laser pulsada [22], depósito químico [23], Langmuir-Schaeffer [24], etc.) se encuentra la técnica de **Langmuir-Blodgett (LB)** [17, 25, 26]. Esta última técnica permite la producción de películas del orden de nanómetros de espesor por la sucesiva transferencia de láminas monomoleculares, de la frontera entre la superficie de un líquido (usualmente agua) y un gas (usualmente aire) a un sustrato sólido que puede ser vidrio, silicio, mica, cuarzo, acetato de celulosa, entre otros [25, 27]. El espesor de la película depositada es básicamente dos o tres veces el diámetro molecular; por ejemplo una película formada por 50 capas de fluoruro de polivinilideno cuya longitud molecular es de 1.78 nm, tendrá un espesor de alrededor de 90 nm [28].

Frente a otras técnicas de fabricación de películas delgadas, la técnica de **LB** presenta las ventajas de contar con un espesor controlable, uniformidad superficial, orientación molecular homogénea y la amplia gama de materiales que pueden ser utilizados para fabricar monocapas [20, 21]. Incluso pueden hacerse depósitos de soluciones con nanopartículas de Au por la técnica LB [29-31].

A pesar de esto, existen desventajas que presentan las películas producidas por la técnica de **LB**, como por ejemplo la reproducibilidad, la caracterización no destructiva de la capa y el

entendimiento fundamental del empaquetamiento en capas de moléculas complejas en fases condensadas [32].

Las películas producidas por la técnica de **LB** tienen aplicaciones en dispositivos y sensores electrónicos [25, 33], sensores químicos [34], por su actividad catalítica pueden ser utilizadas como biosensores de glucosa, para la inmovilización de biomoléculas [35], para la detección de compuestos aromáticos de hidrocarburos que es importante detectar debido a su toxicidad [36], biodetectores de lactosa [37], detectores de gas NO₂ [38], etc.

El estudio de las películas delgadas de aceites depositadas sobre la frontera entre el aire y el agua inició en 1773 cuando Benjamín Franklin puso atención al tema mientras viajaba en barco a Inglaterra [39, 40]. El político y científico estadounidense se percató de que el agua adyacente a algunos barcos no manifestaba perturbaciones o minúsculas olas. Al cuestionar sobre el asunto al capitán, éste le respondió que dicho fenómeno se presentaba cuando vertían el agua con grasa que resultaba de limpiar los trastos de cocina. Tiempo después, Franklin comprobó que una cucharada (cuyo volumen podemos estimar en unos 2 cm³) de aceite de oliva vertida en un estanque, se extendía casi de inmediato hasta cubrir una superficie grande (de alrededor de medio acre) a la vez que se presentaba una ausencia de minúsculas olas tal y como lo muestra la fotografía de la **Figura 1**. Esta fotografía es cortesía de C.H. Giles quien a finales de 1960 repitió el experimento en Inglaterra y en el mismo estanque Clapham Common donde experimento Franklin para tomar las fotografías antes y después de haber vertido una pequeña cantidad de aceite. Nótese como en la zona cubierta por aceite se suprimen las minúsculas olas inducidas en el agua por el viento. Franklin publicó sus observaciones en "*Philosophical Transactions*" de la *Royal Society* en 1774 [40].



Figura 1: El estanque de Clapham Common, Inglaterra, antes (imagen superior) y después (imagen inferior) de haber vertido una pequeña cantidad de aceite.

Más de un siglo después, en 1891 la italo-alemana Agnes Pockels logro desarrollar un dispositivo experimental, mostrado en la **Figura 2**, llamado en su honor balanza de Pockels, con el que descubrió la influencia de las impurezas en la tensión superficial de los líquidos. Con éste dispositivo, Pockels logro medir la tensión superficial de películas de aceites, grasas y jabones, así como el tamaño de sus moléculas. También estudió el comportamiento general de la tensión superficial con diferentes concentraciones de aceite y por último describió las cantidades de distintos aceites necesarias para constituir una monocapa de superficie conocida sobre el agua.

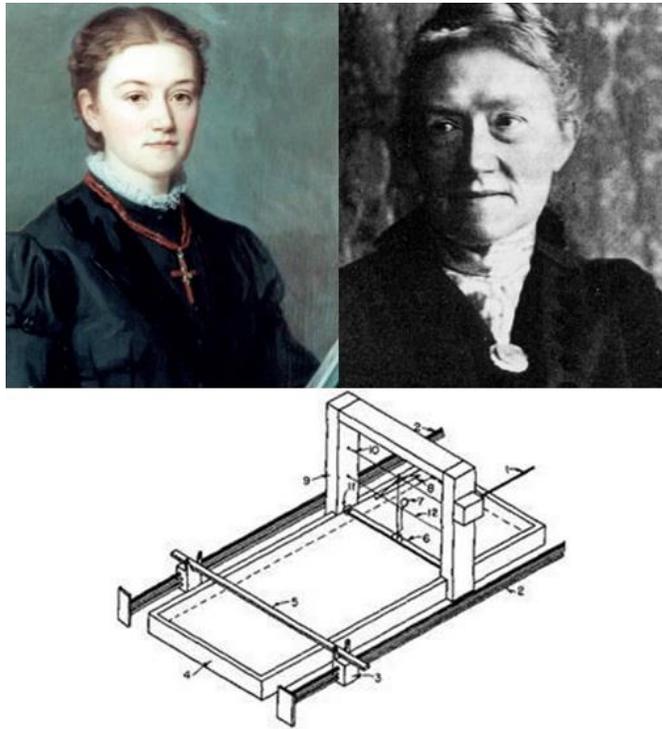


Figura 2: Pintura (imagen superior izquierda) y fotografía (imagen superior derecha) de Agnes Luise Wilhelmine Pockels junto con su dispositivo experimental (imagen inferior) la balanza de Pockels.

El hermano de Agnes, Friedrich Carl Alwin Pockels, al ver que encontraba dificultad para que publicaran sus resultados, animó a su hermana a ponerse en contacto con el físico británico John William Strutt, mejor conocido como Lord Rayleigh, quien se encontraba realizando estudios en el campo de los descubrimientos de Pockels. Rayleigh tenía la idea de que la máxima extensión de una película de aceite sobre agua representaba una capa de una molécula de espesor.

El 10 de Abril de 1891 Agnes escribió a Rayleigh: “Milord: Habiendo tenido conocimiento de las fructíferas investigaciones llevadas a cabo por usted el año pasado sobre las poco conocidas propiedades de las superficies acuosas, he pensado que podría interesarle conocer mis propias observaciones sobre el asunto. Por varias razones no estoy en posición de publicarlas en los periódicos científicos, y por lo tanto he elegido este medio para comunicarle las más importantes de ellas...”

Para el 2 de marzo Rayleigh escribió al editor de Nature: “Le estaría muy agradecido si pudiese encontrar espacio para la traducción [realizada por Lady Rayleigh] adjunta de una interesante carta que he recibido de una dama [Pockels], quien con aparatos muy hogareños ha llegado a resultados valiosos con respecto al comportamiento de las superficies acuosas contaminadas. La primera parte de la carta de la señorita Pockels cubre casi el mismo terreno que parte de mi trabajo reciente y, en lo principal, está en armonía con él. Las secciones posteriores me parecen muy sugerentes, suscitando, si no las responden, muchas cuestiones interesantes. Espero encontrar pronto una oportunidad para repetir algunos de los experimentos de la señorita Pockels”.

La carta que Agnes Pockels le envió a Lord Rayleigh aparecería publicada en la revista *Nature* ese mismo año con el título de “*Surface Tension*” [41] y sentaría las bases de la investigación cuantitativa de las películas superficiales.

Entre los años 1910 y 1920 el físico estadounidense Irving Langmuir, véase la fotografía derecha de la **Figura 3**, quien estaba incorporado al laboratorio de investigación de la compañía General Electric, estudio la formación de películas flotantes de ácidos grasos, esteroides y alcoholes sobre agua. A principios de 1920 Langmuir reportó la transferencia homogénea de monocapas de ácidos grasos hacia sustratos sólidos. No obstante la primera descripción detallada de la transferencia secuencial de monocapas ya había sido reportada años antes por Katharine Burr Blodgett, véase la fotografía izquierda de la **Figura 3**.



Figura 3: Fotografía de Katharine Burr Blodgett haciendo depósitos de LB (izquierda) y fotografía de Irving Langmuir (derecha).

Katharine Blodgett era la hija de uno de los abogados que trabajaban en departamento de patentes de la compañía General Electric. A los 21 años determinó que casi todos los gases venenosos pueden ser adsorbidos por moléculas de carbono y en 1926 fue la primera mujer en ser doctorada en Física por la Universidad de Cambridge.

Katharine Blodgett e Irving Langmuir trabajaron juntos modificando el sistema de Agnes Pockels para lograr la manufactura de películas de una molécula de espesor (lo que se conoce como monocapas). Gracias a estas investigaciones en 1932 Irving Langmuir fue galardonado con el premio Nobel de Química.

En 1935 y 1937 respectivamente publicaron los artículos "*Films built by depositing successive monomolecular layers on a solid surface*" en el "*Journal of the American Chemical Society*" [42] y "*Langmuir, Built-up films of barium stearate and their optical properties*" en "*Physical Review*" [43]. Desde entonces a esta técnica de manufactura de películas delgadas, a las películas producidas por dicha técnica y a la balanza en donde se producen dichas películas se les conoce como de Lagmuir-Blodgett (LB).

La idea bajo la cual se fundamenta la técnica de **LB** para la fabricación de monocapas está basada en el concepto de tensión superficial γ de un líquido. El fenómeno de tensión superficial se da gracias a fuerzas cohesivas entre las moléculas de un líquido que se hallan en la frontera con el aire [44-46]. Dichas moléculas al no tener vecinas sobre ellas, cohesionan entre si más fuertemente [47], lo que origina una película que hace más difícil mover un objeto a través de la superficie que cuando está completamente sumergido [44-46].

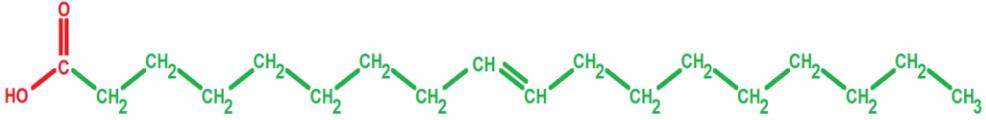
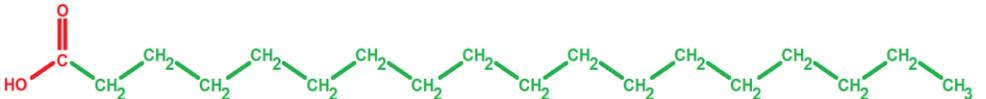
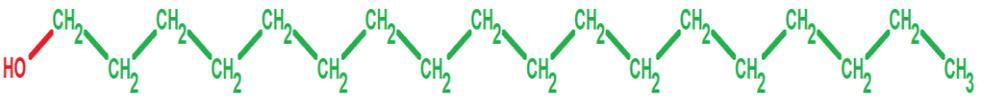
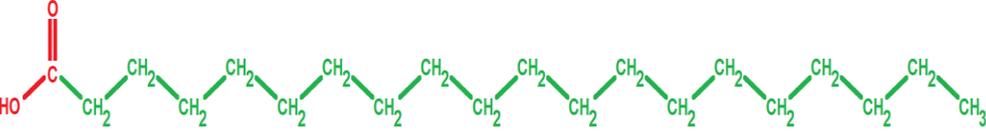
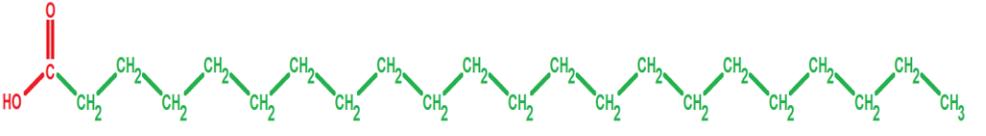
La tensión superficial se mide en J/m^2 , o lo que es lo mismo en N/m . Por ejemplo, la tensión superficial del agua pura a 20°C a presión atmosférica es alrededor de 72.8 mJ/m^2 [48], e indica que se necesitan alrededor de 72.8×10^{-3} Joules de energía para incrementar el área superficial en un metro cuadrado.

De acuerdo con la literatura especializada con la técnica de **LB**, la tensión superficial γ se entiende como una propiedad del líquido que llena la pileta de la **balanza de LB** y sobre el cual se deposita la substancia para sintetizar las monocapas de **LB**. A este líquido que llena la **balanza de LB** se le conoce como subfase y en el caso de la presente tesis es agua pura (bidestilada y desionizada). Para las películas y monocapas sobre el líquido de la **balanza de LB**, existe el concepto de presión superficial Π .

Cuando una sustancia en forma de película o monocapa es colocada en la superficie de un líquido, la tensión superficial del líquido disminuye. Por lo que la tensión superficial del sistema total será la tensión superficial γ del líquido puro menos la tensión superficial TS de la monocapa o película. A esta disminución de la tensión superficial se le conoce como presión superficial $\Pi = \gamma - TS$, tiene las mismas unidades mN/m que la tensión superficial γ del líquido puro y es la cantidad que se detecta y utiliza a la hora de sintetizar monocapas en la **balanza de LB**.

Para la síntesis de películas de **LB** se utilizan las moléculas anfipáticas [25] las cuales poseen un extremo hidrófilo (es decir, que tiene afinidad por el agua) y otro extremo que es hidrófobo (repelido por el agua). Como ejemplo de este tipo de compuestos se tienen los ácidos grasos y los fosfolípidos [25, 32]. Algunos de ellos como el ácido eláídico, ácido esteárico, el octadecanol, ácido araquídico y el ácido behénico se muestran en la **Tabla 3**.

Tabla 3: Ejemplos de moléculas anfipáticas. El extremo hidrófilo se ha dibujado con rojo y el extremo hidrófobo con verde.

<p>(a) Ácido eláídico $C_{18}H_{34}O_2$ Masa molecular 282.16g/mol</p>	
<p>(b) Ácido esteárico $C_{18}H_{36}O_2$ Masa molecular 284.16g/mol</p>	
<p>(c) Octadecanol $C_{18}H_{38}O$ Masa molecular 270.17g/mol</p>	
<p>(d) Ácido araquídico $C_{20}H_{40}O_2$ Masa molecular 312.18g/mol</p>	
<p>(e) Ácido behénico $C_{22}H_{44}O_2$ Masa molecular 340.2g/mol</p>	

El extremo hidrófobo de estas moléculas está compuesto por una cadena de hidrocarburos, un ejemplo de grupo hidrófobo no polar es la molécula de metano. Los compuestos hidrófobos son difícilmente solubles en agua y las fuerzas que actúan entre esta interacción son predominantemente del tipo del tipo van der Waals ($1/r^{12}$ y $1/r^6$ siendo r la distancia intermolecular) [49].

El extremo hidrófilo de las moléculas anfipáticas está compuesto por el grupo hidroxilo para el caso del octadecanol y por el grupo carboxilo para el resto de moléculas de la **Tabla 3**. Estos últimos dos grupos confieren carácter polar a los ácidos y permiten la formación de puentes de hidrógeno con la molécula de agua. Los grupos hidrófilos son atraídos por medios polares, tales como el agua, y las fuerzas que actúan entre si son predominantemente del tipo coulombiano ($1/r^2$, siendo r la distancia intermolecular) [49]. El grupo carboxilo se ioniza liberando iones de hidrógeno (H^+) del grupo $-COOH$, lo que da como resultado el grupo $-COO^-$ cargado negativamente; esto contribuye a la naturaleza hidrofílica de cualquier molécula en la que se encuentre dicho grupo. De igual manera el grupo $-OH$ se ioniza para liberar iones de hidrógeno (H^+) dando como resultado $-O^-$ el cual puede formar puentes de hidrógeno con moléculas de agua, de nuevo, haciendo a la molécula hidrófila.

Al depositar las moléculas anfipáticas en el agua, estas tienden a orientarse de tal manera que el extremo hidrófilo queda sumergido en el agua y el extremo hidrófobo fuera de ella como una boya flotante en medio del océano, véase la **Figura 4**, [17, 26]. El hecho de que el extremo hidrófilo de las moléculas anfipáticas interactúe con las moléculas polares del agua de manera coulombiana ($1/r^2$, siendo r la distancia intermolecular) mientras las fuerzas que actúan entre la parte hidrófoba (en su mayoría compuestas por cadenas de hidrocarburos) son del tipo de van der Waals ($1/r^{12}$ y $1/r^6$ siendo r la distancia intermolecular), hace que las interacciones en la parte inferior de la molécula anfipática sean de mayor magnitud que las interacciones en la parte superior de ella [49].

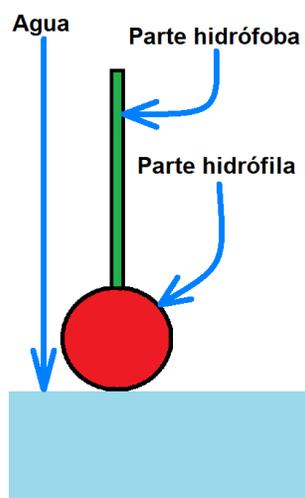


Figura 4: Molécula anfipática en agua. El extremo hidrófilo queda sumergido en el agua y el extremo hidrófobo fuera de ella como una boya flotante en medio del océano.

El método de **LB** consiste en llenar con agua bidestilada y desionizada una pileta rectangular hecha de un material hidrófobo cuyos extremos de menor longitud son móviles. A ésta pileta también se le conoce como **balanza de LB** y puede llegar a contar con un área entre 100 y 400 cm².

El agua destilada es agua que ha sido llevada al punto de ebullición y después ha sido condensada nuevamente a su fase líquida. Esto con la finalidad de eliminar la mayoría de las impurezas en ella como minerales o sustancias orgánicas. El agua bidestilada es agua que ha sufrido el proceso de destilación dos veces. En cuanto al agua desionizada, ésta es aquella que ha sido sometida a un proceso para eliminar sustancias cargadas eléctricamente como aniones⁻ (carbonato, fluoruro, cloruro, etc.) y cationes⁺ (como el sodio, calcio, hierro, cobre, etc.). Este tipo de agua cambia con facilidad su pH ya que absorbe el CO₂ atmosférico y forma ácido carbónico H₂CO₃ lo que aumenta su acidez. Por ello no es recomendable la ingestión del agua desionizada.

Con los procesos de bidestilación y desionización del agua se desea garantizar la ausencia de sustancias y minerales que modifiquen la tensión superficial del agua y/o que impidan la formación de la monocapa de moléculas anfipáticas en la interface entre el agua y el aire.

Para esta tesis, la **balanza de LB** utilizada se encuentra hecha de politetrafluoroetileno. Éste es el polímero más hidrófobo conocido, es químicamente inerte, no contamina al agua de la **balanza de LB** y permite que esta pueda ser sujeta a rigurosos procedimientos de limpieza [49]. Sobre la frontera entre el aire y el agua, se esparce una mínima cantidad (del orden de microlitros) de disolución líquida de moléculas anfipáticas en un solvente volátil e inmiscible en agua (usualmente cloroformo) [50]. Cuando las gotas la disolución se esparcen, se debe esperar entre 10 y 30 minutos a que se evapore el solvente volátil, 10 minutos es lo recomendable si el solvente es cloroformo [51]. Entonces las moléculas anfipáticas rápidamente se distribuyen en toda el área disponible en grupos o micelas de aproximadamente una molécula de espesor [50]. Todo tal y como lo muestra y describe la **Figura 5**.

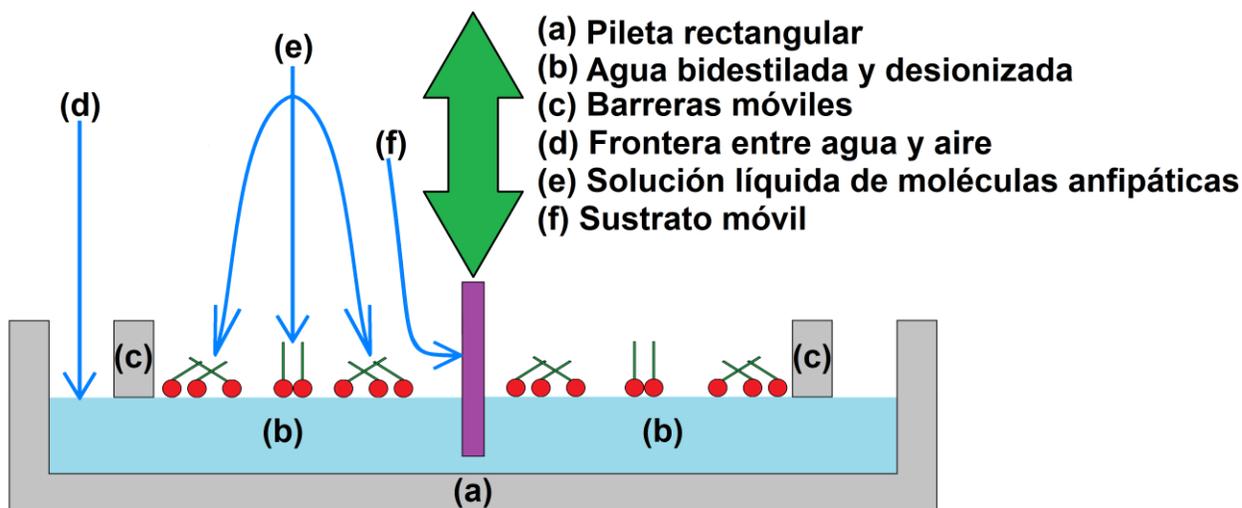


Figura 5: La balanza de LB es una pileta rectangular (a) llena con líquido (b) cuyas barreras de menor tamaño son móviles (c) y delimitan un área en cuya frontera con el aire (d) se depositan las moléculas anfipáticas (e). A medida que el sustrato (f) se sumerge (si es de superficie hidrófoba) o se extrae (si es de superficie hidrófila) de la balanza de LB, las barreras (c) se ponen en movimiento para tener una presión superficial constante dentro del área que delimitan.

En este punto, las barreras móviles de la **balanza de LB** comienzan a reducir el área entre ellas para que las micelas que flotan separadas sobre la superficie del agua se junten y formen una capa continua de moléculas anfipáticas. Mientras esto ocurre, la presión superficial es monitoreada con una placa de Wilhelmy, nombrada así en honor al científico alemán Ludwig Ferdinand Wilhelmy [25]. Este dispositivo consiste en una placa de pocos centímetros cuadrados de área y delgada que usualmente está hecha con papel filtro, vidrio o platino (el que se utiliza en esta tesis está hecho con papel filtro de 10.25 mm de ancho, de 22 mm de alto, de 0.25 mm de espesor y de 20 mg de peso) cuyo extremo inferior está en contacto con el líquido del que se desea conocer su tensión superficial.

El extremo opuesto de la placa se encuentra atado a un sensor de presión eléctrico que registra la presión superficial del líquido. Esto tal y como se muestra en la **Figura 6** [49, 52].

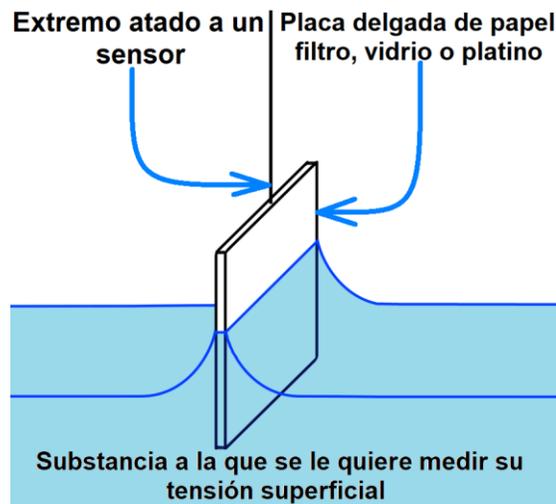


Figura 6: Placa de Wilhelmy.

La física involucrada en el modelo matemático mediante el cual éste dispositivo mide la presión superficial de la monocapa se describe en la sección **9.1** del anexo. Básicamente se aplica la segunda ley de Newton en la placa tomando en cuenta al peso de la placa, a la fuerza de flotación por principio de Arquímedes y a la fuerza de la tensión superficial [49, 52].

Recordando que la presión superficial Π del sistema total será la tensión superficial γ del líquido puro menos la tensión superficial TS de la monocapa o película $\Pi = \gamma - TS$ y después de unos cálculos, se puede escribir $\Pi A = cRT$, donde A es el área y c la concentración de moléculas anfipáticas en la monocapa.

Dado que la relación entre la presión superficial Π y el área A es similar a la ley de los gases ideales $PV = nRT$, la gráfica de la presión superficial registrada con la placa de Wilhelmy contra el área (dada en angstroms Å cuadrados y dividida por el número aproximado de moléculas anfipáticas en la monocapa) en la **balanza de LB** es conocida en la literatura especializada como isoterma y en la técnica de LB es característica de la sustancia anfipática que se está comprimiendo en la **balanza de LB** [28, 35, 49].

Cada isoterma se divide en regiones que se atribuyen a fases que se presentan en la monocapa de moléculas anfipáticas mientras se lleva a cabo la reducción de su área. Estas regiones son [25, 28, 35, 49]:

- (a) Fase gaseosa o de gas expandido: Esta fase se conoce como tal ya que las moléculas están distribuidas aleatoriamente en la superficie del agua sin orden alguno. Al reducir el área, no hay cambios considerables en la presión superficial.

- (b) Fase líquida o de líquido expandido: En este punto las moléculas anfipáticas que antes estaban orientadas al azar comienzan a orientarse verticalmente y juntarse. Una reducción significativa en el área superficial conduce a un incremento en la presión superficial debido a una reducción en el espaciamiento intermolecular.
- (c) Fase sólida: En este punto, existe una relación casi vertical entre la presión superficial y el área reducida. Este comportamiento es característico de una fase de líquido condensado muy empaquetada y ordenada.
- (d) Fase de monocapa colapsada: En este punto, algunas monocapas comienzan a perder de manera irrecuperable su forma monomolecular. Esto ocurre porque las fuerzas ejercidas sobre la monocapa se vuelven tan fuertes para el confinamiento bidimensional que algunas moléculas son desplazadas fuera del plano de la monocapa; Ocasionando que capas moleculares comiencen a apilarse una sobre otra resultando en una multicapa desordenada y en una caída en la presión superficial.

Todo, tal y como lo muestra la gráfica de la **Figura 7**. Dicha isoterma es de 8 μL de disolución de ácido esteárico en cloroformo (cloroformo para análisis de la firma Emparta el cual va a ser el mismo cloroformo que se va a utilizar durante todo el trabajo experimental) a una concentración de 1 mg/mL con las barreras móviles a una velocidad de 2 cm^2/min , hecha a temperatura y presión ambientales (25~27 $^{\circ}\text{C}$ y 760 Torr). La disolución se dejó agitar por 50 minutos para que se mezclaran bien las moléculas de ácido esteárico en el cloroformo. Una vez depositados los 8 μL de solución en la **balanza de LB** se dejó evaporar el cloroformo por alrededor de 30 minutos.

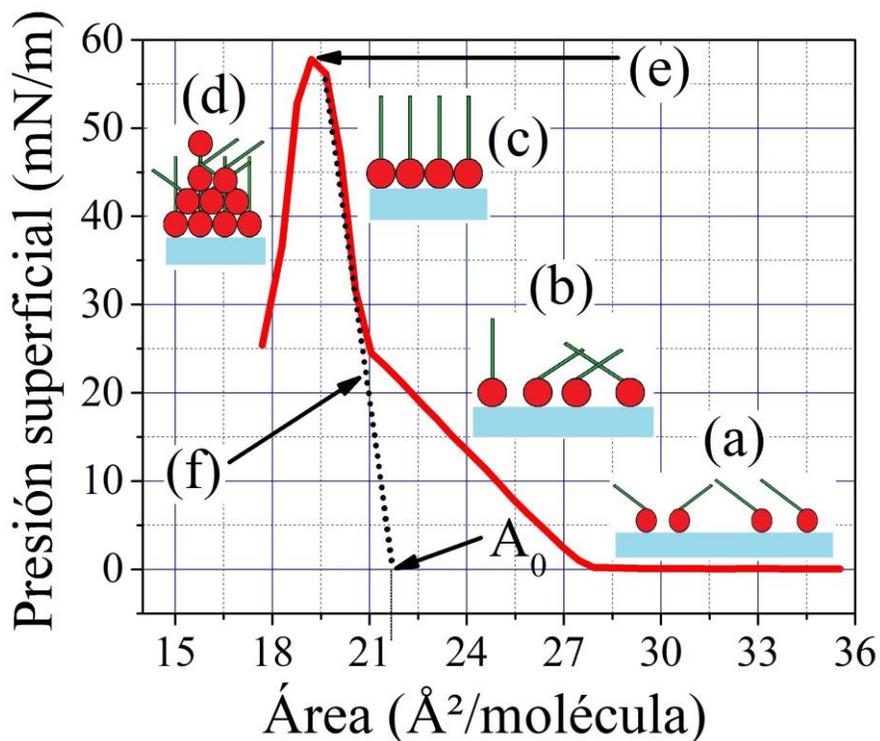


Figura 7: Isoterma de una monocapa de moléculas anfipáticas (ácido esteárico) en agua. En ella se pueden distinguir regiones de (a) Fase gaseosa, (b) Fase líquida, (c) Fase sólida y (d) Fase de monocapa colapsada, junto con el (e) Punto de colapso.

El punto donde la isoterma alcanza su máximo y se dividen las regiones (c) y (d) de la gráfica de la **Figura 7**, se conoce como punto de colapso (e). Si la recta punteada (f) de la región (c) en la isoterma es extrapolada hasta el punto en el que la presión superficial es 0 mN/m, este valor en el eje de Área ($\text{\AA}^2/\text{molécula}$) corresponderá al área de la molécula en monocapa A_0 [35, 49, 53]. Para el caso de la molécula anfipática cuya isoterma se encuentra en la **Figura 7** (ácido esteárico), este punto A_0 se alcanza alrededor de 22~25 $\text{\AA}^2/\text{molécula}$ [49, 54]. Para la molécula anfipática de colesterol, A_0 se alcanza alrededor de 39~40 $\text{\AA}^2/\text{molécula}$ [55].

Para moléculas anfipáticas como las que se muestran en la **Tabla 3**, la presión superficial que divide a las regiones (b) y (c) comienza alrededor de los 25 mN/m [35, 49].

Puede ocurrir que una segunda compresión de la monocapa produzca una isoterma sin fase líquida, región (b) de la **Figura 7**. Durante la primera compresión, algunas moléculas anfipáticas quedan adheridas unas con otras aun cuando la tensión es liberada y la monocapa relajada. Los cúmulos de moléculas quedan suspendidos en la superficie del líquido, formando un estado

intermedio entre la fase gaseosa y líquida. Esto hace que la segunda isoterma carezca de fase líquida y sea diferente a la primera [56].

La isoterma de la **Figura 7**, junto con las isotermas de moléculas anfipáticas que aparecerán posteriormente en la presente tesis así como los depósitos de **LB** sobre los **SS** y **SN**, fueron obtenidas y realizados en el Laboratorio de Fisicoquímica de Nanoestructuras de la unidad Iztapalapa de la Universidad Autónoma Metropolitana con un equipo para manufactura de monocapas por la técnica **LB** de la firma NIMA modelo 102MDIL25INB mostrado en la **Figura 8**. En la presente tesis nos referiremos a este equipo de manufactura de monocapas por la técnica **LB** como **balanza de LB**.

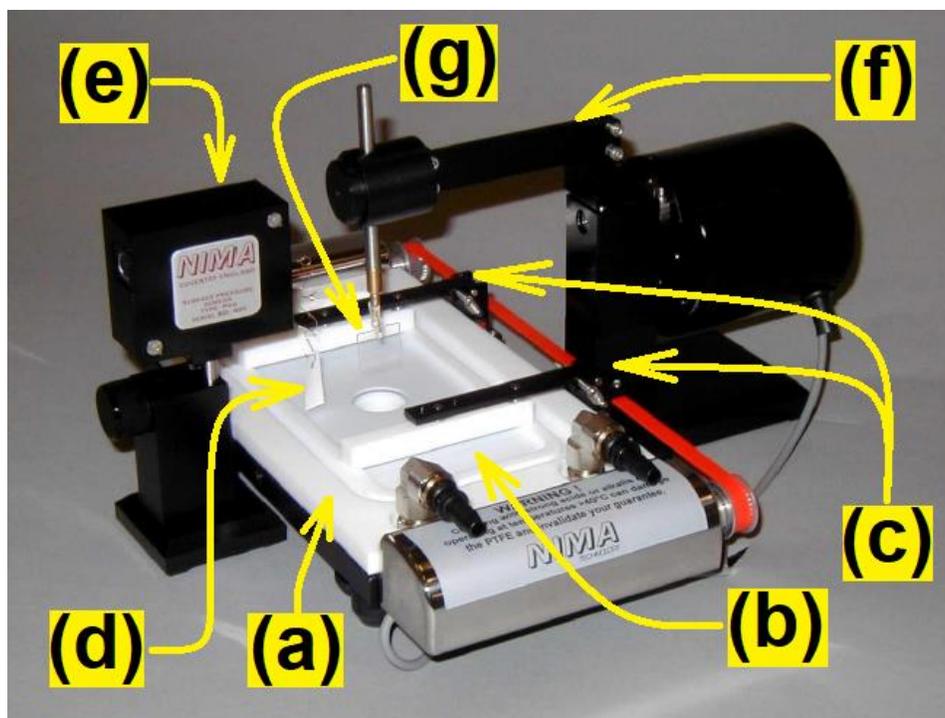


Figura 8: Equipo para manufactura de monocapas por la técnica LB utilizado en la presente tesis. Lo componen: (a) Pileta rectangular. (b) Agua bidestilada y desionizada. (c) Barreras móviles. (d) Placa de Wilhelmy. (e) Sensor de presión superficial. (f) Porta sustrato móvil y (g) Sustrato.

La reacción que tiene una película de moléculas anfipáticas a contracciones y tensiones resulta de gran importancia para el estudio de la integridad de nanoestructuras. Por ejemplo, de

acuerdo al modelo del mosaico de fluido de Singer y Nicholson, la estructura de una membrana celular está formada por una bicapa de lípidos (esencialmente una capa de **LB**), es decir dos monocapas paralelas con sus respectivas partes hidrófobas e hidrófilas conteniendo una gran variedad de proteínas y lipopolisacaridos. Por lo cual se concluye que las moléculas de lípidos, tales como el colesterol y los fosfolípidos, son los responsables de la integridad estructural de la membrana celular [25].

Conociendo la isoterma de la sustancia anfílica, se debe mantener una presión superficial constante con ayuda de las barreras móviles de la **balanza de LB**. Ésta presión debe ser cercana a la región de la isoterma en donde ocurre la transición entre líquido y sólido, entre las regiones **(b)** y **(c)** de la **Figura 7**. En dicha región se tendrá un empaquetamiento de moléculas anfipáticas relativamente ordenado de modo que el extremo hidrófilo queda sumergido en el agua y el extremo hidrófobo fuera de ella, tal y como se muestra en la **Figura 9**.

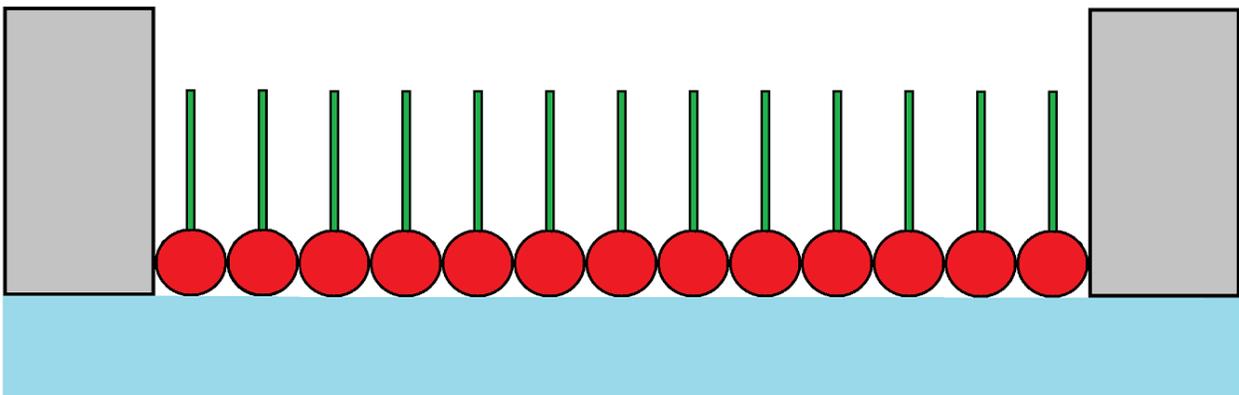


Figura 9: Empaquetamiento de moléculas anfipáticas. Las barreras de la balanza de LB ejercen presión sobre la película de moléculas anfipáticas de manera que se mantiene un empaquetamiento relativamente ordenado de ellas.

En este punto, el sustrato debe emerger o ser sumergido en el líquido a través de la capa de sustancia anfílica a baja velocidad, 1-5 mm/min, de manera que los extremos hidrófobos o hidrófilos se adhieran a la superficie del sustrato dependiendo de si la superficie de este es hidrófila o hidrófoba. Para sustratos de superficie hidrófila, el sustrato debe emerger de manera que las partes hidrófilas de las moléculas anfipáticas queden adheridas a su superficie, véase la **(a) Figura 10**. En cambio, para sustratos de superficie hidrófoba, el sustrato debe sumergirse

de manera que las partes hidrófobas de las moléculas anfipáticas queden adheridas a su superficie, véase la (b) *Figura 10*.

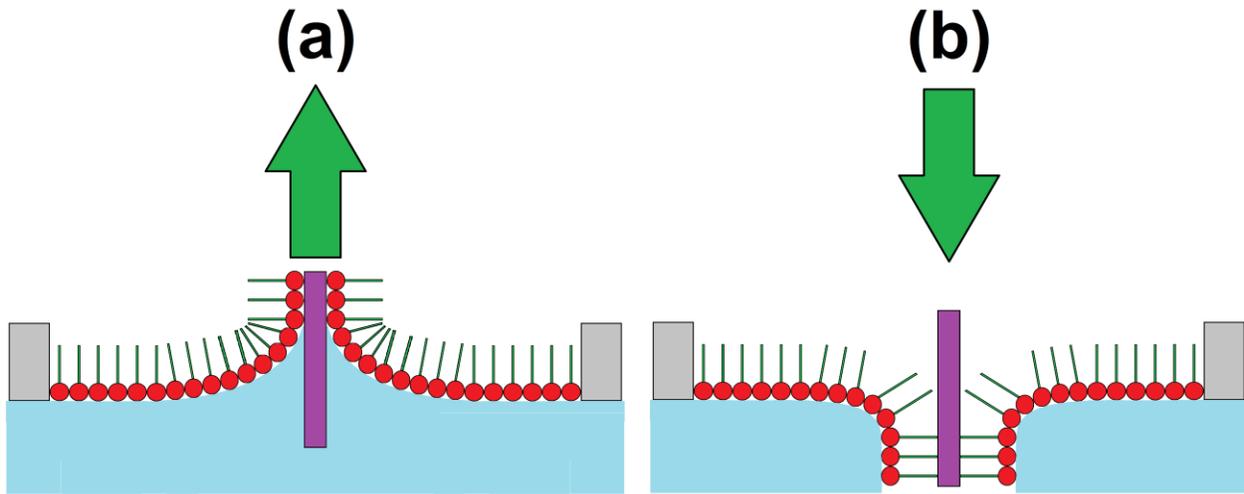


Figura 10: Tipos de depósito en sustratos. (a) Depósito para sustratos de superficie hidrófila. (b) Depósito para sustratos de superficie hidrófoba.

Mientras esto ocurre, las barreras deben moverse igualmente a baja velocidad, de manera que la presión superficial en la monocapa de sustancia anfipática se mantenga constante y se garantice su cohesión. Eso asegura que tanto el proceso de formación de la monocapa en la interfase agua-aire, como la transferencia de la monocapa al sustrato sean de manera cuasiestática. La velocidad más baja posible de las barreras es de 10 cm²/min para balanzas de Langmuir con 400 cm² de área y de 2 cm²/min para balanzas con área de 77 cm² [49].

A la presión superficial en donde se considera contar con un empaquetamiento de moléculas anfipáticas relativamente ordenado para la transferencia de monocapas se le conoce como presión de transferencia y se encuentra dentro de la fase sólida de la isoterma de la monocapa. Dicha tensión varía dependiendo del tipo de moléculas anfipáticas, por ejemplo para la molécula anfipática de la *Figura 7* la presión de transferencia debe localizarse entre las presiones de los 25 mN/m y 55 mN/m, para moléculas de ADN la presión superficial de transferencia de monocapa es de 20 mN/m [57], para soluciones de ácido esteárico y cadenas poliméricas poli[3-hexiltiofeno-2,5-diil] la presión es de 30 mN/m [37], para soluciones de ácido araquídico y cadenas poliméricas poli[3-(butiltio)tiofeno] es de 25 mN/m [38], etc.

