

E.T.S. de Ingeniería Industrial,
Informática y de Telecomunicación

Uso de nanopartículas de oro de
distintas formas y tamaños para su
implementación en recubrimientos para
sensores de fibra óptica.



Grado en Ingeniería
en Tecnologías Industriales

Trabajo Fin de Grado

Ander Pildain Lería

Tutores: Javier Goicoechea Fernández y
Pedro José Rivero Fuente

Pamplona, Junio de 2016



Índice

| | | |
|--------|--|----|
| 1. | Introducción y objetivos | 4 |
| 2. | Material | 6 |
| 2.1. | Agitadores. | 6 |
| 2.2. | Máquina de agua ultrapura (Barnstead NANOPure Diamond) | 6 |
| 2.3. | Espectrofotómetro UV-Vis (Jasco V-630)..... | 7 |
| 2.4. | Incubadora (Stuart Incubator SI60D) | 7 |
| 2.5. | Baño termostático (Grant Y14) | 8 |
| 2.6. | Robot (R&K DR3) | 8 |
| 2.7. | Medidores de pH (Crison GLP-22)..... | 9 |
| 2.8. | Máquina de plasma (Plasma ACE 1 de Gala Instrumente) | 9 |
| 2.9. | Centrifugadora (Hettich Zentrifugen EBA 21) | 9 |
| 3. | Síntesis de nanopartículas de oro | 11 |
| 3.1. | Procedimiento | 11 |
| 3.1.1. | Preparación de agentes químicos..... | 11 |
| 3.1.2. | Disolución final..... | 13 |
| 3.2. | Proceso experimental..... | 14 |
| 3.2.1. | 1ª síntesis | 14 |
| 3.2.2. | 2ª síntesis | 16 |
| 3.2.3. | 3ª síntesis | 17 |
| 3.2.4. | 4ª síntesis: | 19 |
| 3.2.5. | 5ª síntesis | 20 |
| 3.2.6. | 6ª síntesis | 24 |
| 3.2.7. | 7ª Síntesis..... | 28 |
| 3.2.8. | 8ª síntesis | 30 |
| 3.3. | Comparación de espectros de absorción con imágenes del TEM. | 31 |
| 3.3.1. | Muestra 1..... | 32 |
| 3.3.2. | Muestra 2..... | 34 |
| 3.3.3. | Muestra 3..... | 37 |
| 3.3.4. | Conclusión..... | 39 |
| 4. | Proceso Layer-by-Layer | 41 |
| 4.1. | Características del PAH, PAA, PSS | 43 |
| 4.2. | Preparación de los nanorods para su uso en recubrimiento | 45 |

| | |
|--|----|
| 4.2.1. Centrifugado | 45 |
| 4.2.2. Resuspensión | 46 |
| 5. Deposición Layer-by-Layer sobre porta de vidrio | 48 |
| 5.1. Aplicación del recubrimiento 1 | 48 |
| 5.1.1. Preparación de los portas de vidrio | 48 |
| 5.1.2. Preparación de los agentes químicos | 48 |
| 5.1.3. Programación del robot..... | 49 |
| 5.1.4. Resultados..... | 50 |
| 5.2. Aplicación del recubrimiento 2..... | 53 |
| 5.2.1. Preparación de los portas de vidrio | 53 |
| 5.2.2. Preparación de los agentes químicos | 53 |
| 5.2.3. Programación del robot..... | 53 |
| 5.2.4. Resultados..... | 53 |
| 6. Modos de pérdidas LSPR y LMR | 55 |
| 7. Deposición Layer-by-Layer sobre fibra óptica | 56 |
| 7.1. Preparación de fibra óptica..... | 56 |
| 7.2. Instalación para ejecutar el recubrimiento (Setup)..... | 60 |
| 7.3. Preparación de los agentes químicos | 62 |
| 7.4. Recubrimiento sobre fibra 1 | 63 |
| 7.4.1 Resultados..... | 65 |
| 7.5. Recubrimiento sobre fibra 2 | 68 |
| 7.5.1. Prueba de cámara climática..... | 69 |
| 7.5.2. Prueba de índice de refracción | 71 |
| 7.6. Recubrimiento en fibra 3 | 74 |
| 7.6.1. Prueba cámara climática | 78 |
| 7.6.2. Prueba índice de refracción | 80 |
| 7.7. Recubrimiento en fibra 4 | 82 |
| 7.7.1. Prueba cámara climática | 84 |
| 7.7.2. Índice de refracción..... | 88 |
| 8. Conclusiones | 92 |
| 9. Líneas futuras | 93 |
| Bibliografía | 94 |

1. Introducción y objetivos

El objeto de este proyecto es la implementación de nanopartículas de oro con forma de rod (AuNrs) dentro de recubrimientos ultrafinos utilizando técnicas de deposición a nivel manométrico mediante el proceso Layer-By-Layer. Una vez sintetizadas estas nanopartículas de oro, el siguiente paso es su posterior incorporación sobre el núcleo de fibra con el objetivo de diseñar sensores capaces de detectar cambios físicos como la humedad relativa, y el índice de refracción, en función de la variación del pico plasmónico (LSPR) correspondiente a estas nanopartículas o del pico correspondiente a las pérdidas asociadas las propiedades recubrimiento (LMR).

Se denomina rod o nanorod a la forma que adquieren ciertas nanopartículas compuestas fundamentalmente por metales o semiconductores, que presenta una forma cilíndrica y estirada con una alta relación de aspecto (división entre la longitud y el diámetro). Esta forma alargada otorga a los nanorods dos picos característicos de absorción asociados a cada uno de los ejes principales, longitudinal y transversal [1] [2][3][4].

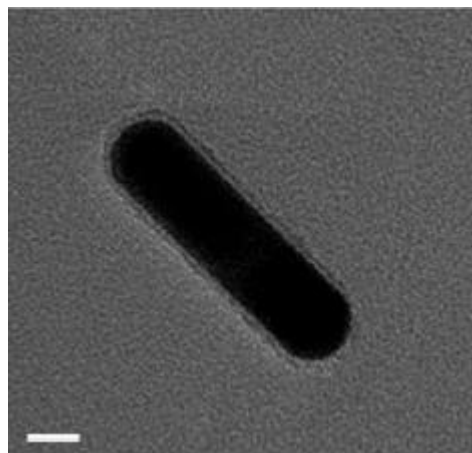


Imagen 1-1: Nanorod de oro visto en un TEM [4]. La escala es 10nm.

En el grupo de investigación UPNA Sensors se han realizado sensores con fibra óptica basados en resonancias del mismo tipo [5][6][7] pero nunca se ha analizado el comportamiento de un recubrimiento con nanopartículas de oro con forma de rod.

Hasta la fecha, existen ciertos estudios que incluyen nanorods de oro incorporados a recubrimientos de fibra óptica. Se han realizado estudios de comparación del LSPR de diferentes nanorods con diferentes relaciones de aspecto, pero empleando la técnica de recubrimientos alternativas al LbL [8]. También se han empleado nanorods en recubrimientos de fibra óptica tipo LbL como sensores de presencia de mercurio pero basados en la variación de intensidad de campo evanescente [9]. Por otra parte, se han incorporado en recubrimientos de fibra óptica como sensores biomédicos basándose en el LSPR haciendo comparaciones con las resonancias plasmónicas de nanoesferas y de nanorods [10]. Pero hasta la fecha no

se ha estudiado el comportamiento del LSPR y la comparación con el LMR para realizar sensores de la índole de este trabajo.

El trabajo se va a dividir en 3 secciones diferenciadas:

- Síntesis de nanorods.
- Deposición sobre porta de vidrio.
- Deposición sobre fibra óptica y sensibilidad ante diferentes agentes externos.

Durante la síntesis se expondrá todo el proceso llevado a cabo para conseguir la reacción química adecuada y conseguir las nanopartículas deseadas. Para las primeras pruebas se comentará para cada intento los ajustes realizados con respecto a la síntesis anterior de manera que se pueda seguir la evolución del proceso. Para las disoluciones exitosas, se estudiará su evolución y crecimiento a lo largo del tiempo, tratando de replicar resultados para obtener el mismo tipo de partículas. Para finalizar este apartado, se realizará un estudio de la relación entre los espectros de absorción de las nanopartículas en disolución, y su forma real medida mediante imágenes obtenidas con un microscopio de transmisión (TEM).

La parte relativa a deposiciones sobre portas de vidrio, explica el proceso que se ha de seguir para conseguir las nanopartículas encapsuladas en una disolución adecuada para su recubrimiento. Antes de este apartado, se explicarán las características del proceso Layer-by-Layer así como los procesos de tratamiento de disoluciones y características de los polímeros empleados para los recubrimientos. Además se comparan resultados con diferentes agentes encapsulantes y sus efectos sobre dichos recubrimientos. Esto servirá para tomar decisiones a la hora de realizar recubrimientos sobre fibra óptica.

En el último apartado se tratarán todos los aspectos relacionados con los recubrimientos sobre fibra óptica, desde la preparación de las disoluciones hasta su proceso de deposición. Al comienzo de este capítulo hay un apartado teórico donde se describen las pérdidas ópticas del tipo LSPR y LMR. Una vez obtenidos los recubrimientos, se realizaran ensayos para ver su sensibilidad a la humedad relativa del ambiente y al índice de refracción de un líquido. Se pretende estudiar sobre todo el comportamiento del pico de resonancia plasmónico (LSPR) asociado al eje longitudinal del rod, que es el característico de este trabajo.

2. Material

2.1. Agitadores.

Como su propio nombre indica, sirven para agitar disoluciones. Funcionan mediante un campo magnético rotatorio que interacciona con un imán que se ha depositado con anterioridad en el vaso que se quiere agitar. Los modelos empleados son el *RCT Basic* (Imagen. 1a), que también permite calentar las disoluciones, aunque esto no será utilizado y *Mini MR estándar* (Imagen 1b)

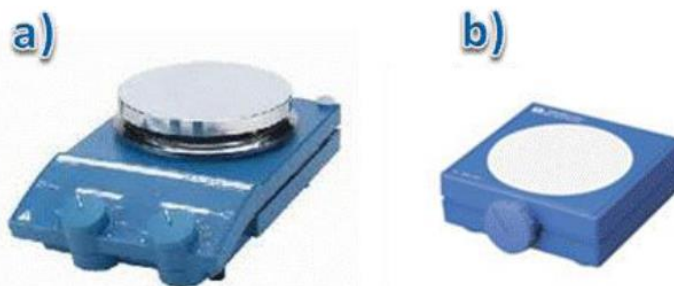


Imagen 2-1: (a) agitador RCT Basic ; (b) agitador Mini MR estándar.

2.2. Máquina de agua ultrapura (Barnstead NANOPure Diamond)

Proporciona el agua destilada y desionizada que se usa para llevar a cabo las distintas disoluciones y para lavar tanto los vasos como los pHmetros y demás utensilios. El agua que suministra tiene una resistividad de entre 18 y 18.2 $\Omega \cdot \text{cm}$.



Imagen 2-2: equipo de agua ultrapura Barnstead NANOPure Diamond

2.3. Espectrofotómetro UV-Vis (Jasco V-630)

Es la herramienta empleada para realizar los espectros de absorción en el rango entre 350nm y 1000nm. Se pueden medir disoluciones en cubetas o recubrimientos en portas de vidrio.



Imagen 2-3: espectrofotómetro Jasco V-630.

2.4. Incubadora (Stuart Incubator SI60D)

Permite mantener objetos en su interior a una temperatura constante de 37°C. Se empleará para guardar muestras y diluir ciertos componentes.



Imagen 2-4: incubadora Stuart Incubator SI60D

2.5. Baño termostático (Grant Y14)

Consta de un recipiente con aislamiento térmico y un motor capaz de calentar el agua. Permite ajustar la temperatura desde la temperatura de la sala hasta su punto de ebullición.



Imagen 2-5: baño maría Grant Y14.

2.6. Robot (R&K DR3)

Es la máquina utilizada para realizar las deposiciones. Se programa fácilmente mediante un ordenador y permite realizar las bicapas de manera automática, sólo hay que cambiar el agua de lavado y controlar el pH de las disoluciones. Mediante el software del ordenador se ajustan los tiempos de inmersión de las disoluciones positivas y negativas, los tiempos y número de lavados y secados, y el número de bicapas a construir.



Imagen 2-6: Robot R&K DR3.

2.7. Medidores de pH (Crison GLP-22)

Son los aparatos con los que se ajusta el pH de las disoluciones. Este parámetro es de vital importancia a la hora de llevar a cabo la deposición, ya que si no se preparan las disoluciones con el pH adecuado el crecimiento de las nanocapas será muy lento o, incluso, nulo.



Imagen 2-7: Medidores de pH Crison GLP-22.

2.8. Máquina de plasma (Plasma ACE 1 de Gala Instrumente)

En este aparato es donde se realizan los ataques de plasma explicados más adelante. Se puede regular el tiempo que dura el ataque, la potencia del mismo y la presión a la que se realiza. Con estos ataques se consigue una carga superficial negativa en los sustratos introducidos.



Imagen 2-8: máquina de plasma Plasma ACE 1 de Gala Instrumente.

2.9. Centrifugadora (Hettich Zentrifugen EBA 21)

Es un amáquina que sirve para separar disoluciones gracias a la aceleración centrífuga. Se utiliza para realizar los lavados que se explicarán más adelante. Permite regular el tiempo de funcionamiento y la velocidad de giro.



Imagen 2-9: centrifugadora Hettich EBA 21.

3. Síntesis de nanopartículas de oro

En el siguiente capítulo se va a explicar el proceso llevado a cabo para obtener nanopartículas de oro. Las nanopartículas sintetizadas tienen una forma estrecha y estirada denominada Rod. Hasta ahora, en la propia universidad se habían hecho experimentos con deposiciones sobre fibra óptica con nanopartículas de otros metales como Magnetita (Fe_3O_4), óxido férrico (Fe_2O_3) y cobalto (Co) (empleados por sus características electromagnéticas y propiedades estando en recubrimientos de ITO [11] o diferentes nanopartículas de plata [5] [7] y óxido de titanio [6]).