De entre las diversas configuraciones en que pueden ser depositadas las moléculas anfipáticas sobre el sustrato, existen 3 configuraciones que suelen ser las más utilizadas para manufacturar monocapas de **LB** [50]:

Configuración tipo X: Esta configuración consiste en que sobre el sustrato de superficie hidrófoba, las capas de moléculas anfipáticas se depositan una sobre otra de manera que la parte hidrófoba de estas queden orientadas hacia el sustrato y la parte hidrófila en lado opuesto, véase la imagen **(a)** de la **Figura 11**.

Configuración tipo Y: Configuración que consiste en que las partes hidrófobas de dos capas consecutivas de moléculas anfipáticas se hallan encontradas entre sí, mientras la primer capa de moléculas se encuentra sobre un sustrato de superficie hidrófila, véase la imagen **(b)** de la **Figura 11**.

Configuración tipo Z: La configuración tipo Z es similar a la del tipo X, pero ahora se utiliza un sustrato de superficie hidrófila e igualmente, las capas de moléculas anfipáticas subsecuentes quedan empaquetadas de manera que la parte hidrófila está orientada hacia el sustrato y la parte hidrófoba en el lado opuesto, véase la imagen **(c)** de la **Figura 11**.

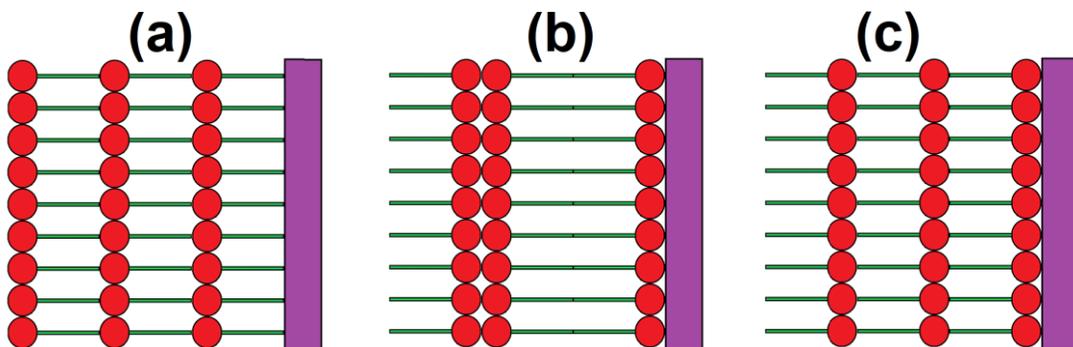


Figura 11: Configuraciones de moléculas anfipáticas: (a) Configuración tipo X. (b) Configuración tipo Y. (c) Configuración tipo Z.

El mecanismo de adhesión de las moléculas anfipáticas a la superficie de los sustratos hidrófobos o hidrófilos puede ser de origen químico o por atracción de fuerzas iónicas [58, 59].

En la presente tesis, se van a manufacturar por la técnica de **LB** monocapas de una molécula anfipática cuyo estudio resulta de gran importancia debido a que es un compuesto que interviene

en numerosos aspectos del metabolismo de los lípidos en seres vivos. Dicha molécula es el colesterol.

4.2 Colesterol.

El colesterol, de fórmula $C_{27}H_{46}O$ y con un peso molecular de 386.26g/Mol, es un buen ejemplo de molécula anfípica ya que posee una parte hidrófoba e hidrófila al igual que los ejemplos de moléculas de la **Figura 4**. Tiene un punto de fusión a $149^{\circ}C$, se presenta como una sustancia cristalina de color blanco anacarado brillante inodora e insípida [60] y tiene una longitud aproximada de $\sim 20\text{\AA}$ [1].

Su estudio resulta de gran importancia debido a que es un compuesto que interviene en numerosos aspectos del metabolismo de los lípidos en seres vivos. Se encuentra en los tejidos de órganos animales, especialmente en el cerebro y en los cálculos biliares. Es el precursor y por ende componente principal en la síntesis de las hormonas esteroideas, de la vitamina D y de varios ácidos que se encuentran en la bilis [61] y es un componente estructural esencial en membranas de células animales [62].

La industria obtiene el colesterol a partir de la médula espinal de res, de las cápsulas suprarrenales y de la yema de huevo [63]. Cuando se efectúa una extracción con éter de la solución resultante de saponificar tejido cerebral y después se evapora la solución etérea, se obtiene un residuo cuyo componente principal es la colesterina o colesterol que forma parte del insaponificable [63]. La saponificación, también conocida como una hidrólisis de éster en medio básico, es un proceso químico por el cual un cuerpo graso, unido a una base y agua, da como resultado jabón y glicerina, básicamente es convertir en jabón un cuerpo graso.

El colesterol, es insoluble en agua pero soluble en solventes orgánicos apolares como por ejemplo el metanol, benceno, etanol, cloroformo, tolueno, el xileno, cetonas, etc.

Cuando se disuelve en éter o cloroformo, cristaliza en agujas finas, pero si se disuelve en alcohol cristaliza en placas rómbicas brillantes y de color blanco [63].

El colesterol es el componente principal de los depósitos grasos en las arterias, y de la enfermedad cardíaca aterosclerosis (la acumulación de grasas, colesterol y otras sustancias dentro y sobre las paredes de las arterias, lo cual puede restringir el flujo sanguíneo) [64]. Por ello el nivel de colesterol en la sangre es un factor determinante de cierto tipo de enfermedades cardíacas [65].

La estructura molecular del colesterol se muestra en la **Figura 12**, y consiste en un sistema plano de anillo tetra cíclico con una cadena lateral de alquilos [63-66].

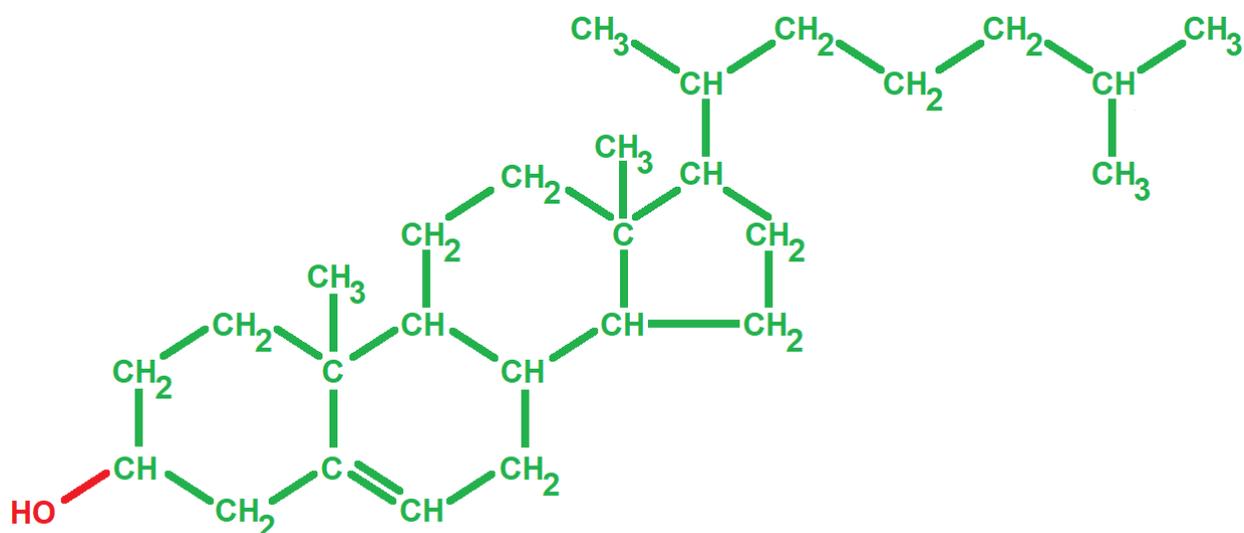


Figura 12: Molécula de colesterol. La parte en rojo corresponde al grupo polar hidroxilo, que es la parte hidrófila de la molécula. Lo verde está constituido por hidrocarburos, que corresponde a la parte hidrófoba de la molécula.

Los grupos funcionales presentes en la molécula de colesterol son el grupo hidroxilo (que permite la formación de ésteres con ácidos carboxílicos y la oxidación para formar aldehídos, cetonas y ácidos carboxílicos) y el doble enlace carbono-carbono (que permite reacciones de adición con halógenos, halogenuros de hidrógeno y agua, y la hidrogenación para producir alcanos) [62, 65]. A esta forma del colesterol se le conoce como **colesterol anhídrido** debido al grupo funcional OH y existen otros derivados del colesterol en los cuales cambia este grupo funcional por algún otro (por ejemplo existe el colesterol mono hidrato que es una molécula de colesterol más una molécula de H₂O, el colesterol sulfato de sodio SO₃Na, el colesterol yoduro I, el colesterol acetato CH₃, etc.) [66].

Dado que las cantidades de material que se deposita por esta técnica son menores al orden de micro litros, se requiere de una técnica de caracterización no destructiva y sensible a la presencia de pequeñas cantidades de material. Por ejemplo, películas de **LB** de ácido esteárico pueden ser caracterizadas por FTIR [67], ATR [68] e IRRAS [69]. También las películas de LB usualmente son caracterizadas por las técnicas de espectroscopía UV-Vis [36, 70], **SEM** [71], XPS [57], **AFM** [30, 72] y **espectroscopía Raman** [73] entre otras.

En el caso de la **espectroscopía Ramann**, se tiene la ventaja de que estructuras metálicas cuyas dimensiones son del orden de nanómetros tienden a exhibir un efecto en donde se presenta una considerable amplificación de campos electromagnéticos cercanos a su superficie

que origina una amplificación de los espectros Raman [74]. Este efecto se conoce como **espectroscopía Raman** amplificada por efectos de superficie (**SERS** por las siglas en inglés de **Surface Enhanced Raman Spectroscopy**) y conduce a la detección de pequeñas cantidades de material que de otro modo no podría ser detectado.

Existen dos maneras de amplificar la señal Raman por efecto **SERS**.

La primera consiste en depositar por la técnica de **LB** películas en cuyas moléculas anfipáticas se encuentren adheridas nanopartículas metálicas. Por ejemplo, en [29] la caracterización de películas de **LB** por **espectroscopía Raman** se facilita gracias a que las cadenas poliméricas de las moléculas anfipáticas tienen adheridas nanopartículas de Au.

La segunda manera de hacer que se presente el efecto **SERS** es realizar la manufactura de las películas de **LB** sobre sustratos cuya superficie se encuentre nanoestructurada. En [75] depositan cadenas poliméricas sobre sustratos de vidrio en cuya superficie se han depositado nanoestructuras metálicas por evaporación de Ag.

En la presente tesis, se va depositar una película de colesterol anhídrido en polvo de la firma Sigma-Aldrich de grado >99% (En la presente tesis nos referiremos a este compuesto simplemente como **colesterol**) por la técnica de **LB** sobre un sustrato (que van a ser rectángulos de silicio y vidrio de cobre objetos) cuya superficie ha sido modificada mediante el depósito de nanoestructuras de Ag usando la técnica de ablación láser pulsada. Se pretende que la superficie del sustrato presente el efecto **SERS** y se pueda detectar la película de **colesterol**.

5 Capítulo II: Preparación y caracterización de sustratos nanoestructurados (SN).

En el capítulo anterior, describimos cómo una técnica relativamente sencilla de manufactura de películas delgadas produce laminillas con un grosor de orden molecular, pero cuya caracterización resulta difícil ya que se requieren técnicas no destructivas y muy sensibles a la presencia de material. También se describió que un camino a resolver dicho problema es valerse del efecto **SERS** que presentan nanoestructuras metálicas para lograr la caracterización de las películas de **LB**. En la presente tesis vamos a optar por modificar el sustrato donde se van a depositar las películas de **LB** de tal manera que el efecto **SERS** ayude a su caracterización. Así que a continuación se describe la preparación (por la técnica de ablación láser pulsada) y caracterización (por microscopía de escaneo por electrones) de sustratos de vidrio y silicio con superficie nanoestructurada apta para presentar el efecto **SERS**. A estos sustratos se les conoce como **sustratos nanoestructurados (SN)**. También se describe como una **sonda de Langmuir (SL)** fue utilizada para lograr la reproducibilidad experimental durante la preparación de los **SN**.

5.1 Ablación laser pulsada (ALP).

La **ablación láser pulsada (ALP)** involucra la extracción de material de la superficie de un sólido mediante su irradiación con un pulso laser. El material extraído se deposita sobre la superficie de un sustrato formando lo que se conoce como nanoestructuras [22, 76, 77]. La primera vez que la técnica de **ALP** se utilizó para la manufactura de películas de semiconductores y dieléctricos, se dio gracias al trabajo de Howard M. Smith y A. F. Turner en 1965 [76]. Y fue hasta 1987 que D. Dijkkamp, T. Venkatesan y colaboradores establecieron a la técnica como un método novedoso, relativamente simple y versátil [77].

Desde entonces, la técnica **ALP** ha sido utilizada para sintetizar películas delgadas de diversos materiales (metales, óxidos, semiconductores, polímeros, etc.) sobre todo tipo de sustratos (silicio, metales, aislantes, etc.) [22].

Esta técnica ha ganado interés debido a sus ventajas que incluyen:

- Requerir de un arreglo experimental sencillo [22, 78, 79], ya que solo se necesita de la acción de pulsos laser que se enfocan sobre la superficie de un blanco inmerso en vacío o ambiente gaseoso dentro de un contenedor.

- Debido a las altas densidades de potencia que se alcanzan en la zona donde se enfoca el haz, 10^9Watt/cm^2 [80], se pueden irradiar todo tipo de materiales sólidos y producir películas delgadas.

- Se reduce la necesidad del uso de agentes químicos peligrosos durante la formación de las películas delgadas.

- Se tiene la disponibilidad de una amplia gama de variables por estudiar que influyen en las características de las películas producidas. Dichas variables corresponden a las características del sustrato y del blanco (propiedades ópticas, mecánicas y térmicas), del ambiente en que se realiza la ablación (presiones, tipo de gas y calidad del vacío) y a los parámetros del láser (energía, longitud de onda, tiempo de ablación, frecuencia de ablación, duración del pulso láser, área de ablación, forma del pulso, etc.).

- Puede llevarse a cabo en condiciones ambientales de temperatura y presión sin necesidad de condiciones extremas.

Sin embargo, la técnica también cuenta con desventajas que impiden su aplicación a nivel industrial.

- Las áreas en donde se deposita la película son reducidas.

- Difícil control en la geometría de las nanoestructuras depositadas.

- El sistema experimental para la síntesis de películas resulta costoso para poder llevarlo a una escala industrial.

La interacción radiación-Materia que ocurre durante la síntesis de películas por esta técnica todavía no está entendida en su totalidad, ya que está determinada por un amplio número de parámetros del pulso láser así como las propiedades ópticas, mecánicas y térmicas del blanco y del medio. Y aunque hoy en día la técnica **ALP** es estudiada ampliamente, el proceso de ablación laser con pulsos de nanosegundos de duración, puede ser descrito a groso modo como sigue [22, 78, 80]:

Cuando el pulso láser impacta en la superficie del blanco ($t=0$) y durante toda la duración del pulso, la superficie absorbe la energía de los fotones. Entre 10^{-3} y 10^{-1} ns se produce la absorción de fotones por parte de los electrones libres de los átomos del blanco y estos transmiten su energía a la red cristalina del material [81-83].

Este proceso de absorción y de transmisión de energía cinética se da principalmente por el acoplamiento electrón-fotón y llega a durar alrededor de picosegundos [84]. Si la fluencia de energía llega a superar el umbral de ablación que es característico del blanco [78, 85], se

producen efectos de fusión del material, ebullición, vaporización y emisión termoiónica [86] causando que éste escape del blanco.

El material extraído en forma de vapor metálico [87, 88] continua interaccionando con el pulso del láser y se presentan efectos como el incremento de la energía cinética de los electrones por el efecto de Bremsstrahlung inverso [81, 85] y por colisiones contra otras especies extraídas (iones del mismo blanco y otros electrones). Todo esto da lugar a la formación de una pluma de plasma [86, 89] que llega a alcanzar temperaturas de 6500 K y superiores [80, 85]. Estudios reportan que el plasma que se forma también absorbe parte de energía del pulso del láser [22, 85].

De 0.1 ns a tiempos mayores a 100 ns la pluma de plasma se expande a velocidades supersónicas alcanzando la velocidad del sonido en menos de 2 μ s [12].

Dado que la utilidad del material extraído de la superficie del blanco radica en que pueda ser depositado sobre otra superficie [2]. Resulta importante tener una reproducibilidad experimental mediante el control de parámetros que influyen en las características del plasma (como la energía del pulso láser, la duración de los pulsos, la fluencia, la morfología del blanco, etc.). Esto resulta complicado ya que las condiciones ambientales (polvo, temperatura, humedad, presión atmosférica, etc.), la óptica y electrónica del sistema experimental, la estabilidad en la potencia del láser, la oxidación del blanco a ablacionar, etc. influyen en el plasma de ablación. Ante ello una solución a la reproducibilidad experimental es el monitoreo del plasma con una sonda de Langmuir [90-93]. Uno de los objetivos del presente trabajo fue la instalación de una sonda de Langmuir en nuestro sistema de ablación. A continuación escribiremos su instalación y funcionamiento.

5.2 Sonda de Langmuir (SL).

Una **sonda de Langmuir (SL)**, nombrada así en honor al físico estadounidense Irving Langmuir (31 de enero de 1881-16 de agosto de 1957), consiste en un alambre conductor al que se le aplica un potencial que sirve para monitorear un plasma producto de la ablación laser de un metal [94]. Al originarse el plasma por la ablación, una corriente de iones son recolectados por la sonda (la cual está colocada a una distancia de alrededor de 5cm del blanco metálico) resultando en una señal eléctrica que puede ser registrada en un osciloscopio, véase la **Figura 13**. Dichas señales consisten en variaciones de voltaje de 0 a 800 mV y de 0 a 26 μ s de duración.

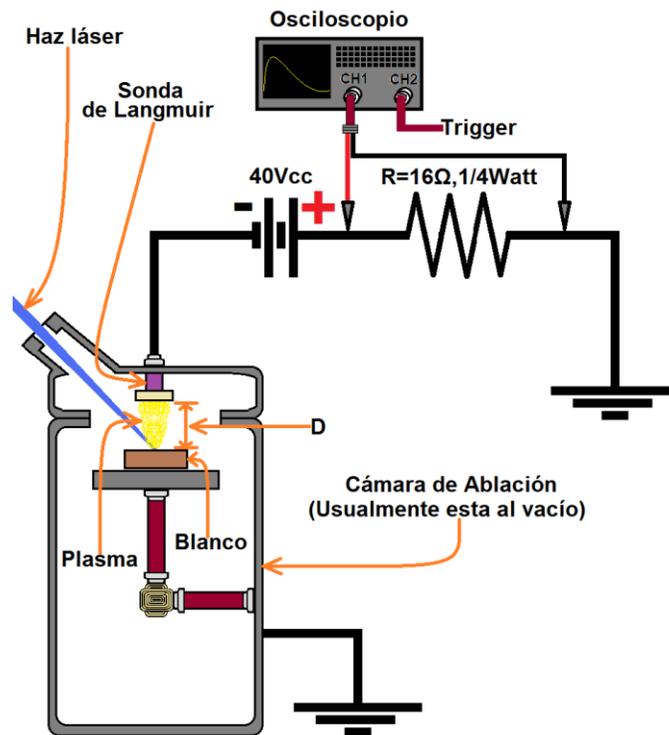


Figura 13: Montaje experimental de una SL.

En la **SL** de la **Figura 13**, la señal que producen los iones del plasma de ablación es recolectada por un resistor de 16Ω a $\frac{1}{4}$ Watt hacia un osciloscopio que tiene como señal de disparo de adquisición (o trigger) la señal de salida del Q-Switch del láser de ablación. La distancia D entre la parte plana de la **SL** y el blanco metálico puede variar dependiendo del tipo de metal a ablacionar (Au, Ag, Cu, etc.).

Las **SL** pueden ser de geometría esférica, cilíndrica o plana, pero por simplicidad de éstas últimas, así como su bajo costo de producción y el hecho de que producen pequeñas o nulas perturbaciones locales en el plasma, son las más utilizadas para monitorear plasmas de ablación [90].

Con ello se soluciona la reproducibilidad experimental ya que una señal eléctrica de la **SL** en el osciloscopio puede ser utilizada como referencia para, en posteriores experimentos ir modificando algunos parámetros del láser (principalmente energía del haz laser) de manera que se tenga una señal similar a la primera. Esto querrá decir que el plasma producido en el

experimento y el plasma que dio origen a la señal de referencia son similares, ayudando así a la reproducibilidad experimental de la ablación, véase la **Figura 14**.

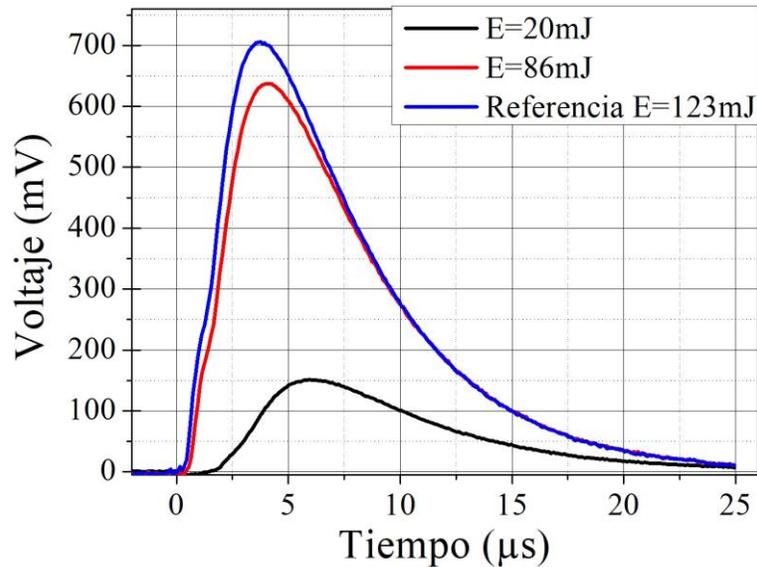


Figura 14: Señales de una SL que monitorea la ablación laser de un blanco de Ag.

Las señales de la **SL** de la **Figura 14** fueron originadas por pulsos de láser de 6ns de duración, a una frecuencia de 10Hz, con $\lambda=355\text{nm}$ y dentro de una cámara de vacío a una presión de $5 \times 10^{-5} \text{Torr}$. La **SL** se encontraba a una distancia de 5cm del blanco de Ag, y con potencial de -40Vcc.

La energía del láser se modifica hasta obtener una señal similar a la que se tiene como referencia. Aunque la señal de referencia se obtuvo con $E=123\text{mJ}$, no necesariamente la misma energía va a dar la misma señal ya que esta va a depender en gran medida de la estabilidad electrónica del láser así como del camino óptico del haz. Por ello la importancia de la **SL** para monitorear la reproducibilidad experimental del plasma.

En conclusión, una **SL** resulta de gran utilidad para monitorear la reproducibilidad experimental de la ablación laser que lleve a la manufactura de nanoestructuras o películas delgadas [94].

5.3 Preparación de SN y monitoreo del plasma por SL.

Para la manufactura de **SN**, se utilizó el sistema experimental que se muestra en la **Figura 15** y que puede ser dividido en 3 subsistemas:

1-Sistema de ablación láser pulsada: Compuesto por un **láser** Nd:YAG que estaba programado para emitir pulsos con $\lambda=355\text{nm}$ a 10 Hz, de 5 ns de duración y con energías de 1 a 123 mJ por pulso. A la salida del láser estaba un sistema óptico constituido por 3 espejos **E1-E3** y una lente convergente para redirigir y focalizar el haz en la superficie de un **blanco de Ag** dentro de una **cámara de vacío**. La plata (Ag) es un elemento con número atómico 47, masa atómica de 107.87 g/mol, con un punto de fusión de 962°C, de estructura cristalina cúbica centrada en las caras y que cuenta con la configuración electrónica $[\text{Kr}]5s^14d^{10}$.

El **blanco de Ag** se encontraba sobre una **base rotatoria** que lo hizo girar a 60 RPM en un atravesador mecánico. De esta manera se evitaba que el haz del láser incidiera sobre la misma posición durante un tiempo prolongado para impedir la formación de irregularidades en su superficie que causaran cambios en las propiedades de las nanoestructuras depositadas por **ALP** sobre el sustrato. También, la rotación del **blanco de Ag** evitó dar un tratamiento a su superficie que modificase su susceptibilidad a la ablación (se ha reportado que la ablación láser puede ser utilizada para modificar la dureza de blancos metálicos [95]).

Por último, el sustrato sobre el cual se depositó el material resultado de la ablación del blanco se encontraba sobre un **porta sustrato** también dentro de la **cámara de vacío**.

2-Sistema de vacío: La ablación láser se llevó cabo dentro de una **cámara de vacío** a una presión de 5×10^{-5} Torr para que hubiera una buena transferencia de material del **blanco de Ag** al **sustrato** a través del plasma. Con el vacío se pretendió también evitar que gases atmosféricos (como por ejemplo en la zona metropolitana de la ciudad de México se encuentran el ozono O_3 , el monóxido de carbono CO , el bióxido de azufre SO_2 , el bióxido de nitrógeno NO_2 , el plomo Pb entre otros [96]) influyeran en el experimento reaccionando químicamente con el **blanco de Ag** o perturbando el plasma.

El sistema de vacío estaba constituido por una cámara de vacío con válvulas de paso **V1-V3** y una válvula de venteo **V4**. Un panel de control que monitoreaba el vacío mediante un sensor Pirani **MV1** (que mide presiones de 7.6×10^2 Torr a 1×10^{-3} Torr) y un sensor de cátodo frío para alto vacío **MV2** (con rango de 1×10^{-3} Torr a 7×10^{-6} Torr). Un sistema generador de pre vacío constituido por una bomba mecánica **M1**. Un sistema generador de alto vacío conformado por

una **bomba turbo molecular** con bomba mecánica de apoyo **M2** con su respectivo panel de control. Y por último un sistema recirculador de agua destilada (**enfriador**) que mantenía a la **bomba turbomolecular** a una temperatura entre 15 y 17 °C.

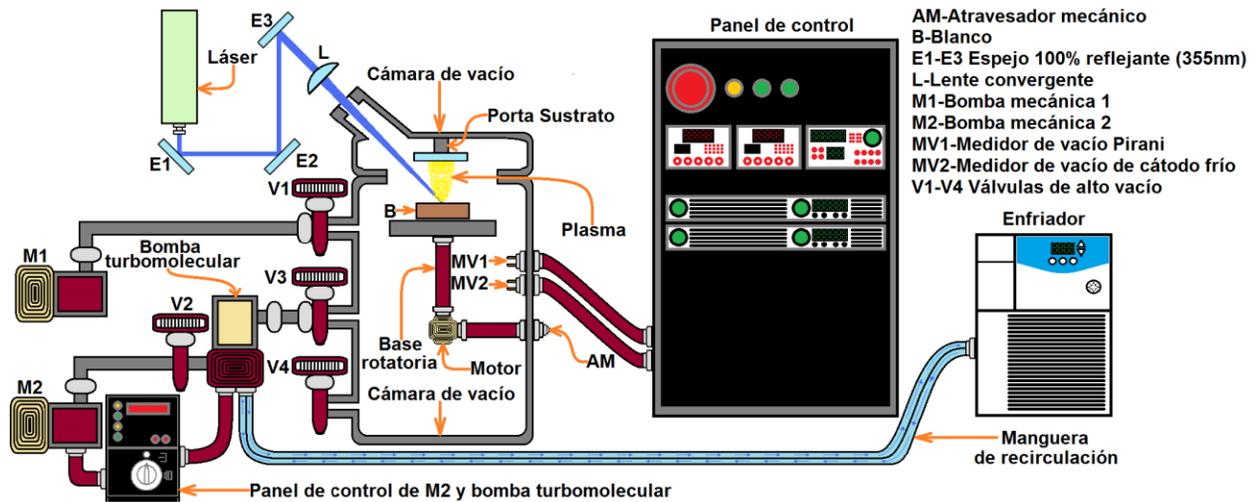


Figura 15: Montaje experimental para la fabricación de sustratos nanoestructurados.

Una revisión detallada del sistema experimental, así como detalles técnicos de los componentes se encuentra en la sección **9.2** del anexo; y una guía rápida para la operación del sistema de vacío se encuentra en la sección **9.3** también del anexo.

3-Sistema de monitoreo del plasma: Para lograr una reproducibilidad experimental de la **ALP** que lleve a la manufactura de nanoestructuras de Ag sobre la superficie de sustratos de vidrio y silicio; se monitoreo el plasma de ablación con una **SL** que estaba hecha con un tubo de acero inoxidable de 6mm de diámetro exterior al que se le dio forma de L, con 28.5 cm de alto y 12 cm de brazo. Dentro del tubo, se introdujo un alambre de Cu calibre AWG 18 de 1.023 mm de diámetro y al final del alambre se soldó una punta circular de Cu de 6 mm de diámetro. Posteriormente el cuerpo de la sonda fue aislado por medio de resina epóxica ARALDITE, véase la **Figura 16**.



Figura 16: Sonda de Langmuir.

La sonda fue colocada dentro de la cámara de vacío de manera que la punta de la sonda estaba a 5 cm sobre la línea de expansión de la pluma del plasma, tal y como lo muestran la **Figura 17.**

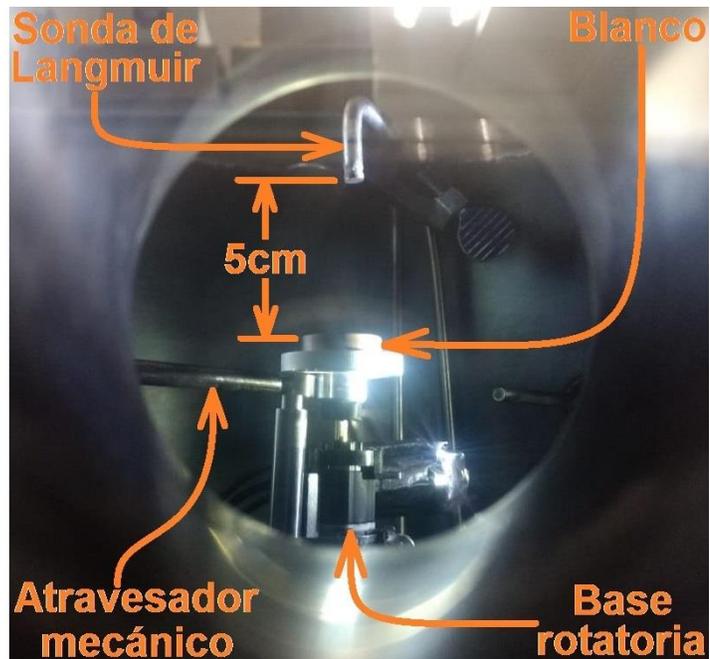


Figura 17: Sonda de Langmuir dentro de la cámara para alto vacío. Fotografía tomada con la cámara de vacío abierta (izquierda) y desde una ventana de la cámara de vacío (derecha).

La sonda se polarizo negativamente con 40 V_{CD} de una **fente de voltaje** CAHN Ventron para repeler los electrones libres y atraer los iones positivos de Ag provenientes del blanco. La terminal positiva de la fuente se conectó con cable común a un **resistor de carbono** de 16 Ω de ¼ de Watt y este a tierra. Los extremos del resistor fueron conectados con una punta con caimán al canal 1 de un **osciloscopio**, esto para medir la caída de voltaje en el resistor. Por último, el Canal 2 de dicho osciloscopio se conectó con un cable coaxial a la señal de salida del Q-Swithch del **láser** con la finalidad de que dicha señal sirviera para iniciar la adquisición de la señal del plasma. Todo tal y como lo muestra el circuito de polarización de la **Figura 18**.

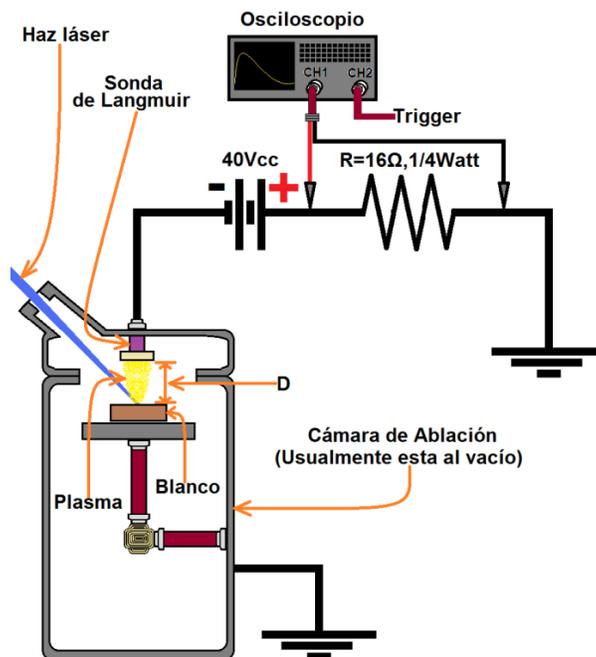


Figura 18: Circuito de polarización para la SL.

Al originarse el plasma por la ablación, una corriente de iones positivos eran recolectados por la sonda (la cual está colocada a una distancia de alrededor de 5cm del blanco metálico) resultando en una señal eléctrica que era recolectada por el osciloscopio. Dichas señales consisten en variaciones de voltaje de 0 a 800 mV y de 0 a 26 μ s de duración.

Dado que en el laboratorio de Fisicoquímica de Nanoestructuras ya se han estudiado los **SN**, las condiciones utilizadas en la presente tesis para la producción de los **SN** aptos para presentar el efecto **SERS** fueron las mismas que ya han sido obtenidas con anterioridad en [97] y son: Ablacionar un blanco de una pulgada de diámetro de Ag al 99.99% de la firma Kurt J. Lesker con haces de 6 ns de duración, $\lambda=355$ nm, con energía por pulso de 50 mJ, con 8000 número de pulsos (que con el láser operando a 10 Hz da un tiempo de 13 minutos con 20 segundos), a una presión de 5×10^{-5} Torr y con el sustrato colocado a 5 cm del blanco.

En cuanto a los sustratos sobre los cuales se deposita la monocapa de Ag por **ALP**, estos fueron rectángulos de vidrio de portaobjetos de la firma VELAB y silicio cortados a dimensiones de 1cmX5cm. Antes de ser colocados en el **porta sustrato** dentro de la **cámara de vacío**, fueron sometidos a una limpieza, véase la sección **9.4** del anexo. Esto para reducir lo más

posible la contaminación de la superficie de los sustratos y eliminar así partículas de polvo grandes, grasas y residuos de los cortes [51].

Con el sistema experimental de la **Figura 15** y el circuito de la **Figura 18** montados, se evacuaba el aire dentro de la **cámara de vacío**, de acuerdo con **9.2** y **9.3** del anexo, hasta llegar a una presión de 5×10^{-5} Torr. En este punto, se encendía el láser, véase la sección **9.2** del anexo, y se aumentaba el voltaje de la lámpara del láser hasta que se tuviese una lectura de energía de 50 mJ por pulso en la pantalla de un **sensor piroeléctrico** modelo 7E05017 de la firma Spiricon colocado frente al láser. Hecho esto, se realizó ablación al blanco de Ag con dicha energía mientras se tomaban señales de la **SL** con el **osciloscopio**. Esto con la finalidad de que dichas señales se tomaran como referencia y así tener plasmas de ablación similares en la manufactura de los **SN**.

Fijada la energía del láser, se daba inicio a la ablación. Dicha ablación duraba 13 minutos con 20 segundos debido a que se requerían 8000 número de pulsos y el láser operaba a 10 Hz. De esta manera se depositaron nanoestructuras de Ag sobre la superficie de los sustratos de Vidrio y Silicio.

5.4 Resultados del monitoreo del plasma por SL.

Como ya se mencionó en la introducción, para lograr una reproducibilidad experimental lo más óptima posible, la **SL** sirvió para monitorear el plasma durante la **ALP**. Así que se obtuvieron señales resultado de la recolección de iones en la sonda y que son de 40 μ s de duración y de 0 a 800 mV de amplitud. En la **Figura 19** se muestran 5 de estas señales que fueron obtenidas durante la **ALP** del blanco de Ag en la cámara de vacío a una presión de 5×10^{-5} Torr, con pulsos láser de 6 ns de duración, con $\lambda=355$ nm, con energías de alrededor de 50 mJ por pulso y operando a una frecuencia de 10 Hz. Cabe mencionar que durante todo el tiempo que se estuvo ablacionando el blanco (13 minutos con 20 segundos debido a que se requerían 8000 número de pulsos con el láser operaba a 10 Hz) para producir los **SN**, las señales fueron similares.

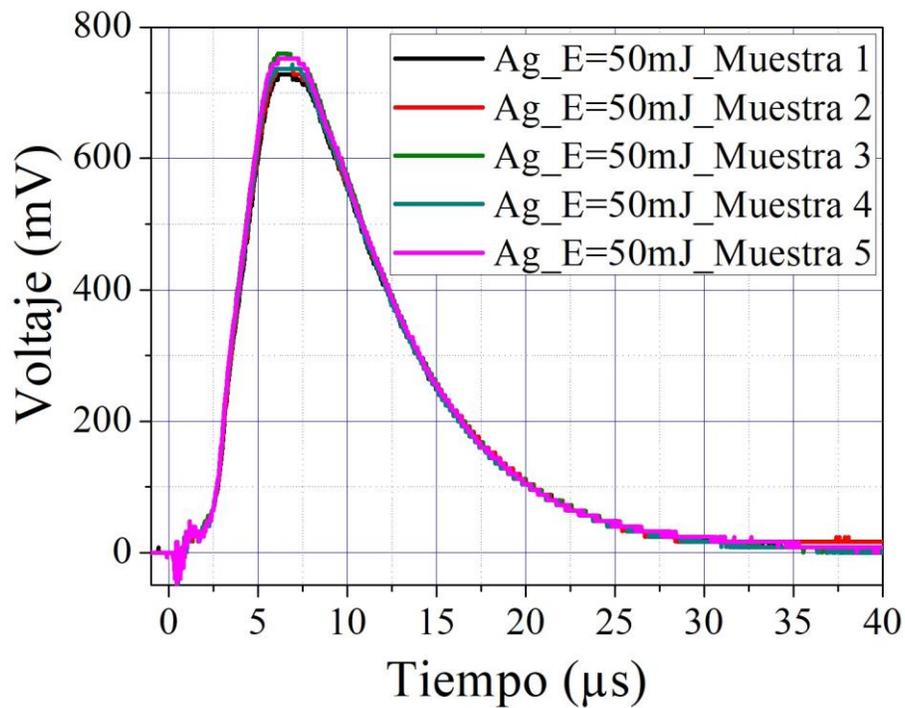


Figura 19: Señales de la SL obtenidas para monitorear la reproducibilidad experimental del plasma.

Como puede verse en la figura anterior, las 5 señales son muy similares entre sí pero no exactamente iguales a pesar de se realizaron a la misma energía de alrededor de 50 mJ por pulso. Esto indica que se tuvieron plasmas similares para la producción de **SN**. En la **Figura 20** se muestra una fotografía del plasma resultado de la ablación.

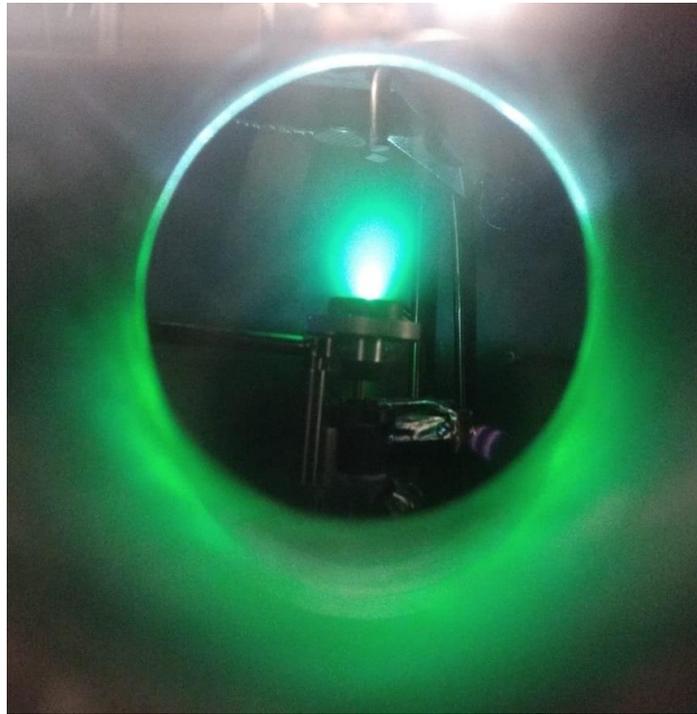


Figura 20: Plasma producto de la ablación laser del blanco de Ag en la cámara de vacío.