La forma de nanorod, con una esbelteza considerable, va a ser de gran interés en este trabajo debido a que se van a obtener dos picos de absorción asociados al oro y a la relación de aspecto de las nanopartículas.

3. 1. Procedimiento

El proceso de síntesis está basado en el propuesto por los artículos [12] [13] [14], manteniendo las concentraciones indicadas pero ajustando los volúmenes a lo requerido para cada experimento. Dentro de las posibilidades de sintetizar las nanopartículas, se escoge un método en presencia de surfactantes. La solución semilla está compuesta por nanoesferas de oro que son los precursores del crecimiento de los nanorods de oro. Para que estos adquieran esta forma alargada, han de estar en una disolución con iones de plata. En función de la concentración de estos iones de plata, la esbelteza y la longitud de las partículas cambiará, siendo mayor cuanto más concentración de plata haya.

Para asegurar el éxito de la síntesis es necesario que todas las soluciones sean frescas siendo especialmente críticos el CTAB, el ácido ascórbico y el NaBH_4 . Sin embargo, las sales de plata y oro son mucho más estables en disolución que los otros elementos, con lo cual no hay problema en crear unas disoluciones stock que se vayan a ir utilizando durante días.

3.1.1. Preparación de agentes químicos

CTAB: (Cetirionium bromide. Producto de Sigma Aldrich nº 1102974) Se necesita preparar una disolución 200mM. Debe ser la primera en mezclarse porque es la que más le cuesta disolver. Es necesario que justo después de añadir el CTAB en forma de polvos a la disolución, esta se guarde en la incubadora a 37°C para asegurar su disolución. De no ser así, las características encapsulantes del compuesto dejan de ser efectivas y no se produce la síntesis correctamente. En un inicio esta tiene un color blanquecino turbio pero con el paso del tiempo se vuelve transparente. Su disolución total se consigue tras el paso de 3 horas. En la disolución, juega el papel de agente encapsulante que aísla y separa las partículas unas de otras para que no se creen agregados. Presenta la siguiente estructura molecular.

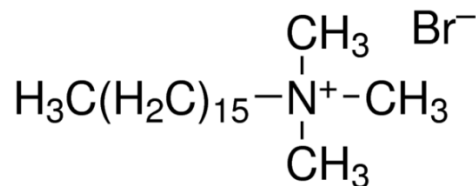


Imagen 3-1: Estructura molecular del CTAB.

NaBH₄: (Sodium borohydride. Producto de Sigma Aldrich nº 452882) Se necesita una concentración 10mM de este compuesto para la disolución. A la hora de preparar la disolución es necesario tomar medidas de seguridad como el uso de mascarilla y la campana extractora. Es necesario esperar una 1 hora para asegurar su disolución. En la disolución juega el papel de agente reductor oxidante.

C₆H₈O₆: (**Ácido ascórbico**. Producto de Sigma Aldrich nº 1043003) La concentración necesaria es 78.8mM. Al igual que con el NaBH₄, es obligatorio el uso de campana extractora y mascarilla. Su completa dilución se consigue tras el paso de 1 hora. Presenta la siguiente estructura molecular.

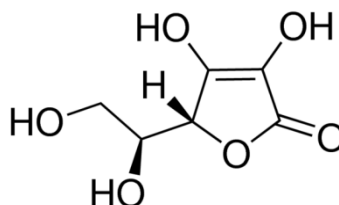


Imagen 3-2: Estructura molecular del Ácido Ascórbico.

HAuCl₄: (Gold chloride. Producto de Sigma Aldrich nº 484385) Se necesita disponer de él en dos concentraciones. 0.5mM para la disolución semilla y 1mM para la disolución de crecimiento. Se puede crear disolviendo una disolución de mayor concentración previamente preparada con el dosado correspondiente o disolviendo la sal original en agua. De hacerlo de esta segunda forma, se ha de tener en cuenta que se necesitan al menos 2 horas para que la disolución sea completa. En la disolución es el encargado de aportar iones de oro capaces de formar las nanopartículas deseadas.

AgNO₃: (Silver nitrate. Producto de Sigma Aldrich nº 209139) Se necesita una concentración 4mM. La disolución se puede conseguir mediante la dilución con el dosado adecuado de una solución stock de mayor concentración que debe haber sido guardada en la nevera y envuelta en un papel de aluminio (debido a su alta degradación por la luz). Si se necesita disolver desde su estado sólido en forma de sal, se necesitan al menos 2 horas. En la disolución aporta iones de plata. Los iones de plata favorecen el crecimiento de las nanopartículas de oro en una dirección determinada proporcionando así la forma alargada de rod.

3.1.2. Disolución final

Una vez dejado el tiempo necesario para disolver todos los agentes químicos que intervienen en la reacción se procede a hacer la disolución final para conseguir los nanorods de oro. Se van a explicar uno a uno los pasos necesarios para la síntesis de nanorods. Se van a realizar simultáneamente tres disoluciones con tres concentraciones diferentes de iones de plata para estudiar la relación de esbeltez de los nanorods.

Como ya se ha comentado, la síntesis consta de dos partes fundamentales, la solución de crecimiento y la solución semilla. Se van realizando ambas disoluciones al mismo tiempo de forma paralela y al final se juntan.

Cada una de las dos disoluciones tiene la siguiente composición.

- **SOLUCIÓN SEMILLA:**
 - 5ml CTAB 200mM (37°C) + 5ml H_{AuCl}₄ 0.5mM +0.6ml NaBH₄ 10mM.
- **SOLUCIÓN DE CRECIMIENTO:**
 - 5ml CTAB 200mM + 0.2/0.5/0.8 ml AgNO₃ 4mM + 5ml H_{AuCl}₄ 1mM + 0.070ml ácido ascórbico 78.8mM.
- **MEZCLA:**
 - + 0.016ml de SOLUCIÓN SEMILLA a cada SOLUCIÓN DE CRECIMIENTO.

El proceso seguido para llegar a la disolución final es el siguiente:

1. (SOLUCIÓN DE CRECIMIENTO) Añadir a 3 botes de 40ml de capacidad 5ml de CTAB 200mM y 0.2, 0.5 y 0.8 ml de AgNO₃ 4mM a cada bote. Dejar al baño maría a 25°C durante 10 minutos.
2. (SOLUCIÓN SEMILLA) En un bote de 40ml, mezclar 5ml de CTAB 200mM con 5ml de H_{AuCl}₄ 0.5mM. Agitar a 1300r.p.m. desde el minuto 6 al 11.
3. (SOLUCIÓN DE CRECIMIENTO) Añadir 5ml de H_{AuCl}₄ 1mM a cada uno de los 3 botes. Agitar a mano del minuto 10 al 13.
4. (SOLUCIÓN SEMILLA) Añadir 0.6ml NaBH₄ 10mM, a temperatura de congelación, al bote de la solución semilla. Agitar del minuto 12 al 17 a 1300r.p.m.
5. (SOLUCIÓN DE CRECIMIENTO) añadir 0.07ml de ácido ascórbico 78.8mM a cada uno de los botes (Este paso es crítico, al agitar se debería tornar la disolución de un marrón rojizo a transparente). Agitar del minuto 14 al 17.
6. (MEZCLA) Añadir 0.016ml de SOLUCIÓN SEMILLA a cada bote de SOLUCIÓN DE CRECIMIENTO. Agitar fuerte 3 minutos y dejar al baño maría a 27°C.

La disolución tarda en estabilizarse varias horas o incluso días como se explicará más adelante.

3.2. Proceso experimental.

Para llegar al proceso de síntesis definido anteriormente, se han realizado diversas pruebas con diferentes resultados que han llevado a afinar (progresivamente) el proceso.

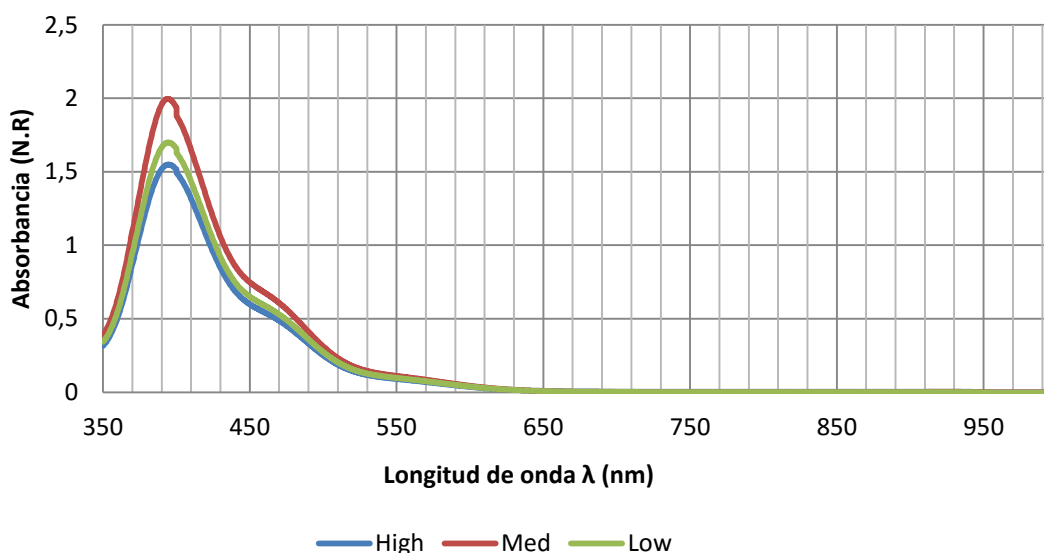
3.2.1. 1ª síntesis

Para la primera síntesis se siguen las concentraciones y los reactivos químicos propuestos en el artículo [13].

- **Solución semilla**
 - 5ml CTAB 200mM + 5ml HAuCL₄ 2mM + 0.6ml NaBH₄ 10mM
- **Solución de crecimiento.**
 - 5ml CTAB 200mM + 0.050ml/ 0.150ml/ 0.300ml AgNO₃ 10mM + 5ml HAuCL₄ 2mM.
- **Mezcla.**
 - Se le añade 0.012ml de solución semilla a cada bote.

Se obtiene una disolución amarilla que se deja en reposo alejado de la luz durante toda la noche. Mantenerlo a temperatura ambiente durante toda la noche, provocó que se formaran dos fases. Esto es un fenómeno asociado al CTAB, el cual a temperatura ambiente se gelifica. Para diluirlo se calentó al baño maría a 37°C consiguiendo la disolución inicial.

Tras 24h los espectros de absorción obtenidos son los siguientes (*Gráfica 3-1*).



Gráfica 3-1: espectros UV-Vis las muestras obtenidas en la 1ª síntesis para alta (High), media (Med) y baja (Low) concentración de plata.

Tan solo se aprecia un pico a unos 400nm, característico del oro, y un hombro a unos 460 nanómetros pero que está muy alejada de ser el segundo pico de absorción deseado debido a la resonancia con el eje longitudinal. Se puede afirmar que todavía no hay existencia de rods. Para la siguiente prueba, se revisan las concentraciones utilizadas y se crean ciertas correcciones.

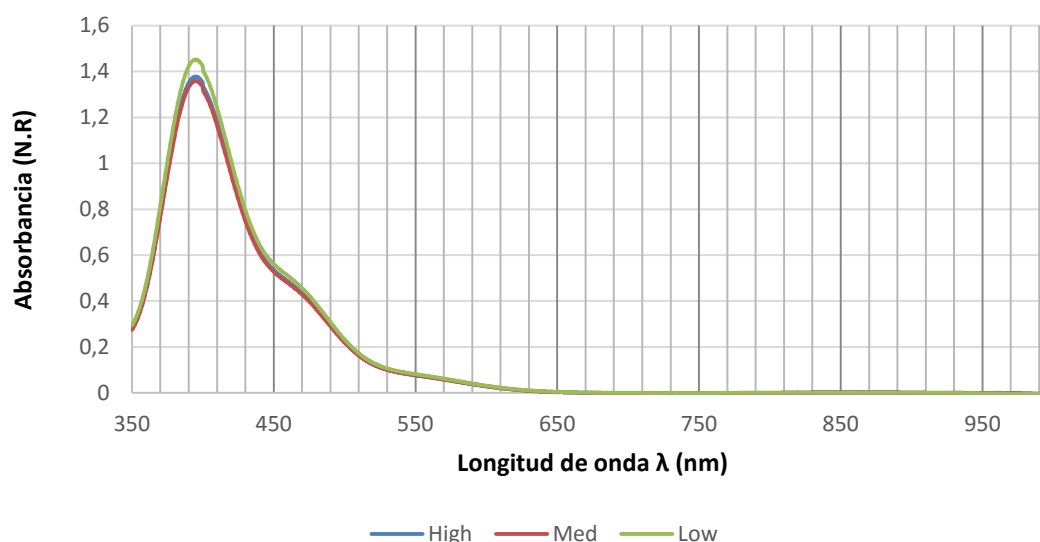
3.2.2. 2ª síntesis

Se revisan los cálculos y se modifican las concentraciones del oro para ambas partes de la reacción (solución semilla y solución de crecimiento)

- **Solución semilla:**
 - 5ml CTAB 200mM + 5ml HAuCl₄ 0.5mM + 0.6ml NaBH₄ 10mM.
- **Solución de crecimiento:**
 - 5ml CTAB 200mM + 0.050ml/ 0.150ml/ 0.300ml AgNO₃ 4mM + 5ml HAuCl₄ 2mM + 0.07ml C₆H₈O₆ 78.8mM.

Se obtiene una disolución amarilla más clara que la anterior.

Se mezclan 0.012ml de solución semilla y se dejan en la oscuridad a temperatura ambiente durante dos días. Los espectros de absorción revelados tras este periodo de tiempo (*Gráfica 3-2*) presentan una forma muy parecida a la obtenida en la anterior disolución.



Gráfica 3-2: Espectros UV-Vis las muestras obtenidas en la 2ª síntesis para alta (High), media (Med) y baja (Low) concentración de plata.

A la vista de los resultados, se puede afirmar que no se han conseguido sintetizar los nanorods de manera exitosa. El espectro de absorción tan solo presenta un pico a 400nm que no corresponde a ninguno de los dos picos que se espera obtener.

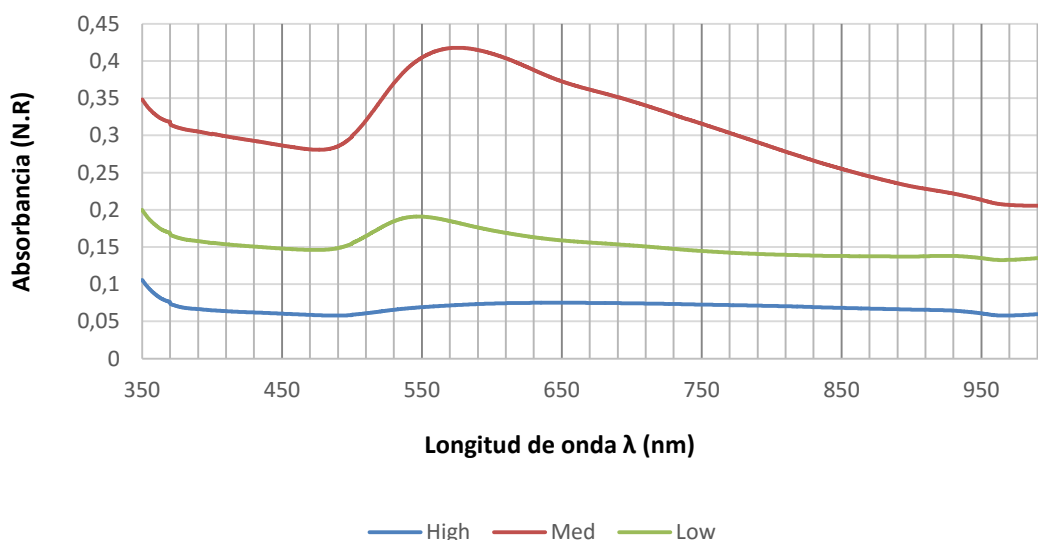
Se decide continuar con la búsqueda bibliográfica y emplear otros procesos especificados en diferentes artículos. Además se van a tener en cuenta diferentes factores externos, en concreto la temperatura.

3.2.3. 3ª síntesis

En esta ocasión, se siguen las concentraciones propuestas por el artículo [4]. Se modifican ligeramente algunas concentraciones. En este artículo además se especifican algunos tiempos y temperaturas. Además se emplean CTAB y NaBH₄ frescos disueltos escasas horas antes de la síntesis.

- **Solución semilla:**
 - 10ml CTAB 100mM (37°C) + 10ml HAuCl₄ 0.25mM → mezclar a 25°C agitar 5 minutos a 13000 rpm con el imán.
 - +0.6ml NaBH₄ 10mM.
- **Solución de crecimiento:**
 - 10ml CTAB 10mM + 0.2/0.5/0.8 ml AgNO₃ 10mM → no agitar 25°C dejar 10 minutos.
 - +5ml HAuCl₄ 10mM mezclar a 25°C
 - + 0.11ml ácido ascórbico 100mM agitar fuerte a mano
- **Mezcla:**
 - + 0.024ml a cada solución de crecimiento.

Tras un día de evolución en oscuridad a temperatura ambiente, se producen los gránulos debidos al CTAB. Al calentarlo al baño maría, se obtiene un precipitado color negro. El espectro de absorción (*Gráfica 3-3*) revela una intervención a una longitud de onda de unos 570nm. Todavía no se distinguen los dos picos.



Gráfica 3-3: Espectros UV-Vis las muestras obtenidas en la 3ª síntesis para alta (High), media (Med) y baja (Low) concentración de plata.

El pico que se puede observar se sitúa a longitudes de onda muy diferentes a las obtenidas en disoluciones anteriores. Esto sugiere la presencia de nanopartículas en la disolución, pero siguen sin aparecer dos picos diferenciados de absorción característicos de la forma de nanorod.

Para la siguiente prueba se va a prestar mayor atención en las temperaturas además de realizar ajustes en las concentraciones de los componentes. Nuevamente

se preparan disoluciones frescas de todos los agentes químicos a excepción de la sal de oro y de plata que son más estables.

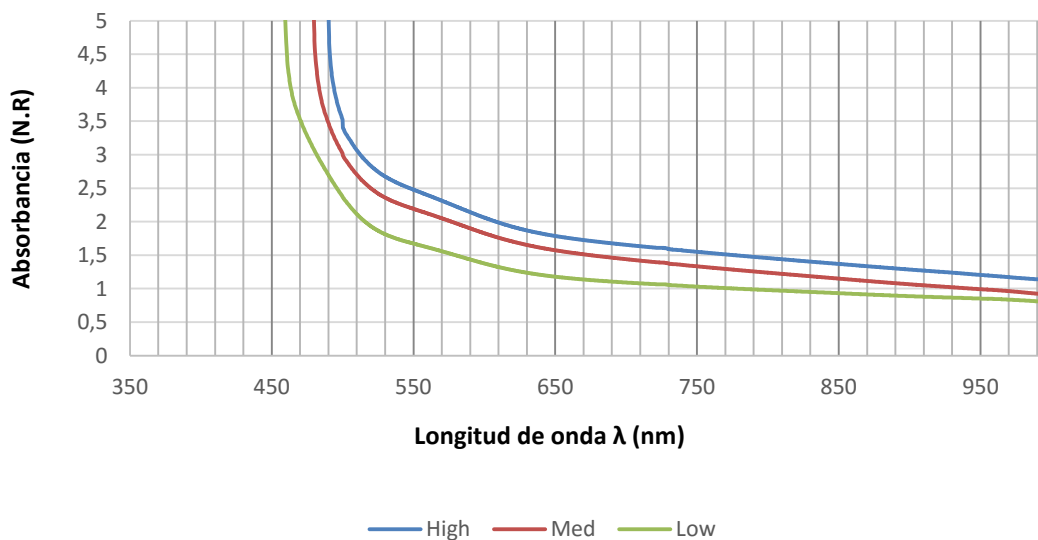
3.2.4. 4ª síntesis:

Se realiza de nuevo otra prueba ajustando la cantidad de ácido ascórbico. Además, se dispone de una incubadora donde diluir el CTAB a una temperatura de 37°C y donde se dejarán las muestras en reposo.

- **Solución semilla:**
 - 10ml CTAB 100mM (37°C) + 10ml HAuCl₄ 0.25mM → mezclar a 25°C agitar 5 minutos a 13000 rpm con el imán.
 - +0.6ml NaBH₄ 10mM.
- **Solución de crecimiento:**
 - 10ml CTAB 10mM + 0.2/0.5/0.8 ml AgNO₃ 10mM → no agitar 25°C dejar 10 minutos
 - +5ml HAuCl₄ 10mM mezclar a 25°C
 - + 0.22ml Ácido ascórbico 100mM agitar fuerte a mano
- **MEZCLA**
 - + 0.024ml a cada Solución de crecimiento.

En el momento de añadir el ácido ascórbico y agitar, la solución no se vuelve transparente. Se dejan las muestras en la incubadora, envueltas en papel de plata para evitar el contacto con la luz, durante toda la noche a 37°C.

Tras un día en reposo, los espectros de absorción saturan a longitudes de entre 455 y 490nm.



Gráfica 3-4: Espectros UV-Vis las muestras obtenidas en la 4ª síntesis para alta (High), media (Med) y baja (Low) concentración de plata.

A la vista de los resultados, se siguen sin obtener los dos picos característicos de los nanorods. Se decide hacer una nueva búsqueda bibliográfica para encontrar nuevas referencias de síntesis de nanorods.

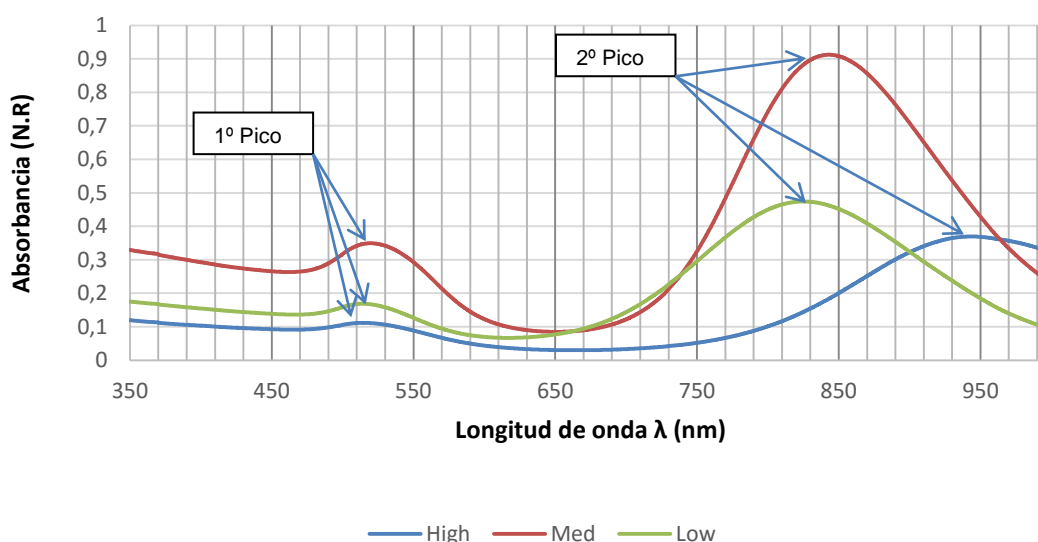
3.2.5. 5ª síntesis

Se ha vuelto a hacer otra prueba con los mismos tiempos pero corrigiendo concentraciones. Para corregir las concentraciones se han utilizados las indicadas en el artículo [15]. Como en este artículo las disoluciones son demasiado grandes, se mantuvieron concentraciones pero reduciendo volúmenes. Además, se han hecho todas las disoluciones el mismo día, por lo tanto son todas frescas a excepción de la disolución de la sal de oro, que es una disolución muy estable.

- **Solución semilla:**
 - 5ml CTAB 200mM (37°C) + 5ml HAuCl₄ 0.5mM → mezclar a 25°C agitar 5 minutos a 13000 rpm con el imán.
 - +0.6ml NaBH₄ 10mM.
- **Solución de crecimiento:**
 - 5ml CTAB 200mM + 0.2/0.5/0.8 ml AgNO₃ 4mM → no agitar 25°C dejar 10 minutos.
 - +5ml HAuCl₄ 1mM mezclar a 25°C
 - + 0.070ml ácido ascórbico 78.8mM agitar fuerte a mano
- **MEZCLA**
 - + 0.016ml de semilla a cada solución de crecimiento.

Se agitan tres minutos y se dejan al baño maría a 27°C durante toda la noche.

Tras un día de evolución de la reacción en la incubadora a 37°C envueltos en papel de plata, el espectro de absorción (*Gráfica3-5*) revela dos picos de absorción a diferentes longitudes de onda. El primer pico es común para todas las concentraciones y está en 530nm mientras que el segundo pico está a diferente longitud de onda dependiendo de la concentración de plata presente en la disolución. Las diferencias entre las magnitudes de absorción pueden deberse a diversos factores de la reacción.



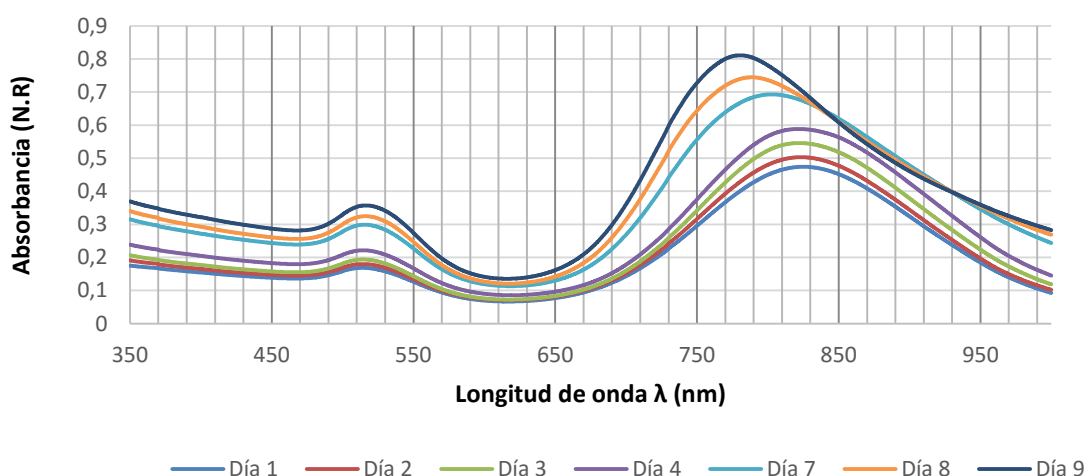
Gráfica 3-5: Espectros UV-Vis las muestras obtenidas en la 5ª síntesis para alta (High), media (Med) y baja (Low) concentración de plata. Aparecen los dos picos de absorción para cada muestra.

A la vista de los resultados, se puede afirmar que se han conseguido sintetizar nanorods. La muestra presenta los dos picos de absorción típicos de estas nanopartículas y la posición de los segundos picos varía en función de la concentración de plata tal y como se había previsto.