Como puede verse en la **Figura 20**, el ablacionar el blanco de Ag con el láser produce una pluma de ablación de color verde. Dado que los plasmas son un gas que está formado por electrones separados de los átomos, ambos moviéndose libremente excitándose y desexcitándose, el color de un plasma depende de los fotones emitidos cuando los electrones se excitan y relajan al recombinarse con los átomos. La longitud de onda de los fotones (que es lo que determina el color del plasma) depende de la diferencia de energía entre los niveles energéticos (conocidos como bandas) donde los electrones se excitan y relajan. A su vez estas bandas y transiciones son características de los átomos que componen al plasma [98, 99].

Aquí algunos ejemplos de colores y plasmas: El H_2 produce un plasma rosa, el Ne rojo teja, Ar rojo oscuro, He oscila entre rojo y violeta, O_2 amarillo pálido, N_2 : oscila entre rojo y amarillo, Cl_2 : verde pálido, etc.

Cuando el haz láser fue enfocado con la lente sobre el blanco de plata, el haz transmitió su energía a la superficie del blanco y se produjo la eyección de material. A esta zona se le conoce como spot de ablación y es crucial para obtener la fluencia de ablación (potencia por unidad de área) por pulso que incide en el blanco de Ag. En nuestro caso, consideramos al spot de

ablación como una zona circular. Así que para determinar el área del spot de ablación, al finalizar la ablación láser con 8000 pulsos para la fabricación de los **SN**, se fotografió el blanco con un *microscopio digital* de la firma Dinolite modelo AM4013T-FV2W.

Dado que el blanco de Ag estaba sobre una base rotatoria que giraba a 60 RPM, el diámetro del spot de ablación se tomó como el ancho de la canaleta circular que se formó en el blanco durante la ablación, véase la **Figura 21**.

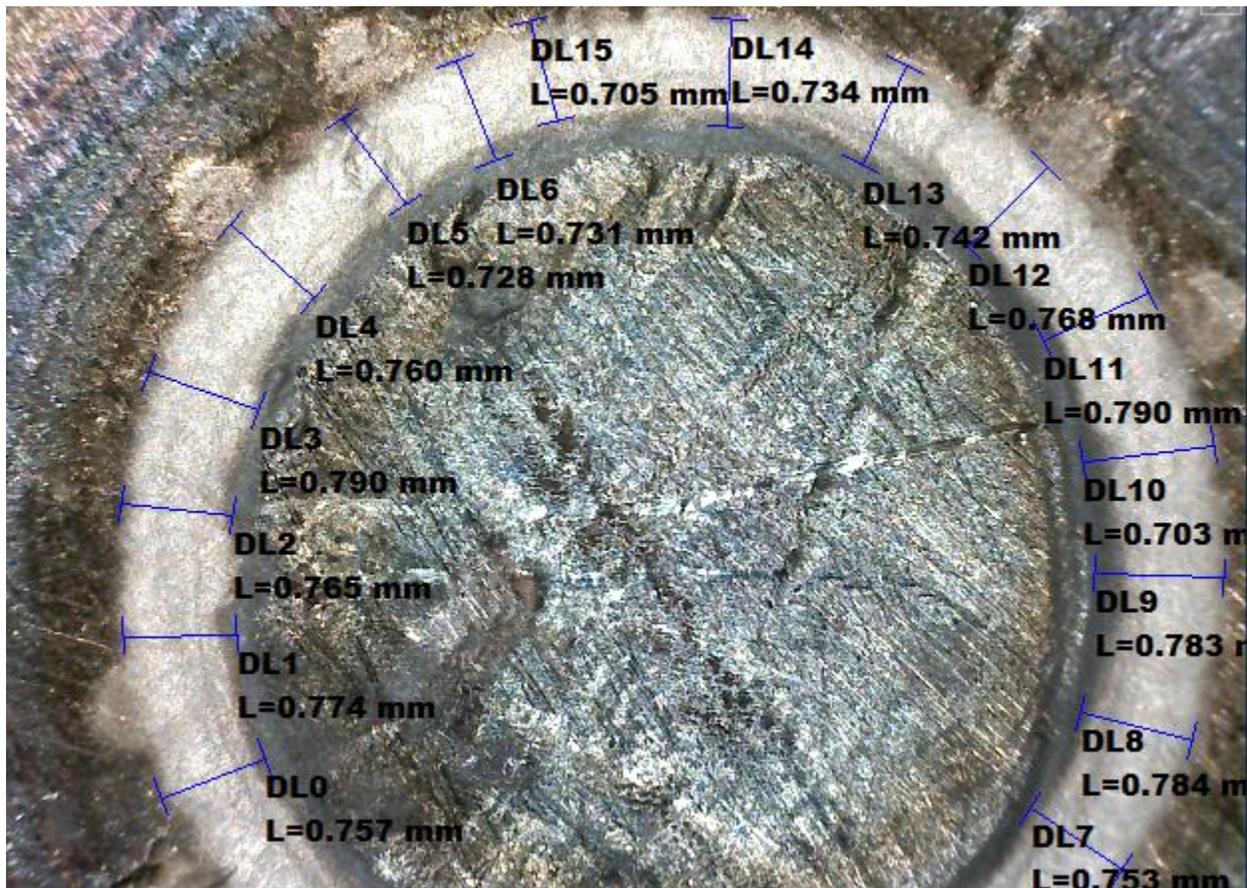


Figura 21: Blanco de Ag ablacionado. Dado que el blanco de Ag se encontraba sobre una base rotatoria, el diámetro del spot de ablación se tomó como el ancho de la canaleta de ablación.

El diámetro promedio del spot de ablación resulto ser de 0.767 ± 0.007 mm lo que, junto con la energía de ablación de 50 mJ por pulso, dio una a fluencia de 10.604 ± 0.052 J/cm². Las incertidumbres se obtuvieron tal y como se describe en la sección 9.5 del anexo.

5.5 Caracterización de los SN por Microscopia de Escaneo por Electrones (SEM).

Con el plasma siendo monitoreado por la SL, se fabricaron los SN ablacionando el blanco de Ag por alrededor de 13 minutos y 20 segundos (que con el láser operando a 10 Hz daba un total de 8000 pulsos). En la **Figura 22** se muestra una tabla comparativa entre fotografías de los sustratos sin nanoestructuras de Ag (sustratos simples SS) y los SN. En ellas se observa a simple vista la presencia de Ag en ellos.

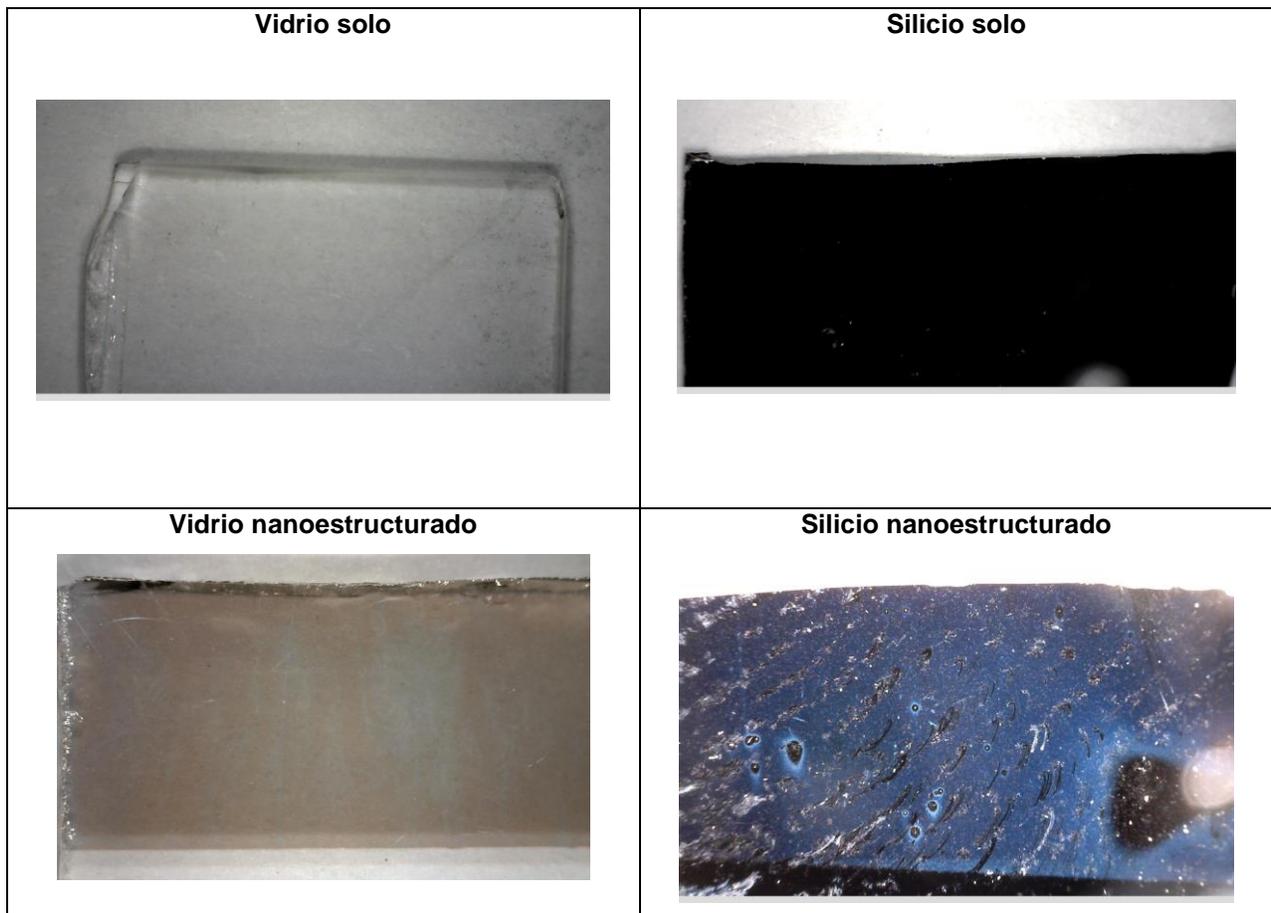


Figura 22: Fotografías de los SS (fotografías superiores) y de los SN (fotografías inferiores).

A los **SN** se les realizaron estudios de **Microscopía de Escaneo por Electrones (SEM)** por sus siglas en inglés de Scanning Electron Microscopy) con la finalidad de visualizar su morfología y topografía. Estos estudios fueron realizados con el apoyo de la Ing. Patricia Castillo Ocampo en el Laboratorio de Microscopía Electrónica del Laboratorio Central de la Unidad Iztapalapa de la Universidad Autónoma Metropolitana.

En la **Figura 23** se muestra la micrografía correspondiente a los **SN** de silicio a una escala nanométrica. En ella puede verse cualitativamente como la plata ha sido depositada sobre los sustratos a manera de cúmulos cuyas cargas libres permiten el efecto **SERS**. De acuerdo con [97], las estructuras depositadas son idóneas para presentar el efecto **SERS**.

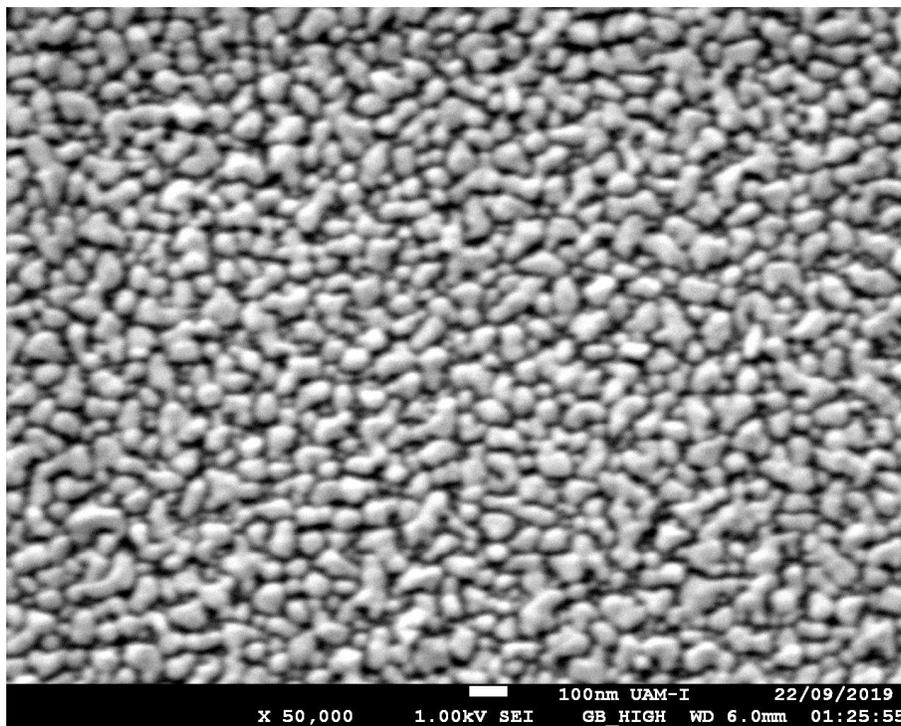


Figura 23: Microscopía electrónica de barrido del sustrato de silicio nanoestructurado.

6 Capítulo III: Depósito y caracterización de películas de colesterol por la técnica de LB.

En éste capítulo se va a describir como fueron depositadas y caracterizadas películas de colesterol sobre los **SS** y **SN**.

Primero se obtuvo la isoterma de la monocapa de colesterol antes de ser transferida a la superficie del sustrato por **LB**. Esto con la finalidad de detectar las distintas fases que se presentan en la monocapa y obtener la presión superficial a la que se van a sintetizar las películas de **LB**.

En éste capítulo se va a describir como que se utilizó otra técnica para caracterizar la monocapa de **colesterol** antes de ser transferida por **LB** a la superficie de los sustratos. Esta técnica tiene por nombre **Microscopía de Ángulo de Brewster (BAM)** por las siglas en ingles de Brewster Angle Microscopy) y se basa en la detección de un haz láser continuo y polarizado que ha incidido al llamado ángulo de Brewster sobre la superficie de la monocapa de **colesterol** en la frontera de la interface agua-aire. Esta técnica permitió la detección de la monocapa gracias a que las moléculas anfipáticas del **colesterol** presentes en la frontera entre el agua y el aire cambiaron la polarización y ángulo de incidencia de los haces incidentes del láser continuo. Las imágenes adquiridas por esta técnica están en una escala de colores de oscuro (que representa agua y por consiguiente una menor altura) a claro (que representa una mayor altura y por consiguiente la monocapa).

También se describe el proceso mediante el cual la superficie de los **SS** de vidrio y silicio fue preparada para depositarles la película de colesterol por la técnica de **LB**. A estos procesos se les conoce como limpieza y silanización.

Por último, se utilizó la técnica de **Microscopía de Fuerza Atómica (AFM)** por las siglas en inglés de Atomic Force Microscopy) para caracterizar la película de colesterol ya depositada por **LB** sobre la superficie de los sustratos.

6.1 Isotermas de LB.

Como ya se mencionó en la introducción, las isotermas de **LB** representan un método directo y sencillo para obtener información sobre las distintas transiciones entre fases que presentan las moléculas anfipáticas sobre el agua; y son importantes para identificar la fase y la presión superficial a la que se desean fabricar las películas de **LB**.

Antes de la síntesis de las películas de **LB** sobre los **SS** y **SN** se realizaron isotermas, de ácido araquídico [100, 101], ácido behénico [102, 103], ácido elaídico [104], ácido esteárico [25] y octadecanol [105], véase la **Figura 24**. Esto para comprobar el funcionamiento de la **balanza de LB**. Las mediciones se realizaron con 5 μL de disolución de moléculas anfipáticas en cloroformo a una concentración de 1 mg/mL con las barreras móviles de la **balanza de LB** a una velocidad de 2 cm^2/min , hechas a temperatura y presión ambientales (25~27 $^{\circ}\text{C}$ y 760 Torr). Dado que una de las variables experimentales cruciales en la técnica de **LB** es la concentración (dada en miligramos por mililitro) de material de moléculas anfipáticas disueltas en cloroformo, usualmente se omite tanto a la cantidad de material disuelto como al volumen de disolvente. En nuestro caso, y para ahorrar suministros, siempre se procuró preparar la disolución disolviendo 10 miligramos de molécula anfipática en 10 mililitros de cloroformo. La disolución se dejó agitar por 50 minutos para que se mezclaran bien las moléculas anfipáticas en el cloroformo.

Una vez depositados los 5 μL de solución en la **balanza de LB**, se dejó evaporar el cloroformo por alrededor de 30 minutos. A estas condiciones se les va a conocer como **condiciones usuales de LB**.

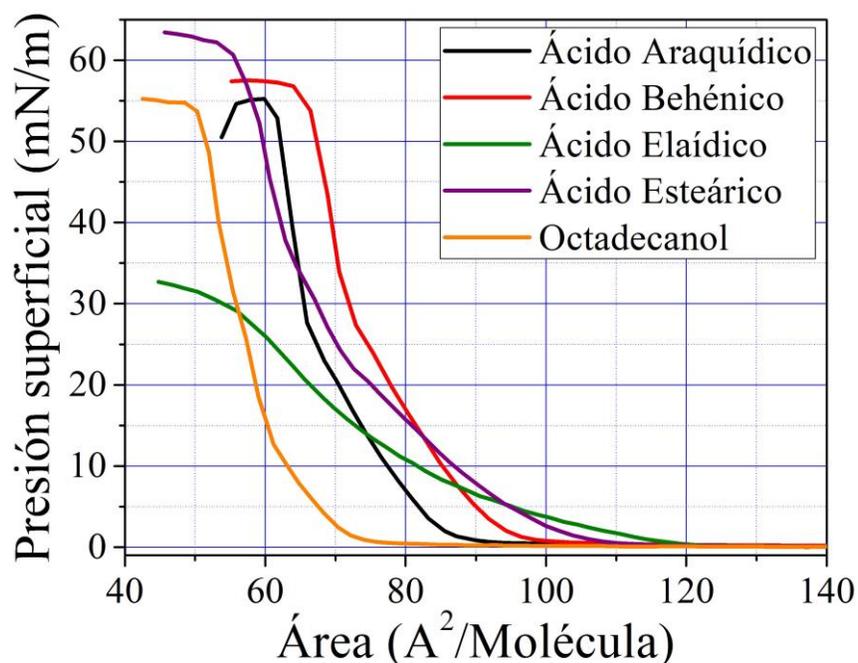


Figura 24: Isotermas de algunas moléculas anfipáticas.

Como puede verse, en las isotermas de las moléculas anfipáticas se pueden identificar las fases gaseosa, líquida y sólida que se mencionan en la sección 4.1. También puede verse que en su mayoría las isotermas son similares a excepción de la isoterma del ácido elaídico. Esto se ha reportado anteriormente en [49, 106], y se atribuye a que el doble enlace del ácido elaídico en la cadena de carbonos, véase el inciso (a) de la **Tabla 3** en la sección 4.1, de su estructura química reduce la linealidad de la molécula causando que su isoterma sea mucho más ancha y de menor tamaño que las demás. Con esto podemos concluir que, cambios en la estructura química de la molécula anfipática producen efectos en las propiedades de la monocapa de **LB** y por lo tanto en su isoterma.

Con la **balanza de LB** operando de forma adecuada, se obtuvo la isoterma del **colesterol**, véase la **Figura 25**. Esto para detectar sus distintas fases así como identificar la presión superficial a la que se van a sintetizar las películas de **LB** sobre los **SS** y **SN**. En este caso las mediciones se realizaron con **condiciones usuales de LB** pero a una concentración de 1.45 mg/mL.

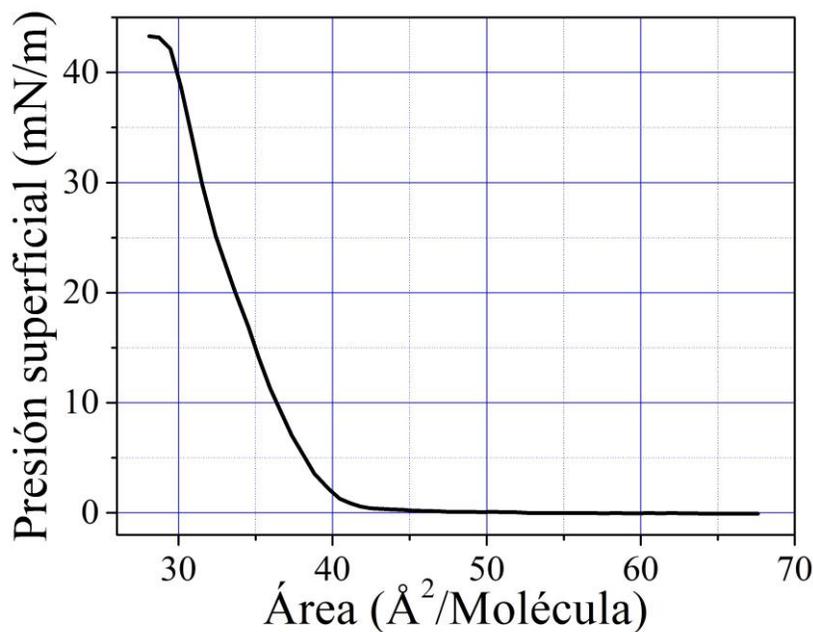


Figura 25: Isoterma de LB del colesterol.

De acuerdo con **Figura 7** de la sección **4.1**, la isoterma del **colesterol** presenta solo dos fases, la líquido-gaseosa y la sólida. Lo cual concuerda con lo que ya se ha reportado con anterioridad en [55, 72, 107].

6.2 Caracterización por Microscopía de Ángulo de Brewster (BAM).

Para tener una mejor caracterización de la monocapa del **colesterol** en la **balanza de LB** antes de ser transferida a los sustratos, se obtuvieron imágenes por la técnica de **microscopía de ángulo de Brewster (BAM)** por las siglas en inglés de Brewster Angle Microscopy). Esto se realizó en los distintos momentos en los que se reducía el área de la **balanza de LB** para ver cómo se formaba la monocapa de **colesterol** en la frontera entre el agua y el aire. Las imágenes se obtuvieron en el Laboratorio de Física de Coloides e Interfases de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí con un elipsómetro FILM_EP4 de la firma Accurion_Solutions For Science, con el apoyo del M. en C. N. Pablo Luis Hernández Adame y el Dr. Jaime Ruiz García. En dicho laboratorio, también se cuenta con un equipo de fabricación de películas delgadas por **LB** similar al que se tiene en el laboratorio de Fisicoquímica de Nanoestructuras en la Unidad Iztapalapa de la Universidad Autónoma Metropolitana. La única diferencia radica en que la

balanza de LB del Laboratorio de Física de Coloides e Interfases es de un área de 400 cm² y la **balanza de LB** del Laboratorio de Fisicoquímica de Nanoestructuras es de 77 cm².

La técnica **BAM**, permite la observación de películas de dimensiones nanométricas formadas sobre la superficie de un líquido, y se ha reportado que resulta de gran utilidad a la hora de caracterizar monocapas de LB [108]. Ésta técnica se basa en la interacción de la luz polarizada con la materia y el hecho de que el estado de polarización de la luz incidente puede cambiar cuando ésta es reflejada desde una superficie. En éste ámbito existe lo que se conoce como **ángulo de Brewster** θ_B .

Al incidir un haz de luz en agua con el ángulo de Brewster, la componente de polarización paralela al plano de incidencia se anula en el haz reflejado. Entonces el haz reflejado posee una polarización lineal justamente en la dirección perpendicular al plano de incidencia independientemente del tipo de polarización propia del haz incidente, véase la **Figura 26**.

La relación entre los índices de refracción n_1 , n_2 y el ángulo de Brewster está dada por $\tan \theta_B = \frac{n_2}{n_1}$ y se conoce como ley de Brewster.

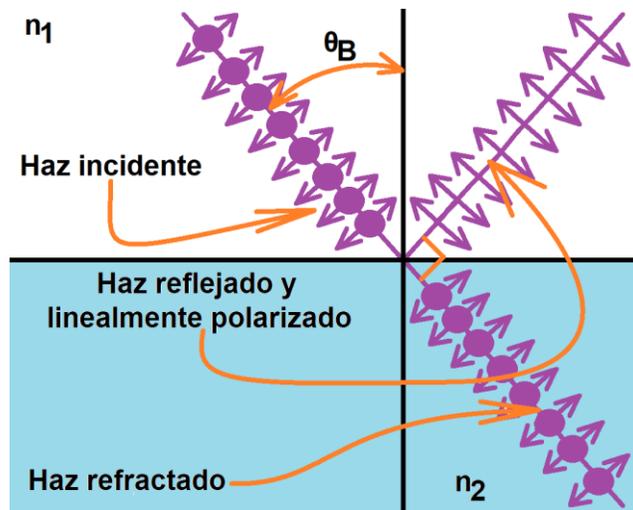


Figura 26: Diagrama de la polarización cuando existe incidencia al ángulo de Brewster θ_B .

Si se hace incidir un haz al ángulo de Brewster que solamente está linealmente polarizado en la dirección paralela al plano de incidencia, entonces el haz reflejado se anula y se produce una transmisión total del haz entre ambos medios, véase la **Figura 27**. Por ende, cualquier objeto presente en el camino óptico del haz incidente polarizado va a cambiar tanto el ángulo de incidencia como su polarización antes de que llegue a la frontera entre el primer medio y el segundo. Esto va a ocasionar que no haya transmisión total del haz y que un observador colocado en el camino óptico del haz reflejado detecte haces de luz.

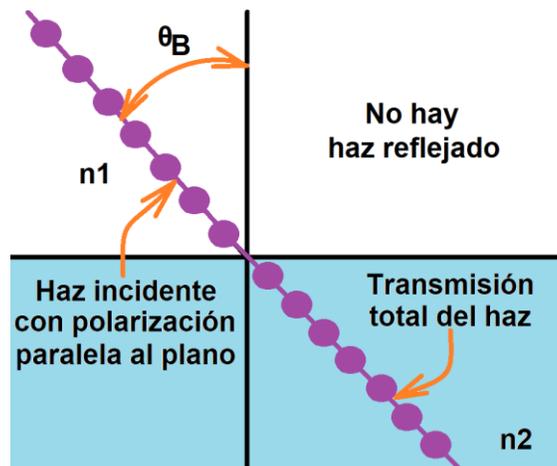


Figura 27: Cuando la luz incide al ángulo de Brewster θ_B y está polarizada en la dirección paralela al plano de incidencia, entonces el haz reflejado se anula produciéndose una transmisión total del haz entre ambos medios.

Cabe aclarar que en la **Figura 26** y **Figura 27** los puntos gruesos a lo largo de la dirección de propagación del haz son símbolos que indican una polarización lineal paralela al plano de incidencia del haz (o lo que es lo mismo, una polarización perpendicular al plano de la hoja donde está impresa esta tesis). Mientras que las flechas indican una polarización perpendicular al plano de incidencia (o lo que es lo mismo, una polarización paralela al plano de la hoja donde está impresa esta tesis). Se ha hecho esta aclaración ya que también existe en la literatura la convención de que los puntos a lo largo de la dirección de propagación de un haz son símbolos que indican polarización paralela al plano de la hoja de la tesis, mientras que las flechas indican polarización perpendicular al plano de la hoja de la tesis.

El sistema experimental con el cual se realizaron los estudios de **BAM** se muestra en la **Figura 28** y **Figura 29**. Un haz láser continuo, de $\lambda=532$ nm y con una polarización lineal paralela al plano de incidencia, se hizo incidir sobre la frontera entre agua (bidestilada y desionizada) y aire dentro del área delimitada por las barreras móviles de una **balanza de LB**. Como ya se ha explicado en la sección **4.1**, en dicha área es donde se depositó la molécula anfifílica de **colesterol**. Por consiguiente se detectó la monocapa de **LB** gracias a que el detector envió una imagen a la computadora del equipo **BAM** que fue el resultado de que las moléculas anfipáticas de colesterol presentes en la frontera entre el agua y el aire, cambiaron la polarización y ángulo de incidencia de los haces incidentes del láser continuo. Las imágenes adquiridas por **BAM** se muestran en una escala de colores de oscuro (que representa agua y por consiguiente una menor altura) a claro (que representa una mayor altura y por consiguiente la monocapa).

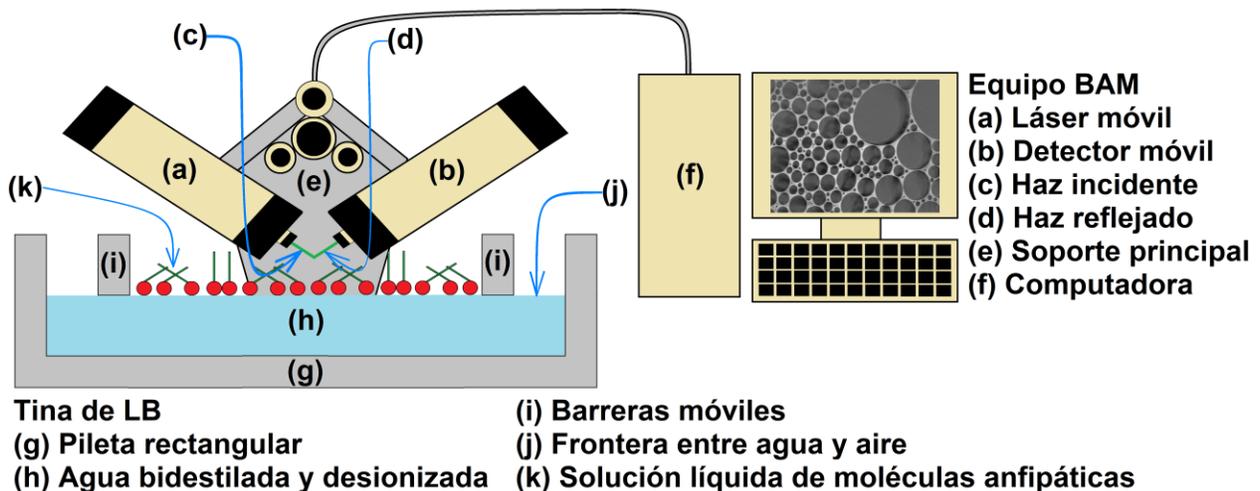


Figura 28: Montaje experimental para caracterizar monocapas de LB por la técnica BAM.

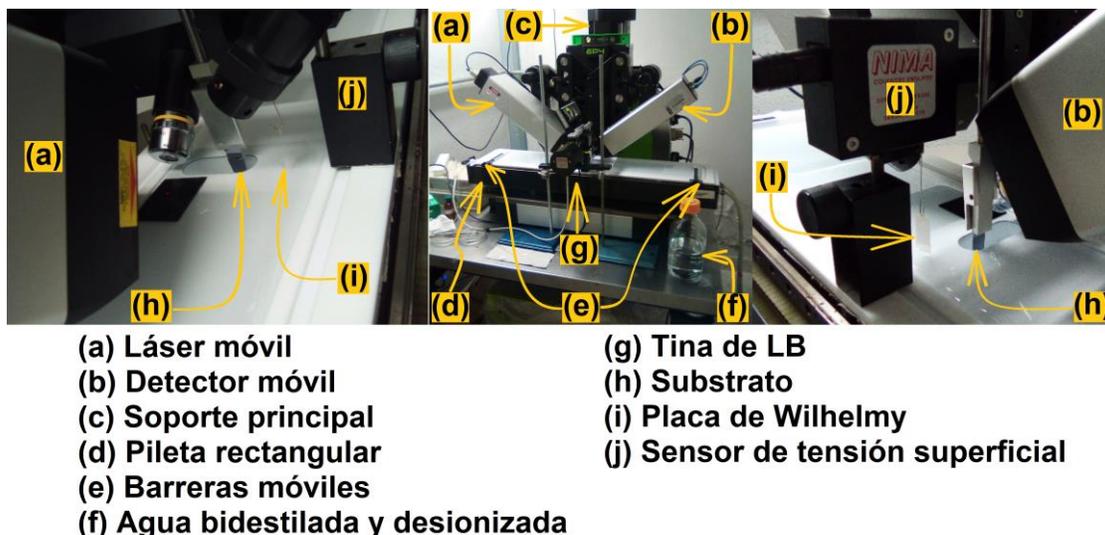


Figura 29: Fotografías del sistema experimental utilizado para caracterizar monocapas de LB por la técnica BAM.

Tanto el láser como el detector de los sistemas experimentales de la **Figura 28** y **Figura 29** son móviles debido a que la caracterización por **BAM** requiere de una continua calibración y alineación óptica. Esto también permite una amplia gama de experimentos ya que el equipo puede hacer incidir haces al ángulo de Brewster sobre las fronteras entre distintos gases y líquidos.

Con esta técnica óptica se obtuvieron imágenes de los distintos momentos en los que se reducía el área de la **balanza de LB** para ver cómo se formaba la monocapa de **colesterol** en la frontera entre el agua y el aire, véase la **Figura 30**, **Figura 31** y **Figura 32**. El símbolo **L** de color amarillo que se encuentra arriba del número **25 μm**, también amarillo, en la parte inferior izquierda de las imágenes anteriores indica la escala de la imagen. Tanto la base como la altura de dicho símbolo miden **25 μm**.

El equipo **BAM** puede caracterizar espesores de monocapas sobre la interface agua-aire utilizando la teoría de incidencia al ángulo de Brewster $\tan \theta_B = \frac{n_2}{n_1}$ y los índices de refracción de las sustancias involucradas (índice de refracción del aire $n_{\text{Aire}} = 1.0002$, el índice de refracción del agua $n_{\text{Agua}} = 1.47$ y el índice de refracción del colesterol $n_{\text{Colesterol}} = 1.333$). Con esto, se pudo obtener un espesor de la monocapa de **colesterol** de alrededor de **2.7±0.3 nm** de espesor.

Dicho espesor que se acerca mucho a la longitud de la molécula de colesterol reportada en la literatura como $\sim 20\text{\AA}$ [1].

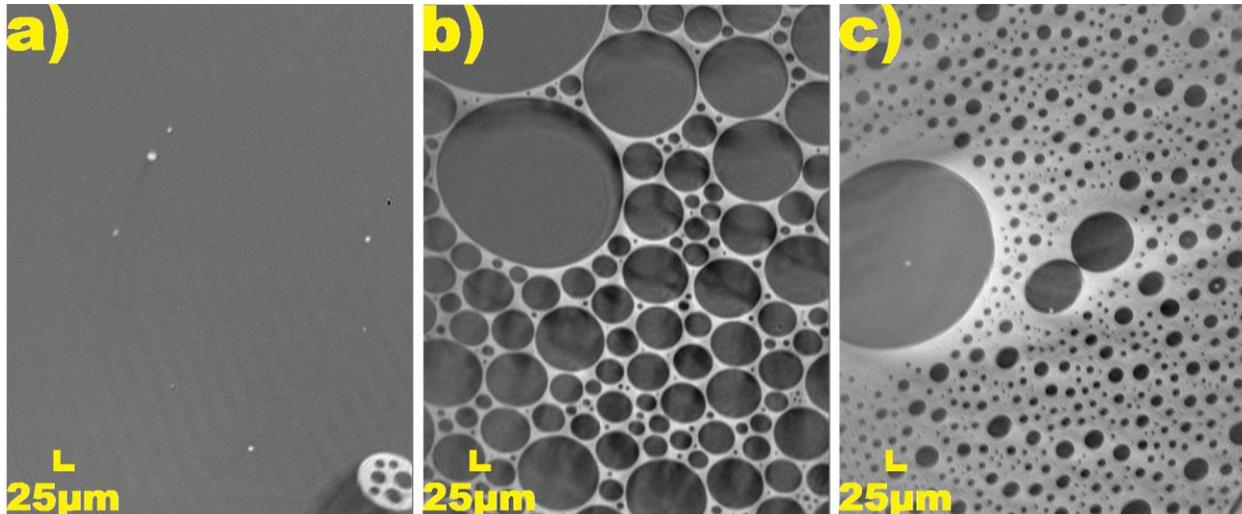


Figura 30: Imágenes de BAM obtenidas a: a) Área de $82\text{\AA}^2/\text{Molécula}$ con presión superficial de 0 mN/m , b) Área de $60\text{\AA}^2/\text{Molécula}$ con presión superficial de 0 mN/m , y c) Área de $57\text{\AA}^2/\text{Molécula}$ con presión superficial de 0 mN/m .

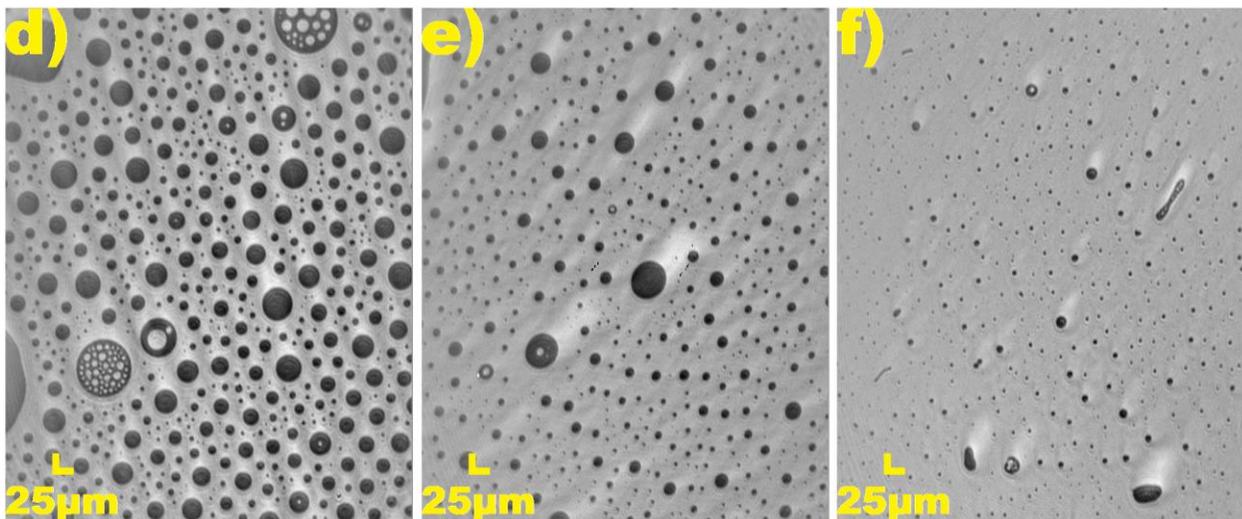


Figura 31: Imágenes de BAM obtenidas a: d) Área de $52\text{\AA}^2/\text{Molécula}$ con presión superficial de 0 mN/m , e) Área de $46\text{\AA}^2/\text{Molécula}$ con presión superficial de 0 mN/m , y f) Área de $43\text{\AA}^2/\text{Molécula}$ con presión superficial de 0 mN/m .

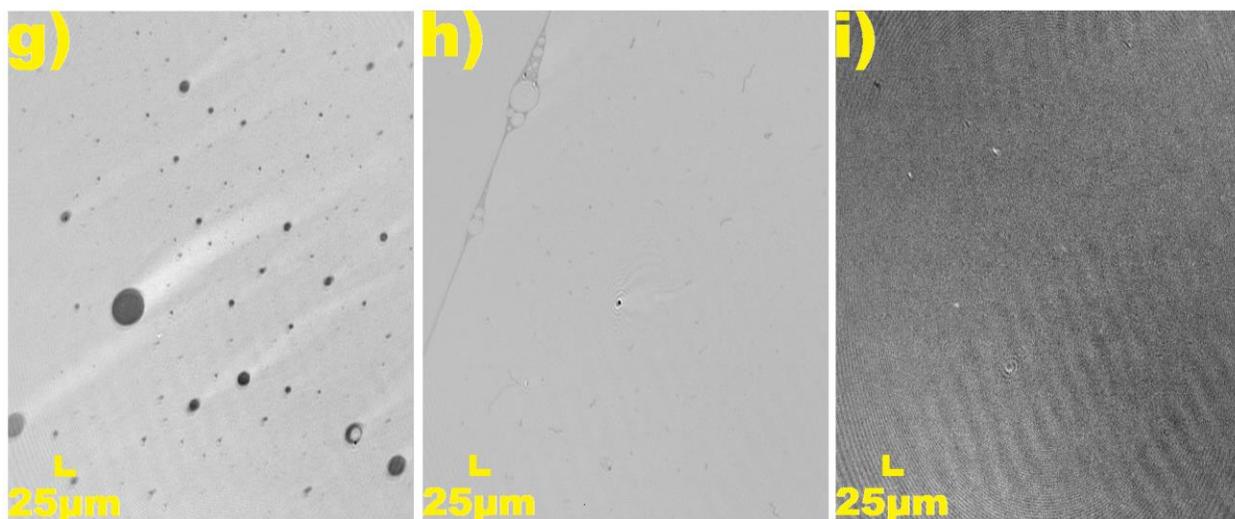


Figura 32: Imágenes de BAM obtenidas a: g) Área de $42 \text{ \AA}^2/\text{Molécula}$ con presión superficial de 0 mN/m , h) Área de $41 \text{ \AA}^2/\text{Molécula}$ con presión superficial de 1 mN/m e i) Área de $40.4 \text{ \AA}^2/\text{Molécula}$ con presión superficial de 14 mN/m .