Se hizo un seguimiento de la evolución de estas disoluciones tomando espectros periódicamente durante varios días realizando la última muestra 8 días después de haber realizado la síntesis. Los resultados para cada una de las concentraciones son los siguientes:

Baja concentración de plata:

Para la muestra de menor concentración de plata, la evolución seguida es la que se muestra a continuación.

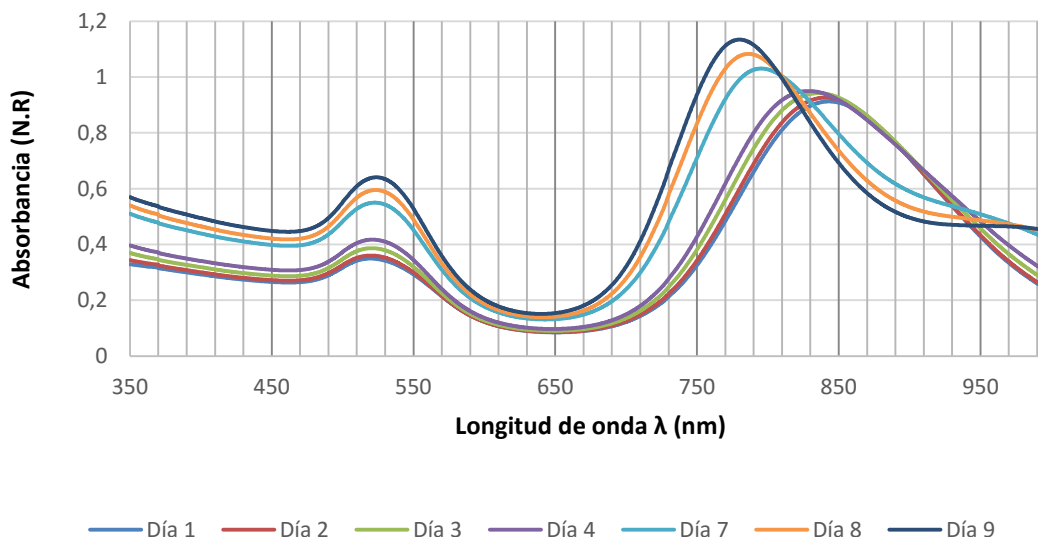


Gráfica 3-6: Espectros UV-Vis de la evolución de las nanopartículas de baja concentración de plata (Low) de la 5ª síntesis.

Para la muestra de menor concentración de plata (*Gráfica 3-6*), se puede observar como el pico de menor longitud de onda correspondiente al eje transversal se mantiene a la misma longitud de onda cambiando tan solo su magnitud de absorción. Sin embargo, el pico correspondiente al eje longitudinal se ha ido desplazando ligeramente hacia la izquierda con el paso de los días, además, se ha hecho cada vez más estrecho y prominente, lo que indica que hay más proporción de rods con la misma longitud y no hay dispersión en las longitudes de las partículas.

Media concentración de plata:

Para La de concentración media (*Gráfica 3-7*), los datos obtenidos son similares produciéndose el mismo fenómeno de crecimiento del segundo pico y de desplazamiento hacia menores longitudes de onda.

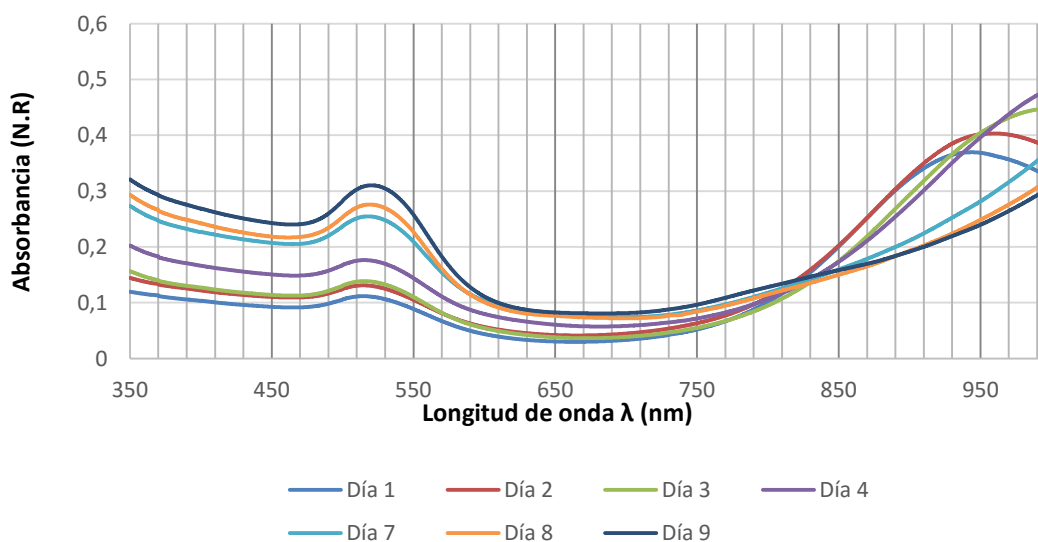


Gráfica 3-7: Espectros UV-Vis de la evolución de las nanopartículas de Media concentración de plata (Med) de la 5ª síntesis.

De manera análoga que para la muestra de baja concentración de plata, el segundo pico de absorción se desplaza hacia longitudes de onda menores y se hace más estrecho.

Alta concentración de plata:

Para la muestra de mayor concentración (Gráfica 3-8), el fenómeno producido es diferente. Los picos asociados al eje longitudinal, en vez de migrar a longitudes de onda menores, han seguido creciendo saliéndose del rango de medida del aparato y entrando en el infrarrojo cercano.



Gráfica 3-8: Espectros UV-Vis de la evolución de las nanopartículas de alta concentración de plata (High) de la 5ª síntesis.

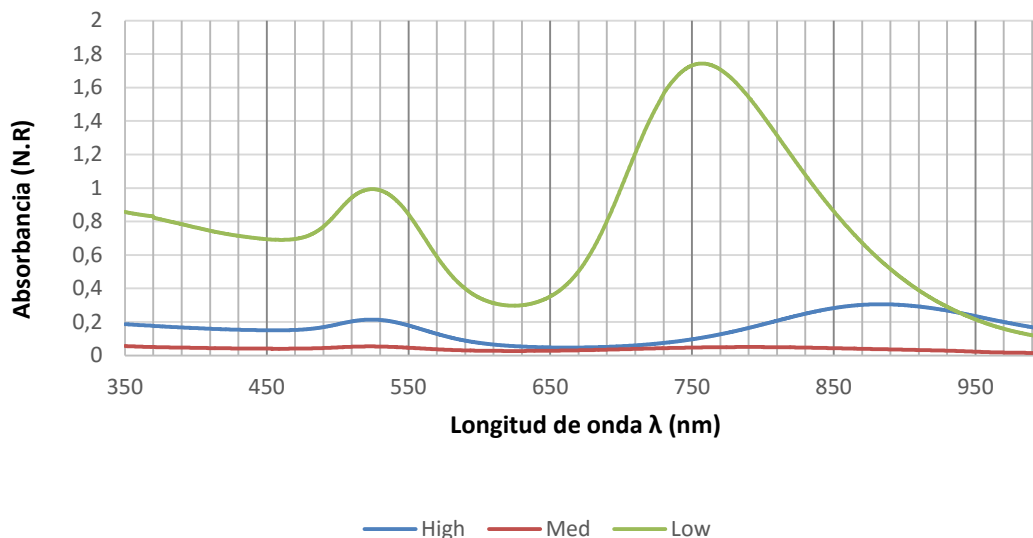
Como se puede observar, el pico de absorción asociado al eje longitudinal del rod se desplaza hacia mayores longitudes de onda. Esto indica que los nanorods están creciendo en el eje longitudinal.

Una vez obtenidos los nanorods, se va a intentar replicar la misma reacción para ser capaces de controlar el proceso de reacción.

3.2.6. 6º síntesis

Se replica la reacción realizada para la 5ª síntesis manteniendo las mismas condiciones (tiempos, temperaturas) y con todos los reactivos frescos a excepción del HAuCl_4 y AgNO_3 que se toman de las disoluciones stock realizadas con anterioridad.

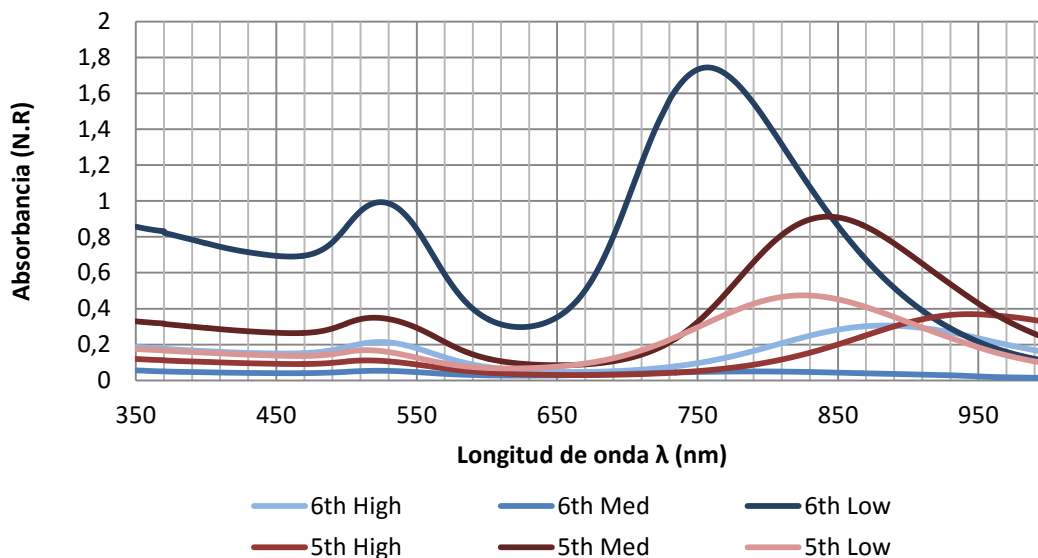
A continuación, se presentan los resultados para las diferentes concentraciones de plata al día siguiente de realizar la síntesis.



Gráfica 3-9: Espectros UV-Vis las muestras obtenidas en la 6ª síntesis para alta (High), media (Med) y baja (Low) concentración de plata.

Como se puede observar, la muestra con menor concentración de plata, presenta mucha más absorción que las otras dos muestras. A pesar de todo, estudiando cada muestra de manera individual, se pueden distinguir los dos picos asociados a la dirección longitudinal y transversal.

Si se comparan los resultados con los obtenidos en la síntesis anterior, se puede observar que los espectros de absorción (Gráfica 3-10) no son exactamente iguales.



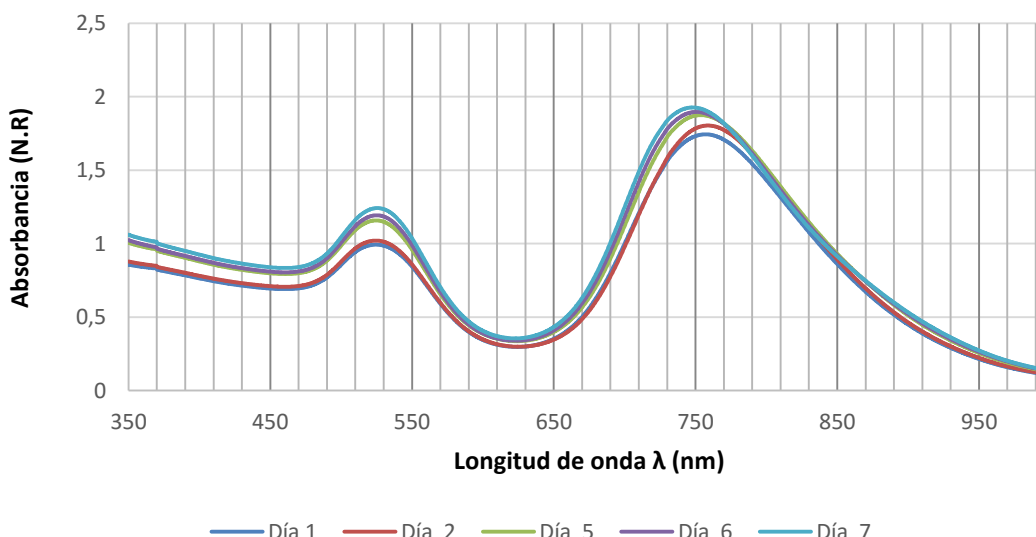
Gráfica 3-10: Espectros UV-Vis las muestras obtenidas en la 5ª y 6ª síntesis para alta (High), media (Med) y baja (Low) concentración de plata.

A la vista del gráfico se puede afirmar que la relación entre la concentración de plata y la posición del segundo pico de absorción mantiene relación, pero no se obtiene siempre a la misma longitud de onda. Por otra parte, las intensidades de absorción son también variables y se desconocen las razones de este fenómeno.

Se lleva a cabo un seguimiento de cada una de las muestras a lo largo de seis días. Las evoluciones presentadas son las siguientes:

Baja concentración de plata

La evolución para esta muestra se indica a continuación.

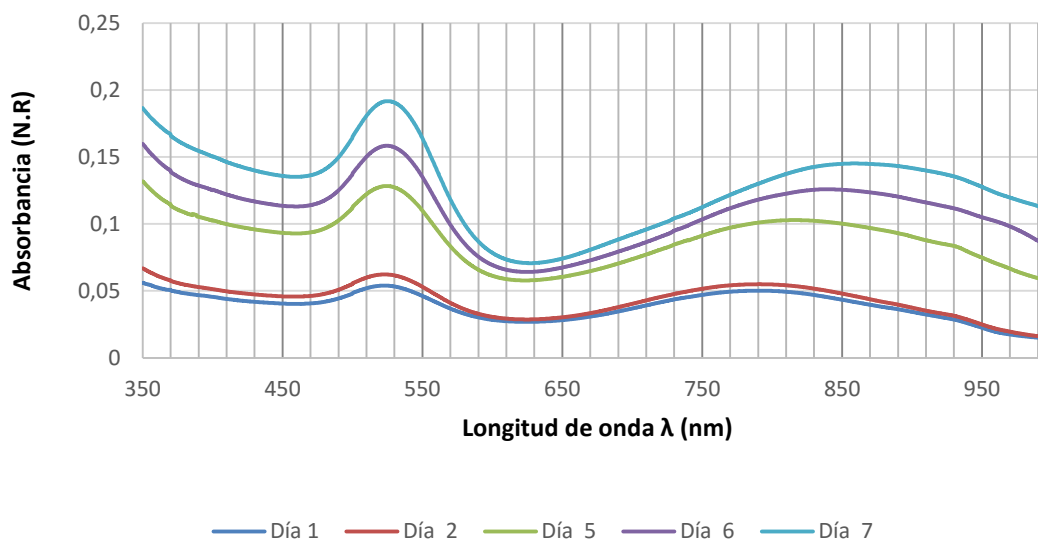


Gráfica 3-11: Espectros UV-Vis de la evolución de las nanopartículas de baja concentración de plata (Low) de la 6ª síntesis.

Para esta muestra (*Gráfica 3-11*), la evolución seguida es similar que la realizada por la equivalente de a síntesis 5 (*Gráfica 3-6*). El pico de corta longitud de onda se mantiene constante a lo largo del tiempo mientras que el segundo pico va creciendo en absorptividad y se desplaza ligeramente hacia longitudes de onda menores.

Media concentración de plata

Es la muestra que menos absorptividad presenta. Los valores apenas rozan el 0,2.

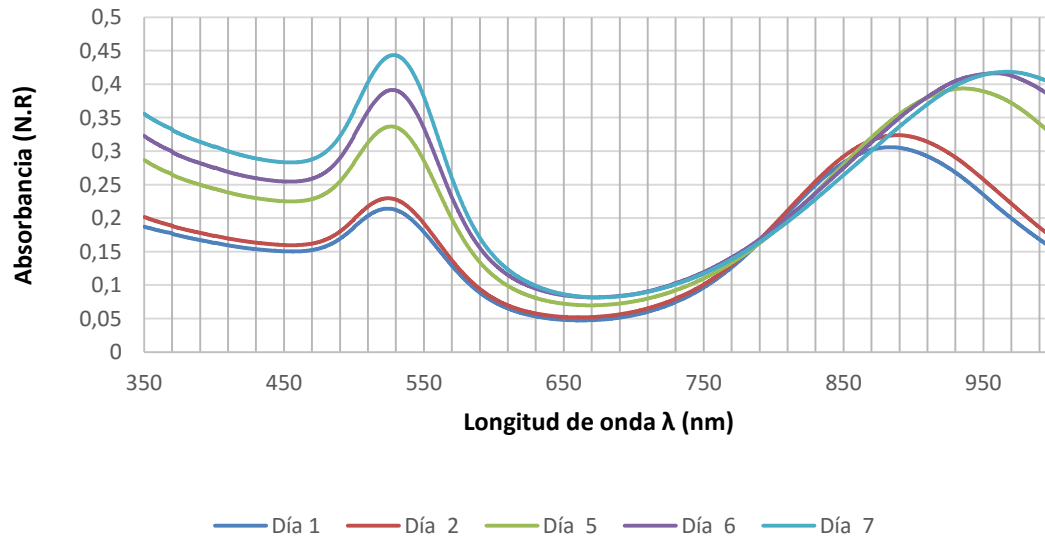


Gráfica 3-12: Espectros UV-Vis de la evolución de las nanopartículas de media concentración de plata (Med) de la 6ª síntesis.

Se puede observar cómo la reacción evoluciona a lo largo de los días. Cabe destacar que para este caso, la posición del segundo pico tiende a crecer hacia longitudes de onda mayores, fenómeno que no se ha producido en las síntesis anteriores para media concentración de plata. De todas formas, la baja absorptividad que presenta la muestra, indica que la reacción no ha sido tan exitosa como otras.

Alta concentración de plata

El espectro de absorción de esta muestra presenta la siguiente evolución

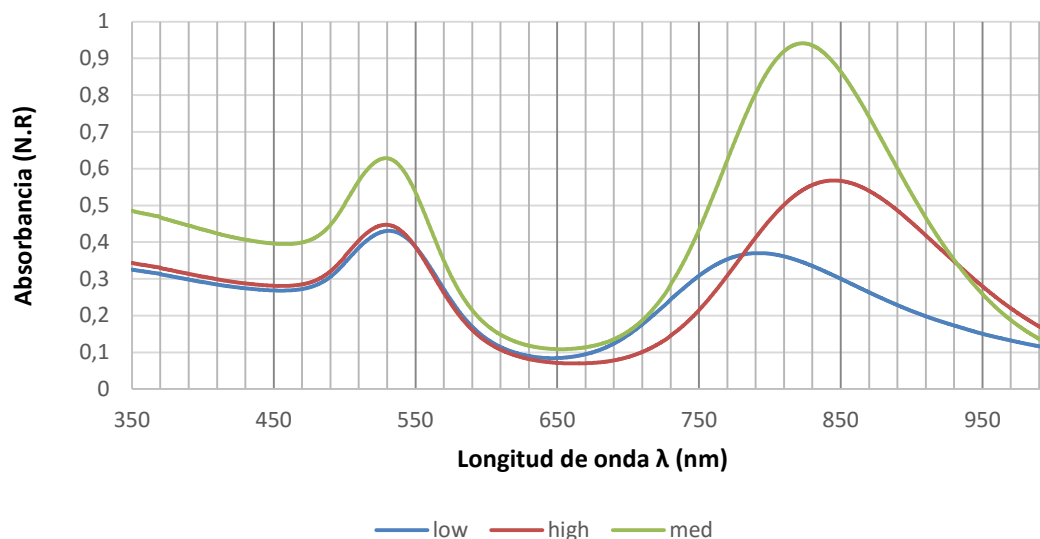


Gráfica 3-13: Espectros UV-Vis de la evolución de las nanopartículas de alta concentración de plata (High) de la 5ª síntesis.

A la vista de las gráficas, se puede afirmar que la evolución de esta muestra tiene la misma tendencia que la realizada por la muestra de alta concentración de plata de la 5ª síntesis (Gráfica 3-8). Como se puede observar en la gráfica (Gráfica 3-12), el primer pico se mantiene a una longitud de onda constante y solo crece en absorbión mientras que el segundo pico presenta una evolución en la que, además de aumentar su absortividad, se desplaza hacia la derecha.

3.2.7. 7ª Síntesis

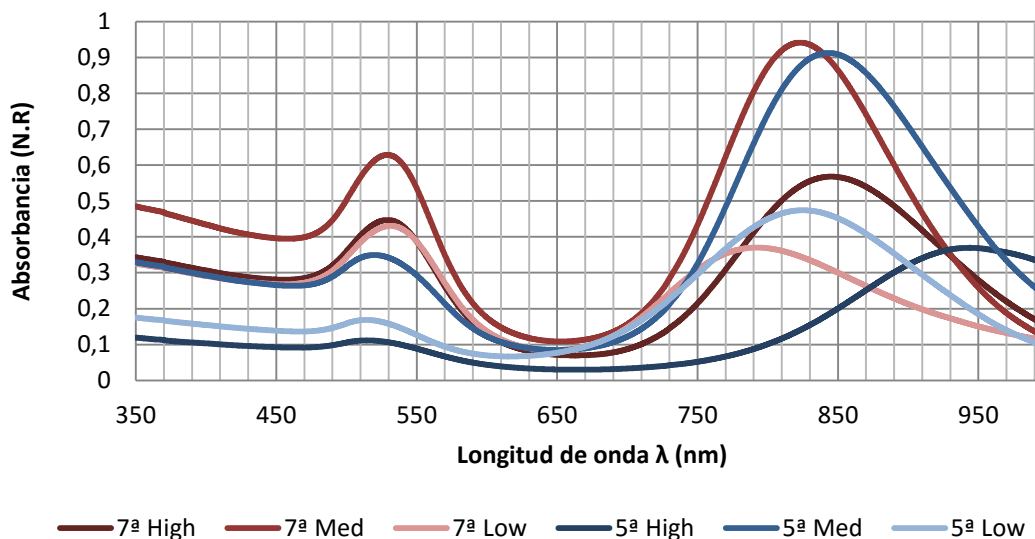
En un intento de replicar los resultados de disoluciones anteriores, se realiza otra síntesis. Se mantienen las mismas concentraciones y volúmenes que las empleadas para la 5ª y la 6ª síntesis. Como se puede apreciar en la gráfica (*Gráfica 3-14*), tras un día de evolución, las muestras presentan los siguientes espectros de absorción.



Gráfica 3-14: Espectros UV-Vis las muestras obtenidas en la 7ª síntesis para alta (High), media (Med) y baja (Low) concentración de plata.

Nuevamente, se obtienen los dos picos característicos de los nanorods estando el primero a longitudes de onda de 530nm y el segundo entorno a 800nm. Además se sigue cumpliendo la relación entre la concentración de plata y la posición del segundo pico.

En la siguiente gráfica se comparan los espectros de absorción de esta síntesis con los obtenidos para la 5ª síntesis.



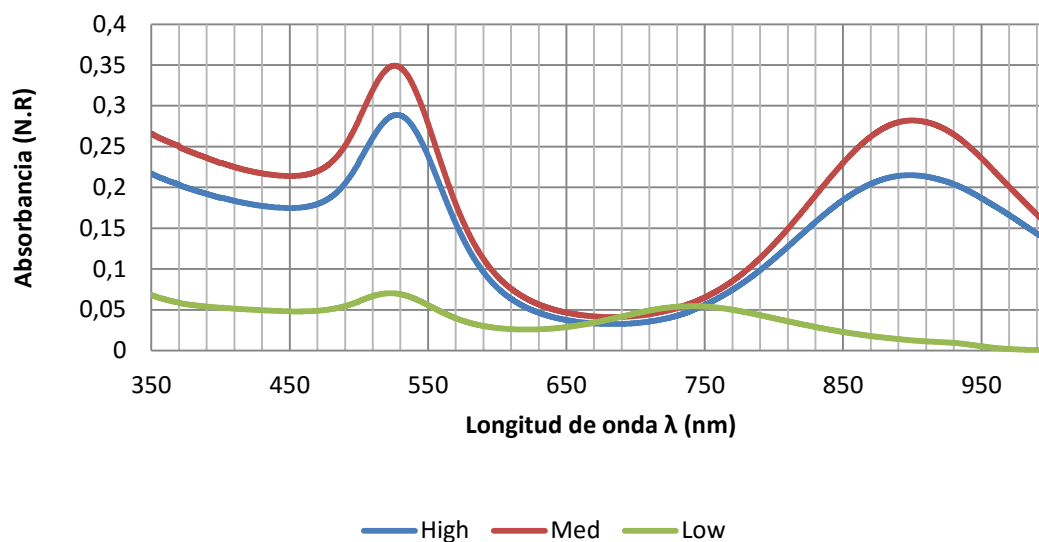
Gráfica 3-15: Espectros UV-Vis las muestras obtenidas en la 5ª y 7ª síntesis para alta (High), media (Med) y baja (Low) concentración de plata.

Si se comparan los espectros de absorción con los obtenidos en la 5ª síntesis (Gráfica 3-15), se puede observar cómo hay parecidos significativos. Las amplitudes de absorción para las muestras de concentración media de plata, son parecidas y se encuentran en longitudes de onda muy próximas. Las de baja concentración también se aproximan en amplitud aunque la longitud de onda de sus picos varía en unos 50nm. Las muestras de alta concentración son las que más varían en ambos ejes, absorción y longitud de onda.

Se intenta replicar de nuevo la síntesis para intentar conseguir los mismos resultados que en las síntesis anteriores.

3.7.8. 8ª síntesis

Se hace una nueva síntesis replicando las concentraciones, volúmenes y agentes químicos que los utilizados para la 5ª síntesis. Los resultados tras un día de evolución, son los mostrados en la siguiente gráfica.



Gráfica 3-16: Espectros UV-Vis las muestras obtenidas en la 8ª síntesis para alta (High), media (Med) y baja (Low) concentración de plata.

Como se puede observar en la gráfica (*Gráfica 3-16*), en esta ocasión, la muestra de baja concentración de plata presenta el segundo pico de absorción a una longitud de onda más corta de lo que viene siendo habitual (740nm). Por su parte, las de alta y media concentración de plata, presentan el segundo pico a la misma longitud de onda, tan solo se diferencian en absorción.

3.3. Comparación de espectros de absorción con imágenes del TEM.

Tras realizar varias síntesis tratando de replicar la reacción, se decidió comparar los resultados obtenidos con imágenes de microscopio realizadas con un TEM (Transmission Electron Microscopy). El objetivo es comparar la relación de aspecto (relación entre el diámetro y el largo de un cuerpo) con los espectros de absorción. Se quiere demostrar que cuanto más distanciados estén los picos entre sí, mayor será la relación de aspecto real de las nanopartículas. Este fenómeno se puede explicar mediante la teoría de redes de Gans [1] [2] que relaciona la relación de aspecto (R) con la longitud de onda del segundo pico para nanopartículas elípticas en disolución acuosa.