En todas las imágenes de **BAM** se pueden apreciar sombras (tanto claras como oscuras) y ondulaciones (muy presentes en la imagen **a**) de la **Figura 30** y en la imagen **i**) de la **Figura 32**). Estas son errores de adquisición de la CCD de la cámara producto del movimiento de la monocapa en la **balanza de LB**. En teoría, la imagen **i**) de la **Figura 32** debería ser clara en su totalidad, o similar a la imagen **h**) de la misma figura, pero no se ve así debido a cambios bruscos en la iluminación producto nuevamente del movimiento de la monocapa en la **balanza de LB**.

Como puede verse en la Figura 30, Figura 31 y Figura 32 existe una paulatina formación de la monocapa de colesterol a medida que se reduce el área de la balanza de LB con las barreras. En la Figura 33 se muestra la isoterma del colesterol junto con los diversos puntos (señalados con flechas rojas) en donde fueron tomadas las imágenes por BAM. Esta isoterma se obtuvo con una balanza de LB en el Laboratorio de Física de Coloides e Interfases del Instituto de Física de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí con condiciones usuales de LB pero, debido a las dimensiones de ésta balanza de LB (que cuenta con un área de 400 cm^2), se utilizaron $50 \text{ }\mu\text{L}$ de solución de colesterol anhidrido en cloroformo a una concentración de 1.45 mg/mL y con las barreras móviles a una velocidad de $11 \text{ cm}^2/\text{min}$.

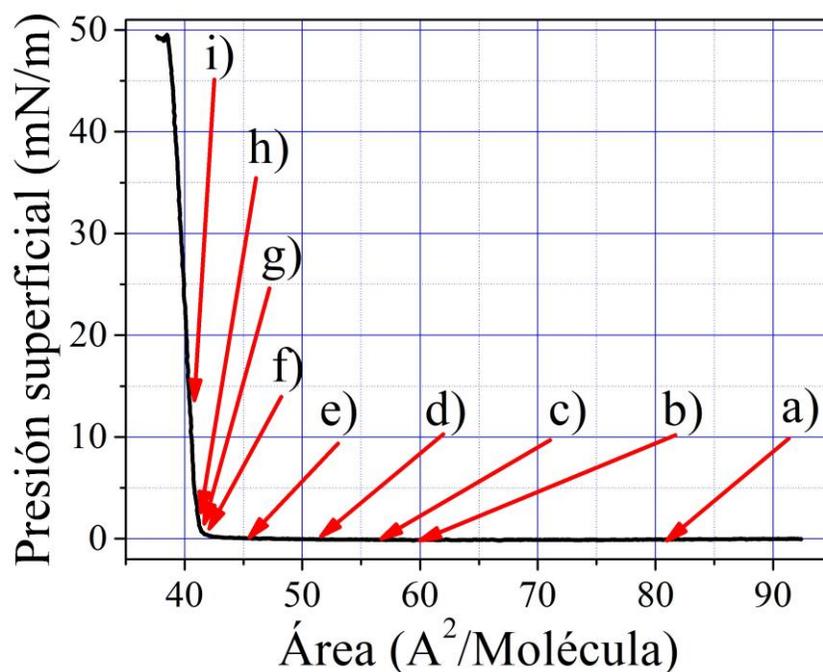


Figura 33: Isoterma de LB del colesterol. En la imagen se encuentran indicados con incisos a)-i) los puntos en donde se tomaron las imágenes por BAM de la Figura 30, Figura 31 y Figura 32.

Aunque en el laboratorio de Fisicoquímica de Nanoestructuras en la Unidad Iztapalapa de la Universidad Autónoma Metropolitana no se cuenta con un equipo de elipsometría como en el Laboratorio de Física de Coloides e Interfases del Instituto de Física de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí; la comparación entre las isotermas de la **Figura 25** y **Figura 33** indica que en ambos laboratorios las monocapas de **colesterol** presentan un comportamiento similar que ya ha sido reportado con anterioridad en [55, 72, 107]. Con lo que podemos concluir que se logró fabricar una monocapa de **colesterol** en la **balanza de LB** del Laboratorio de Fisicoquímica de Nanoestructuras.

En nuestro caso, vamos a sintetizar las monocapas de **colesterol** a **14 mN/m** debido a que las isotermas de la **Figura 25** y la **Figura 33**, así como las imágenes de **BAM g), h)** e **i)** de la **Figura 32** muestran que cualquier presión de transferencia que se elija entre los 10 y 40 mN/m, va a estar dentro de la fase sólida de la isoterma y por ende se va a tener una monocapa uniforme de **colesterol** en la frontera entre el agua y el aire.

6.3 Silanización.

Dado que los sustratos a los que se les depositaba la película de *colesterol* por **LB** debían de tener superficie hidrófoba o hidrófila, algunos sustratos fueron sometidos a un tratamiento previo a depositarles la monocapa de **LB**.

Los **SN** al estar nanoestructurados con Ag, presentan nanorugosidades haciendo así su superficie hidrófoba, es decir, una superficie capaz de mantener una capa de aire entre los puntos de contacto entre una gota de agua y dicha superficie [109, 110]. Por ésta razón, a los **SN** de vidrio y silicio no se les realizó tratamiento alguno previo al depósito de la monocapa de *colesterol*. Otro punto que hay que aclarar es que los sustratos de vidrio y silicio tampoco fueron sometidos a tratamiento alguno para hacer su superficie hidrófoba o hidrófila antes de ser nanoestructurados por **ALP**.

Dado que la superficie de los **SS** de silicio es hidrófila, fue suficiente con que éstos fueran sometidos en baño sónico, enjuagados con etanol y secados con nitrógeno molecular, tal y como se describe en **9.4**.

En cuanto a los sustratos de vidrio, estos tuvieron que ser sometidos a un tratamiento conocido como silanización para hacer su superficie hidrófoba. Durante dicho proceso, los vidrios recibían un baño sónico en jabón industrial, luego eran sometidos a solución piraña, enjuagados con agua desionizada y etanol, secados con nitrógeno molecular y por último encerrados dentro de un desecador con *hexametildisilazano* (**HMDS**) por 24 horas para que dicho compuesto al evaporarse se depositara en la superficie de los sustratos de vidrio haciendo así su superficie hidrófoba [111-114], todo tal y como se describe en **9.4**. El **HMDS** es un material utilizado en la industria de semiconductores como agente de acoplamiento para aumentar la adhesión entre una oblea de silicio y un recubrimiento foto resistente [115] y su estructura química está dada en la **Figura 34** [113, 115].

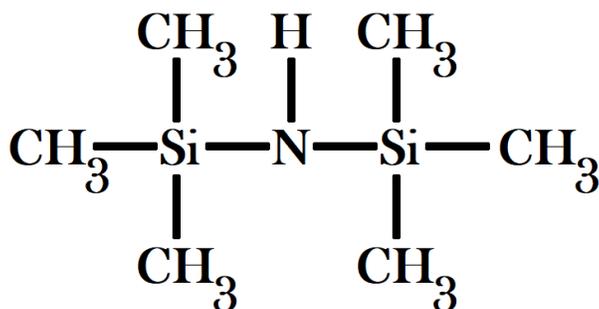


Figura 34: Estructura química del HMDS.

En todo el proceso de silanización el ataque químico en solución piraña resulta de gran importancia ya que esta mezcla de tres partes de ácido sulfúrico (H_2SO_4) y una parte de peróxido de hidrógeno (H_2O_2), además de remover residuos orgánicos, hidroxila la superficie del vidrio agregando grupos hidroxilo (OH) y la hace hidrófila [113, 116]. Una vez que la superficie de los sustratos de vidrio ha sido atacada, el HMDS puede adherirse de acuerdo al mecanismo de reacción mostrado en la **Figura 35**, [115].

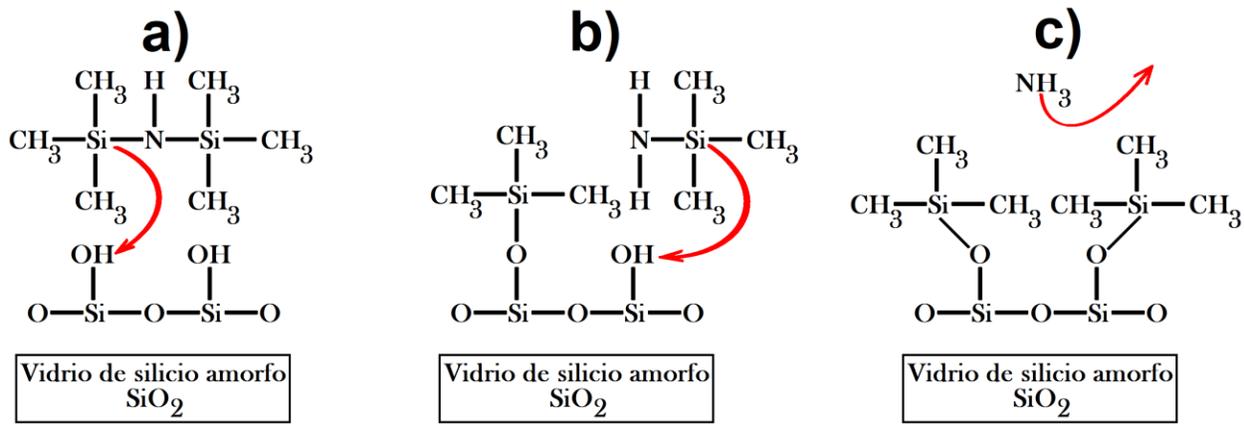


Figura 35: Mecanismo de reacción del HMDS en la superficie del sustrato de vidrio atacado por solución piraña.

Dicho mecanismo muestra que **(a)** primero el **HMDS** reacciona con un grupo hidroxilo de la superficie uniendo un grupo trimetilsilano $Si(CH_3)_3$ a la superficie del sustrato y dejando libre un trimetilaminosilano $Si(CH_3)_3NH_2$, **(b)** a su vez el trimetilaminosilano reacciona nuevamente con la superficie depositando un nuevo trimetilsilano a la superficie del sustrato y **(c)** dejando como subproducto amoníaco, [115]. Esto hace que la superficie del vidrio quede hidrófoba debido a los trimetilsilanos adheridos [111-113].

6.4 Deposito por la técnica de LB.

Con los **SN** ya fabricados, y con los **SS** limpios y con su debido tratamiento, se procedió a depositarles una monocapa de **colesterol** usando la **balanza de LB** y las **condiciones usuales de LB** pero con una concentración de 1.45 mg/mL de **colesterol** en cloroformo. Esto de la siguiente manera:

Primero se preparó la disolución usual de **colesterol** en cloroformo a una concentración de 1.45 mg/mL y esta se dejó agitar por alrededor de 50 minutos. Hoy en día aún no hay estudios que revelen algún cambio en la estructura química de las moléculas anfipáticas al ser disueltas en el cloroformo. Así que en la presente tesis asumimos que el **colesterol** no se modifica al ser disuelto en el cloroformo.

Luego de ello, en la **balanza de LB** con agua bidestilada y desionizada y con sus barreras abiertas a un área máxima de 77cm^2 , se depositaron (con una micro jeringa) $5\ \mu\text{L}$ de solución en la interface agua-aire y se dejó evaporar el cloroformo por alrededor de 30 minutos.

El valor numérico de 1.45 mg/mL para la concentración de **colesterol** en cloroformo, el peso molecular del **colesterol** (386.26g/Mol) y la cantidad de $5\ \mu\text{L}$ de solución depositada en la interface agua-aire de la **balanza de LB**, indican que se tienen alrededor de 1.13×10^{16} moléculas anfipáticas de **colesterol** (lo que equivale a 1.87×10^{-8} Moles de **colesterol**) en el área delimitada por las barreras de la **balanza de LB**.

Transcurridos los 30 minutos, se obtuvo la isoterma del **colesterol** a una velocidad de barreras de $2\text{cm}^2/\text{min}$ y después se dejó relajar el sistema abriendo las barreras a la misma velocidad. Conocida la isoterma del colesterol y con la presión superficial de síntesis identificada en la misma isoterma, se procedió a sintetizar las monocapas a una presión superficial de **14 mN/m**. Es decir, se mantenía una presión superficial de **14 mN/m** en la **tina de LB** con las barreras a una velocidad de $2\text{cm}^2/\text{min}$ mientras se hacía descender y/o emerger el sustrato (ya fuese **SN** o **SS**) a una velocidad de 1mm/min.

Un factor que influye en la fabricación de películas por **LB** es la velocidad a la que las barreras comprimen la monocapa; ya que entre mayor sea la velocidad de compresión, el sistema se aleja del equilibrio termodinámico. Por ello se recomienda reducir el área de la **balanza de LB** con las barreras a bajas velocidades mientras se extrae el sustrato igualmente a velocidades

bajas. Esto asegura que la transferencia de la monocapa de la interface agua-aire a la superficie del sustrato sea un proceso cuasi estático.

En el presente experimento, se procuró que idealmente la monocapa de **colesterol** fuese transferida de la interface aire-agua al sustrato en un área de 2 cm². Si consideramos ésta cantidad en angstroms cuadrados ($2 \times 10^{16} \text{ \AA}^2$) y que el área de la molécula de **colesterol** en monocapa es de alrededor de 39~40 Å² [55], se tiene entonces un total de 5×10^{14} moléculas de **colesterol** (8.3×10^{-10} Moles de **colesterol**) idealmente adheridas a la superficie del sustrato.

Las películas de **LB** fueron sintetizadas a presión atmosférica (760 Torr) y a una temperatura ambiente de 25~27 °C. Se decidió así porque cambios bruscos en la presión y temperatura pueden modificar la forma de la isoterma.

De esta manera se elaboraron monocapas de **colesterol** sobre sustratos de silicio, sustratos de silicio con nanoestructuras de Ag, sustratos de vidrio con silano y sustratos de vidrio con nanoestructuras de Ag.

Mientras se sintetizaban las monocapas de **LB**, se registró la posición del sustrato en relación al área y se tomó también una isoterma de **LB** conocida como isoterma de síntesis. Al superponer estas dos gráficas puede verse como la presión superficial se mantiene constante reduciendo el área con las barreras, mientras el sustrato emerge (si su superficie es hidrófila, como por ejemplo los sustratos de silicio) o se sumerge (si su superficie es hidrófoba, como por ejemplo los sustratos de vidrio con **HMDS**, o los **SN** con Ag) en la **balanza de LB**, véase la **Figura 36** y **Figura 37**.

En la **Figura 36** puede verse como la **balanza de LB** mantiene una presión superficial constante (reduciendo el área con las barreras móviles) mientras el sustrato de superficie hidrófila (los **SS** de silicio) emerge de la **balanza de LB**. En cambio, en la **Figura 37** puede verse como la **balanza de LB** mantiene una presión superficial constante (reduciendo el área con las barreras móviles), mientras el sustrato de superficie hidrófoba (los **SS** de vidrio con **HMDS** y los **SN** con Ag) se sumerge en la **balanza de LB**.

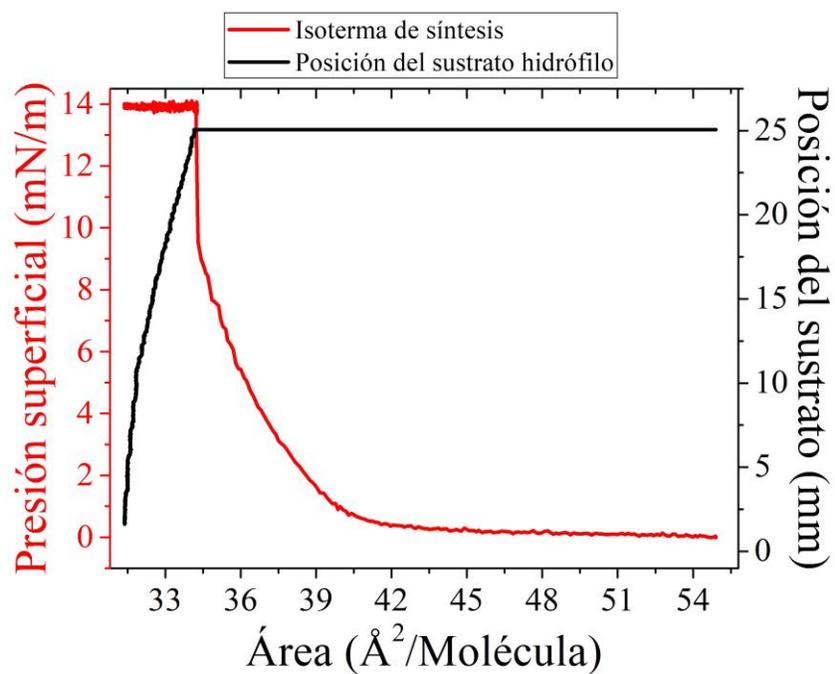


Figura 36: Isoterma de síntesis (en rojo) y posición del sustrato hidrófilo (en negro) con respecto al área.

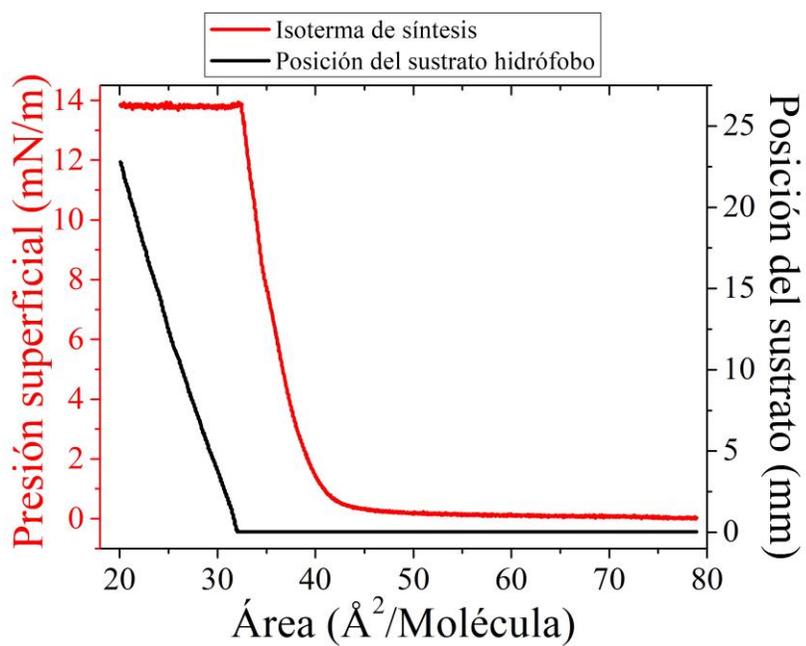


Figura 37: Isoterma de síntesis (en rojo) y posición del sustrato hidrófobo (en negro) con respecto al área.

Como ya se ha explicado en la sección **4.1**, cuando el sustrato se sumerge o extrae de la **balanza de LB** y se pegan moléculas anfipáticas en él, la pérdida de las moléculas de material que se van adhiriendo al sustrato causa una disminución en la presión superficial de la monocapa. Por ello dicha pérdida de material debe ser compensada con una disminución en el área para mantener la presión superficial constante. En las gráficas de la **Figura 36** y **Figura 37** puede verse que la **balanza de LB** evidentemente mantiene una presión superficial de **14 mN/m** mientras sumerge o extrae el sustrato para la fabricación de películas de **LB** de **colesterol** sobre los **SS** y los **SN**. Lo que confirma que el equipo pudo ser utilizado para la fabricación de películas de **LB**.

6.5 Caracterización por Microscopía de Fuerza Atómica (AFM).

Para verificar que las monocapas de *colesterol* de la *balanza de LB* fueron transferidas y adheridas a la superficie de los **SS** y los **SN**, se realizaron estudios de **Microscopía de Fuerza Atómica** en el Laboratorio de Polímeros del Instituto de Física de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí con el apoyo del M. en C. Gregorio Sánchez Balderas y el Dr. José Elías Pérez López. Las mediciones fueron realizadas con un microscopio de fuerza atómica de la firma Bruker, modelo Dimension Edge. El modo de operación fue el intermitente (tapping), por lo que fueron utilizadas puntas de Silicio (modelo OTESPA-R3) con cantiléver de geometría rectangular, altura de punta de entre 9 y 19 μm y un radio de entre 7 y 10 nm.

La **Microscopía de Fuerza Atómica (AFM)** por sus siglas en inglés Atomic Force Microscopy) es una técnica versátil perteneciente a la familia de microscopias de escaneo por sonda las cuales generan imágenes a partir de la interacción directa de una punta con la superficie de la muestra en lugar de coleccionar fotones o haces de partículas [117].

La técnica fue desarrollada en 1986 por el físico alemán Gerd Binnig y el físico suizo Heinrich Rohrer (ambos galardonados con el premio Nobel) [118] y mejorada en 1988 con una implementación óptica haciéndola así una técnica con instrumentación mecano-óptica [119]. Básicamente un microscopio de fuerza atómica consiste en un voladizo (o cantiléver) con una punta afilada (fabricada normalmente en forma piramidal y de silicio o nitruro de silicio), montado en un piezoeléctrico que controla su movimiento. Conforme se realiza el escaneo de la superficie, las interacciones entre la punta afilada del voladizo y la topografía de la superficie hacen desplazar al voladizo. Dicho desplazamiento es detectado mediante la deflexión de un haz láser que, luego de incidir en el voladizo, impacta en un foto detector, tal y como lo muestra la **Figura 38** [120]. Posteriormente se construye una imagen a partir de la esta deflexión del haz láser.

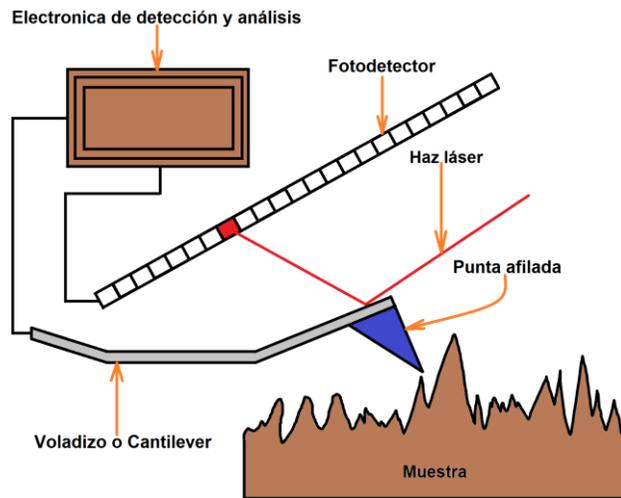


Figura 38: Diagrama básico de un microscopio de fuerza atómica.

El microscopio de fuerza atómica crea imágenes de la topografía de la superficie analizando la deflexión del haz láser conforme la punta afilada hace escaneos de la superficie. La mejora implementada en 1988 que consistió en agregar el haz láser y basar el análisis en la deflexión de este permitió una mejora en la sensibilidad de a técnica ya que el desplazamiento del cantiléver puede ser amplificado modificando el camino óptico del haz láser [119].

Las interacciones, que pueden ser atractivas o repulsivas, entre objetos puntuales o átomos [121], son el principio básico de operación del microscopio en dos modos principales:

Modo de contacto: En este modo, se mantiene una fuerza constante entre la muestra de análisis y la punta afilada mientras ésta sigue el contorno de la superficie. A partir de los cambios en la posición del cantiléver producto de la interacción repulsiva entre la punta afilada y la muestra de análisis se genera una imagen conocida como imagen de altura [120].

Modo de no contacto: En este modo de operación el voladizo mantiene la punta afilada oscilando a su frecuencia de resonancia en la dirección Z a una amplitud de 0.1 a 10 angstroms [118] y a una distancia de entre 5 y 15 nm [120] sobre la superficie de la muestra. La fuerza atractiva (que en su mayoría es debido a fuerzas de van der Waals [122] o interacciones dipolares y Coulombianas [121]) cambia dependiendo de la distancia entre la muestra de análisis y la punta afilada. Estos cambios de fuerza inducen a su vez modificaciones en la amplitud y fase de oscilación del cantiléver y la punta afilada [120]. Por último, esos corrimientos en frecuencia, fase y amplitud pueden ser usados para generar imágenes [118, 120].

Con esta técnica mecano-óptica se obtuvieron las imágenes de *AFM* de la *Figura 39* y *Figura 40* para los sustratos de vidrio y las imágenes de la *Figura 41* para los sustratos de silicio. En ellas se muestra la topografía de altura (Z) en nanómetros y en escala de colores de oscuro (menor altura) a claro (mayor altura). El valor máximo de cada escala de colores se indica en la parte superior derecha de cada imagen de *AFM*. Las gráficas adjuntas muestran la altura (Z) contra el ancho, ambos en nanómetros, de un corte transversal (línea blanca) de las imágenes de *AFM*.

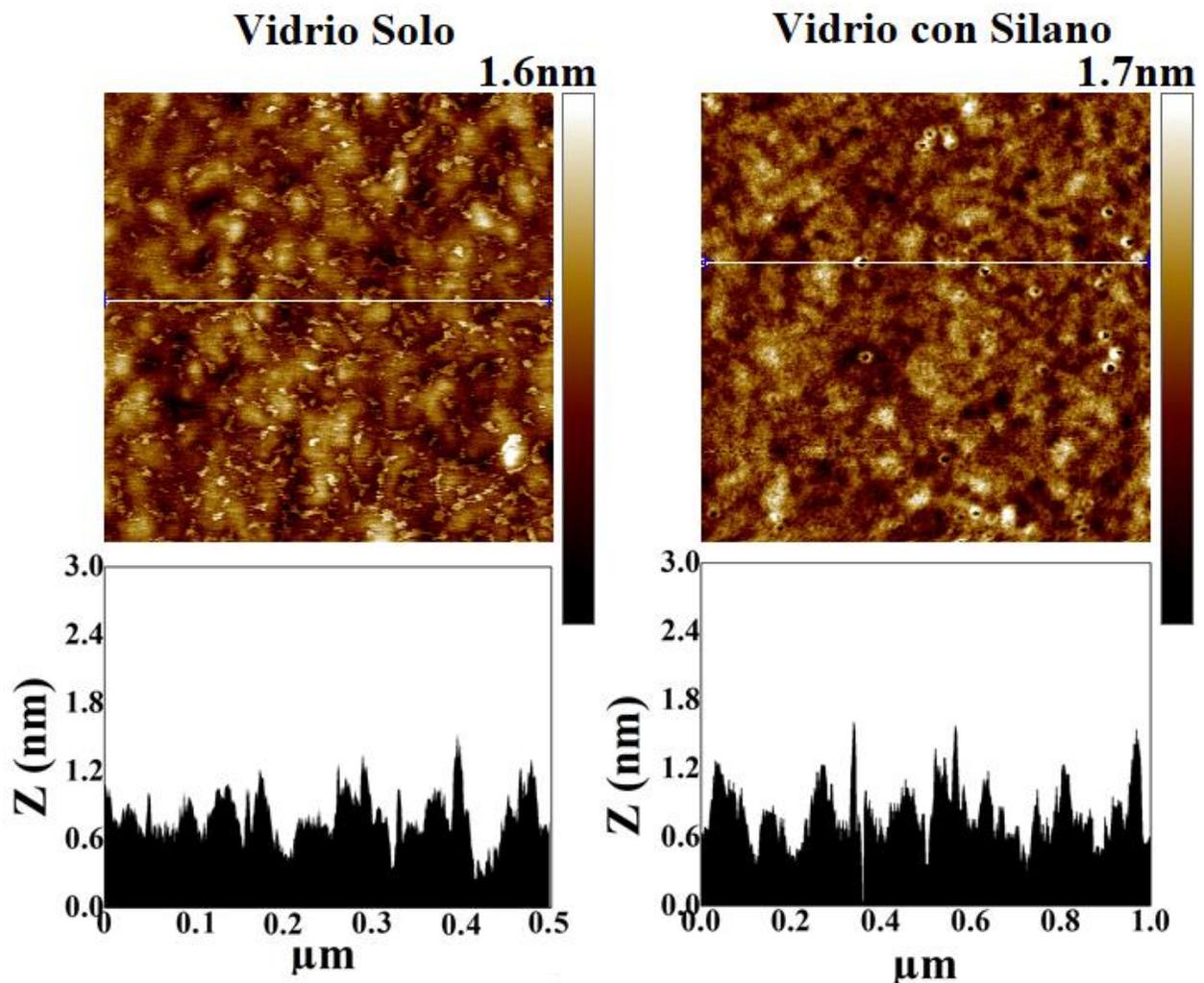


Figura 39: Imágenes de AFM en dos dimensiones de los sustratos de vidrio y vidrio con silano.

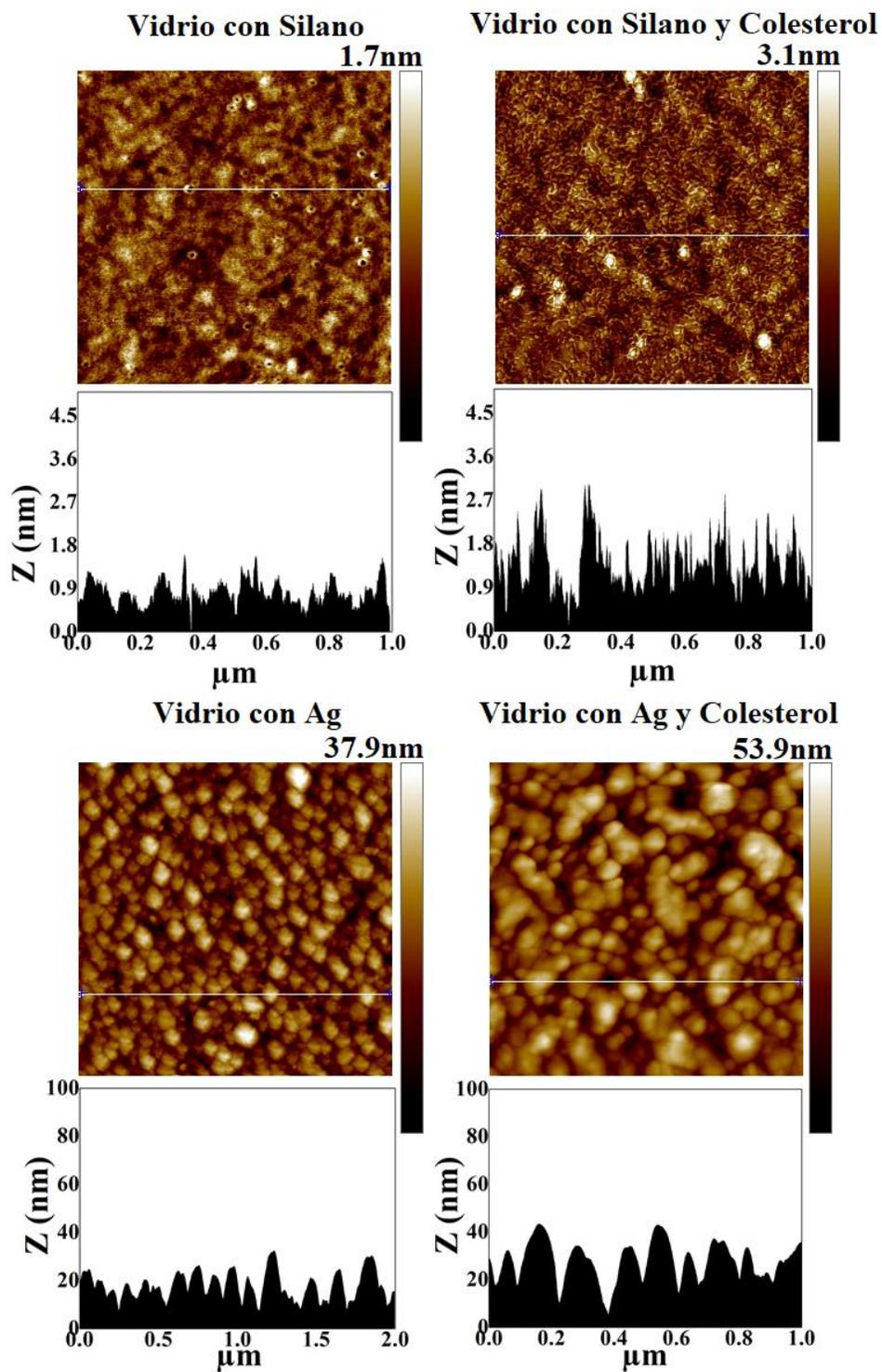


Figura 40: Imágenes de AFM en dos dimensiones de los SS y SN de vidrio con monocapa de colesterol depositada por LB.

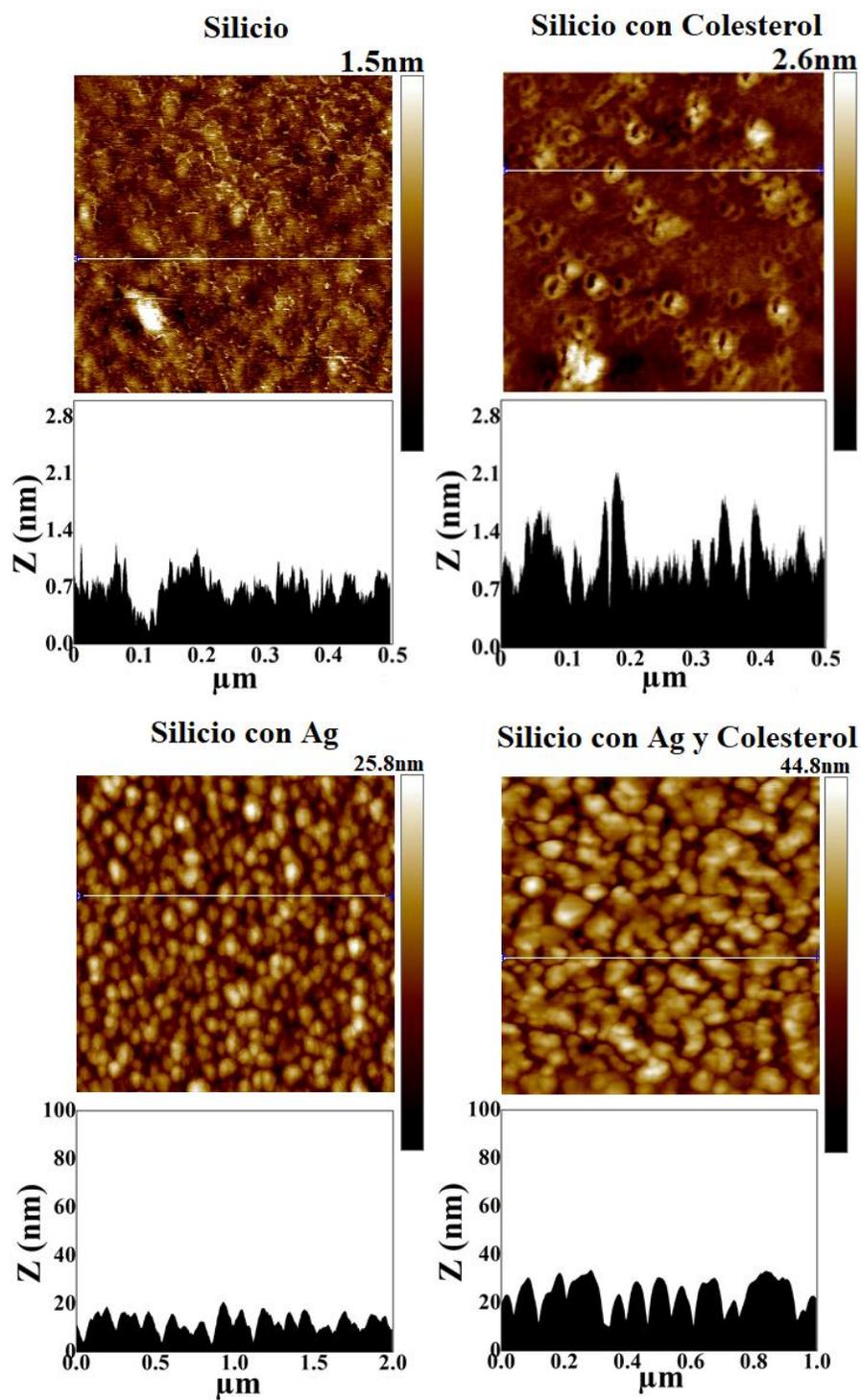


Figura 41: Imágenes de AFM en dos dimensiones de los SS y SN de silicio con monocapa de colesterol depositada por LB.

En las imágenes de **AFM** se pueden apreciar líneas decoloradas así como zonas difusas que son errores de adquisición del equipo de **AFM**. Esta especie de ruido se atribuye a que la punta del cantiléver puede encontrarse muy cerca de la topografía de la muestra. También a que la punta se ha encontrado con cúmulos grandes de materia (como por ejemplo residuos de polvo) durante el escaneo y esto ha causado perturbaciones en ella. Dichos problemas ya se han presentado y reportado en la literatura y ante ellos se recomienda aumentar la distancia entre la muestra y la punta del cantiléver, reducir la zona y velocidad de escaneo e incluso cambiar la punta del **AFM**. Otras soluciones alternas a la presencia de ruido en las imágenes puede resolverse al verificar el correcto funcionamiento del sistema de aislamiento acústico y mecánico que evita tener perturbaciones en el **AFM**, así como revisar la fuente de alimentación del equipo.

Al comparar las micrografías de la **Figura 39**, atribuimos las diferencias topográficas entre el vidrio y el vidrio con silano a la presencia de trimetilsilanos adheridos a la superficie del vidrio durante el proceso de silanización para hacer hidrófoba la superficie del vidrio. En la imagen del **AFM** del silicio con silano de la **Figura 39** podemos ver cúmulos con alturas de entre **1.2 y 1.8 nm**.

Al observar las micrografías del vidrio con silano y vidrio con silano y **colesterol** de la **Figura 40**, podemos distinguir estructuras en este último que ya han sido reportadas en [72, 107, 123] y se atribuyen a monocapas de colesterol. La topografía del vidrio con silano tiene estructuras con alturas de entre **1.2 y 1.8 nm**. Mientras el vidrio con silano y **colesterol** tiene estructuras con alturas de entre **1.9 y 3 nm**.

Al comparar las micrografías del vidrio con Ag y el vidrio con Ag y **colesterol** de la **Figura 40**, podemos ver una diferencia considerable en la magnitud de la altura de la topografía. Mientras que en la micrografía del vidrio con Ag se tienen estructuras con alturas de entre **15.7 y 31.9 nm**, en el vidrio con Ag y **colesterol** se tienen estructuras más anchas y con alturas de entre **22.2 y 43.5 nm**.

Dichas diferencias en la topología de los sustratos anteriores se atribuyen a la presencia de **colesterol** depositado por **LB**.

Al comparar las imágenes de **AFM** del silicio con las imágenes del silicio con **colesterol** de la **Figura 41**, podemos ver que la primera cuenta con estructuras entre **0.7 y 1.24 nm** mientras que la segunda cuenta con estructuras de entre **1.3 y 2.1 nm** de alto. Si estos resultados los

comparamos con el espesor obtenido por **BAM** de la monocapa de **colesterol** (que fue de alrededor de 2.7 ± 0.3 nm y se acerca a la longitud de la molécula de colesterol de $\sim 20\text{\AA}$ que se reporta [1]), podemos visualizar que se depositaron al sustrato de silicio por la técnica de **LB**, estructuras con un espesor muy cercano al de la monocapa de **colesterol** en la **balanza de LB**. Dichas estructuras de **colesterol** ya han sido reportadas con anterioridad en [72]. Con lo que podemos asegurar de nueva cuenta que se depositó **colesterol** sobre el sustrato de silicio por la técnica **LB**.

Las imágenes de **BAM** de las **Figura 30 a Figura 32** junto con los resultados anteriores de los análisis las imágenes de **AFM** nos indican que antes de sumergir o extraer el susustrato de la iterface aire-agua, tenemos una monocapa de 2.7 ± 0.3 nm de grosor de **colesterol**. Pero a la hora de extraer o sumergir el sustrato, los estudios de **AFM** muestran que el **colesterol** a escala micrométrica se está adhiriendo al sustrato por **LB** en forma de estructuras y no de manera uniforme lo que se atribuye a que las superficies tanto de los **SS** de silicio como los de vidrio no son totalmente hidrófobas y/o hidrófilas. Ante este problema se propone que los procesos de limpieza y/o silanización sean más minuciosos. También se sugiere depositar un mayor número de monocapas de **LB** sobre los sustratos (en el caso de los presentes experimentos solo se depositó una monocapa de **colesterol**) para que el depósito de estructuras de colesterol cubran un área mayor a escala micrométrica.