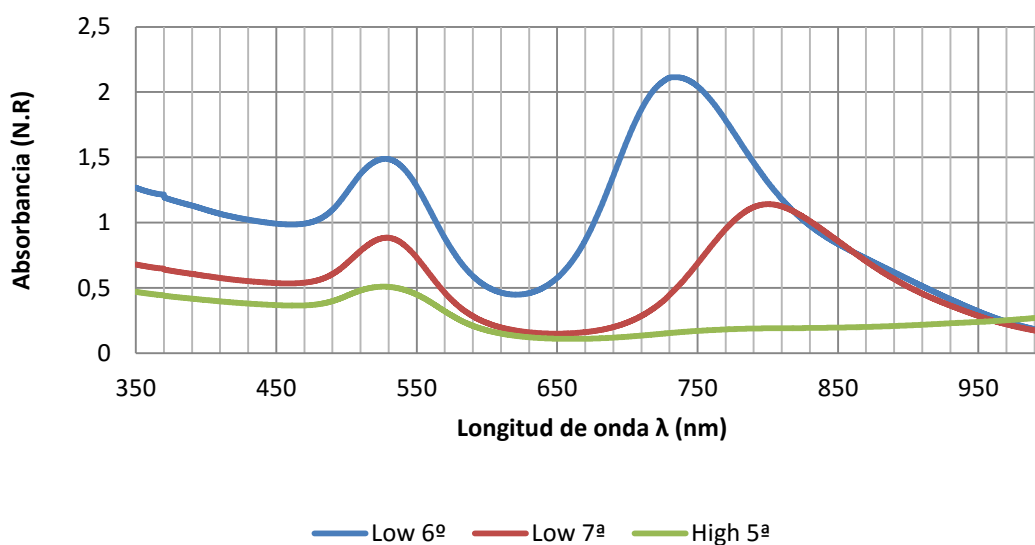
$$\lambda_{max} = 95R + 420 \quad (1)$$

Se ha de tener en cuenta que la disolución se encuentra en CTAB no en agua. Además las partículas no son elípticas sino más semejantes a un cilindro.

Se escogen 3 muestras significativas basándose en la longitud de onda del segundo pico de absorción.

- Baja concentración de plata de la 6ª síntesis.
- Baja concentración de plata de la 7ª síntesis.
- Alta concentración de plata de la 5ª síntesis.

Se ha de tener en cuenta que la reacción química sigue en proceso, por tanto, se realizan espectros de absorción de las disoluciones seleccionadas en el momento de preparar las muestras que se van a examinar. Los resultados son los presentados en el gráfico (Gráfica 3-17).



Gráfica 3-17: Espectro UV-Visde la muestra de baja concentración de plata de la 6ª síntesis (Low 6ª), baja concentración de la 7ª síntesis (Low 7ª) y alta concentración de la 5ª (High 5ª).

Se puede observar cómo las longitudes de onda del segundo pico de absorción se encuentran significativamente separados unos de otros.

Se estudia la relación entre las longitudes de onda de ambos picos de absorción para las tres muestras:

- **Muestra1: baja concentración de plata de la 6ª síntesis:**
 - Longitud de onda primer pico: 530nm.
 - Longitud de onda segundo pico: 738nm.
- **Muestra 2: baja Concentración de plata 7ª síntesis:**
 - Longitud de onda primer pico: 530nm.
 - Longitud de onda segundo pico: 800nm.
- **Muestra 3: alta Concentración de plata 7ª síntesis:**
 - Longitud de onda primer pico: 530nm.
 - Longitud de onda segundo pico: >1000nm.

Las imágenes obtenidas en el TEM revelan la existencia de nanorods. Se toman imágenes señalando medidas de las dos dimensiones de los nanorods (diámetro y largo). Se calculan las relaciones de aspecto reales.

3.3.1. Muestra 1

Se observa que la concentración de nanorods no es muy alta. Se encuentran dispersos por la retícula del microscopio.

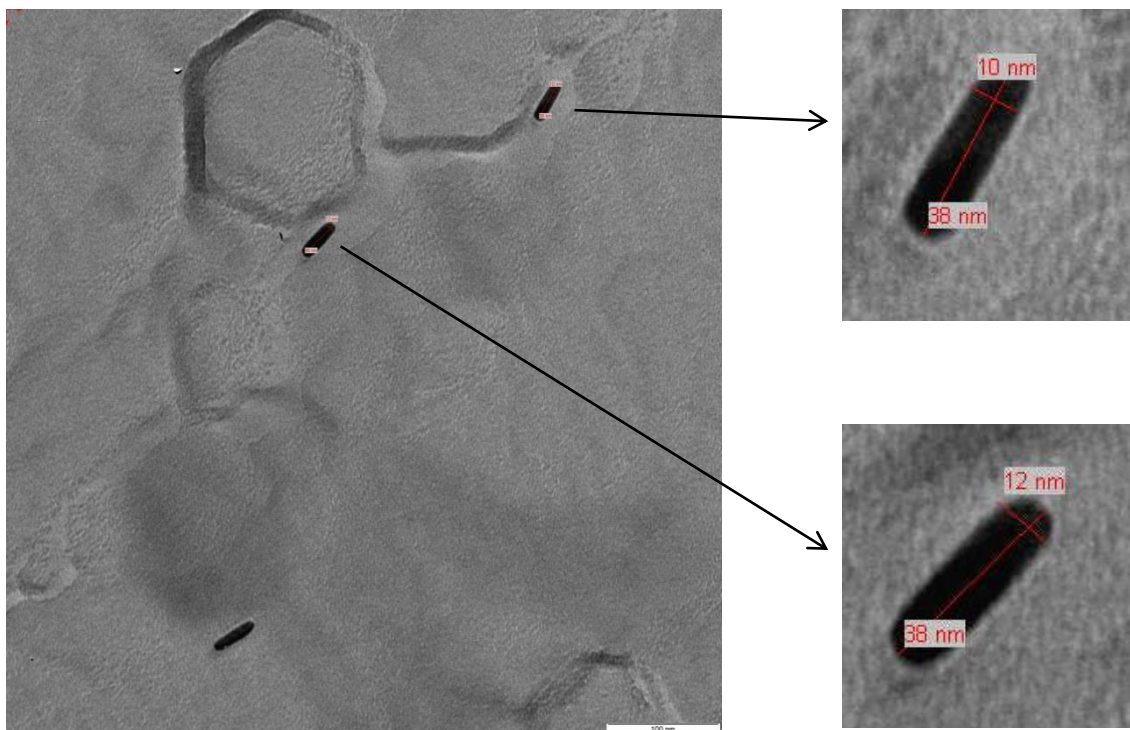


Imagen 3-3. Izquierda: Fotografía de TEM 40000x, escala 100nm. Derecha: zoom de los nanorods con medidas longitudinal y transversal.

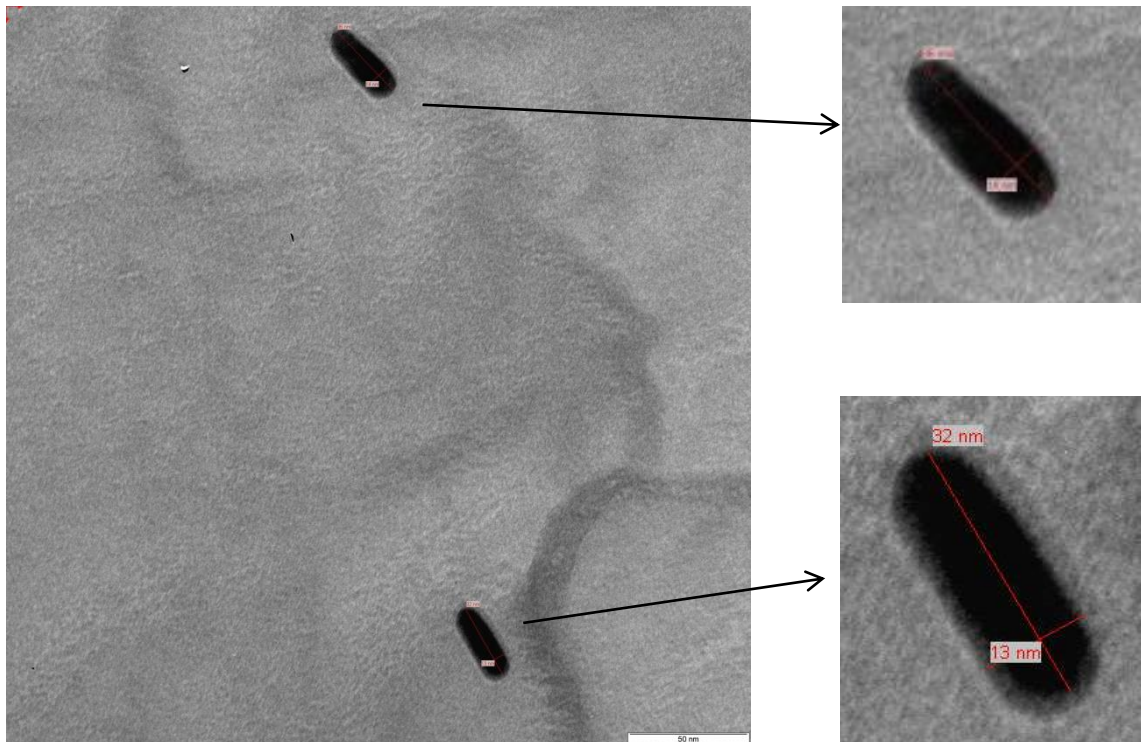
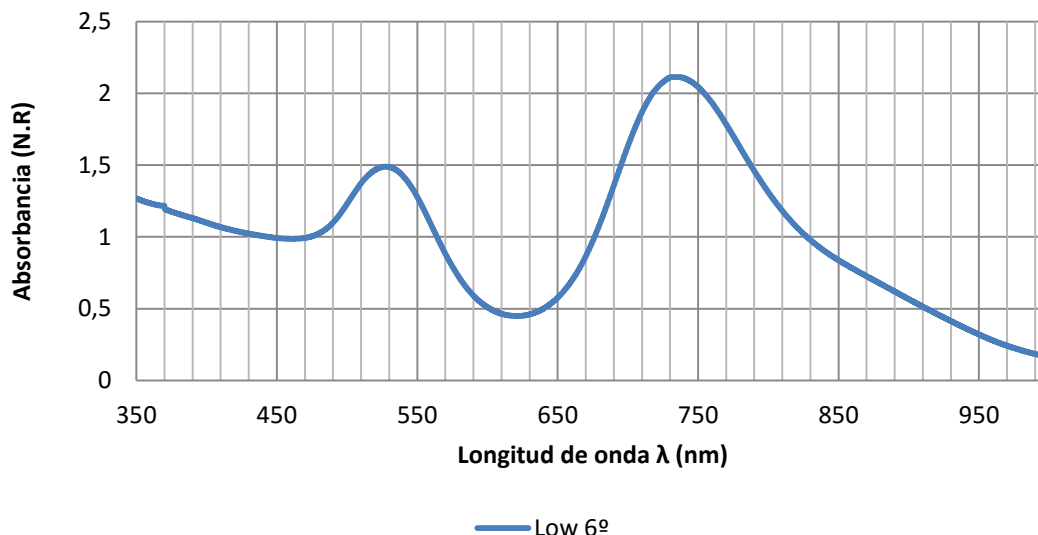


Imagen 3-4. Izquierda: Fotografía de TEM 80000x, escala 50nm. Derecha: zoom de los nanorods con medidas longitudinal y transversal.

Como se puede observar, no todos los nanorods son de exactamente la misma longitud. Existe cierta dispersión entre las longitudes de cada partícula, por esa razón, el espectro de absorción tiene forma de campana y no de pico definido. Cuanta más uniformidad hay entre los rods, más estrecho es el pico.

La gráfica de absorción correspondiente a esta muestra es la siguiente (Gráfica 3-18).



Gráfica 3-18: Espectro UV-Vis de la muestra de baja concentración de plata de la 6ª síntesis. Corresponde a las muestras de las imágenes 3-1 y 3-2.

La longitud de onda a la que se encuentra el segundo pico es 738nm. Se quiere comprobar si la longitud de onda coincide con la teórica propuesta en la ley de Gans.

La relación de aspecto de los nanorods de esta muestra se calcula haciendo una media de las longitudes de los rods y dividiendo por el diámetro medio.

$$\text{Relación de aspecto } (R) = \frac{\text{Longitud}}{\text{Diámetro}} = \frac{37}{12} = 3.0833 \quad (2)$$

Si se aplica la ley de Gans, se puede obtener la posición del segundo pico.

$$\lambda_{max} = 95R + 420 = 95 * 3.0833 + 420 = 712.9135nm \quad (3)$$

El espectro de absorción revela que el segundo pico está a 728nm. Se comete un error de 15nm.

3.3.2. Muestra 2

Como se puede observar en las imágenes (*Imagen 3-5*), la forma que presentan los rods es algo diferente. En los extremos que son las zonas de crecimiento, se aprecian unos lóbulos redondeados. Esto no afecta de forma significativa a su comportamiento respecto a la absorción de luz.