En cuanto a la comparación entre las micrografías de silicio nanoestructurado con Ag y silicio nanoestructurado con Ag y con **colesterol**, también de la **Figura 41**, volvemos a ver una diferencia en la topografía. Mientras que en la imagen del silicio con Ag se tienen estructuras con alturas de entre 10.1 y 20.7 nm, en la imagen del silicio con Ag y **colesterol** tenemos estructuras anchas y de entre 21.2 y 33.5 nm de altura. En este caso vemos una diferencia en altura entre los **SN** y los **SN** con **colesterol**, lo que indica que de nueva cuenta se tiene un depósito no uniforme de la monocapa de colesterol por **LB**. Esto se atribuye a que el **colesterol** se deposita en los huecos y convexidades en las rugosidades de la topografía de la superficie nanoestructurada, lo que hace que el depósito de **colesterol** no sea uniforme. Ante este problema se sugiere realizar un mayor número de depósitos de monocapas de **LB** (en el caso de los presentes experimentos solo se depositó una monocapa de **colesterol**) sobre la superficie nanoestructurada para que el colesterol cubra las fallas en la topografía de la superficie.

En este capítulo se realizaron estudios de **AFM** a los **SS** y **SN** antes y después de haberles depositado una monocapa de **colesterol** por la técnica de **LB**. Las diferencias en las topografías de las imágenes de **AFM** dadas por la aparición de estructuras, que según la literatura marcan la presencia de **colesterol**, llevaron a la conclusión de que se lograron depositar monocapas de **colesterol** por la técnica de **LB** sobre los **SS** y **SN** de vidrio y silicio. En el siguiente capítulo se realizarán estudios de **espectroscopía Raman** para mostrar que el efecto **SERS** que presentan los **SN** resulta útil para caracterizar las películas de **LB**.

7 Capítulo IV: Espectroscopía Raman y efecto SERS.

A continuación se presentan los resultados de los análisis por la técnica de **espectroscopía Raman** y a través de su discusión se pretende mostrar que el efecto de Espectroscopía Raman Amplificada por efectos de Superficie (**SERS** por las siglas en ingles de Surface Enhanced Raman Spectroscopy) ayuda en la caracterización de películas delgadas de **colesterol** fabricadas por la técnica **LB**.

7.1 Espectroscopía Raman.

La **espectroscopía Raman**, llamada así en honor al físico hindú Chandrasekhara Venkata Raman (7 de noviembre de 1888- 21 de noviembre de 1970) quien fue galardonado con el premio nobel de física en 1930, es una técnica de análisis y caracterización de materiales basada en la interacción de la radiación con la materia. La información proporcionada por la **espectroscopía Raman** es el resultado de un proceso de interacción de radiación electromagnética con la materia y proporciona información sobre las vibraciones y/o rotaciones moleculares en compuestos químicos. También proporciona información sobre modos normales de vibración de organizaciones atómicas. Por ejemplo, se pueden obtener espectros Raman diferentes de átomos de carbono en el diamante [124, 125] y en el grafeno [126, 127].

Cuando la luz choca con una substancia pueden ocurrir dos situaciones. Si la energía de los fotones incidentes no se altera luego de la colisión con las moléculas de la substancia, los fotones dispersados por la substancia conservaran la misma frecuencia que tenían cuando incidieron. A este tipo de colisión se le conoce como dispersión elástica o dispersión Rayleigh.

Cuando existe transferencia de energía de la substancia a los fotones y viceversa, los fotones dispersados quedan con una mayor o menor energía respecto al inicio. A este tipo de dispersión se le conoce como dispersión Raman y es un ejemplo de dispersión inelástica ya que en teoría ocurre cuando la luz golpea una molécula e interacciona con su nube electrónica y con sus enlaces moleculares [128]. La molécula luego de ser golpeada por la luz, pasa a un estado energético excitado y al relajarse, regresa a un estado energético diferente al estado en que se encontraba antes de entrar en interacción con la luz.

Debido a la diferencia entre la energía original de la molécula y la energía de su estado final, los fotones emitidos (o dispersados) cuentan con un corrimiento (hacia el rojo o hacia el azul) debido al cambio en frecuencia que sufren durante el proceso.

Si los fotones dispersados son menos o más energéticos que antes de interactuar con la sustancia, se da la clasificación de la dispersión Raman en corrimiento Stokes y corrimiento de anti Stokes como sigue [128, 129]:

Sean:

E_m^i = Energía inicial de la molécula.

E_m^f = Energía final de la molécula.

ν^i = Frecuencia inicial del fotón.

ν^f = Frecuencia final del fotón.

ν^t = Frecuencia de transición.

λ^i = Longitud de onda inicial del fotón.

λ^f = Longitud de onda final del fotón.

Corrimiento de Stokes:

Si el estado vibracional final de la molécula es más energético que el estado inicial ($E_m^i < E_m^f$), entonces el fotón emitido (la luz dispersada) cuenta con una frecuencia menor con respecto a la frecuencia inicial ($\nu^i > \nu^f$). En otras palabras, los fotones dispersados sufren un corrimiento hacia el **rojo** ($\lambda^f > \lambda^i$) por **dar energía a la molécula** y sacarla de su estado inicial de vibración a uno de mayor energía. A este corrimiento también se le conoce como dispersión de Stokes-Raman (Stokes Shift), véase la **Figura 42**.

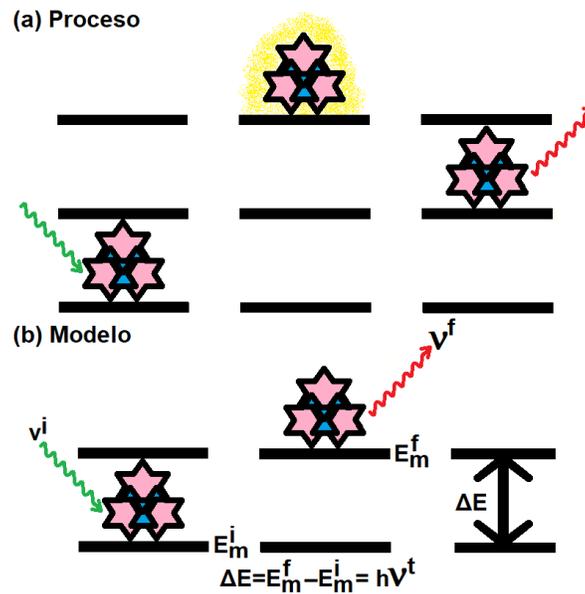


Figura 42: Dispersión Raman del tipo Stokes. (a) Cuando la luz incide sobre la molécula, ésta pasa a un estado energético excitado y al relajarse, regresa a un estado energético con una mayor energía que al principio. (b) Los fotones dispersados sufren un corrimiento hacia el rojo (reducen su energía y por lo tanto aumentan su longitud de onda) por dar energía a la molécula y sacarla de su estado inicial de vibración a uno de mayor energía.

Veamos la conservación de energía en este caso:

La energía inicial total del sistema está dada por $E^i = E_m^i + h\nu^i$ y la energía final del sistema

está dada por $E^f = E_m^f + h\nu^f$. Entonces podemos deducir que $h\nu^f = h\nu^i - \Delta E = h(\nu^i - \nu^t)$.

Así que la energía final del sistema está dada por $E^f = E_m^f + h(\nu^i - \nu^t)$. Por conservación de

la energía se tiene entonces $E^i = E_m^i + h\nu^i = E_m^f + h(\nu^i - \nu^t) = E^f$.

Corrimiento anti Stokes:

Si el estado vibracional final de la molécula es menos energético que el estado inicial ($E_m^i > E_m^f$), entonces el fotón emitido (la luz dispersada) cuenta con una frecuencia mayor con respecto a la frecuencia inicial ($\nu^i < \nu^f$). En otras palabras, los fotones dispersados sufren un corrimiento hacia el **azul** ($\lambda^f < \lambda^i$) por **recibir energía de la molécula** y llevarla a un estado menos energético que su estado inicial de vibración. A este corrimiento también se le conoce como corrimiento anti Stokes (anti-Stokes Shift), véase la **Figura 43**.

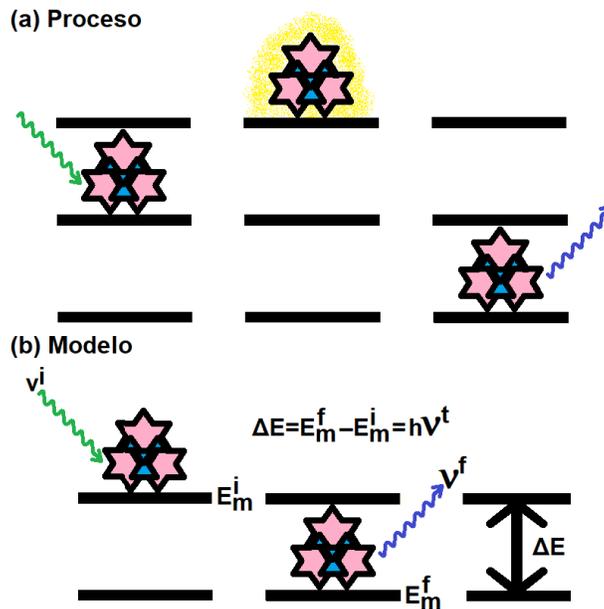


Figura 43: Dispersión Raman del tipo Anti Stokes. (a) Cuando la luz incide sobre la molécula, ésta pasa a un estado energético excitado y al relajarse, regresa a un estado energético con una menor energía que al principio. (b) Los fotones dispersados sufren un corrimiento hacia el azul (aumentan su energía y por lo tanto disminuye su longitud de onda) por recibir energía de la molécula y sacarla de su estado inicial de vibración a uno de menor energía.

Veamos la conservación de energía en este caso:

La energía inicial total del sistema está dada por $E^i = E_m^i + h\nu^i$ y la energía final del sistema

está dada por $E^f = E_m^f + h\nu^f$. Entonces podemos deducir que

$h\nu^f = h\nu^i + \Delta E = h(\nu^i + \nu^t)$. Así que la energía final del sistema está dada por

$E^f = E_m^f + h(\nu^i + \nu^t)$. Por conservación de la energía se tiene entonces

$$E = E_m^i + h\nu^i = E_m^f + h(\nu^i + \nu^t) = E^f.$$

Como tanto en el corrimiento Stokes y anti Stokes, las frecuencias ν de la radiación incidente y dispersada son las que están involucradas en el proceso de dispersión, se ha tomado la costumbre de utilizar los números de onda $k=1/\lambda$ (proporcionales a las frecuencias) como pilares fundamentales en la construcción de lo que se conoce como espectros Raman [63].

La **espectroscopía Raman** consiste en recolectar con un espectrómetro la radiación dispersada y presentarla como un “espectro” en el cual la intensidad de la radiación recolectada está en función del cambio en frecuencia (o número de onda) que ocurre durante el proceso de dispersión. Dicho cambio en frecuencia entre la radiación incidente y la radiación dispersada debe ser igual a la frecuencia de vibración de las moléculas.

Estos espectros consisten en una serie de picos o bandas que son una huella dactilar de los modos de vibración de la molécula en estudio y han adquirido rápidamente una gran importancia en química orgánica.

La **espectroscopía Raman** proporciona información sobre las vibraciones intermoleculares e intramoleculares, sobre la composición de una sustancia, puede monitorear procesos de cristalización, revelar mecanismos de reacción y cinética química, etc.

Como ya se explicó, la dispersión Raman ocurre cuando la luz golpea una molécula e interacciona con su nube electrónica y con sus enlaces moleculares [128], así que un requisito esencial para que una sustancia o material pueda ser analizado por **espectroscopía Raman** es que tenga vibraciones y/o rotaciones resultado de una polarización de los componentes moleculares de dicha sustancia (electrones y enlaces). Puesto que la principal característica de los metales puros es poseer electrones libres, es difícil que una perturbación en sus átomos pueda causar una polarización que resulte en vibraciones o rotaciones de su red cristalina.

Razón por la cual los metales y aleaciones no pueden ser analizados por **espectroscopía Raman**.

Esta técnica de análisis ha ganado interés debido a sus ventajas, que incluyen [130, 131]:

- Ser una técnica de análisis no destructiva.
- No se requiere de volúmenes grandes de muestra para su análisis.
- Existe una amplia gama de compuestos orgánicos e inorgánicos en fase sólida, líquida, polímeros, soluciones acuosas o vapores, que pueden ser estudiados por la técnica de **espectroscopía Raman**.
- Que no se necesita que la muestra sea sometida a alguna preparación previa a su análisis.
- Cada compuesto de una sustancia cuenta con un espectro Raman que puede considerarse como una huella dactilar de la muestra.
- Los espectros Raman pueden adquirirse de manera rápida (en segundos).
- Las muestras pueden analizarse a través de vidrio, polímeros e incluso agua sin alterar los resultados. Esto permite examinar muestras dentro de contenedores y/o disueltas en soluciones acuosas.
- La luz láser para análisis así como la radiación Raman dispersada puede ser transmitida a grandes distancias por fibra óptica para un análisis remoto.

Pero a pesar de esto, la técnica también cuenta con desventajas como [130, 131]:

- Las muestras que se analicen durante un tiempo prolongado pueden sufrir un calentamiento y posterior evaporación debido a la radiación enfocada del láser.
- En algunos casos se tiene una baja sensibilidad si se requieren analizar muestras con muy baja concentración de material. Por lo cual la detección de la radiación Raman dispersada necesita instrumentación altamente sensible.

Pero a pesar de todas las desventajas y en gran medida gracias al uso más común de los láseres, la **espectroscopía Raman** ha adquirido popularidad en campos como [130]: Ciencia de materiales (física del estado sólido, nanotecnología, manufactura de polímeros, industria de semiconductores, etc.), química, biología, industria de alimentos, geología y mineralogía, ciencias forenses, industria farmacéutica, etc.

7.2 Espectroscopía Raman Amplificada por efectos de Superficie (SERS).

El efecto de *Espectroscopía Raman Amplificada por efectos de Superficie (SERS* por las siglas en ingles de Surface Enhanced Raman Spectroscopy) consiste en un incremento en la señal Raman que fue descubierto en la década de los 70's [132-134] cuando se encontró que espectros Raman de monocapas de moléculas orgánicas, como la piridina, sobre la superficie de electrodos de Ag (y de algunos otros metales como cobre y oro) exhibían una amplificación considerable, del orden de 10^6 , en la intensidad de sus espectros [133]. Aunque el mecanismo que lo origina sigue siendo ampliamente estudiado y sometido a debate hoy en día, su origen se atribuye a dos principales mecanismos [131]:

Un mecanismo químico que sugiere el aumento de la señal Raman originada por una transferencia de carga intermolecular e intramolecular de la substancia en estudio.

Y un mecanismo producto de interacciones electromagnéticas que se atribuye al efecto de resonancia de plasmón de superficie (RPS) [6, 74, 135-137].

Los plasmones son oscilaciones colectivas de electrones con respecto a un fondo de núcleos atómicos positivos que usualmente se presentan en plasmas y resultan de la interacción de la radiación electromagnética con las cargas libres [6, 137]. Cuando átomos metálicos se juntan en estructuras sólidas, se tiene una especie de "plasma sólido" en el cual los núcleos atómicos representan la carga neta positiva y la carga negativa son los electrones de la banda de conducción que están esparcidos en la superficie de la estructura [138]. Cuando radiación electromagnética incide, los electrones reaccionan a ella perturbándose respecto de sus nubes electrónicas [135]. Si la frecuencia de radiación electromagnética es menor a una frecuencia umbral característica del material, los electrones tienen tiempo de seguir las oscilaciones del campo eléctrico de la radiación incidente y la onda electromagnética se refleja. En cambio, si la frecuencia de la radiación incidente es mayor a dicha frecuencia umbral, las cargas son incapaces de seguir la oscilación del campo eléctrico, causando que la onda se transmita. A este fenómeno se le conoce como plasmón [6] y a la frecuencia umbral se le conoce como frecuencia de resonancia de plasmón.

Para una de estas estructuras solidas considerada como un trozo de metal infinito, la frecuencia de resonancia del plasmón está dada por [135, 136, 139]:

$$W_P = \sqrt{\frac{ne^2}{\epsilon_0 m_e}}$$

En donde n es la densidad de portadores de carga móviles, e es la carga del electrón, m_e su masa y ϵ_0 la permitividad en el vacío.

Existe un tipo especial de plasmones asociados a la superficie de estructuras metálicas finitas y son llamados plasmones de superficie. Fueron predichos en 1957 por Rufus Ritchie en su trabajo "*Plasma Losses by Fast Electrons in Thin Films*" [140] y sus energías, junto con sus frecuencias, son menores y aproximadamente del orden de $W_p/\sqrt{2}$ [135]. Este tipo de plasmones son oscilaciones colectivas de electrones restringidos en volúmenes metálicos cuyos tamaños son menores que la longitud de onda de la radiación que los perturba [141]. El efecto se produce cuando la radiación electromagnética llega a la superficie de un volumen metálico y esta ocasiona que los electrones de la banda de conducción se desplacen con respecto al núcleo de carga positiva. Esto origina una fuerza de atracción coulombiana entre las cargas positivas y negativas que da como resultado la oscilación de la nube de electrones con respecto a los núcleos positivos [139, 142]. A esta oscilación colectiva de electrones se le conoce como resonancia de plasmón de superficie [6, 135-137]. La frecuencia a la que esto ocurre depende de la densidad de electrones, de la masa efectiva del electrón y del tamaño y forma de la distribución de la carga [137].

La considerable amplificación de campos electromagnéticos cercanos a la superficie de nanoestructuras metálicas debido a efectos plasmonicos es la que origina la amplificación de los espectros Raman [74]. Otro factor a favor del nanoestructuramiento metálico de la superficie de sustratos con la finalidad de producir **SERS**, es que se ha encontrado que la rugosidad de la superficie es una condición necesaria para el efecto **SERS** [143].

En el presente trabajo, este efecto (**SERS**) debido al nanoestructuramiento por **ALP** de sustratos será utilizado para la detección de monocapas de **colesterol** depositadas por **LB**.

7.3 Resultados.

Como ya se mencionó en la sección 7.1, la **espectroscopía Raman** es una herramienta útil en la caracterización de sustancias ya que cada espectro de ellas es una huella digital única en su clase. En la presente tesis, ésta técnica fue utilizada para caracterizar las monocapas de colesterol sobre los **SS** y los **SN**. Los estudios de **espectroscopía Raman** se realizaron bajo el apoyo y dirección del Dr. Emmanuel Haro Poniatowski en el Laboratorio de Físicoquímica de Nanoestructuras de la Unidad Iztapalapa de la Universidad Autónoma Metropolitana. Los espectros fueron obtenidos con un equipo Raman de la firma HORIBA SCIENTIFIC modelo

T64000, con monocromador simple, con láser de estado sólido $\lambda=532$ nm de la firma Laser Quantum, con una potencia del 34% \approx 8.8 mW, con el objetivo de 100X y a una adquisición de (15 segundos, 15 veces).

Para comenzar se obtuvieron espectros Raman del ácido araquídico, ácido behénico, ácido elaídico, del ácido esteárico y octadecanol, mostradas en la **Figura 44** y **Figura 45**. Esto con la finalidad de visualizar como cada uno de los espectros es diferente a pesar de poseer estructura química similar, véase la **Tabla 3**. La cantidad de muestra sometida a análisis variaba entre 40 y 50 miligramos.

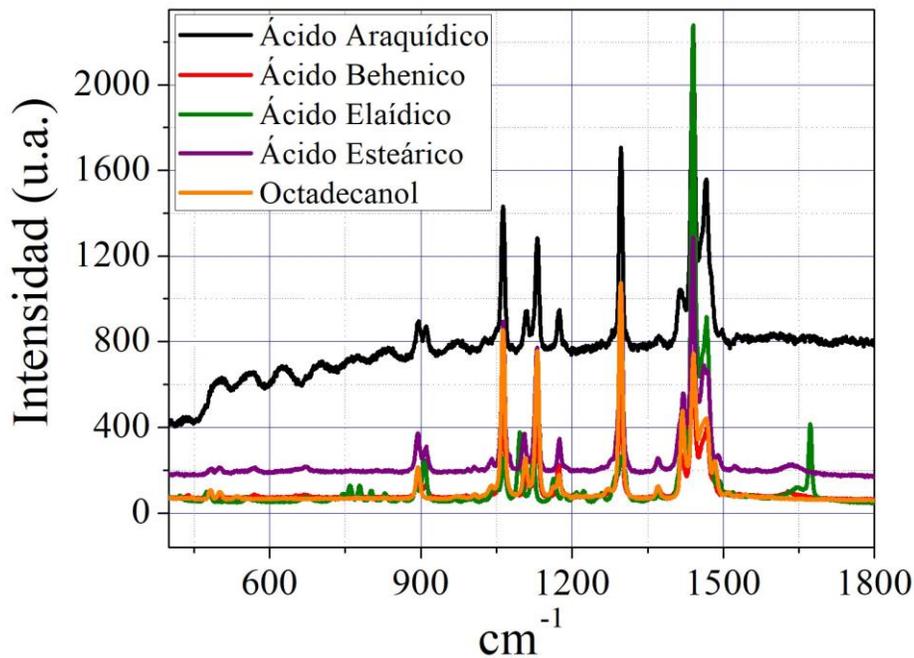


Figura 44: Espectros Raman de las sustancias de la **Tabla 3** en la región de 400 a 1800 cm^{-1} .

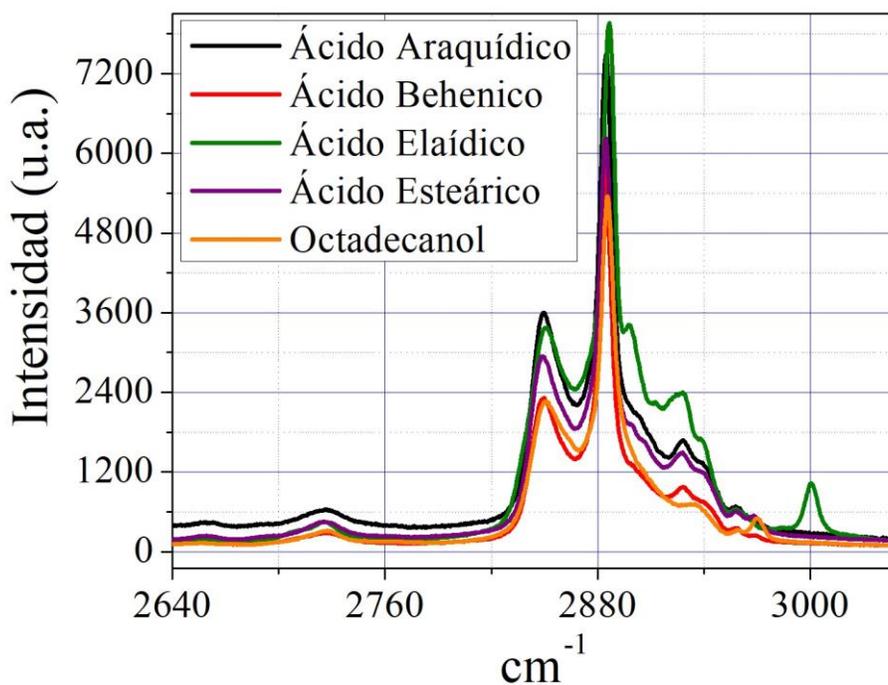


Figura 45: Espectros Raman de las sustancias de la Tabla 3 en la región de 2640 a 3050 cm^{-1} .

Para continuar, se tomó el espectro Raman del **colesterol** utilizado para la fabricación de monocapas de **LB** sobre los **SS** y **SN**. Dicho espectro se dividió en dos regiones que van de 650 a 1800 cm^{-1} , **Figura 46**, y de 2700 a 3100 cm^{-1} , **Figura 47**. Esto, para un análisis por separado. Cabe aclarar que en la región de 1800 a 2700 cm^{-1} , el espectro del **colesterol** no presenta puntos con alta intensidad por lo cual se pudo descartar esta región del presente análisis. De nueva cuenta, la cantidad de muestra sometida a análisis variaba entre 40 y 50 miligramos.

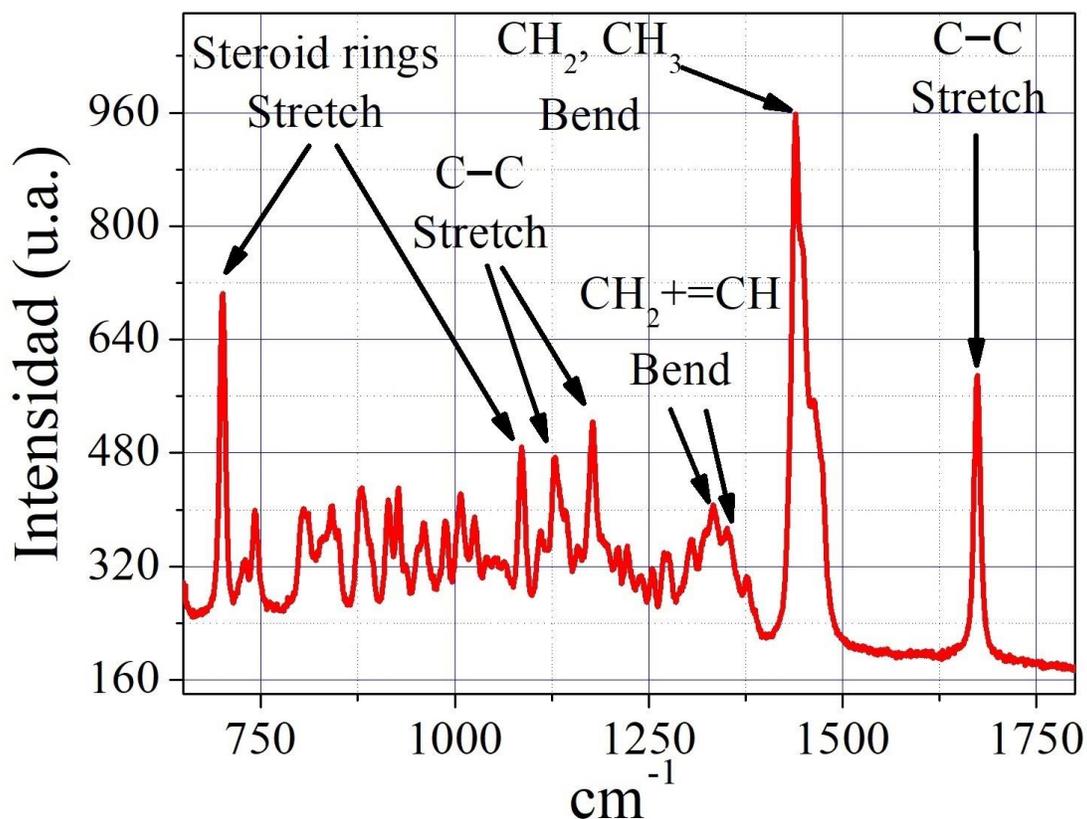


Figura 46: Espectro Raman del colesterol en la región de 650 a 1800 cm^{-1} .

En esta región del espectro Raman del **colesterol** (de 650 a 1800 cm^{-1}) podemos observar entre 4 y 6 distintos puntos en donde el espectro alcanza valores altos en intensidad. A continuación se muestra la **Tabla 4** en donde se exponen los máximos reportados en [144-146] para ésta región del espectro y se comparan con los obtenidos en la presente tesis. También en la misma tabla se presenta el tipo de vibración al que está asociado el máximo de intensidad.

Máximos reportados en [144-146]	Máximos obtenidos.	Tipo de vibración
705 cm^{-1}	705.64 cm^{-1}	Vibraciones por estiramiento de anillos de esteroides
1085 cm^{-1}	1086.1 cm^{-1}	
1130 cm^{-1}	1127.8 cm^{-1}	Vibraciones por estiramiento del enlace C-C
1178 cm^{-1}	1177.9 cm^{-1}	
1330 cm^{-1}	1333.1 cm^{-1}	Vibraciones por deformación del enlace $\text{CH}_2=\text{CH}$
1350 cm^{-1}	1350.6 cm^{-1}	
1440 cm^{-1}	1439.6 cm^{-1}	Vibraciones por deformación de CH_2 y CH_3
1670 cm^{-1}	1673.8 cm^{-1}	Vibraciones por estiramiento del enlace C-C

Tabla 4: Asignación de bandas Raman en la región de 2650 a 1800 cm^{-1} .

De acuerdo a la literatura, se tiene la presencia de máximos asignados a vibraciones por estiramiento de anillos de esteroides (“Steroid rings”), estiramiento del enlace C-C (“C-C Stretch”), vibraciones por deformación del enlace $\text{CH}_2=\text{CH}$ (“ $\text{CH}_2=\text{CH}$ Bend”) y por deformación de CH_2 y CH_3 (“ CH_2 , CH_3 Bend”). Por último, puede verse que el tipo de vibración con máxima intensidad en ésta región del espectro está dada por deformación de CH_2 y CH_3 en **1439.6 cm^{-1}** .

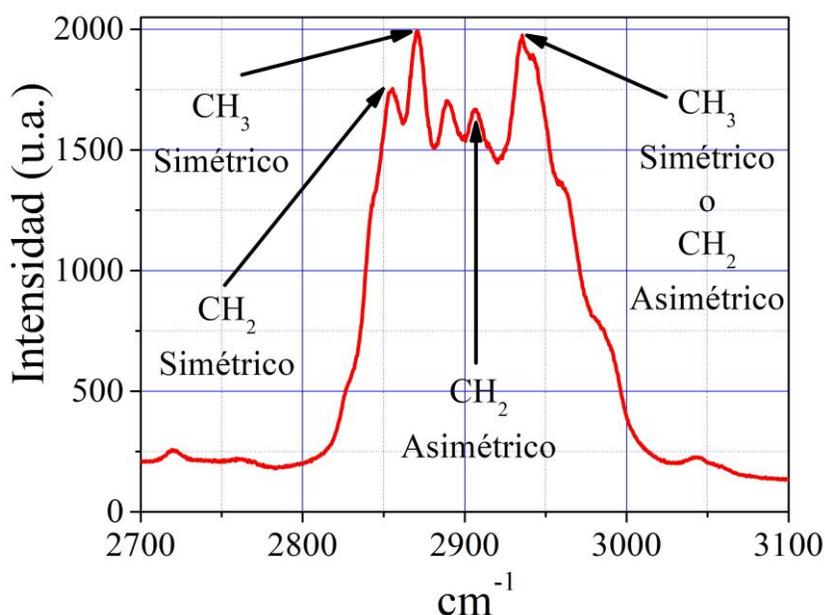


Figura 47: Espectro Raman del colesterol en la región de 2700 a 3100 cm^{-1} .

Para la región de 2700 a 3100 cm^{-1} podemos distinguir dos puntos en **2870.64** y en **2935.47 cm^{-1}** en donde se tienen máximos en intensidad en el espectro. También podemos notar que dichos máximos cuentan con una mayor intensidad que los máximos de la región de 650 a 1800 cm^{-1} .

A continuación se muestra la **Tabla 5** en donde se comparan las posiciones de máximos y el modo de vibración asociado reportados en [147] y los obtenidos en la presente tesis. Podemos ver la presencia de máximos asignados a vibraciones del tipo CH_2 simétrico, CH_2 asimétrico y CH_3 simétrico.

Máximos reportados en [147]	Máximos obtenidos	Tipo de vibración del enlace C-H
2855 cm^{-1}	2855.501 cm^{-1}	CH ₂ simétrico
2869 cm^{-1}	2870.6438 cm^{-1}	CH ₃ simétrico
2907 cm^{-1}	2907.0813 cm^{-1}	CH ₂ asimétrico
2945 cm^{-1}	2935.4741 cm^{-1}	CH ₃ simétrico o CH ₂ asimétrico

Tabla 5: Asignación de bandas Raman en la región de 2700 a 3100 cm^{-1} .

Con el **colesterol** caracterizado por **espectroscopía Raman**, se procedió a obtener los espectros Raman de los sustratos de vidrio y silicio sin nanoestructuras de Ag y sin película de colesterol, véase la **Figura 48**.

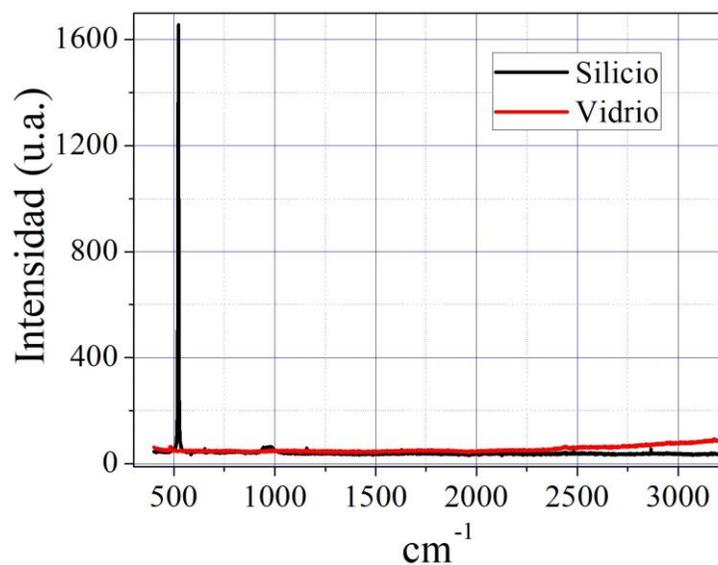


Figura 48: Espectros Raman del silicio (en negro) y del vidrio (en rojo) en la región de 300 a 3100 cm^{-1} .

Como puede verse, dichos espectros son prácticamente nulos, a excepción del pico de alrededor de **520.8 cm^{-1}** en el espectro del silicio. Este pico es típico de este material y usualmente es utilizado para calibrar el espectrómetro. También puede notarse que tanto el vidrio como el silicio no cuentan con puntos de alta intensidad en sus espectros Raman dentro

de las regiones en donde estamos estudiando el espectro del **colesterol** (de 650 a 1800 cm^{-1} y de 2700 a 3100 cm^{-1}).

Una vez obtenidos los espectros de los sustratos de vidrio y silicio sin película de **colesterol** y sin nanoestructuras de Ag, se procedió a obtener los espectros Raman de los **SS** y los **SN** con película de **colesterol** ya depositada por **LB**.

En la **Figura 49** y la **Figura 50**, se muestran espectros Raman en la región de 650 a 1800 cm^{-1} (lado izquierdo) y de 2700 a 3100 cm^{-1} (lado derecho). Los espectros en **rojo** corresponden al **colesterol** en bulto, los espectros en línea negra delgada corresponden al **colesterol** en monocapa depositado por **LB** sobre los **sustratos simples (SS)** y los espectros en línea negra gruesa corresponden al **colesterol** en monocapa depositada por **LB** sobre los **sustratos nanoestructurados (SN)**. En ellos también se presentan algunos máximos que se marcan con una flecha **rosa**. Los espectros de la **Figura 49** corresponden a espectros de sustratos de vidrio y los de la **Figura 50** a sustratos de silicio.

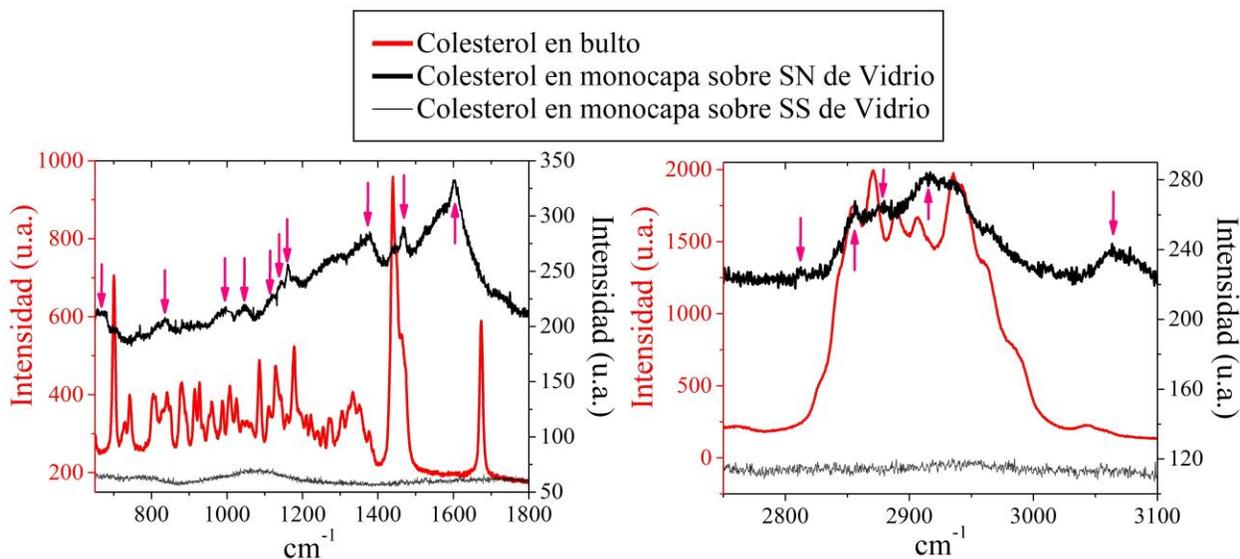


Figura 49: Espectros Raman en la región de 650 a 1800 cm^{-1} (lado izquierdo) y de 2700 a 3100 cm^{-1} (lado derecho) del **colesterol** en bulto (en **rojo**) y del **colesterol** en monocapa depositado por **LB** sobre los **SS** (en línea negra delgada) y **SN** (en línea negra gruesa) de **vidrio**.

En la **Tabla 6** se muestran los máximos obtenidos en el espectro del Colesterol en mono capa sobre SN de vidrio.

Región de 1100 a 1800 cm^{-1}	Región de 2700 a 3100 cm^{-1}
655.7	2812.3
833.3	2857.7
996.0	2879.8
1042.3	2914.0
1121.5	3065.0
1142.8	
1161.4	
1378.8	
1467.6	
1600.0	

Tabla 6: Asignación de Máximos obtenidos en el espectro del Colesterol en mono capa sobre SN de vidrio.

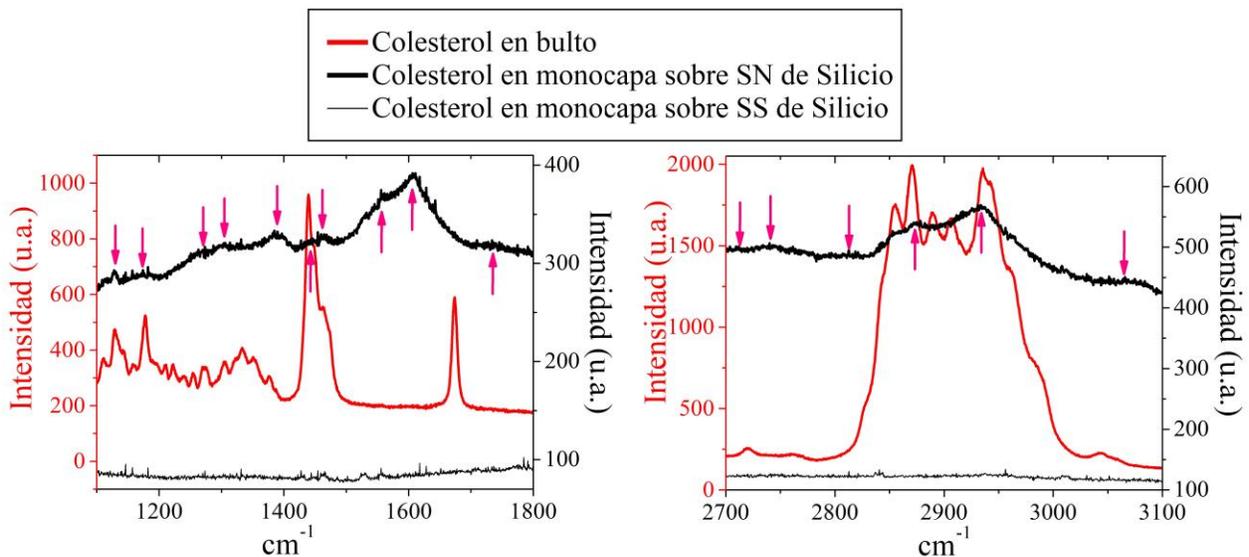


Figura 50: Espectros Raman en la región de 650 a 1800 cm^{-1} (lado izquierdo) y de 2700 a 3100 cm^{-1} (lado derecho) del colesterol en bulto (en rojo) y del colesterol en monocapa depositado por LB sobre los SS (en línea negra delgada) y SN (en línea negra gruesa) de silicio.

En la **Tabla 7** se muestran los máximos obtenidos en el espectro del Colesterol en mono capa sobre SN de silicio.

Región de 1100 a 1800 cm^{-1}	Región de 2700 a 3100 cm^{-1}
1127.6	2712.6
1176.6	2741.7
1269.5	2812.4
1303.5	2874.6
1384.9	2933.9
1443.9	3064.0
1466.9	
1559.8	
1606.7	
1736.7	

Tabla 7: Asignación de Máximos obtenidos en el espectro del Colesterol en mono capa sobre SN de silicio.

En los espectros puede observarse como la señal Raman proveniente de los **SN** con película de **colesterol** tiene una notoria amplificación con respecto a la señales Raman de la película de **colesterol** depositada sobre los **SS**. Esto nos permite concluir que efectivamente hubo una amplificación de la señal producto del nanoestructuramiento de los sustratos de vidrio y silicio.

Dado que el espectro Raman depende de la estructura molecular del compuesto, la diferencia entre espectros del **colesterol** en bulto y el **colesterol** en monocapa (principalmente en la región de 650 a 1800 cm^{-1}) se atribuye a que el extremo hidrófobo o hidrófilo de la molécula del colesterol se encuentra adherida a la superficie del sustrato, lo que hace que al presentarse el efecto Raman, la molécula tiene reducidos sus grados de libertad para la vibración de las moléculas. Esto anterior es una hipótesis y no debe tomarse como la razón principal de que el espectro de la monocapa de **colesterol** sea distinto al espectro del **colesterol** en bulto ya que se necesitan estudios más minuciosos para corroborar esta hipótesis.

En cambio, una explicación que cuenta con más sustento gracias a la experiencia adquirida en trabajos realizados anteriormente tanto en el laboratorio de Laboratorio de Polímeros del Instituto de Física de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí, como en el Laboratorio de Fisicoquímica de Nanoestructuras de la unidad Iztapalapa de la Universidad Autónoma Metropolitana, es que el espectro del **colesterol** en bulto no se parece al espectro del **colesterol** en monocapa debido a que la cantidad de **colesterol** existente en esta última forma es muy reducida lo que hace aún más difícil su detección. Pero a pesar de esto, y como ya se

dijo en la sección **7.2**, las cargas libres provenientes de los electrones de los cúmulos de Ag en el sustrato amplificaron la señal Raman y se logró la detección de pequeñas cantidades de **colesterol** que de otro modo no podría ser detectado. Por lo cual se concluye que los **SS** pueden permitir el estudio de monocapas por **LB**.

Dado que en el caso de los presentes experimentos solo se depositó una monocapa de **colesterol**, para trabajos posteriores, se sugiere realizar un mayor número de depósitos de monocapas de **LB** (50 en adelante) sobre la superficie nanoestructurada para poder obtener espectros más nítidos del **colesterol** en monocapa. Con espectros más nítidos de monocapas de **colesterol**, se podría cuantificar la amplificación Raman tomando el cociente entre las intensidades los máximos de la **Tabla 4** y la **Tabla 5** del espectro del **colesterol** en bulto y de los máximos del **colesterol** en monocapas.

8 Capítulo V: Conclusiones.

En la presente tesis se obtuvieron monocapas de **colesterol** anhídrido por la técnica de **LB** sobre sustratos de silicio y vidrio cuya superficie fue nanoestructurada con Ag por la técnica de **ALP**. Esto con la finalidad de verificar si el efecto **SERS** que presentan las nanoestructuras de Ag en la superficie de los sustratos ayuda a la caracterización de películas delgadas sintetizadas por la técnica de **LB**. Todo esto se logró alcanzando una a una las siguientes etapas junto con sus respectivos resultados:

- Mediante la técnica de **ALP** se elaboraron sustratos nanoestructurados adecuados para presentar el efecto **SERS**. Mediante el monitoreo del plasma resultado de la ablación láser con una **SL** se logró una reproducibilidad experimental en la síntesis de los **SN**. Posteriores estudios de **SEM** realizados a los **SN** permitieron visualizar que la morfología y topografía de su superficie presentaba nanoestructuras que, según indican estudios previos, son aptas para presentar el efecto **SERS**.

- Se logró implementar la **técnica de LB** en el Laboratorio de Físicoquímica de Nanoestructuras mediante la investigación documental de la técnica en literatura especializada. Ya con el conocimiento adquirido de **la técnica de LB** para la síntesis de monocapas, se puso en funcionamiento una **balanza de LB** modelo 102MDIL25INB de la firma NIMA Technology. Con éste equipo se obtuvieron isotermas de distintas moléculas anfipáticas (ácido araquídico, ácido behénico, ácido eláidico, ácido esteárico y octadecanol) y se compararon con las ya reportadas en la literatura especializada para identificar las distintas fases que se presentan (fase gaseosa, líquida y sólida) y corroborar el funcionamiento del equipo. También se obtuvo la isoterma de la molécula anfipática del **colesterol** que, debido a su importancia en ciencias biológicas y de la salud, se utilizó para la manufactura de monocapas por la técnica de **LB**. Esto último para identificar sus distintas fases y discriminar la presión superficial (que de acuerdo a la literatura especializada debe encontrarse dentro de la fase sólida de la isoterma) a la que sintetizaron las películas de **LB** sobre los **SS** y **SN**. Esta presión superficial fue de **14mN/m**.

- Para tener una mejor caracterización de la monocapa de **colesterol** se obtuvieron imágenes por la técnica **BAM**, las cuales permitieron una mejor distinción entre las fases de la isoterma del colesterol así como la obtención de un espesor de alrededor de **2.7±0.3 nm** de la monocapa de colesterol sobre la superficie del agua en la tina de **LB**.

- Dado que la técnica de **LB** requiere que las superficies de los sustratos sobre las cuales se van a depositar las monocapas de **colesterol** sean hidrófobas o hidrófilas, dichas superficies fueron sometidas a tratamientos de limpieza y silanización.
- Con la **balanza de LB** operando de manera adecuada y la superficie de los sustratos listas, se logró manufacturar monocapas de **LB** sobre los sustratos de vidrio y silicio simples y con su superficie nanoestructurada. Las gráficas en donde se registró la posición del sustrato en relación al área junto con la isoterma de síntesis permitieron dar cuenta de que el equipo de manufactura de películas por **LB** funciona de manera adecuada ya que mantiene una presión superficial constante reduciendo el área con las barreras mientras el sustrato emerge (si su superficie es hidrófila) o se sumerge (si su superficie es hidrófoba).
- Con las monocapas de colesterol depositadas sobre los **SS** y **SN** se procedió a realizar estudios de **AFM** a sus superficies. A partir de ellos, se pudo concluir que se adhirieron por la técnica de **LB** estructuras a los **SS** y **SN** de vidrio y silicio que, según la literatura especializada, corresponden a estructuras de **colesterol**.
- Se realizaron estudios de **espectroscopía Raman** al **colesterol** en bulto para la identificación de algunos máximos en su espectro (2855.5 cm^{-1} , 2870.6 cm^{-1} , 2907.0 cm^{-1} y 2935.4 cm^{-1}) que, de acuerdo con la literatura especializada, están relacionados con modos de vibración asociados a la morfología de la molécula y algunos de ellos pueden ser utilizados para identificar su presencia por medio de esta técnica. También se realizaron estudios de **espectroscopía Raman** a las moléculas anfipáticas de ácido araquídico, ácido behénico, ácido elaídico, ácido esteárico y octadecanol. Dichos espectros fueron diferentes a pesar de provenir de compuestos con estructura química similar.

Con todos los objetivos anteriores cubiertos, se realizaron estudios de **espectroscopía Raman** a los **SS** y **SN** con película de **colesterol** adherida por **LB** y se compararlos entre sí. Los espectros del **colesterol** adherido por **LB** a los **SN** presentaron una amplificación considerable con respecto los espectros del **colesterol** adherido por **LB** a los **SS**. De acuerdo con la literatura, esta amplificación se debe a las cargas libres provenientes de los electrones de las nanoestructuras de Ag en el sustrato que amplifican la señal Raman. Esto propicio la detección de pequeñas cantidades de colesterol que de otro modo no podría haber sido detectado, con lo que se concluye que el efecto **SERS** resulto ser de utilidad para la caracterización de películas delgadas sintetizadas por la técnica de **LB**.

En el caso del presente trabajo solo se depositó una monocapa de **colesterol** y aunque si se logró presentar el efecto **SERS**, para trabajos posteriores se sugiere realizar un mayor número de depósitos de monocapas de **LB** (50 en adelante) sobre la superficie nanoestructurada para poder obtener espectros más definidos del **colesterol** en monocapa. Con espectros más nítidos de monocapas de **colesterol**, se podría cuantificar la amplificación Raman tomando el cociente entre las intensidades los máximos de la **Tabla 4** y la **Tabla 5** del espectro del **colesterol** en bulto y de los máximos del **colesterol** en monocapas. También, a futuro se propone que los procesos de limpieza y/o silanización sean más minuciosos para lograr adherir más estructuras a la superficie de los substratos.

Con respecto al monitoreo del plasma de ablación para la manufactura de los **SN**, se sugiere continuar con el uso de la **SL** ya que la reproducibilidad experimental resulta de gran importancia para continuar en la línea de investigación del nanoestructuramiento de superficies que produzcan **SERS**.

Dado que la **ALP** para la síntesis de **SN** requería de estar al pendiente del tiempo de ablación para controlar el número de pulsos de ablación (con el láser operando a 10 Hz, 8000 pulsos daba un tiempo de 13 minutos con 20 segundos), se sugiere para futuros experimentos utilizar un generador retardos (puede ser un Berkeley Nucleonics Corporation modelo 575) para que ordene el disparo de cada pulso láser a una frecuencia específica (10 Hz) y a su vez controle el número de pulsos del láser.

Recordando que experimentalmente se utilizaron alrededor de 1.87×10^{-8} Moles de **colesterol** (lo que equivale a 1.13×10^{16} moléculas anfipáticas de **colesterol**) para sintetizar las monocapas de **LB** sobre los **SS** y los **SN**. Podemos concluir que gracias al efecto **SERS** que presentaron los **SN** se lograron detectar cantidades de **colesterol** menores a estas.

Dado que este trabajo logro la implementación de la técnica de **LB** para depósitos de monocapas de moléculas anfipáticas en el Laboratorio de Físicoquímica de Nanoestructuras (preparación de substratos, deposito por **LB** y caracterización). Se puede continuar en esta línea de investigación no sólo con el **colesterol** en nanoestructuras de Ag ya que tanto la técnica de **LB** como la técnica de **ALP** permiten una amplia gama de substancias, materiales y condiciones experimentales (tipo de vacío, longitud de onda de ablación, energía de ablación, número de pulsos, etc.) para continuar en la investigación de monocapas de **LB** y el efecto **SERS**.

9 Anexo.

9.1 Placa de Wilhelmy

La placa de Wilhelmy es un dispositivo que consiste en una placa de pocos centímetros cuadrados de área y delgada que usualmente está hecha con papel filtro, vidrio o platino cuyo extremo inferior está en contacto con el líquido del que se desea conocer su tensión superficial. El extremo opuesto de la placa se encuentra atado a un sensor que registra la tensión superficial del líquido. Esto tal y como se muestra en la **Figura 51**.

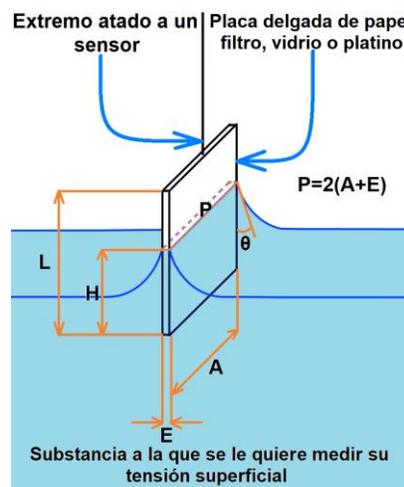


Figura 51: Placa de Wilhelmy

Considerando a la placa con dimensiones de largo= L , espesor= E , ancho= A , hecha con un material con densidad ρ_{Placa} y sumergida en el líquido una distancia H . Entonces al aplicar la segunda ley de Newton a la placa, tenemos que la fuerza resultante está dada por:

$$F_R = (\text{peso de la placa}) - (\text{fuerza de flotación}) + (\text{tension superficial})$$

$$F_R = (\rho_{Placa}EAL)g - (\rho_{Liquido}EAH)g + (\text{fuerza debido a la tension superficial})$$

Considerando que el menisco del líquido hace un ángulo θ sobre la placa y que la frontera líquido-aire hace contacto con la placa a lo largo del perímetro $P = 2(A + E)$ se tiene:

$$F_R = (\rho_{Placa}EAL)g - (\rho_{Liquido}EAH)g + 2(A + E)\gamma \cos \theta$$

Con γ la tensión superficial del líquido y con unidades de N/m.

Lo siguiente aquí es reducir la complejidad de la ecuación eliminando algunos términos como sigue: Primero consideramos que la balanza que sostiene a la placa de Wilhelmy puede recalibrarse de manera que el peso de la placa no sea considerado en la ecuación. En seguida consideramos que la balanza siempre mantiene una altura constante sin importar la tensión superficial del líquido, por lo que la fuerza de flotación se desprecia. Por último consideramos que el material del que está hecha la placa (papel filtro en nuestro caso) asegura un ángulo θ de 0° entre el menisco del líquido y la placa ($\cos \theta = 1$). Con todo esto se tiene que la fuerza resultante está dada por:

$$F_R = 2(A + E)\gamma$$

Así que, la tensión superficial γ está dada en función de la fuerza resultante F_R (que se registra con el sensor), del ancho A y del espesor E de la placa de Wilhelmy como sigue:

$$\gamma = \frac{F_R}{2(A + E)}$$

Para el caso de la **balanza de LB** utilizada en la presente tesis, la placa de Wilhelmy está hecha de papel filtro con 10.25 mm de ancho y 0.25 mm de espesor. Aunque la placa de Wilhelmy por sí sola cuenta con un peso de 20 mg, tenemos que añadir la masa del material que la ata a la balanza, lo que da un total de 100~109.1 mg. Al atar la placa de Wilhelmy al sensor de la **balanza de LB** y sin llenar la tina con agua, se debe obtener una lectura de alrededor de 39~46.7mN/m, de acuerdo al manual [49]. Esta cantidad es útil para revisar el funcionamiento del sensor de la **balanza de LB** y calibrarlo. Con la placa del Wilhelmy atada al sensor de la **balanza de LB** y el sensor calibrado, se debe registrar una tensión superficial de alrededor de 72.8 mN/m [48] para el agua pura.

9.2 Manual para el uso y manejo del sistema de sistema experimental para el depósito de nanoestructuras por la técnica de AL.

Como ya se dijo, la técnica de **ALP** es utilizada en ingeniería de materiales para la manufactura de películas delgadas. Dicha técnica consiste en que un haz monocromático de alta intensidad proveniente de un láser pulsado se hace incidir sobre la superficie de un sólido (que en general puede ser metálico) provocando la extracción del material y su posterior depósito en un sustrato. Todo esto en un ambiente gaseoso controlado que también puede ser vacío.

El laboratorio AT001 de la unidad CBI de la Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Iztapalapa cuenta con un equipo para la manufactura de películas delgadas por la técnica **ALP** con fines de investigación. Cabe aclarar que algunos componentes de este equipo tuvieron que ser fabricados de manera artesanal para adecuarlo a algunas condiciones y necesidades experimentales

El equipo de **ALP** está conformado por:

-**Un sistema de ablación láser.** Consiste en un láser INDI-40-10-HG de la firma Spectra Physics-Quanta Ray junto con equipo óptico conformado por lentes, espejos y soportes de la firma Thor Labs, véase la **Figura 52**.

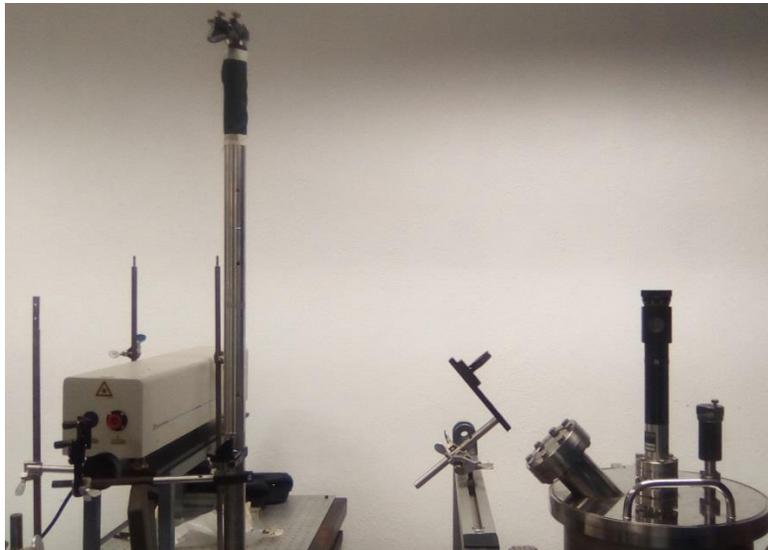


Figura 52: Sistema de ablación laser.

-**Un sistema de vacío:** Conformado por una cámara para alto vacío comprada en la compañía Intercovamex, véase la **Figura 53**.

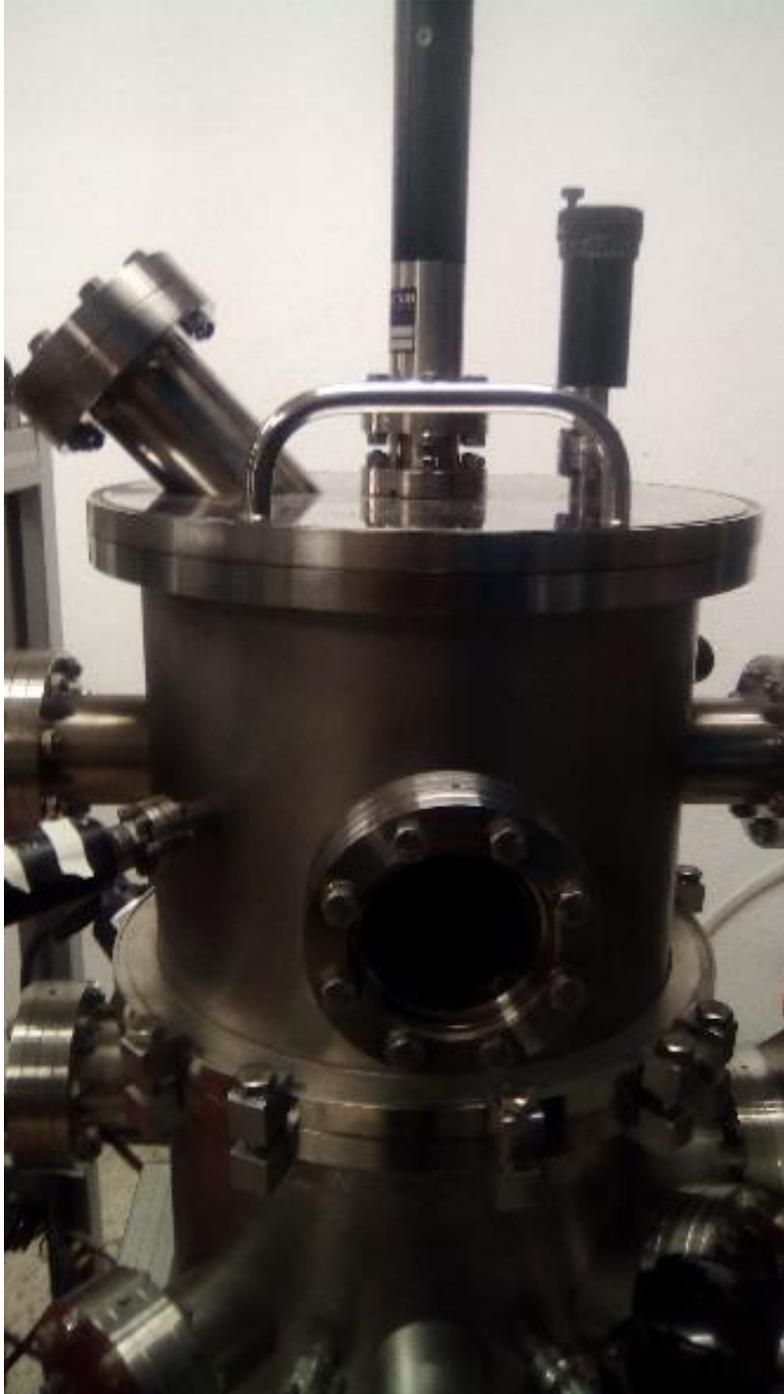


Figura 53: Cámara de vacío.

-**Un sistema generador de alto vacío:** Constituido por una bomba mecánica de la firma Alcatel, una bomba turbomolecular PT 500 con bomba mecánica de apoyo y un sistema disipador de calor a base de circulación de agua modelo M33 de la forma ThermoFisher Scientific, véase la **Figura 54**.

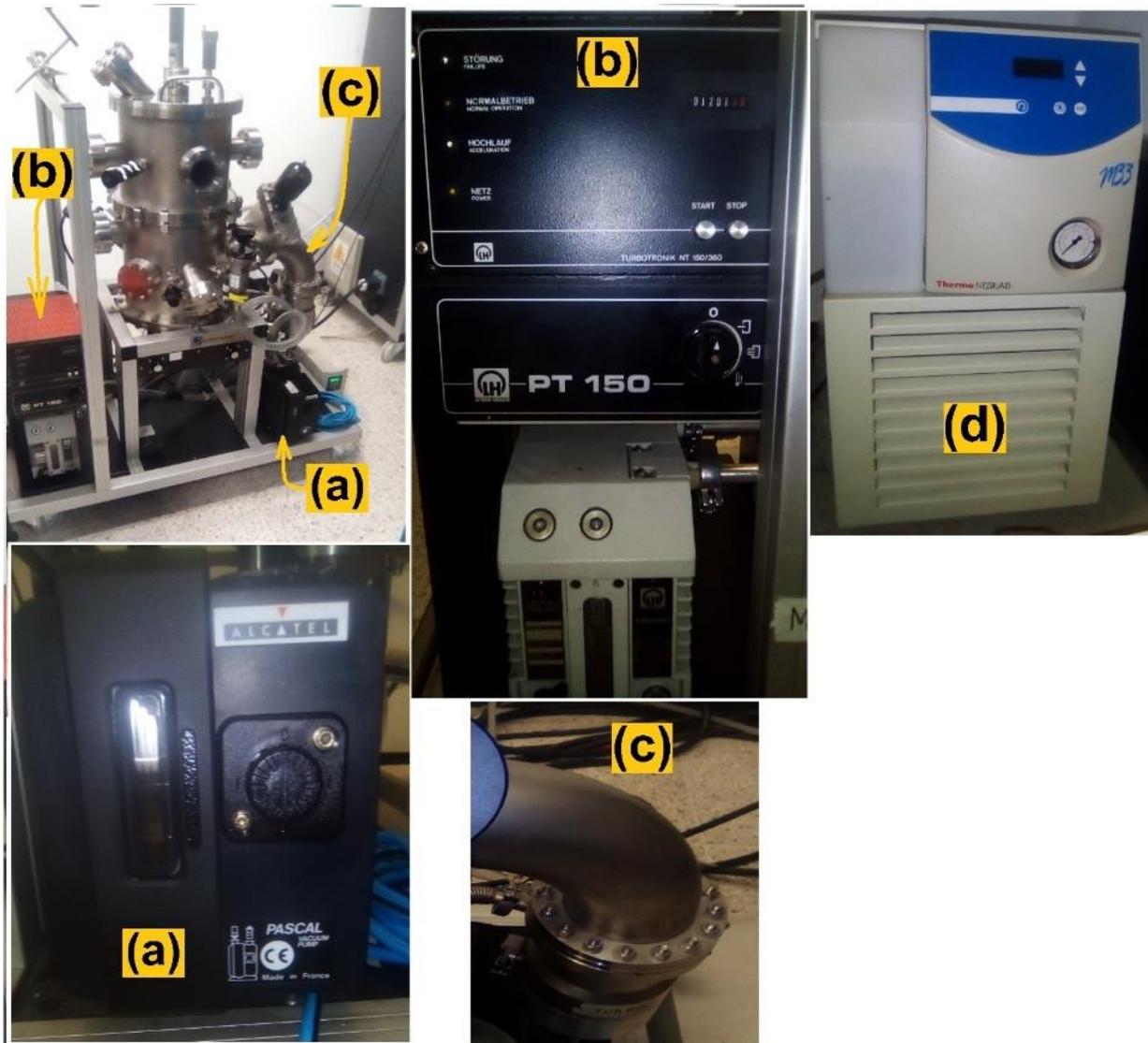


Figura 54: Sistema generador de alto vacío.

El sistema generador de alto vacío está compuesto por una bomba mecánica **(a)**, Un panel de monitoreo **(b)** para la bomba mecánica y turbo molecular **(c)** y un sistema disipador de calor **(d)** a base de agua que enfría a la bomba turbo molecular.

-**Un sistema de monitoreo:** Este sistema monitorea el vacío de la cámara, da un aproximado de la cantidad de material depositado sobre el sustrato y monitorea la evaporación del pellet metálico en las chalupas de evaporación dentro de la cámara de vacío, véase la **Figura 55**. Este sistema es un panel de control comprado en Intercovamex que cuenta con medidores de bajo vacío 947 conexión enhanced Pirani Pressure, medidores de presión para alto vacío 943 cold cathode pressure. Dado que con el equipo también pueden realizarse experimentos que involucren la evaporación de metales, el equipo cuenta con una balanza de cuarzo para el monitoreo del depósito y fuentes de alto voltaje para el monitoreo y evaporación de pellets metálicos en chalupas de evaporación.

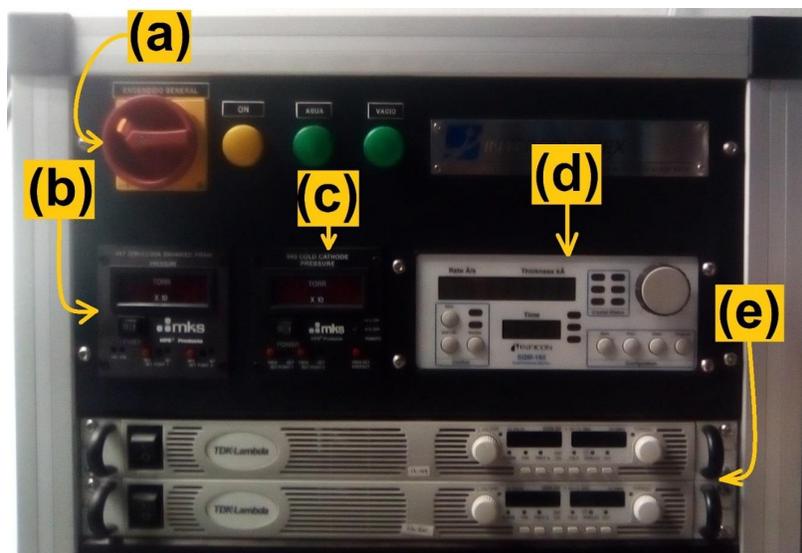


Figura 55: Panel de control.

El panel de control está conformado por un botón de encendido y focos indicadores de encendido, circulación de agua y presencia de vacío **(a)**, panel del detector de presión Pirani **(b)**, panel del detector de presión de cátodo frío **(c)**, panel de la balanza de cuarzo **(d)** y fuentes de corriente y voltaje para las chalupas de evaporación **(e)**.

Todo lo anterior dispuesto tal y como se muestra en el diagrama experimental de la **Figura 56**.

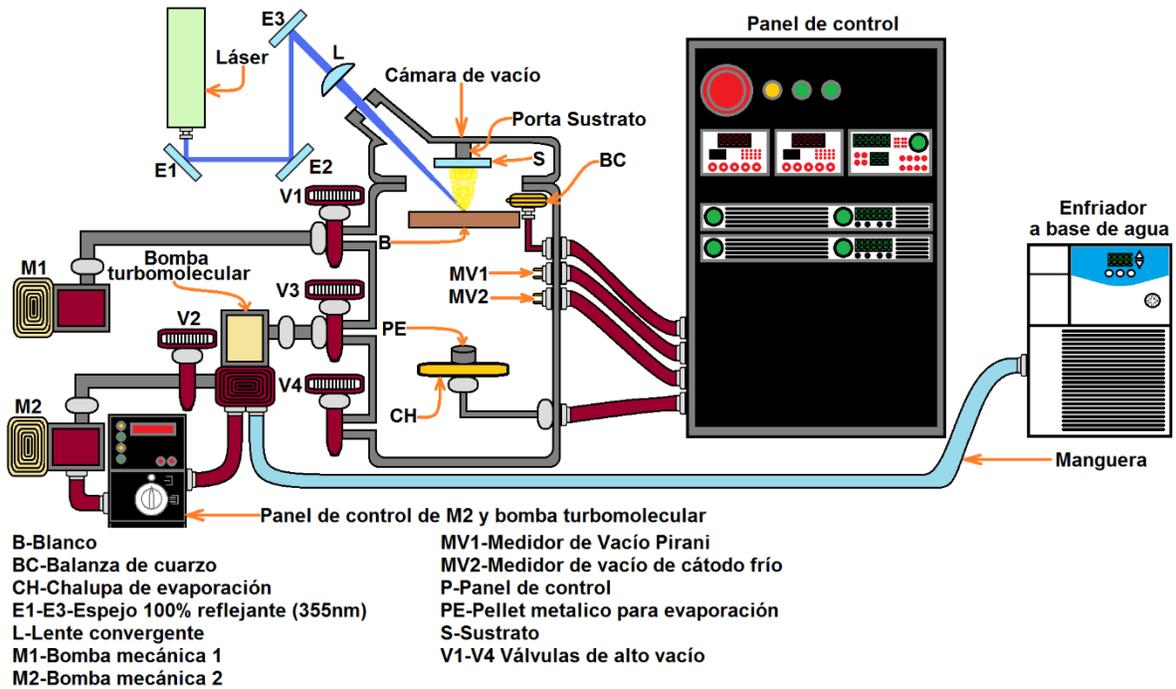


Figura 56: Montaje del sistema experimental.

Antes de realizar cualquier experimento, se debe revisar que el equipo a utilizar no presente daños e irregularidades. En dado caso, se debe avisar al encargado del laboratorio para deslindar y/o aceptar responsabilidades. Si en algún momento al estar realizando un experimento no se recuerda el funcionamiento y manejo de tal o cual componente, se debe detener el experimento inmediatamente y consultar la duda con alguien más experimentado en la operación del equipo.

A continuación se presenta un breve instructivo que indica paso a paso el manejo del sistema de depósito de películas delgadas por la técnica **ALP**.

1. Debido a que el sistema disipador de calor del láser tarda en circular agua, el láser se debe encender primero y dejar circular agua por alrededor de 20 minutos sin encender la lámpara del láser. El láser se enciende girando la llave de seguridad del símbolo **0** al símbolo **1** en sentido de las manecillas del reloj, una vez hecho esto se presiona el switch negro hacia la leyenda **“Start”**. La lámpara del láser se enciende girando una perilla que dice **“Lamp energy”** en sentido de las manecillas del reloj, véase la **Figura 57**.

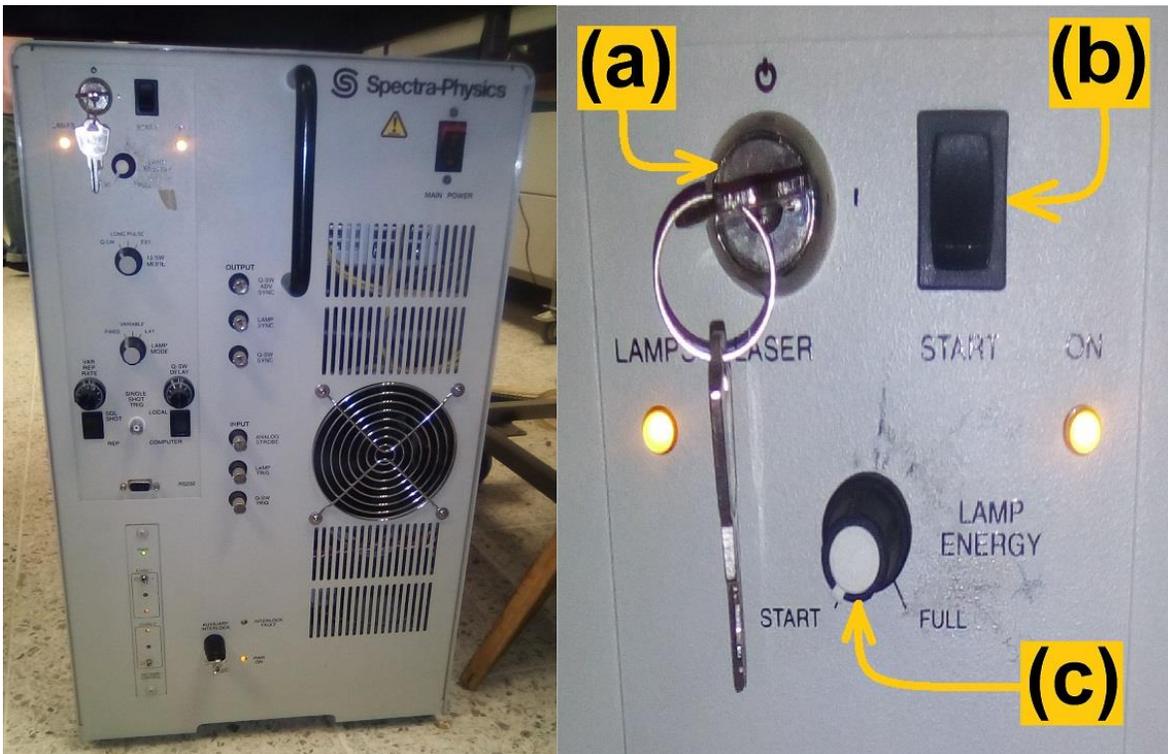


Figura 57: Panel de control del láser.

El panel de control del láser está constituido por: Llave de seguridad **(a)**, switch de encendido **(b)** y alimentador de voltaje de la lámpara del láser **(c)**, éste último sirve para encender la

lámpara del láser y al controlar el voltaje de la lámpara del láser se controla la energía de los pulsos.

2. Una vez encendido el láser, se debe de asegurar que el **sistema de ablación láser**, véase la **Figura 58**, este alineado de manera que el foco de una lente convergente se encuentre por debajo de la superficie del blanco, logrando que el haz concentrado entre en la cámara de vacío y se tenga un área de ablación equivalente a la de un círculo con un milímetro de diámetro ($\approx 0.79\text{mm}^2$). La alineación del sistema óptico debe ser efectuada con pulsos del láser de baja energía (5 a 10 mJ o en el umbral del láser).

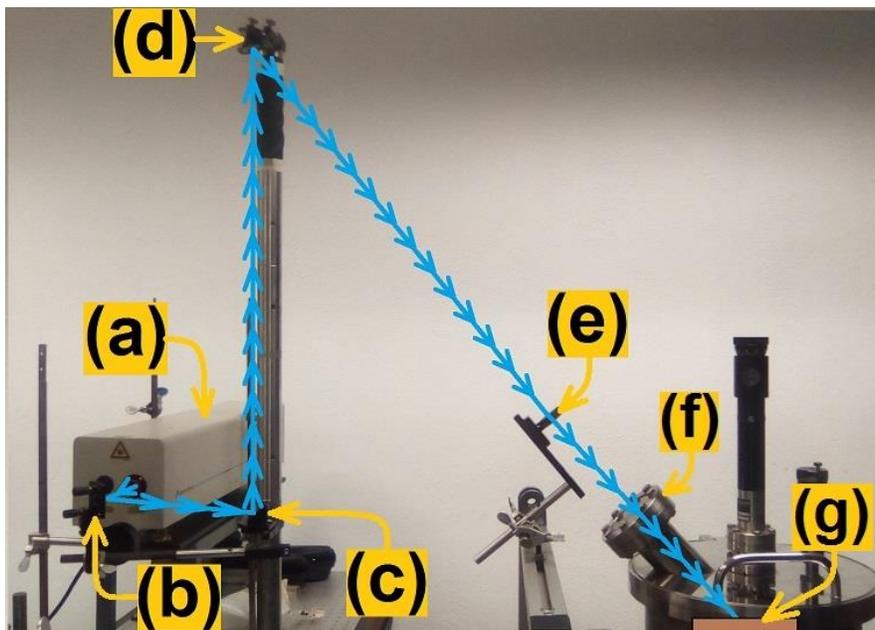


Figura 58: Sistema de ablación láser.

El sistema de ablación láser constituido por: un láser (a), espejos reflejantes para haces de 355nm (b), (c) y (d), lente convergente (e), ventana de la cámara de vacío (f) y blanco a ablacionar (g) el cual se encuentra en el interior de la cámara de vacío. Lo azul es el camino óptico que debe recorrer el haz del láser.

Se debe asegurar que la ventana de la cámara de vacío, (f) en la **Figura 58**, se encuentre limpia para evitar que algún tipo de suciedad en ella obstruya el camino óptico del haz del láser.

3. Para abrir la cámara de vacío ya sea para limpieza, colocar el blanco o las sustancias a evaporar, se ventea el equipo (esto, en caso de que se halla hecho vacío previamente). Esto se consigue abriendo lentamente la válvula **V4** de la **Figura 59**, para dejar que los gases atmosféricos ingresen a la cámara de vacío.

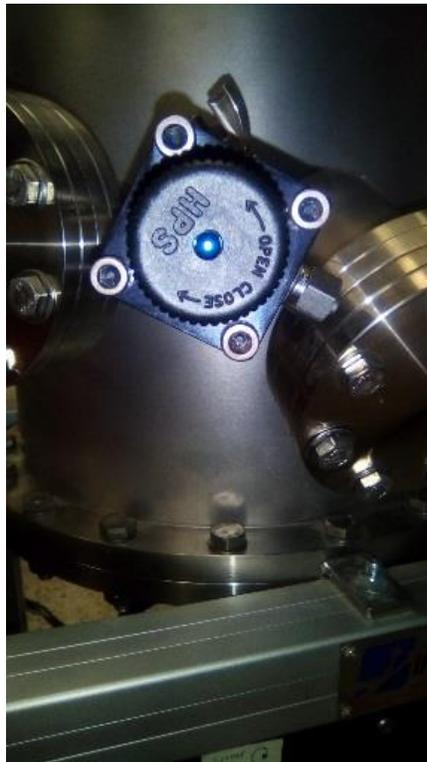


Figura 59: *Válvula 4 que conecta el interior de la cámara de vacío con el exterior de manera que funge como válvula de venteo.*

Una vez venteado el equipo, se levanta con cuidado la tapa de la cámara de la cámara de vacío, véase la **Figura 60**.

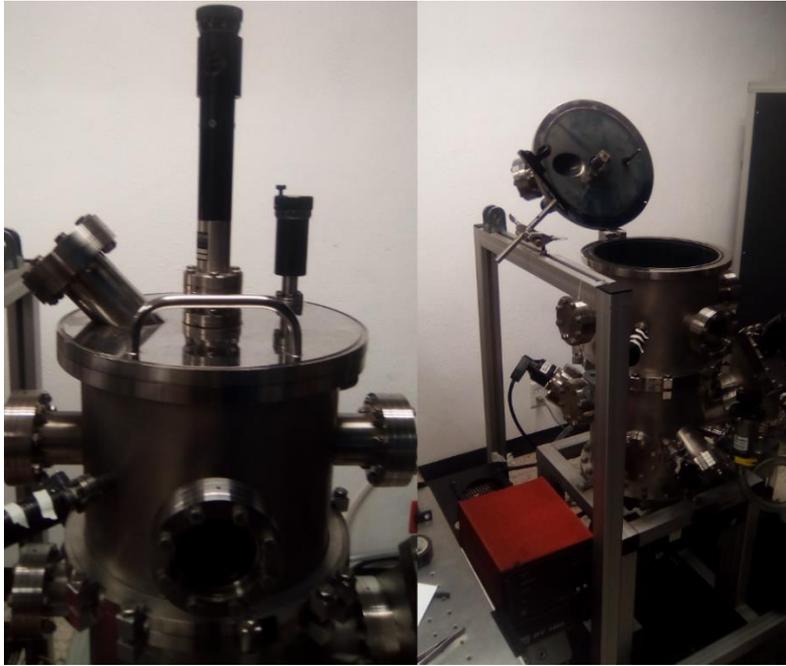


Figura 60: Tapa de la cámara de vacío cerrada (izquierda) y abierta (derecha).

En todo momento en que se encuentre abierta la tapa de la cámara de vacío y durante la manipulación de los componentes experimentales internos (blancos a ablacionar, sustratos, metales a evaporar, etc.), se debe hacer uso de guantes de látex para no contaminar dichos elementos y el interior de la cámara. También se debe evitar dejar caer cualquier tipo de herramienta dentro de la cámara de vacío.