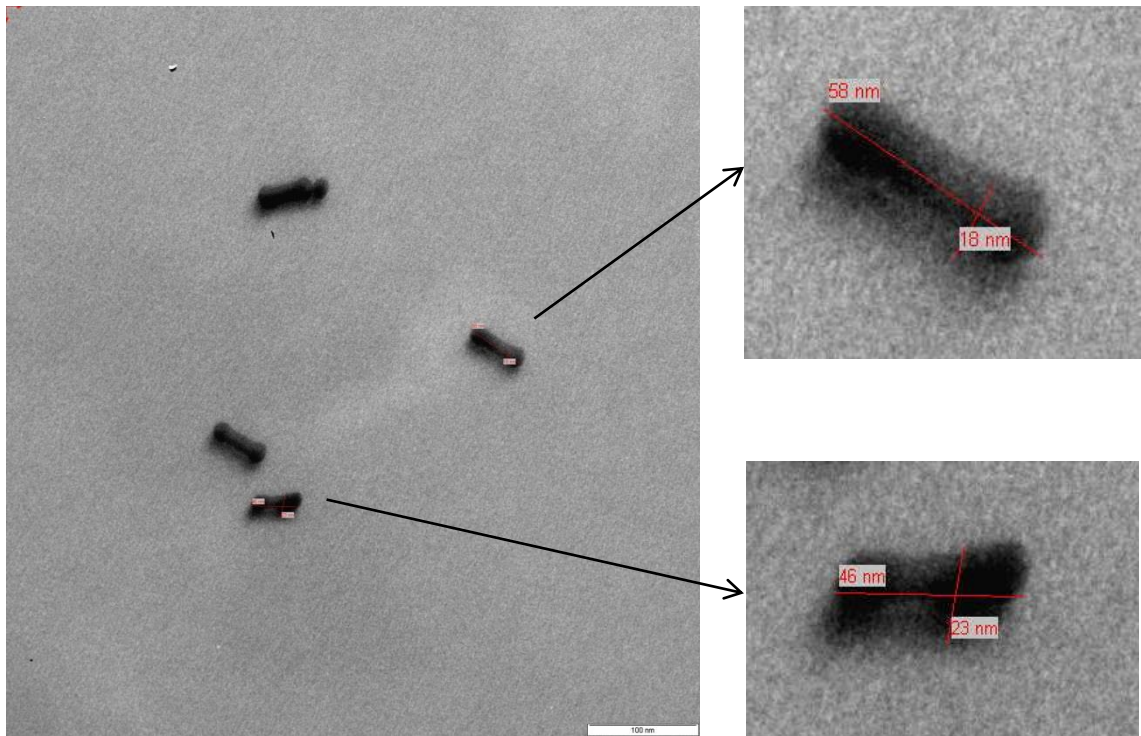


Imagen 3-5. Izquierda: Fotografía de TEM 40000x, escala 100nm. Derecha: zoom de los nanorods con medidas longitudinal y transversal.

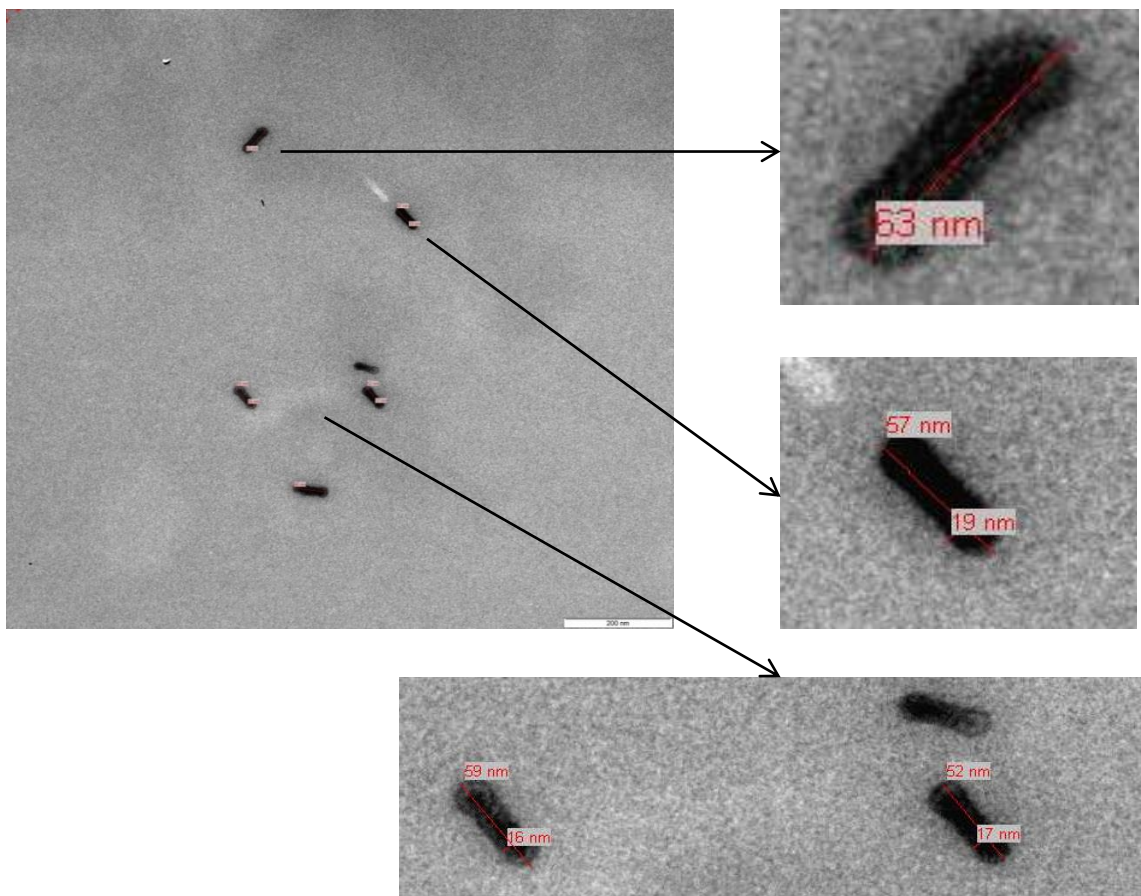
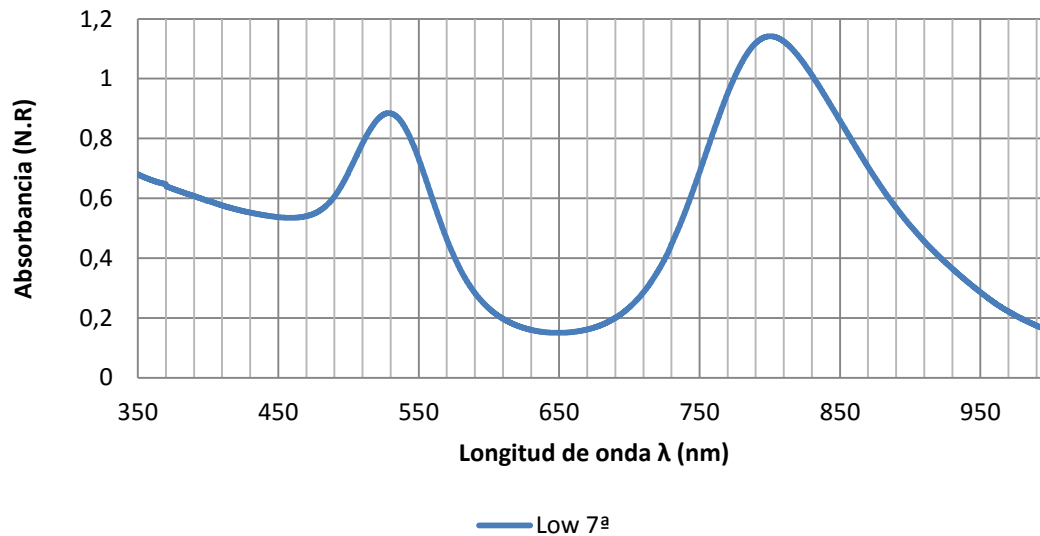


Imagen 3-6. Izquierda: Fotografía de TEM 20000x, escala 200nm. Derecha: zoom de los nanorods con medidas longitudinal y transversal.

A continuación, se muestra el espectro de absorción correspondiente a esta muestra (*Gráfica 3-19*).



Gráfica 3-19: Espectro UV-Vis de la muestra de baja concentración de plata de la 7ª síntesis. Corresponde a las muestras de las imágenes 3-3 y 3-4.

La longitud de onda a la que se encuentra el segundo pico es 800nm.

De manera análoga al caso anterior, se calcula la relación de aspecto (R) de los nanorods y se compara con la obtenida teóricamente con la ley de Gans.

$$\text{Relación de aspecto } (R) = \frac{\text{Longitud}}{\text{Diámetro}} = \frac{58}{17.5} = 3.314 \quad (4)$$

$$\lambda_{max} = 95R + 420 = 95 * 3.314 + 420 = 734.857nm \quad (5)$$

A pesar de que la relación de aspecto es mayor que en el caso anterior, en esta ocasión el error cometido es bastante mayor. Esto se debe a que la ley de Gans es más precisa para partículas elípticas y comete ciertos errores para esta forma con los lóbulos de crecimiento de los extremos.

3.3.3. Muestra 3

Los nanorods de esta muestra son los más largos que se han obtenido. Alguno llega hasta casi 100nm de longitud y el diámetro se mantiene uniforme a unas magnitudes de entre 12 y 15nm. Como se puede ver en la imagen, al igual que la muestra anterior, también presentan ciertos lóbulos en las zonas de crecimiento.

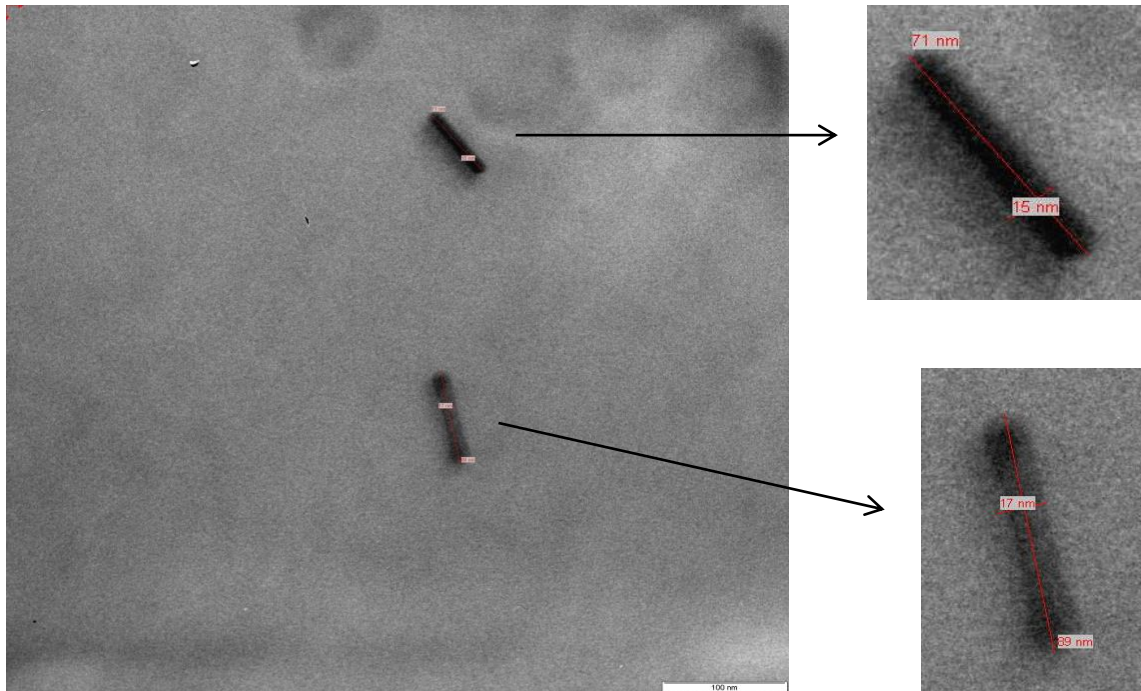


Imagen 3-7. Izquierda: Fotografía de TEM 20000x, escala 200nm. Derecha: zoom de los nanorods con medidas longitudinal y transversal.

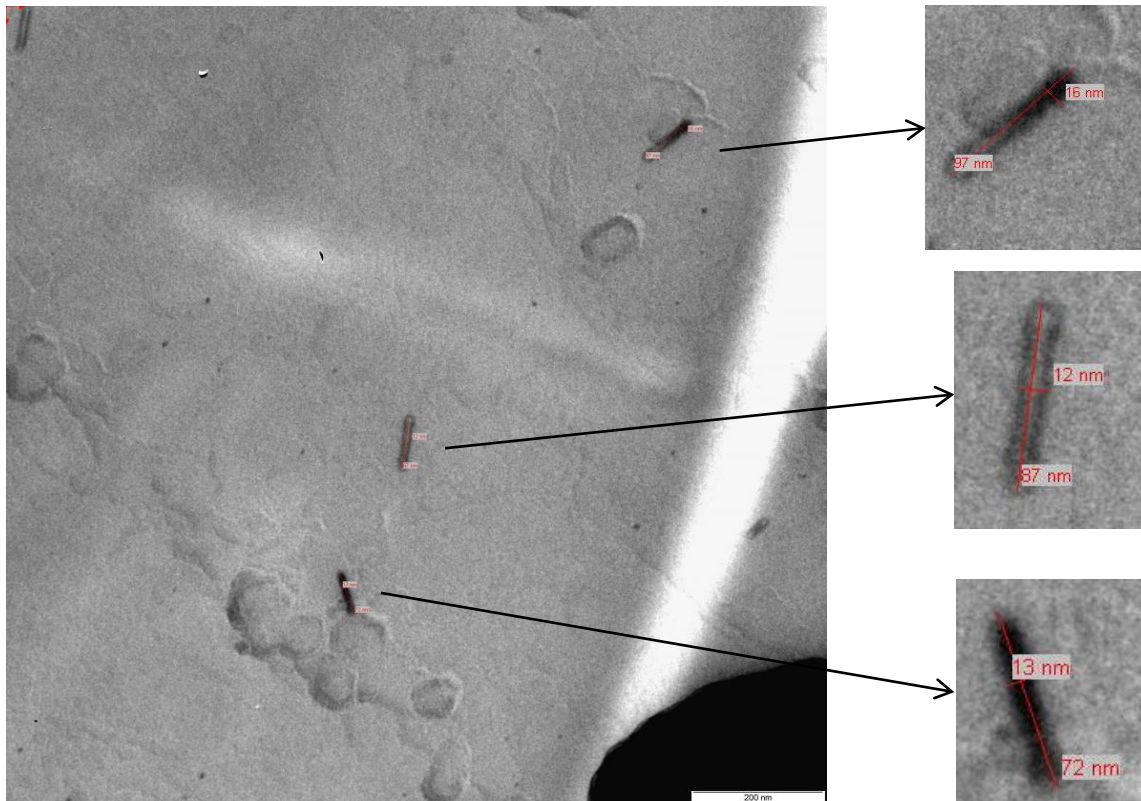
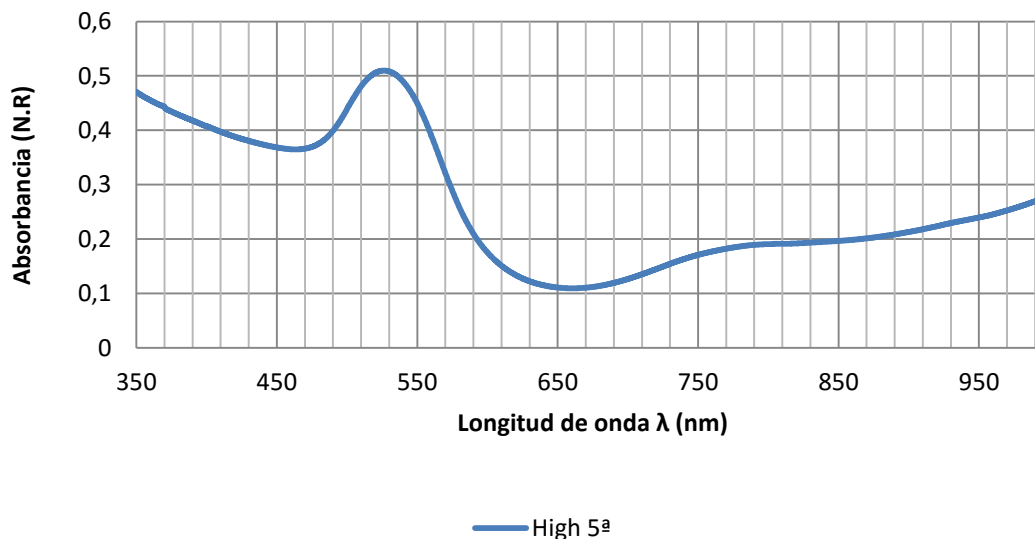