4. Hecho el paso 3, se coloca el sustrato (que en general serán porta objetos de vidrio, los cuales siempre se preparan limpiándolos en baño sónico por 5 minutos en etanol, agua destilada o acetona) en el porta sustrato de la tapa de la cámara de vacío, véase la **Figura 61**.

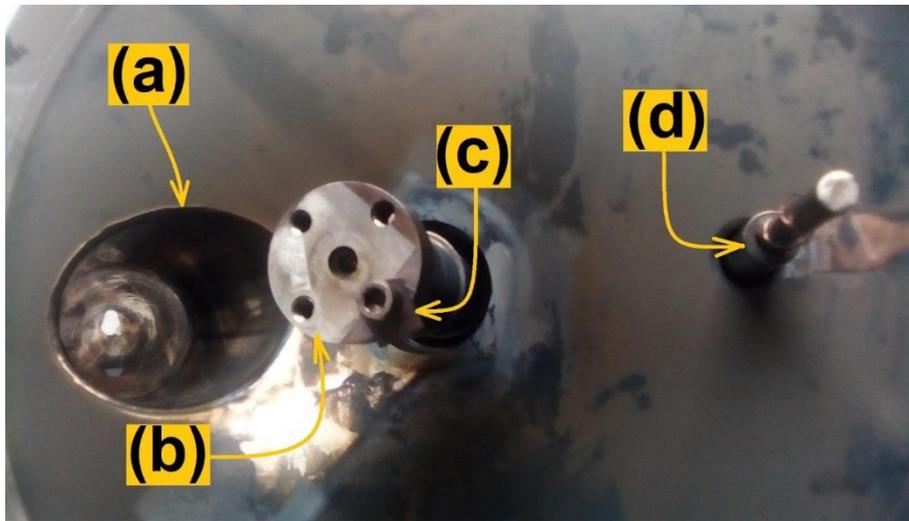


Figura 61: Parte inferior de la tapa de la cámara de vacío.

La parte interior de la tapa de la cámara de vacío está constituida por: (a) ventana de la cámara de vacío por donde entra el haz enfocado del láser hacia el blanco, (b) base para porta sustrato grande, (c) tornillo y rondana cuadrada que funcionan como porta sustratos y (d) tornillo para mover sustratos cuando se utiliza el dispositivo máscara-sustrato para depósito de material en franjas.

El sistema permite depositar películas de material sobre el sustrato de dos maneras diferentes:

- (1) En capa simple: En este caso se utiliza la llave Allen correspondiente para aflojar el tornillo y la rondana del porta sustrato, **(c)** de la **Figura 61**, y se coloca el porta objetos de manera que al apretar el tornillo de nuevo, la rondana cuadrada haga presión sobre este y lo sostenga. En este caso, la nube de material extraído cubre el porta objetos, que funciona como sustrato, de manera uniforme, véase el inciso **(e)** de la **Figura 62**.

(2)

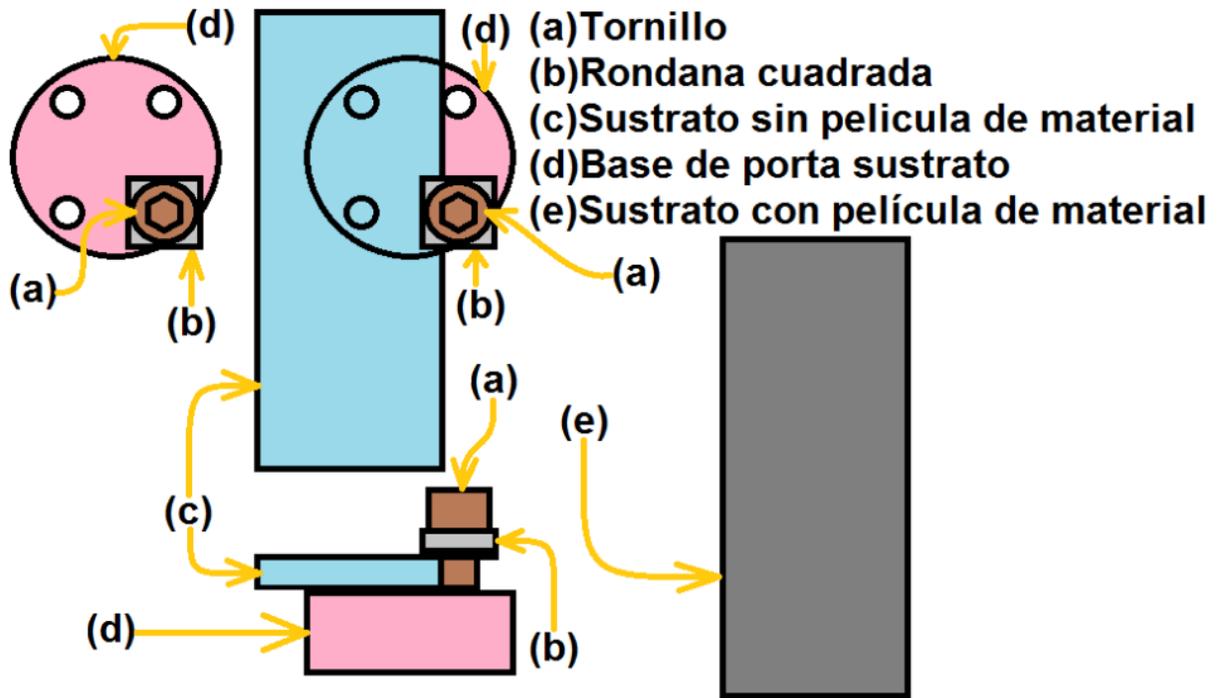


Figura 62: Sustrato de capa simple.

Para obtener un sustrato con una capa uniforme de material se coloca el sustrato (c) entre la rondana cuadrada (b) y la base de porta sustrato (d). Y se aprieta el tornillo (a) de manera que el sustrato quede aprisionado por ambos elementos (d) y (b). Esto produce un sustrato cubierto por una capa uniforme de material extraído (e).

(3) En franjas: Para este tipo de depósito de material, se utiliza el dispositivo máscara-sustrato, para depósito de material en franjas, véase la **Figura 63**. Dicho dispositivo consta de una estructura con una canaleta en la que se pueda deslizar el sustrato con ayuda de un hilo de cobre que se enrolla desde el exterior. El dispositivo máscara-sustrato se fija a la base de porta sustrato con 2 tornillos y dos rondanas cuadradas. El dispositivo tiene una ventana que, a manera de máscara, permite depositar el material en un área reducida. Colocado el porta sustrato grande, se pega al sustrato hilo fino de cobre con adherente especial (que puede ser teflón), y el sustrato se coloca en la canaleta. El hilo de cobre atraviesa una polea o tornillo grande en la parte superior del

dispositivo mascara sustrato y se enreda a una manivela que se controla en la tapa superior de la cámara de vacío. La finalidad de esto es ir enredando el hilo de cobre con la manivela exterior para desplazar el sustrato en la canaleta de manera que se puedan tener franjas de material depositado sobre el sustrato en vez de una capa uniforme, véase la **Figura 63**.

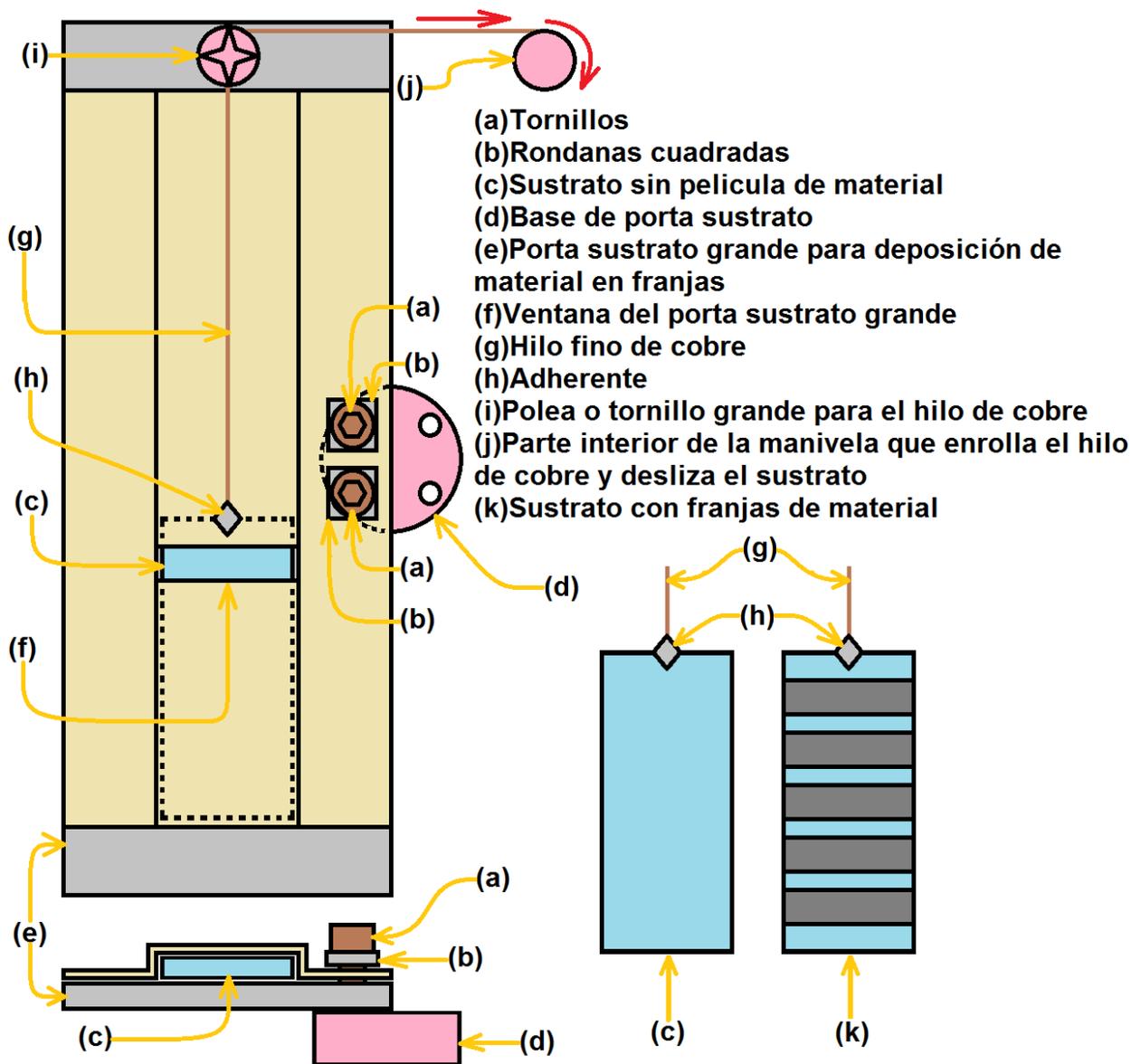


Figura 63: Dispositivo Mascara-sustrato.

Para obtener un sustrato con franjas en lugar de una capa uniforme de material se coloca el porta sustrato grande (e) entre las rondana cuadradas (b) y la base de porta sustrato (d). Y se aprietan los tornillos (a) de manera que (e) quede fijo. Al sustrato sin material (c) se le fija un hilo fino de cobre (g) con un adherente especial (h). El hilo atraviesa una polea (i) y se enreda en una manivela (j) que se puede girar desde el exterior. Cada que se desee realizar una franja de material en el sustrato, se detiene la ablación del blanco y se gira la manivela exterior (j). Esto produce un sustrato cubierto por franjas de material extraído (k) debido a que con ayuda

de la manivela (*j*) y el hilo de cobre (*g*) el sustrato (*c*) recibe material solo en el área de la ventana (*f*) del porta sustrato grande.

Cada que se necesite una franja de material en el sustrato, se detiene la ablación del blanco (obstruyendo en camino óptico del haz o disminuyendo la energía del haz) y se gira la manivela exterior un cierto número de vueltas o grados, véase la **Figura 64**. El mover de esta manera el sustrato permite hacer franjas de material en el sustrato de manera rápida sin necesidad de estar abriendo la cámara de vacío repetidamente, lo cual consume mucho tiempo.



Figura 64: Manivela.

Con ella se manipula el hilo de cobre y se puede mover el sustrato de manera que el material se deposita en franjas. Cada franja puede ser hecha por ejemplo con diferente número de pulsos, energía, longitud de onda, etc.

Con el sustrato en posición, se coloca el blanco a ablacionar sobre el porta blanco en el centro de la cámara circular (cuyo diámetro es de 30cm). Esto asegura que se tenga una ablación cuya nube de material extraído cubra el sustrato de manera uniforme, véase la **Figura 65**. En caso de utilizar la evaporación de materiales, la sustancia a evaporar se coloca en las Chalupas de evaporación.

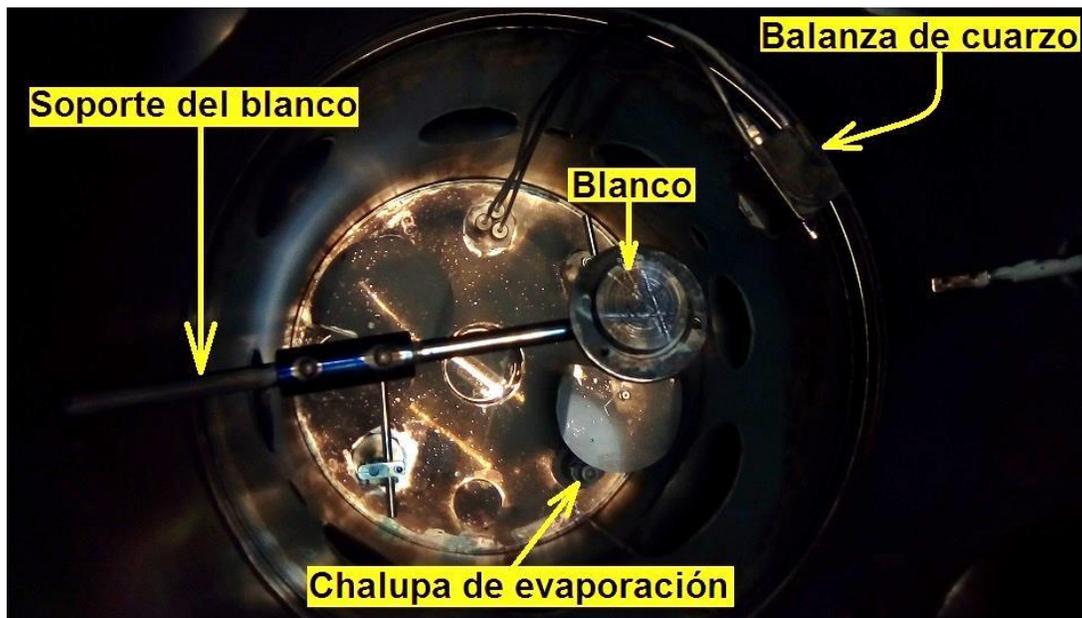


Figura 65: Parte interior de la cámara de vacío. En ella se puede apreciar el soporte del blanco, el blanco, la balanza de cuarzo y la chalupa para evaporación.

Durante la ablación se mueve el blanco mediante un motor que gira a 60 RPM. También se puede optar por una manivela transversal para lograr una ablación uniforme del blanco, véase la **Figura 66**. El movimiento debe ser realizado de tal forma que el indicador de la manivela se encuentre en una región delimitada por dos cintas ya que fuera de esta el blanco no sufre

ablación. Un motor a pasos puede ser adaptado a esta manivela de manera que el movimiento se haga automáticamente siempre y cuando se considere el punto anterior.

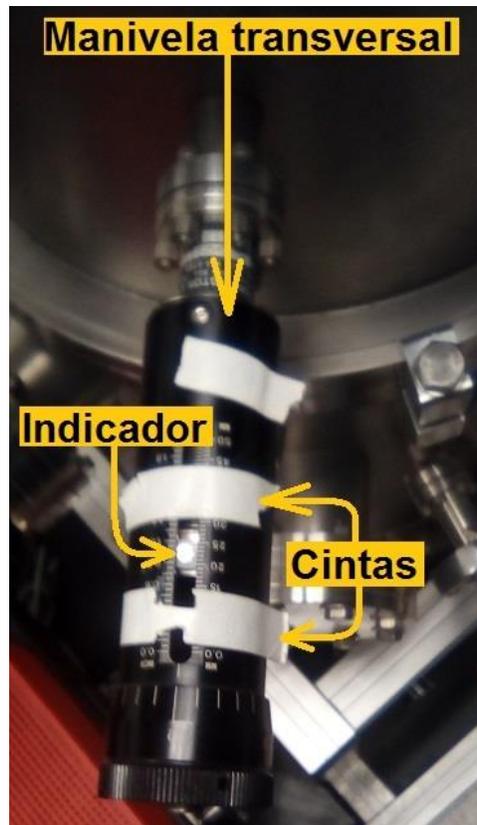


Figura 66: Manivela transversal para mover el blanco. El indicador debe mantenerse en la región delimitada por las dos cintas blancas ya que fuera de ellas la superficie del blanco no sufre ablación.

5. En cuanto a los blancos a ablacionar, éstos siempre se preparan limpiándolos en baño sónico por 5 minutos en etanol, agua destilada o acetona. Se puede lijar el blanco pero esto implica desperdicio de material. Para caracterizar el área de fluencia durante la ablación, se hace incidir un pulso del láser sobre el blanco con la energía deseada y después se mide el área del cráter con un microscopio óptico con software. Los sustratos también se limpian sometiéndolos a baño sónico.

6. Con el blanco colocado en el porta blanco y (en caso que se requiera) el pellet a evaporar en la chalupa de evaporación. Se debe cerrar con cuidado la tapa superior de la cámara de vacío verificando que la tapa esté bien alineada con la brida del cilindro de la cámara.



Figura 67: Cámara de vacío cerrada.

Al colocar dentro de la cámara el sustrato, blanco y/o pellet a evaporar y cerrar la cámara, se debe verificar que la tapa esté alineada con el resto de la estructura para que cierre perfectamente.

7. Con la tapa de la cámara cerrada, se debe verificar que el sistema este aislado en su totalidad. Es decir que las válvulas **V1-V4** se encuentren cerradas (en especial la válvula de venteo **V4**).

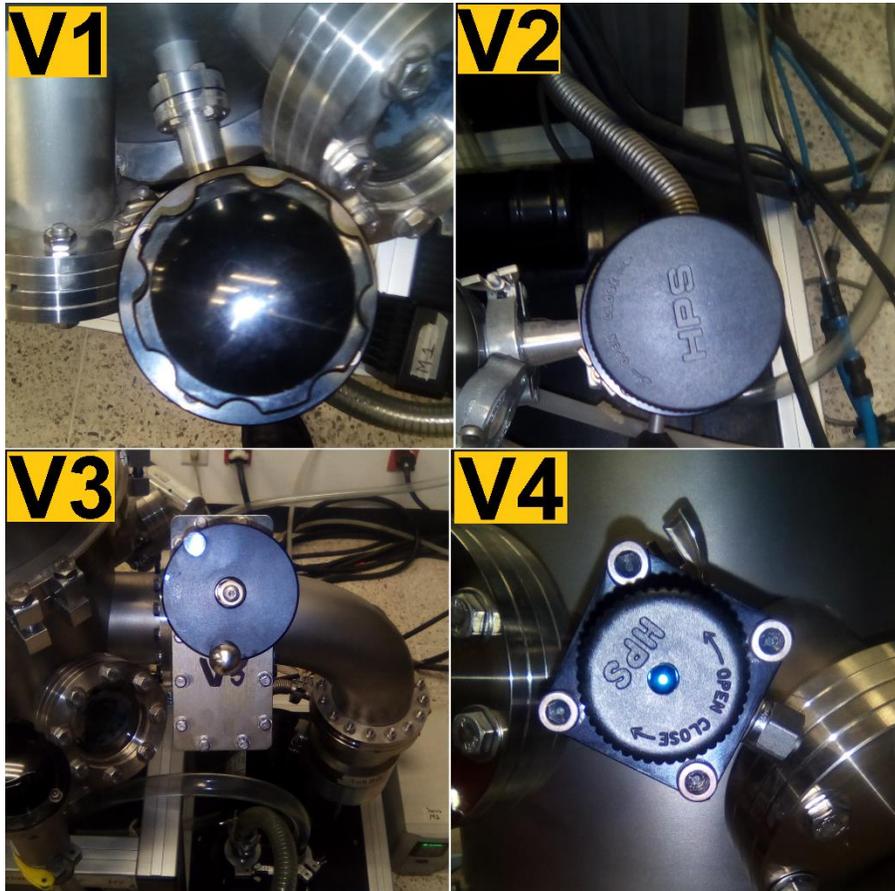


Figura 68: Válvulas 1-4. Las válvulas se cierran en el sentido de las manecillas del reloj y se abren en el sentido opuesto.

8. Para comenzar, se enciende el panel de control principal girando la perilla roja superior izquierda en sentido anti horario a **“Encendido General”**, inciso **(a)** de la **Figura 69**. Al hacer esto se encenderán tres focos a la derecha del interruptor: Un foco amarillo (que indica que el equipo está encendido), un foco verde (que indicará que se tiene flujo de agua para el sistema de enfriamiento) y por último otro foco verde (que indica que se tiene vacío en el sistema). Se debe procurar que nada obstruya el ventilador de enfriamiento del panel, el cual se encuentra en la parte superior. En este panel se monitorea la presión del sistema y la evaporación de sustratos.

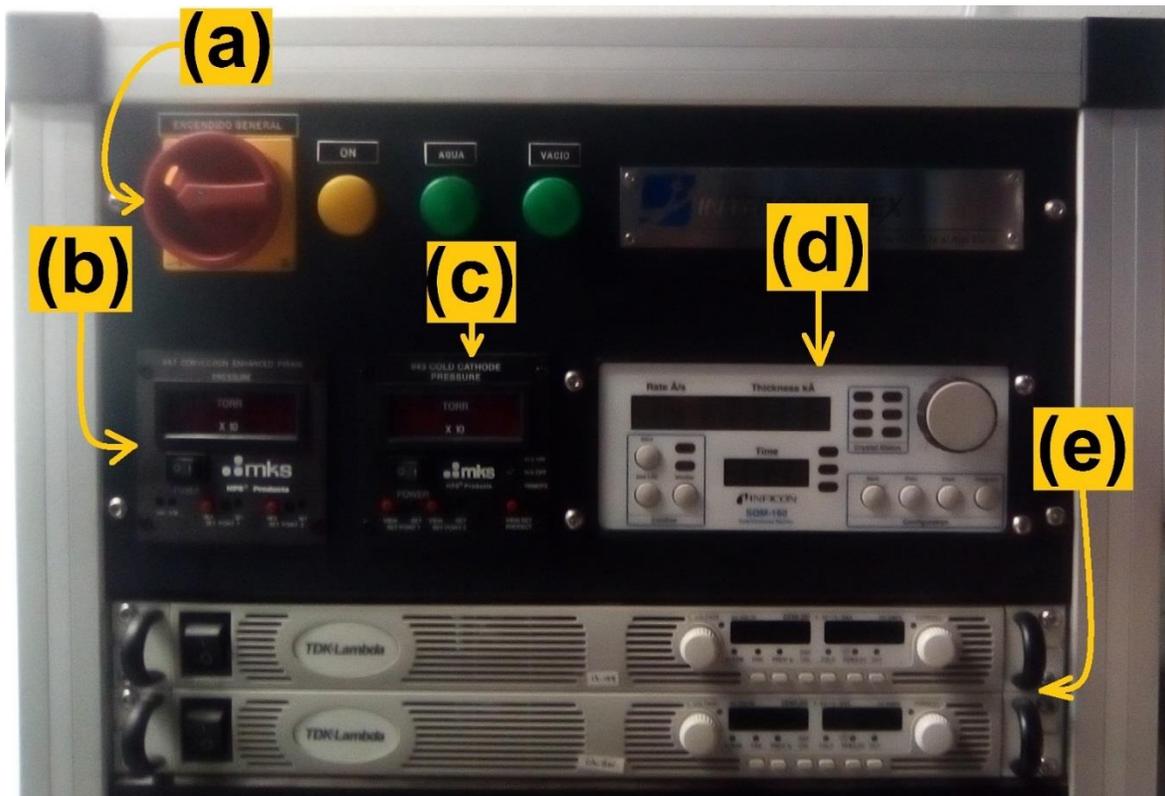


Figura 69: Panel de control.

El panel de control está conformado por (a) botón de encendido y focos indicadores de encendido, circulación de agua y presencia de vacío, (b) panel del detector de presión Pirani, (c) panel del detector de presión de cátodo frío, (d) panel de la balanza de cuarzo y (e) fuentes de corriente y voltaje para las chalupas de evaporación.

9. Para monitorear la presión del “primer vacío” o “bajo vacío” (el cual es de alrededor de 3×10^{-3} Torr), se enciende el sensor de presión Pirani (que es un medidor de vacío 947 Convention Enhanced Pirani Pressure) en el panel de control (b) de la **Figura 69**. Dicho sensor Pirani se enciende del switch (a) de la **Figura 19** y registra presiones ambientales sin dañarse en la pantalla digital (b) de la misma **Figura 19**.

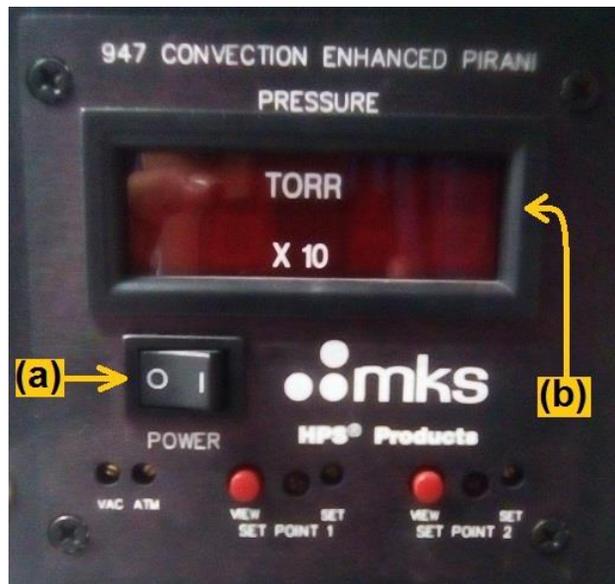


Figura 70: Panel del medidor de vacío Pirani. (a) Switch de encendido y (b) pantalla de registro de presión.

Al encender el Panel de control del medidor de vacío piráni la pantalla indicara aproximadamente $7.6 \times 10^2 \text{ Torr}$ que corresponderá a la presión atmosférica.

- Una vez encendido el primer sensor de vacío, se enciende el enfriador, que es un **disipador de calor a base de líquido** o "**Chiller**" (Thermo Neslab Merlin M33 Circulating Chiller), de la bomba tubo molecular para que comience a circular agua por esta última y se mantenga a una temperatura de entre 15 y 17 °C, véase la **Figura 71**. Se debe verificar que el enfriador tenga suficiente agua tridestilada (aproximadamente 5 litros, lo que se asegura llenando el **Chiller** por encima de un nivel marcado por el final de la forma rectangular del **Chiller (e)** de la **Figura 71**) y que las mangueras que conectan al **Chiller** con la **bomba turbo molecular** no presenten fugas de agua.

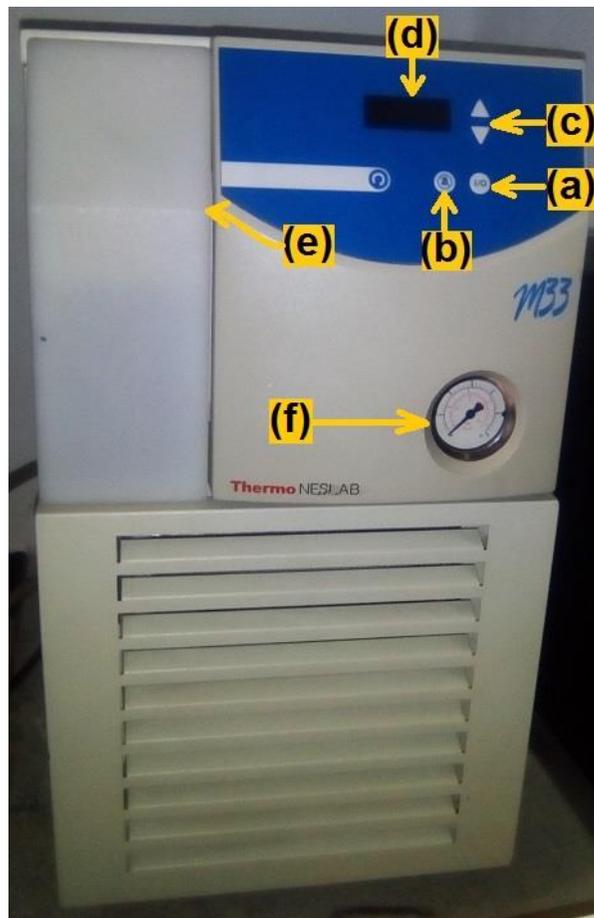


Figura 71: Sistema disipador de calor a base de agua (Chiller).

El sistema disipador de calor está conformado por: **(a)** Switch de encendido, **(b)** botón para apagar alarma de aviso, **(c)** botones para aumentar (arriba) y disminuir (abajo) la temperatura de refrigeración, **(d)** pantalla digital donde se muestra la temperatura en °C, **(e)** nivel de agua, **(f)** medidor de presión en la manguera que conecta a la boba turbo molecular.

11. Encendido el **Chiller**, se enciende la bomba mecánica **M1**, encendiendo un regulador de voltaje y se espera entre 1 y 3 minutos para que la bomba lubrique sus lóbulos. En seguida se abre lentamente la válvula **V1** y se espera alrededor de 20 minutos o hasta que el monitor del medidor Pirani indique una presión de entre 2.4×10^{-2} Torr y 3×10^{-3} Torr dependiendo del tipo de experimento.

También se enciende la Bomba mecánica **M2**, se espera entre 1 y 3 minutos para que la bomba lubrique sus lóbulos, se abre la válvula **V2** (mantenido cerrada **V3**) para que, mientras se genera un primer vacío en la cámara de vacío, se genere un vacío en la línea que va de la bomba mecánica **M2**, pasando por la válvula **V2**, la **bomba turbo molecular** y hasta la válvula **V3** de la **Figura 72**.

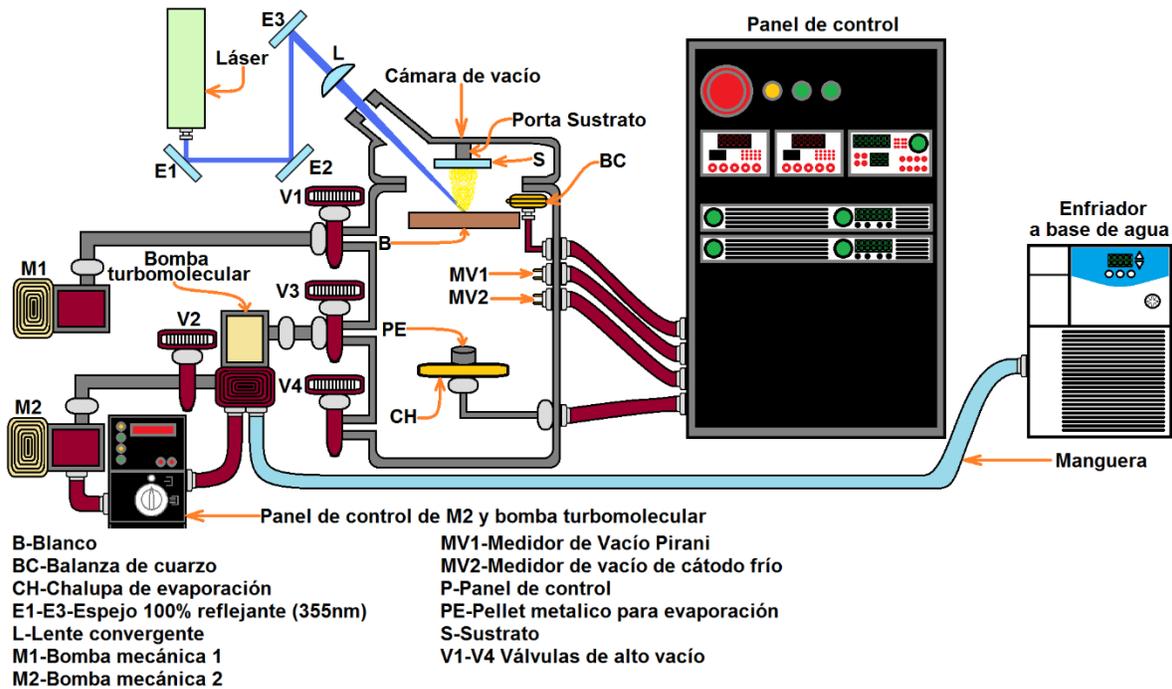


Figura 72: Montaje del sistema experimental.

La bomba mecánica **M2** se enciende girando una perilla del símbolo **0** al primer indicador en sentido horario, en el **panel de control** de **M2** y la **bomba turbomolecular**, véase la **Figura 73**.



Figura 73: Panel de control de la bomba mecánica M2 y la bomba turbo molecular.

El panel de control de la bomba mecánica M2 y la bomba turbo molecular está constituido por: **(a)** El switch principal, **(b)** indicador de apagado, **(c)** encendido de la bomba mecánica M2, **(d)** encendido de la bomba turbo molecular y **(e)** bomba mecánica M2.

12. Cuando en la pantalla **(b) Figura 70** del detector Pirani se registre una presión de entre 2.5×10^{-3} y 3×10^{-3} Torr, en el panel de control de **M2** y la bomba turbomolecular el indicador debe pasar de Hochlauf (Acceleration/Aceleracion) a Normal Betrieb (Normal Operation/Operación Normal). Entonces se cierra **V1**, se apaga **M1** y se abre **V3**. Enseguida, se enciende la bomba **turmomolecular** girando la perilla en sentido horario hasta el segundo indicador, **(d) Figura 70**. Cuando en el panel del detector Pirani se

registre una presión de 3×10^{-3} Torr, se apaga dicho detector y en seguida se enciende el sensor de presión de cátodo frío. Se debe esperara 20 minutos o hasta tener presiones de entre 3.5×10^{-5} Torr y 5×10^{-5} Torr. Como importante indicación, las válvulas **V1** y **V3** no deben estar abiertas simultáneamente durante la operación de las bombas **M1**, **M2** y la **bomba turbo molecular** ya que la fuerza de bombeo de las últimas dos pueden succionar el aceite de la bomba **M1** y dañarse simultáneamente. El sensor de cátodo frío se controla con el panel de control **(c)** de la **Figura 74**.

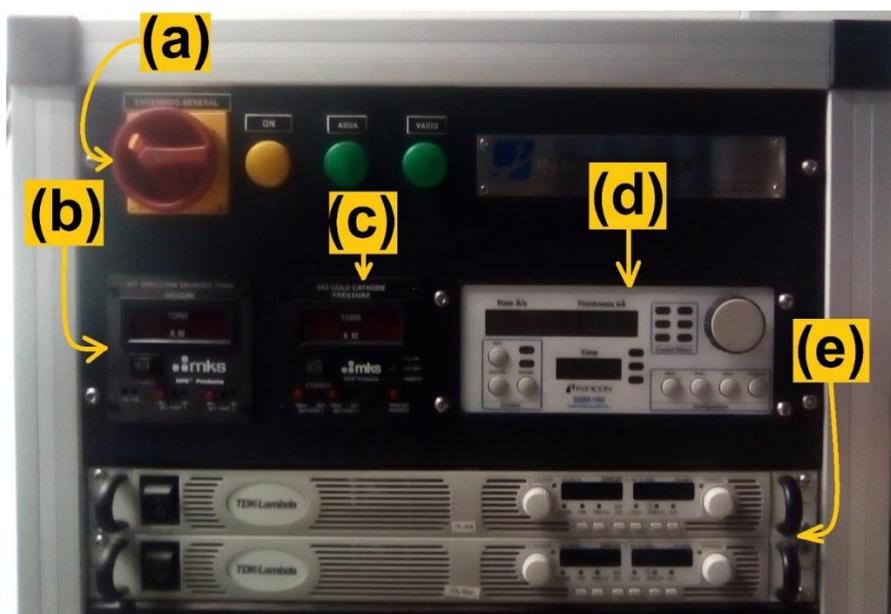


Figura 74: Panel de control.

El panel de control está conformado por: **(a)** botón de encendido y focos indicadores de encendido, circulación de agua y presencia de vacío, **(b)** panel del detector de presión Pirani, **(c)** panel del detector de presión de cátodo frío, **(d)** panel de la balanza de cuarzo y **(e)** fuentes de corriente y voltaje para las chalupas de evaporación.

Para poder encender el detector de vacío de cátodo frío, se deben tener presiones del orden de 2.5×10^{-3} , de otro modo este se dañara así que hay que tener precaución. Este detector se enciende colocando el primer switch **(a)** de su panel de control en encendido en **I** y luego el segundo switch de encendido **(b)** en H.V. ON, véase la **Figura 75**.



Figura 75: Panel del medidor de vacío de cátodo frío.

El Panel del medidor de vacío de cátodo frío está conformado por: **(a)** Primer switch de encendido, **(b)** segundo switch de encendido y **(c)** pantalla de registro de presión. Este detector se enciende colocando el primer switch de encendido **(a)** en I y luego el segundo switch de encendido **(b)** en H.V. ON.

13. Al llegar a la presión deseada (usualmente entre 3.5×10^{-5} Torr y 5×10^{-5} Torr) se puede comenzar la ablación del blanco. Dado que el láser trabaja a 10Hz (10 pulsos por segundo), el tiempo de ablación dependerá del número de pulsos que se deseen. Por ejemplo una ablación con 10000 pulsos tardará 16 minutos y 40 segundos, una ablación con 5000 pulsos tardará 8 minutos y 20 segundos, etc.

14. Terminado el proceso de ablación, se detiene la operación del láser y se aísla la cámara de vacío cerrando **V3**. En seguida, se apaga el detector de cátodo frío colocando el

segundo switch **(b) Figura 75** del panel del medidor de vacío de cátodo frío en **OFF** y luego colocando el primer switch **(a)** del mismo panel en **0**.

15. Hecho esto, se apaga la **bomba turbomolecular** desde su panel de control. Esto se consigue girando la perilla del símbolo **(d)** al símbolo **(c)** de la **Figura 73** en sentido anti horario y se espera alrededor de 20 minutos a que se frene la **bomba turbomolecular**. Transcurrido este tiempo, se gira la perilla del símbolo **(c)** al símbolo **(b)** de la **Figura 73**, con esto se apaga la bomba mecánica **M2** que sirve de apoyo a la **bomba turbomolecular**.
16. En seguida, se cierra la válvula **V2** y se abre la válvula **V4** lentamente para evitar que el aire del exterior ingrese de manera brusca al interior de la cámara y dañe a la balanza de cuarzo, los detectores de presión, los sustratos y las ventanas de vidrio de la cámara de vacío.
17. Por último, cuando ya no se escuche un silbido que indica el ingreso de aire a la cámara, se abre la tapa superior de la cámara de vacío lentamente para quitar el sustrato con material depositado. El proceso se repite dependiendo del tipo de experimento.

9.3 Guía rápida de encendido y apagado del sistema de vacío.

Dado que el sistema de vacío cuenta con componentes que requieren especial manejo para evitar que se dañen; el encendido y apagado del sistema de vacío se debe realizar con seguimiento al siguiente protocolo:

Procedimiento de encendido

- Se aísla el sistema cerrando las válvulas **V1** a **V4**. Las válvulas se abren girando en sentido anti horario y se cierran en sentido horario.
- Se enciende el panel de control principal. Esto se hace girando la perilla roja superior izquierda en sentido horario de OFF a ON.
- Se enciende el sensor de presión **MV1**. Que un sensor de vacío 947 Convection-enhanced Pirani de la firma MKS Instruments que permite medir vacíos de 7.6×10^2 Torr a 7×10^{-3} Torr.
- Se enciende la bomba mecánica **M1** y se espera entre 1 y 3 minutos a que se lubriquen los lóbulos de la bomba mecánica. Al transcurrir los 3 minutos se abre lentamente la válvula **V1** y se espera alrededor de **20 minutos** o hasta tener presiones entre 2.4×10^{-2} y 3×10^{-3} Torr en el detector Pirani (5×10^{-2} Torr es buena presión en este punto).
- En seguida se enciende la bomba mecánica **M2** y se espera entre 1 y 3 minutos a que se lubriquen sus lóbulos. La bomba mecánica **M2** se enciende desde el panel de control de **M2** y la bomba turbomolecular girando la perilla del panel del 0 al primer símbolo en sentido horario.
- Encendida la bomba mecánica **M2**, se abre lentamente la válvula **V2** manteniendo cerrada la válvula **V3** y se espera alrededor de 20 minutos a que se haga vacío en la línea que va de **M2**, **V2**, bomba turbo molecular hasta **V3**.
- Transcurridos los **20 minutos** (o hasta tener presiones entre 2.4×10^{-2} Torr y 3×10^{-3} Torr en el detector Pirani), se enciende el **Enfriador** y se espera a que se tenga una temperatura entre 15° y 17°C (17°C es buena temperatura).
- Al tener la temperatura adecuada en la bomba turbomolecular, se enciende la bomba turbomolecular. Esta se enciende desde el panel de **M2** y la bomba

turbomolecular girando la perilla del panel del primer símbolo al segundo símbolo en sentido horario.

- Cuando en el panel de control de **M2** y la **bomba turbomolecular** el indicador pase de Hochlauf (Acceleration/Aceleracion) a Normal Betrieb (Normal Operation/Operación Normal), entonces se cierra **V1**, se apaga **M1** y se abre lentamente **V3**. La presión en el detector Pirani descenderá hasta su límite inferior de detección ($\approx 2.5 \times 10^{-3}$ Torr). En este punto se enciende el sensor de presión **MV2**. Que es un sensor de alto vacío 943 Cold Cathode Pressure de la firma MKS Instruments que permite medir vacíos de 1×10^{-3} Torr a 7×10^{-6} Torr.
- Por último se espera a tener la presión de trabajo deseada. Usualmente para experimentos en el laboratorio de físico-química de nanoestructuras se trabaja con presiones entre 5×10^{-5} Torr y 3.5×10^{-5} Torr. En este momento se puede iniciar la ablación laser del blanco metálico. Dado que el láser trabaja a 10Hz (10 pulsos por segundo), el tiempo de ablación dependerá del número de pulsos que se deseen. Por ejemplo una ablación con 10000 pulsos tardará 16 minutos y 40 segundos, una ablación con 5000 pulsos tardará 8 minutos y 20 segundos, etc.

Procedimiento de apagado

- Terminada la ablación laser. Se cierra la válvula **V3**. Y se apaga el detector de presión **MV2**.
- Se apaga la **bomba turbomolecular** y se espera alrededor de **20 minutos** a que se frene. La **bomba turbomolecular** se apaga desde el panel de control de **M2** y la **bomba turbomolecular** girando la perilla en sentido anti-horario del tercer símbolo al segundo símbolo.
- Transcurridos los **20 minutos**, se cierra **V2**, se apaga la bomba mecánica **M2** y se apaga el enfriador. La bomba mecánica **M2** se apaga desde el panel de control de **M2** y la bomba turbomolecular girando la perilla del segundo símbolo al 0 en sentido anti horario.
- En seguida se abre lentamente la válvula **V4** para evitar que el aire del exterior ingrese a la cámara de manera brusca y dañe elementos internos (detectores de presión, sustratos, ventanas de vidrio de la cámara, etc.). El aire emitirá un ligero silbido cuando ingresa a la válvula **V4**.

- Cuando ya no se escuchan sonidos del ingreso de aire a la cámara, se abre la cámara y se hacen los ajustes necesarios (cambio de sustratos, cambio de blancos metálicos, limpieza de ventanas, re alineación del láser, etc.). Se cierra **V4**.
- Terminados los ajustes dentro de la cámara, esta se cierra. Se asegura que **V4** esté cerrada y se enciende **M1**. Se espera entre 1 y 3 minutos a que se lubriquen sus lóbulos, se abre lentamente **V1** y se espera 20 minutos a que se haga un vacío. Este último paso se hace para evitar que los componentes internos se oxiden.
- Transcurridos los 20 minutos, se cierra **V1**, se apaga **M1** y por último se apaga el panel de control principal. Esto se hace girando la perilla roja superior izquierda en sentido anti horario de ON a OFF.

9.4 Limpieza de vidrios y silicio.

El objetivo principal de la limpieza de los sustratos de vidrio y silicio es eliminar partículas de polvo, grasa y residuos de los cortes de su superficie. Por ello durante todo el tiempo se deben utilizar guantes de látex así como equipo de seguridad (cubre bocas, bata y lentes protectores) a la hora de realizar las soluciones. La finalidad de la limpieza y tratamiento de los vidrios y el silicio es lograr que sus superficies sean aptas para el depósito de películas por la técnica de **LB**, es decir lograr que sus superficies sean hidrófobas e hidrófilas.

Limpieza y silanización de sustratos de vidrio

- Para comenzar, se hace una solución de 5% de jabon industrial (en nuestro caso fue Jabón Texatron Neutro) en 95% de agua des ionizada y se introducen en ella los vidrios de manera que queden cubiertos por completo. Todo se deja en baño sónico por 30 minutos.
- En seguida, se debe hacer solución piraña con 3 partes de ácido sulfúrico (H_2SO_4) y una parte de peróxido de hidrógeno (H_2O_2) en una campana extractora y con equipo de seguridad. Primero hay que verter el ácido sulfúrico en el recipiente que va a contener a la solución y luego el peróxido de hidrógeno de manera lenta y en ese orden para evitar accidentes. Debido a que la reacción química es exotérmica, se libera calor y por ello se recomienda hacer la solución en un vaso Pyrex sobre agua o hielo y esperar a que se enfríe alrededor de 5 minutos. Terminado esto se verte la solución piraña en un vidrio de reloj con los vidrios procurando cubrirlos en su totalidad. Se tapa todo y se espera alrededor de 15 minutos. La solución piraña se utiliza para que en la superficie del sustrato de vidrio queden iones OH libres listos para recibir al silano (en nuestro caso **HMDS** de la firma Sigma Aldrich) y hacer la superficie del sustrato hidrófoba.
- Terminados los 15 minutos, se debe retirar la solución piraña con cuidado y depositarse en un contenedor especial para un tratamiento posterior. A los sustratos de vidrio ya sin solución piraña se les vierte agua desionizada y se les deja tapados por alrededor de una hora. Transcurrido ese tiempo se retira el agua con solución

piraña y se enjuagan uno a uno los vidrios nuevamente con agua desionizada. Dicha agua también va al recipiente especial de desechos.

- Enjuagados los vidrios con agua desionizada, estos se enjuagan por última vez con etanol y este se retira con nitrógeno molecular a presión.
- Enjuagados y secados los vidrios con nitrógeno molecular, estos se ponen dentro de un desecador en cuyo centro se coloca un vaso de precipitados con 5 mililitros de silano HMDS y se deja el sistema cerrado por 24 horas. Al evaporarse el silano, este se ira depositando en la superficie de los sustratos de vidrio haciendo su superficie hidrófoba.

Limpieza de sustratos de silicio

- En cuanto a los sustratos de silicio, de preferencia se recomienda no lavar con esponja ya que su superficie es muy propensa a sufrir ralladuras. Lo único que se hace es poner estos sustratos en baño ultrasónico en agua desionizada por 30 minutos sin algún tipo de jabón.
- Hecho lo anterior, los vidrios deben ser sacados del agua desionizada con nitrógeno molecular a presión. Enseguida deben ser enjuagados con etanol y de nuevo secados con nitrógeno a presión. Se debe procurar retirar el etanol por completo.
- Si algún residuo de etanol llegase a quedar, se recomienda secar con una toalla Kimwipes sin tallar.

9.5 Incertidumbres.

En el presente trabajo se realizaron repetidas mediciones en las mismas condiciones experimentales de algunas propiedades. Tomando en cuenta que las propiedades medidas resultaron en general diferentes entre sí, se decidió representar dichos valores como $\bar{z} \pm \Delta z$ siendo \bar{z} el valor promedio como el más representativo de la propiedad medida y Δz el error o cantidad asociada a la falta de certeza que se tiene sobre el valor real o convencionalmente aceptado. Las cantidades Δz se obtuvieron como sigue:

•Para cantidades cuyo número de mediciones fueron de 5 a 10 el error se calculó como:

$$\Delta z = \frac{z_{Máx} - z_{Min}}{2\sqrt{n}}$$

En donde $z_{Máx}$ y z_{Min} son los valores máximo y mínimo obtenidos durante las n repetidas mediciones.

•Para cantidades cuyo número de mediciones fueron de 10 a 10^2 o más (diámetros de las nanoestructuras de Ag) se calculó su error como sigue:

$$\Delta z = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (z_i - \bar{z})^2}{n^2}}$$

En donde z_i es el i -ésimo valor de la distribución, \bar{z} es la media o valor promedio y n es el número total de repeticiones de la medición.

•Para cantidades que resultan de una relación f que es función de n mediciones directas x_i , el error se calculó como:

$$\Delta z = \sqrt{\sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial f}{\partial x_i} \Delta x_i \right)^2}$$

En donde x_i es la i -ésima medida directa, f es la función necesaria para calcular la cantidad z y n es el número total de medidas directas necesarias en la relación f para obtener z .

10 Referencias

- [1] Y.D. Paila, A. Chattopadhyay, Membrane cholesterol in the function and organization of G-protein coupled receptors, in: Cholesterol Binding and Cholesterol Transport Proteins:, Springer, 2010, pp. 439-466.
- [2] N. Taniguchi, C. ARAKAWA, T. KOBAYASHI, On the basic concept of'nano-technology', in: Proceedings of the International Conference on Production Engineering, 1974-8, 一般社団法人日本機械学会, 1974, pp. 18-23.
- [3] C.P. Poole Jr, F.J. Owens, Introduction to nanotechnology, John Wiley & Sons, 2003.
- [4] R. Feynman, There's plenty of room at the bottom, SPIE MILESTONE SERIES MS, 182 (2006) 3.
- [5] M. Singh, S. Manikandan, A. Kumaraguru, Nanoparticles: a new technology with wide applications, Research Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 1 (2011) 1-11.
- [6] S.A. Maier, Plasmonics: fundamentals and applications, Springer Science & Business Media, 2007.
- [7] M. Faraday, X. The Bakerian Lecture.—Experimental relations of gold (and other metals) to light, Philosophical Transactions of the Royal Society of London, (1857) 145-181.
- [8] G. Mie, Contributions to the optics of turbid media, particularly of colloidal metal solutions, Contributions to the optics of turbid media, particularly of colloidal metal solutions Transl. into ENGLISH from Ann. Phys.(Leipzig), v. 25, no. 3, 1908 p 377-445, (1976).
- [9] P.K. Jain, I.H. El-Sayed, M.A. El-Sayed, Au nanoparticles target cancer, nano today, 2 (2007) 18-29.
- [10] S. Khanna, P. Speiser, Epoxy resin beads as a pharmaceutical dosage form I: Method of preparation, Journal of pharmaceutical sciences, 58 (1969) 1114-1117.
- [11] S. Khanna, M. Soliva, P. Speiser, Epoxy resin beads as a pharmaceutical dosage form II: Dissolution studies of epoxy-amine beads and release of drug, Journal of pharmaceutical sciences, 58 (1969) 1385-1388.
- [12] G.M. Whitesides, Nanoscience, nanotechnology, and chemistry, Small, 1 (2005) 172-179.
- [13] A.D. Maynard, R.J. Aitken, T. Butz, V. Colvin, K. Donaldson, G. Oberdörster, M.A. Philbert, J. Ryan, A. Seaton, V. Stone, Safe handling of nanotechnology, Nature, 444 (2006) 267.
- [14] A.S. Edelstein, R. Cammaratra, Nanomaterials: synthesis, properties and applications, CRC Press, 1998.
- [15] K.E. Drexler, Molecular engineering: An approach to the development of general capabilities for molecular manipulation, Proceedings of the National Academy of Sciences, 78 (1981) 5275-5278.
- [16] F. Sanchez, K. Sobolev, Nanotechnology in concrete—a review, Construction and building materials, 24 (2010) 2060-2071.
- [17] A. Ulman, An Introduction to Ultrathin Organic Films: From Langmuir--Blodgett to Self--Assembly, Academic press, 2013.
- [18] G. CAO, Y. WANG, Translated by DONG Xinglong, Nanostructures and Nanomaterials: Synthesis, Properties and Applications, in, Beijing, Higher Education Press, 2012.
- [19] M. Ohring, Materials science of thin films, Elsevier, 2001.
- [20] M. Atik, P. de Lima Neto, L.A. Avaca, M.A. Aegerter, Sol-gel thin films for corrosion protection, Ceramics International, 21 (1995) 403-406.
- [21] J. Musil, P. Baroch, J. Vlček, K. Nam, J. Han, Reactive magnetron sputtering of thin films: present status and trends, Thin solid films, 475 (2005) 208-218.
- [22] M.N. Ashfold, F. Claeysens, G.M. Fuge, S.J. Henley, Pulsed laser ablation and deposition of thin films, Chemical Society Reviews, 33 (2004) 23-31.
- [23] R. Mane, C. Lokhande, Chemical deposition method for metal chalcogenide thin films, Materials Chemistry and physics, 65 (2000) 1-31.

- [24] S.A. Hussain, Langmuir-Blodgett Films a unique tool for molecular electronics, arXiv preprint arXiv:0908.1814, (2009).
- [25] O.N. Oliveira Jr, Langmuir-Blodgett films-properties and possible applications, Braz J Phys, 22 (1992) 60-69.
- [26] G. Barnes, I. Gentle, Interfacial science: an introduction, Oxford University Press, 2011.
- [27] F. Löscher, T. Ruckstuhl, T. Jaworek, G. Wegner, S. Seeger, Immobilization of biomolecules on Langmuir- Blodgett films of regenerative cellulose derivatives, Langmuir, 14 (1998) 2786-2789.
- [28] P. Liu, J. Wang, X. Meng, J. Yang, B. Dkhil, J. Chu, Huge electrocaloric effect in Langmuir-Blodgett ferroelectric polymer thin films, New Journal of Physics, 12 (2010) 023035.
- [29] K.L. Genson, J. Holzmueller, C. Jiang, J. Xu, J.D. Gibson, E.R. Zubarev, V.V. Tsukruk, Langmuir- blodgett monolayers of gold nanoparticles with amphiphilic shells from v-shaped binary polymer arms, Langmuir, 22 (2006) 7011-7015.
- [30] M. Brust, N. Stuhr-Hansen, K. Nørsgaard, J.B. Christensen, L.K. Nielsen, T. Bjørnholm, Langmuir- Blodgett Films of Alkane Chalcogenide (S, Se, Te) Stabilized Gold Nanoparticles, Nano Letters, 1 (2001) 189-191.
- [31] S. Paul, C. Pearson, A. Molloy, M. Cousins, M. Green, S. Kolliopoulou, P. Dimitrakis, P. Normand, D. Tsoukalas, M. Petty, Langmuir- Blodgett film deposition of metallic nanoparticles and their application to electronic memory structures, Nano Letters, 3 (2003) 533-536.
- [32] J. Zasadzinski, R. Viswanathan, L. Madsen, J. Garnæs, D. Schwartz, Langmuir-blodgett films, Science, 263 (1994) 1726-1733.
- [33] M.H. Motschmann Hubert, Langmuir-Blodgett Films, Chapter 28 Max-Planck Institute of Colloids and Interfaces, Gol, Germany.
- [34] A. Barraud, Chemical sensors based on LB films, Vacuum, 41 (1990) 1624-1628.
- [35] K. Ramanathan, M. Ram, B. Malhotra, A.S.N. Murthy, Application of polyaniline-Langmuir-Blodgett films as a glucose biosensor, Materials Science and Engineering: C, 3 (1995) 159-163.
- [36] H. Ding, V. Erokhin, M.K. Ram, S. Paddeu, L. Valkova, C. Nicolini, A physical insight into the gas-sensing properties of copper (II) tetra-(tert-butyl)-5, 10, 15, 20-tetraazaporphyrin Langmuir-Blodgett films, Thin Solid Films, 379 (2000) 279-286.
- [37] S.K. Sharma, R. Singhal, B. Malhotra, N. Sehgal, A. Kumar, Lactose biosensor based on Langmuir-Blodgett films of poly (3-hexyl thiophene), Biosensors and Bioelectronics, 20 (2004) 651-657.
- [38] R. Rella, P. Siciliano, F. Quaranta, T. Primo, L. Valli, L. Schenetti, A. Mucci, D. Iarossi, Gas sensing measurements and analysis of the optical properties of poly [3-(butylthio) thiophene] Langmuir-Blodgett films, Sensors and Actuators B: Chemical, 68 (2000) 203-209.
- [39] I.S.M. Cruz, P.F. Fernando, Á. DE LA PLAZA PÉREZ, T.N.M. Dolores, Evolución histórica de los principios de la química, Editorial UNED, 2013.
- [40] B. Franklin, W. Brownrigg, XLIV. Of the stilling of waves by means of oil. Extracted from sundry letters between Benjamin Franklin, LL. DFRS William Brownrigg, MDRS and the Reverend Mr. Farish, Philosophical Transactions of the Royal Society of London, (1774) 445-460.
- [41] A. Pockels, Surface tension, Nature, 43 (1891) 437-439.
- [42] K.B. Blodgett, Films built by depositing successive monomolecular layers on a solid surface, Journal of the American Chemical Society, 57 (1935) 1007-1022.
- [43] K.B. Blodgett, I. Langmuir, Built-up films of barium stearate and their optical properties, Physical Review, 51 (1937) 964.
- [44] R. Resnick, D. Halliday, K. Krane, Física Vol. I, I, (2004).
- [45] J.D. Wilson, A.J. Buffa, Física, Pearson Educación, 2002.

- [46] H.D. Young, R.A. Freedman, F.W. Sears, M.W. Zemansky, Física universitaria, México, MX: Pearson Educación, 2009.
- [47] S. Cuenot, C. Frétiigny, S. Demoustier-Champagne, B. Nysten, Surface tension effect on the mechanical properties of nanomaterials measured by atomic force microscopy, *Physical Review B*, 69 (2004) 165410.
- [48] N. Vargaftik, B. Volkov, L. Voljak, International tables of the surface tension of water, *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 12 (1983) 817-820.
- [49] N. Technology, Langmuir-Blodgett troughs operation manual_Nima Technology, Nima Technology, (2001) 142.
- [50] A.P. Girard-Egrot, S. Godoy, L.J. Blum, Enzyme association with lipidic Langmuir-Blodgett films: interests and applications in nanobioscience, *Advances in Colloid and Interface Science*, 116 (2005) 205-225.
- [51] V. Fazio, L. Komitov, S. Lagerwall, Alignment and alignment dynamics of nematic liquid crystals on Langmuir-Blodgett mono-layers, *Liquid crystals*, 24 (1998) 427-433.
- [52] H. Zhang, Surface characterization techniques for polyurethane biomaterials, in: *Advances in polyurethane biomaterials*, Elsevier, 2016, pp. 23-73.
- [53] M.K. Mukhopadhyay, M.K. Sanyal, A. Datta, J. Webster, J. Penfold, Interplay between hydrophilic and hydrophobic interactions for deciding the molecular orientation in Langmuir-Blodgett film deposition, *Chemical physics letters*, 407 (2005) 276-282.
- [54] H. Samha, M.K. DeArmond, Incorporation of metal complexes from the subphase into fatty acid Langmuir-Blodgett films, *Langmuir*, 10 (1994) 4157-4163.
- [55] P. Baglioni, O. Cestelli, L. Dei, G. Gabrielli, Monolayers of cholesterol at water-air interface: mechanism of collapse, *Journal of colloid and interface science*, 104 (1985) 143-150.
- [56] S. Baker, M. Petty, G. Roberts, M. Twigg, The preparation and properties of stable metal-free phthalocyanine Langmuir-Blodgett films, in: *Langmuir-Blodgett Films*, 1982, Elsevier, 1983, pp. 53-59.
- [57] S. Dai, X. Zhang, Z. Du, H. Dang, Fabrication of nanopatterned DNA films by Langmuir-Blodgett technique, *Materials Letters*, 59 (2005) 423-429.
- [58] E. Arias, I. Moggio, D. Navarro, J. Romero, L. Larios, J. Le Moigne, D. Guillon, T. Maillou, V. González, B. Geffroy, Elaboración y estudio de nanopelículas de oligómeros y polímeros conjugados: Construcción de diodos electroluminiscentes, *Revista de la Sociedad Química de México*, 46 (2002) 23-31.
- [59] Y. Lvov, G. Decher, G. Sukhorukov, *Macromolecules* 1993, 26, 5396- 5399, There is no corresponding record for this reference.[Google Scholar].
- [60] M. YAÑEZ, F. CSoriguer, J. VILLAR, J. PACHON, Dislipemias, lipoidosis, lipodistrofias y obesidad, *Annales de la Universidad Hispalense*, publicaciones de la Universidad de Sevilla, (1975).
- [61] A. Nason, *Biología*, in, Limusa, 1990.
- [62] P.L. Yeagle, Cholesterol and the cell membrane, *Biochimica et Biophysica Acta (BBA)-Reviews on Biomembranes*, 822 (1985) 267-287.
- [63] G. Devore, E.M. Mena, *Química orgánica*, Publicaciones Cultural, 1974.
- [64] G.R. Choppin, B. Jaffe, *Química: ciencia de la materia, la energía y el cambio*, Publicaciones Cultural, 1970.
- [65] R. Chang, K. Goldsby, *Química (11a)*, McGraw Hill Mexico, 2013.
- [66] R. Faiman, Raman spectroscopic studies of different forms of cholesterol and its derivatives in the crystalline state, *Chemistry and physics of lipids*, 18 (1977) 84-104.
- [67] F. Kimura, J. Umemura, T. Takenaka, FTIR-ATR studies on Langmuir-Blodgett films of stearic acid with 1-9 monolayers, *Langmuir*, 2 (1986) 96-101.

- [68] T. Kamata, A. Kato, J. Umemura, T. Takenaka, Intensity enhancement of infrared attenuated total reflection spectra of stearic acid Langmuir-Blodgett monolayers with evaporated silver island films, *Langmuir*, 3 (1987) 1150-1154.
- [69] J. Dote, R. Mowery, Infrared reflectance-absorption spectra of Langmuir-Blodgett stearic acid monolayers on gold and aluminum: influence of substrate, *The Journal of Physical Chemistry*, 92 (1988) 1571-1575.
- [70] C. Nuckolls, T.J. Katz, T. Verbiest, S.V. Elshocht, H.-G. Kuball, S. Kiesewalter, A.J. Lovinger, A. Persoons, Circular Dichroism and UV- Visible Absorption Spectra of the Langmuir-Blodgett Films of an Aggregating Helicene, *Journal of the American Chemical Society*, 120 (1998) 8656-8660.
- [71] M. Bardosova, M.E. Pemble, I.M. Povey, R.H. Tredgold, D. Whitehead, Enhanced Bragg reflections from size-matched heterostructure photonic crystal thin films prepared by the Langmuir-Blodgett method, *Applied physics letters*, 89 (2006) 093116.
- [72] R.K. Gupta, K. Suresh, AFM studies on Langmuir-Blodgett films of cholesterol, *The European Physical Journal E*, 14 (2004) 35-42.
- [73] J.R. Chamberlain, J.E. Pemberton, Raman Spectroscopy of Langmuir Monolayers at the Air- Water Interface, *Langmuir*, 13 (1997) 3074-3079.
- [74] D. Cialla, A. März, R. Böhme, F. Theil, K. Weber, M. Schmitt, J. Popp, Surface-enhanced Raman spectroscopy (SERS): progress and trends, *Analytical and bioanalytical chemistry*, 403 (2012) 27-54.
- [75] R. Aroca, C. Constantino, Surface-enhanced raman scattering: imaging and mapping of Langmuir- Blodgett monolayers physically adsorbed onto silver island films, *Langmuir*, 16 (2000) 5425-5429.
- [76] H.M. Smith, A. Turner, Vacuum deposited thin films using a ruby laser, *Applied Optics*, 4 (1965) 147-148.
- [77] D. Dijkkamp, T. Venkatesan, X. Wu, S. Shaheen, N. Jisrawi, Y. Min-Lee, W. McLean, M. Croft, Preparation of Y-Ba-Cu oxide superconductor thin films using pulsed laser evaporation from high T_c bulk material, *Applied Physics Letters*, 51 (1987) 619-621.
- [78] C.W. Schneider, T. Lippert, Laser ablation and thin film deposition, in: *Laser processing of materials*, Springer, 2010, pp. 89-112.
- [79] H.-U. Krebs, M. Weisheit, J. Faupel, E. Süske, T. Scharf, C. Fuhse, M. Störmer, K. Sturm, M. Seibt, H. Kijewski, Pulsed Laser Deposition (PLD)--A Versatile Thin Film Technique, in: *Advances in Solid State Physics*, Springer, 2003, pp. 505-518.
- [80] R.E. Russo, Laser ablation, *Applied Spectroscopy*, 49 (1995) 14A-28A.
- [81] M. Dell'Aglio, R. Gaudio, O. De Pascale, A. De Giacomo, Mechanisms and processes of pulsed laser ablation in liquids during nanoparticle production, *Applied Surface Science*, 348 (2015) 4-9.
- [82] L.V. Zhigilei, P.B. Kodali, B.J. Garrison, A microscopic view of laser ablation, in, ACS Publications, 1998.
- [83] A. De Giacomo, M. Dell'Aglio, R. Gaudio, S. Amoruso, O. De Pascale, Effects of the background environment on formation, evolution and emission spectra of laser-induced plasmas, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 78 (2012) 1-19.
- [84] L.V. Zhigilei, E. Leveugle, B.J. Garrison, Y.G. Yingling, M.I. Zeifman, Computer simulations of laser ablation of molecular substrates, *Chemical reviews*, 103 (2003) 321-348.
- [85] A. De Giacomo, M. Dell'Aglio, A. Santagata, R. Gaudio, O. De Pascale, P. Wagener, G. Messina, G. Compagnini, S. Barcikowski, Cavitation dynamics of laser ablation of bulk and wire-shaped metals in water during nanoparticles production, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 15 (2013) 3083-3092.

- [86] V. Amendola, M. Meneghetti, What controls the composition and the structure of nanomaterials generated by laser ablation in liquid solution?, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 15 (2013) 3027-3046.
- [87] E. Giorgetti, A. Giusti, F. Giammanco, P. Marsili, S. Laza, Dendrimer-capped nanoparticles prepared by picosecond laser ablation in liquid environment, *Molecules*, 14 (2009) 3731-3753.
- [88] G. Yang, Laser ablation in liquids: applications in the synthesis of nanocrystals, *Progress in Materials Science*, 52 (2007) 648-698.
- [89] L.V. Zhigilei, Z. Lin, D.S. Ivanov, Atomistic modeling of short pulse laser ablation of metals: connections between melting, spallation, and phase explosion, *The Journal of Physical Chemistry C*, 113 (2009) 11892-11906.
- [90] R.L. Merlino, Understanding Langmuir probe current-voltage characteristics, *American Journal of Physics*, 75 (2007) 1078-1085.
- [91] V.H.C. Suarez, D.A.A. Maya, J.M. Jaramillo, Diseño conceptual de una sonda Langmuir para caracterización de plasmas fríos mediante diseño estadístico de experimentos, *Revista Facultad de Ingeniería*, (2013) 76-88.
- [92] H.R. Landázuri, J.A.P. Tabora, L.M. Franco, DIAGNOSTICO DE UN PLASMA POR SONDA DE LANGMUIR, *Scientia et Technica*, 3 (2007) 439-442.
- [93] C.B. Mendoza, H.D. Moreno, V. Dugar-Zhabon, Diagnostico de un plasma generado por descargas de alto voltaje a bajas presiones, *Rev. Col. Fís*, 35 (2003) 328-331.
- [94] T. Hansen, J. Schou, J. Lunney, Langmuir probe study of plasma expansion in pulsed laser ablation, *Applied Physics A*, 69 (1999) S601-S604.
- [95] C.S. Montross, T. Wei, L. Ye, G. Clark, Y.-W. Mai, Laser shock processing and its effects on microstructure and properties of metal alloys: a review, *International journal of fatigue*, 24 (2002) 1021-1036.
- [96] M. Vallejo, K. Jáuregui-Renaud, A.G. Hermosillo, M.F. Márquez, M. Cárdenas, Efectos de la contaminación atmosférica en la salud y su importancia en la Ciudad de México, *Gaceta médica de México*, 139 (2003) 57-63.
- [97] J.G.M. Méndez, Preparación de sustratos metálicos nanoestructurados por depósito láser pulsado para espectroscopia Raman amplificada por superficie.
- [98] M.E. Khosroshahi, *Applications of biophotonics and nanobiomaterials in biomedical engineering*, CRC Press, 2017.
- [99] S. Bravo, *Plasmas en todas partes*, 2001.
- [100] R. Çapan, Y. Açıkbaş, M. Evyapan, A study of Langmuir–Blodgett thin film for organic vapor detection, *Materials Letters*, 61 (2007) 417-420.
- [101] J. Collins, D. Funfschilling, M. Dennin, Langmuir Blodgett films of arachidic acid and a nematic liquid crystal: Characterization and use in homeotropic alignment, *Thin Solid Films*, 496 (2006) 601-605.
- [102] N. Dubreuil, S. Alexandre, C. Fiol, J. Valleton, Mixed Langmuir films of glucose oxidase and behenic acid: structure and dynamics, *Journal of colloid and interface science*, 181 (1996) 393-398.
- [103] S. Alexandre, C. Lafontaine, J.-M. Valleton, Local surface pressure gradients observed during the transfer of mixed behenic acid/pentadecanoic acid Langmuir films, *J. Biol. Phys. Chem*, 1 (2001) 21-23.
- [104] L. Románszki, J. Telegdi, E. Kálmán, Comparative study of Langmuir-and Langmuir–Blodgett layers of amphiphilic carboxylic-and hydroxamic acids, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 321 (2008) 20-28.
- [105] A. Suzuki, H. Awano, M. Hikosaka, H. Ohigashi, Structure and morphology of Langmuir-Blodgett films composed of a mixture of [tetrakis (cumylphenoxy) phthalocyanine] copper and octadecanol, *Thin solid films*, 216 (1992) 283-288.

- [106] R. Hann, Molecules for Langmuir—Blodgett film formation, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*, 330 (1990) 141-152.
- [107] R. Cadena-Nava, J. Martin-Mirones, E. Vazquez-Martinez, J. Roca, J. Ruiz-Garcia, Direct observations of phase changes in Langmuir films of cholesterol, *Revista Mexicana de Física*, 52 (2006) 32-40.
- [108] A. Modlińska, D. Bauman, The Langmuir-Blodgett technique as a tool for homeotropic alignment of fluorinated liquid crystals mixed with arachidic acid, *International journal of molecular sciences*, 12 (2011) 4923-4945.
- [109] D.M. Spori, Structural influences on self-cleaning surfaces, in, ETH Zurich, 2010.
- [110] A. Fernández Cañete, G. Garcia Alonso, Estudio de la hidrofobicidad y autolimpieza en materiales con nanotratamientos superficiales, (2013).
- [111] X. Li, Z. Cao, F. Liu, Z. Zhang, H. Dang, A novel method of preparation of superhydrophobic nanosilica in aqueous solution, *Chemistry letters*, 35 (2005) 94-95.
- [112] V.S. Heru Setyawan, Ambarwati, Hydrophobic Glass Coated with Surface Modified-Silica Film Prepared From Sodium Silicate, The first International Seminar on Fundamental and Application of Chemical Engineering, (2010) E003-001_E003-005.
- [113] A. Awomolo, L. Jiang, J. Zhang, G. Jursich, C. Takoudis, Dielectric Materials in Organic Thin Film Transistors, *The Journal of Undergraduate Research at the University of Illinois at Chicago*, 1 (2008).
- [114] S. Agnihotri, S. Mukherji, S. Mukherji, Immobilized silver nanoparticles enhance contact killing and show highest efficacy: elucidation of the mechanism of bactericidal action of silver, *Nanoscale*, 5 (2013) 7328-7340.
- [115] K. Marshall, Z. Culakova, B. Ashe, C. Giacomini, A. Rigatti, T. Kessler, A. Schmid, J. Oliver, A. Kozlov, Vapor-phase-deposited organosilane coatings as hardening agents for high-peak-power laser optics, in: *Thin-Film Coatings for Optical Applications IV*, International Society for Optics and Photonics, 2007, pp. 667407.
- [116] L. Zhuravlev, The surface chemistry of amorphous silica. Zhuravlev model, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 173 (2000) 1-38.
- [117] V.J. Morris, A.R. Kirby, A.P. Gunning, Atomic force microscopy for biologists, World Scientific, 1999.
- [118] G. Binnig, C.F. Quate, C. Gerber, Atomic force microscope, *Physical review letters*, 56 (1986) 930.
- [119] G. Meyer, N.M. Amer, Erratum: Novel optical approach to atomic force microscopy [*Appl. Phys. Lett.* 53, 1045 (1988)], *Applied physics letters*, 53 (1988) 2400-2402.
- [120] K.-C. Chang, Y.-W. Chiang, C.-H. Yang, J.-W. Liou, Atomic force microscopy in biology and biomedicine, *Tzu Chi Medical Journal*, 24 (2012) 162-169.
- [121] A. De Stefanis, A. Tomlinson, *Scanning Probe Microscopies*, Trans Tech Publ, 2001.
- [122] J.N. Israelachvili, *Intermolecular and surface forces*, Academic press, 2015.
- [123] E. Sparr, K. Ekelund, J. Engblom, S. Engström, H. Wennerström, An AFM study of lipid monolayers. 2. Effect of cholesterol on fatty acids, *Langmuir*, 15 (1999) 6950-6955.
- [124] S. Solin, A. Ramdas, Raman spectrum of diamond, *Physical Review B*, 1 (1970) 1687.
- [125] R. Krishnan, Raman spectrum of diamond, *Nature*, 155 (1945) 171-171.
- [126] A.C. Ferrari, J. Meyer, V. Scardaci, C. Casiraghi, M. Lazzeri, F. Mauri, S. Piscanec, D. Jiang, K. Novoselov, S. Roth, Raman spectrum of graphene and graphene layers, *Physical review letters*, 97 (2006) 187401.
- [127] P. Poncharal, A. Ayari, T. Michel, J.-L. Sauvajol, Raman spectra of misoriented bilayer graphene, *Physical Review B*, 78 (2008) 113407.

- [128] I. ur Rehman, Z. Movasaghi, S. Rehman, *Vibrational spectroscopy for tissue analysis*, CRC Press, 2012.
- [129] D.A. Long, D. Long, *Raman spectroscopy*, McGraw-Hill New York, 1977.
- [130] H. Vašková, A powerful tool for material identification: Raman spectroscopy, *International journal of mathematical models and methods in applied sciences*, 5 (2011) 1205-1212.
- [131] T. Vankeirsbilck, A. Vercauteren, W. Baeyens, G. Van der Weken, F. Verpoort, G. Vergote, J.P. Remon, Applications of Raman spectroscopy in pharmaceutical analysis, *TrAC trends in analytical chemistry*, 21 (2002) 869-877.
- [132] M.G. Albrecht, J.A. Creighton, Anomalously intense Raman spectra of pyridine at a silver electrode, *Journal of the american chemical society*, 99 (1977) 5215-5217.
- [133] M. Fleischmann, P.J. Hendra, A.J. McQuillan, Raman spectra of pyridine adsorbed at a silver electrode, *Chemical physics letters*, 26 (1974) 163-166.
- [134] D.L. Jeanmaire, R.P. Van Duyne, Surface Raman spectroelectrochemistry: Part I. Heterocyclic, aromatic, and aliphatic amines adsorbed on the anodized silver electrode, *Journal of electroanalytical chemistry and interfacial electrochemistry*, 84 (1977) 1-20.
- [135] Y. Xia, D.J. Campbell, Plasmons: why should we care?, *Journal of chemical education*, 84 (2007) 91.
- [136] W.A. Murray, W.L. Barnes, Plasmonic materials, *Advanced materials*, 19 (2007) 3771-3782.
- [137] K.L. Kelly, E. Coronado, L.L. Zhao, G.C. Schatz, The optical properties of metal nanoparticles: the influence of size, shape, and dielectric environment, *The Journal of Physical Chemistry B*, 107 (2003) 668-677.
- [138] D.A. Cruz, M.C. Rodríguez, Nanopartículas metálicas y plasmones de superficie: Una relación profunda, *Avances en Ciencias e Ingeniería*, 3 (2012) 67-78.
- [139] R.v. Baltz, Plasmons and surface plasmons in bulk metals, metallic clusters, and metallic heterostructures, in: *Spectroscopy and Dynamics of Collective Excitations in Solids*, Springer, 1997, pp. 303-338.
- [140] R.H. Ritchie, Plasma losses by fast electrons in thin films, *Physical review*, 106 (1957) 874.
- [141] G. Mie, Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metallösungen, *Annalen der physik*, 330 (1908) 377-445.
- [142] C. Noguez, Surface plasmons on metal nanoparticles: the influence of shape and physical environment, *The Journal of Physical Chemistry C*, 111 (2007) 3806-3819.
- [143] A. Otto, Surface enhanced Raman scattering (SERS), what do we know?, *Applications of Surface Science*, 6 (1980) 309-355.
- [144] E. Hanlon, R. Manoharan, T.W. Koo, K. Shafer, J. Motz, M. Fitzmaurice, J. Kramer, I. Itzkan, R. Dasari, M. Feld, Prospects for in vivo Raman spectroscopy, *Physics in Medicine & Biology*, 45 (2000) R1.
- [145] J. Zhao, H. Lui, D. McLean, H. Zeng, Rapid Real-Time Raman Spectroscopy and Imaging-Guided Confocal Raman Spectroscopy for In Vivo Skin Evaluation and Diagnosis, in: *Imaging in Dermatology*, Elsevier, 2016, pp. 119-139.
- [146] V.I. Mikla, V.V. Mikla, *Medical imaging technology*, Elsevier, 2013.
- [147] J.L. Suhalim, C.-Y. Chung, M.B. Lilledahl, R.S. Lim, M. Levi, B.J. Tromberg, E.O. Potma, Characterization of cholesterol crystals in atherosclerotic plaques using stimulated Raman scattering and second-harmonic generation microscopy, *Biophysical journal*, 102 (2012) 1988-1995.



Casa abierta al tiempo

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

ACTA DE EXAMEN DE GRADO

No. 00089

Matrícula: 2173805762

Preparación y caracterización de películas de Langmuir-Blodgett sobre sustratos nanoestructurados.



ENRIQUE ESPARZA ALEGRIA
ALUMNO

REVISÓ

MTRA. ROSALIA SERRANO DE LA PAZ
DIRECTORA DE SISTEMAS ESCOLARES

Con base en la Legislación de la Universidad Autónoma Metropolitana, en la Ciudad de México se presentaron a las 9:00 horas del día 17 del mes de septiembre del año 2020 POR VÍA REMOTA ELECTRÓNICA, los suscritos miembros del jurado designado por la Comisión del Posgrado:

DR. EMMANUEL HARO PONIATOWSKI
DR. JOSE ELIAS PEREZ LOPEZ
DRA. CITLALI SANCHEZ AKE

Bajo la Presidencia del primero y con carácter de Secretaria la última, se reunieron para proceder al Examen de Grado cuya denominación aparece al margen, para la obtención del grado de:

MAESTRO EN CIENCIAS (FISICA)

DE: ENRIQUE ESPARZA ALEGRIA

y de acuerdo con el artículo 78 fracción III del Reglamento de Estudios Superiores de la Universidad Autónoma Metropolitana, los miembros del jurado resolvieron:

APROBAR

Acto continuo, el presidente del jurado comunicó al interesado el resultado de la evaluación y, en caso aprobatorio, le fue tomada la protesta.

DIRECTOR DE LA DIVISIÓN DE CBI

DR. JESUS ALBERTO OCHOA TAPIA

PRESIDENTE

DR. EMMANUEL HARO PONIATOWSKI

VOCAL

DR. JOSE ELIAS PEREZ LOPEZ

SECRETARIA

DRA. CITLALI SANCHEZ AKE



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA
UNIDAD IZTAPALAPA
DIVISIÓN DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA

**“PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS DE
LANGMUIR-BLODGETT SOBRE SUSTRATOS
NANOESTRUCTURADOS”**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:
MAESTRO EN CIENCIAS (FÍSICA)

PRESENTA:
FIS. ENRIQUE ESPARZA ALEGRÍA

DIRECTOR DE TESIS:
DR. EMMANUEL HARO PONIATOWSKI

Emmanuel Haro

SINODALES:

PRESIDENTE: **DR. EMMANUEL HARO PONIATOWSKI**

Laboratorio de Físicoquímica de Nanoestructuras de la Unidad Iztapalapa de la Universidad Autónoma Metropolitana

SECRETARIA: **DRA. CITLALI SÁNCHEZ AKÉ**

Laboratorio de Fotofísica del Instituto de Ciencias Aplicadas y Tecnología de la Universidad Nacional Autónoma de México

VOCAL: **DR. JOSÉ ELÍAS PÉREZ LÓPEZ**

Laboratorio de Polímeros del Instituto de Física de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí

MÉXICO, CD. MX. JUEVES 17 SEPTIEMBRE 2020