Imagen 3-8. Izquierda: Fotografía de TEM 20000x, escala 200nm. Derecha: zoom de los nanorods con medidas longitudinal y transversal.

Como se puede observar, para esta muestra, la dispersión de medida entre unos y otros es más pronunciada que para el caso anterior. Por esa razón, el pico de absorción es más ancho.

El espectro de absorción proporcionado por esta muestra es el siguiente (*Gráfica 3-20*):



Gráfica 3-20: Espectro UV-Vis de la muestra de baja concentración de plata de la 7ª síntesis. Corresponde a las muestras de las imágenes 3-3 y 3-4.

No se puede saber la posición del segundo pico de absorción porque el aparato tiene un rango que abarca hasta 1000nm. Por tanto, se supone que el segundo pico ha migrado al infrarrojo cercano (NIR).

Se procede a calcular la relación de aspecto como se ha hecho para las dos muestras anteriores.

$$\text{Relación de aspecto } (R) = \frac{\text{Longitud}}{\text{Diámetro}} = \frac{84}{14} = 6 \quad (6)$$

$$\lambda_{max} = 95R + 420 = 95 * 6 + 420 = 990nm \quad (7)$$

La longitud de onda teórica ronda los 990nm. Teniendo en cuenta que el cálculo teórico se ha quedado por debajo del resultado real en todos los casos anteriores, se puede estimar que el segundo pico quede a longitudes de onda largas mayores de 1000nm.

3.3.4. Conclusión

Durante todo el proceso iterativo de sucesivas síntesis de nanorods, se ha ido ajustando y afinando la reacción hasta llegar a elaborar un proceso preciso que además de las concentraciones y volúmenes de los reactivos, tiene en cuenta parámetros externos como la temperatura, tiempos de reacción y velocidades de agitación.

Gracias a las imágenes obtenidas con el TEM se puede demostrar que se han sintetizado nanorods. Además se puede calcular un tamaño aproximado de las partículas a partir de sus espectros de absorción y la longitud de onda del segundo pico. A pesar de no conseguir replicar con exactitud la síntesis, se pueden interpretar los resultados de los espectros de absorción para tener una idea de cómo son los nanorods.

Teniendo en cuenta que la reacción sigue evolucionando a lo largo del tiempo conviene realizar síntesis con baja concentración de plata para que siempre podamos trabajar en longitudes de onda de entre 300nm y 1000nm porque son las zonas de mayor precisión de los aparatos de medida que se van a emplear en los siguientes procesos.

La siguiente tabla reúne las características de todas las síntesis.

| Síntesis | Posición del primer pico (nm) | Posición del segundo pico para las 3 concentraciones de plata (nm) | Comentarios |
|-------------------|---|--|--|
| 1 | 400 | - | No se obtienen nanorods. Se reajustan las concentraciones para cada síntesis |
| 2 | 400 | - | |
| 3 | 570 | - | |
| 4 | satura | - | |
| 5 | 530 | 950-840-820 | Se obtiene por primera vez forma de nanorod. |
| 6 | 530 | 950-850-750 | Se obtienen nanorods pero con los segundos picos en distinta posición |
| 7 | 530 | 850-830-800 | Se obtienen nanorods pero con los segundos picos en distinta posición |
| 8 | 530 | 910-900-950 | Se obtienen nanorods pero con los segundos picos en distinta posición |
| Conclusión | Mediante las imágenes del TEM se pueden saber las dimensiones de las nanopartículas a partir de su espectro de absorción. | | |

4. Proceso Layer-by-Layer

El Método de Autoensamblado Electroestático Monocapa (ESAM) es una técnica utilizada para la deposición de capas ultrafinas que ha sido probada con éxito sobre diferentes materiales, tales como vidrio, sustratos de silicio, polímeros, metales y fibra óptica con diferentes tamaños y formas.

El método de ensamblado es un proceso simple que permite una formación precisa de las capas, formadas por moléculas cargadas que son depositadas sobre cualquier sustrato.

La principal ventaja de esta técnica es que resulta posible controlar con enorme precisión el tamaño de las capas depositadas. Además, los posibles defectos que pudieran ir apareciendo en la estructura se corrigen al añadir más capas durante la construcción.

El ESAM se basa en la atracción electrostática que se genera entre las cargas eléctricas de las moléculas que forman cada monocapa. Los materiales empleados para formar las capas son soluciones coloidales acuosas que contienen cadenas ionizadas de diferentes polímeros o partículas. Estas cadenas se depositan sobre el sustrato por simple inmersión, en un proceso repetitivo. La formación de cada monocapa se produce por la adsorción de las moléculas aniónicas o catiónicas presentes en la disolución correspondiente.

El proceso para la formación del film comienza con el ataque químico al sustrato donde realizaremos la deposición. Este paso se da con el fin de que adquiera carga eléctrica (bien sea positiva o negativa). Una vez que el sustrato está cargado se procede a sumergirlo en la disolución aniónica (si habíamos cargado el sustrato positivamente) o catiónica (si habíamos cargado el sustrato negativamente) de manera que las partículas se depositen sobre la superficie debido a la atracción producida por la diferencia de cargas. Una vez que se ha formado la primera capa se lava el sustrato con agua ultrapura (agua deionizada con alto grado de pureza) para eliminar así las moléculas que no han quedado adheridas con fuerza a la superficie. A continuación se sumerge el sustrato en la otra disolución y, una vez depositada la capa se vuelve a lavar en agua ultrapura.

Mediante la repetición de este proceso se forma una estructura multicapa, cuya unidad básica de construcción es la combinación de una monocapa aniónica y otra catiónica (o viceversa). A esta unidad se le denomina bicapa, y sus propiedades dependerán de las partículas utilizadas en cada monocapa. En la ilustración (*Imagen 4-1*) se puede ver un esquema del proceso.

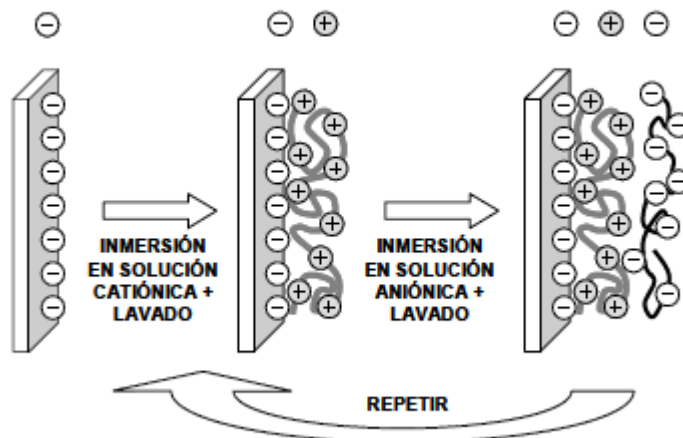


Imagen 4-1: Esquema de construcción LbL sobre una superficie con carga negativa.

Como se ha visto, el ESAM es un método sencillo para la deposición de materiales, ya que permite una gran precisión en el control del espesor de cada capa y no requiere la utilización de materiales ni instrumentos sofisticados.

La principal dificultad de esta técnica consiste en encontrar las condiciones adecuadas para que la deposición de los materiales se lleve a cabo de forma satisfactoria. Son muchos los factores que influyen en la adhesión o no de las partículas: el pH, la naturaleza del material, la concentración de la disolución... Estos mismos factores son los que ayudan a controlar el espesor de las capas depositadas.

Una vez lograda la combinación de factores que permiten la deposición, el *Método de Layer-by-Layer* es una técnica sencilla y repetitiva, que puede realizarse a temperatura y humedad ambiente y que no exige el uso de material especializado. Además, como el grosor de cada monocapa es del orden de unos pocos nanómetros, es posible controlar con bastante precisión el espesor final del film mediante una acción tan simple como aumentar o disminuir el número total de bicapas depositadas.

Otra ventaja añadida de esta técnica es que permite combinar materiales con distintas propiedades para lograr una película que reúna las distintas características.

Hasta el momento hemos hablado de un material aniónico y otro catiónico, pero se podrían utilizar varios materiales de cada tipo e ir depositándolos de forma alterna para fabricar films con las características deseadas.

4.1. Características del PAH, PAA, PSS

El proceso Layer-by-Layer se consigue mediante la unión alternada de dos polímeros. Los polímeros empleados para este trabajo van a ser el PAH, PAA y PSS.

PAH: Su nombre técnico es poli(clorhidrato de alilamina) aunque en más conocido por su nombre abreviado (PAH). Es un **polielectrolito catiónico** de color amarillento preparado por la polimerización de la alilamina.

A lo largo de este trabajo se utilizará PAH (Product N. 283223 de Sigma Aldrich) con peso molecular aproximado de 56000 g/mol disuelto en agua cuya fórmula química es: $[-CH_2CH(CH_2NH_2 \cdot HCl)-]_n$ más conocida como $(C_3H_7N)_n \cdot HCl$ y cuya estructura molecular se representa como:

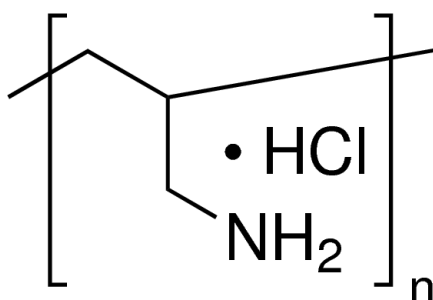


Imagen 4-2: Estructura molecular del PAH.

PSS: Su nombre técnico es poli(estireno sulfonato de sodio) aunque es más conocido por su nombre abreviado PSS. Es un **polielectrolito aniónico** basado en el poliestireno. Es la sal sódica del ácido sulfónico de poliestireno. El polianión es fácilmente soluble en agua e insoluble en alcoholes inferiores. Se suele presentar como polvo blanco o blanquecino y se puede preparar por polimerización o copolimerización de estireno sulfonato de sodio o por sulfonación del poliestireno.

A lo largo de este trabajo se utilizará PSS (Product N. 243051 de Sigma Aldrich) con peso molecular aproximado de 70000 g/mol disuelto en agua, con densidad 0,801 g/ml a 25° C, cuya fórmula química es: $(C_8H_7NaO_3S)_n$ y con la estructura molecular representada en la Imagen 4-3.

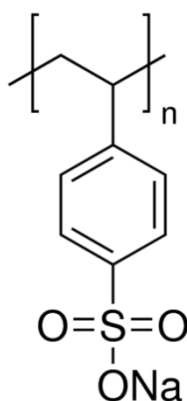


Imagen 4-3: Estructura molecular del PSS.

PAA: Su nombre técnico es poli(ácido bencinoacético) aunque es más conocido por su nombre abreviado PAA. Es un **polielectrolito aniónico** soluble en agua que se presenta como en forma de gránulos semitransparentes.

A lo largo de este trabajo se utilizará PAA (Product N. 24898234 de Sigma Aldrich) con peso molecular aproximado de 136.15 g/mol disuelto en agua, con densidad 1.081 g/cm³ a 25° C, cuya fórmula química es: (C₈H₈O₂)_n y con la estructura molecular representada en la Imagen 4-3.

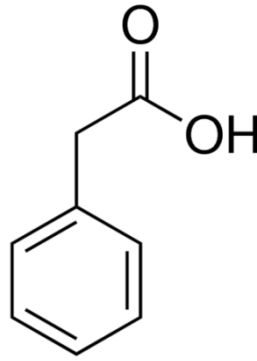


Imagen 4-4: Estructura molecular del PAA.

4.2. Preparación de los nanorods para su uso en recubrimiento

Una vez obtenida la disolución de nanorods de oro, se han de realizar ciertos tratamientos para poder introducirlos en un recubrimiento LbL. Para realizar este procedimiento se ha empleado un proceso basado en parte en los artículos [15] [16]. En ambos artículos hablan de procesos de centrifugado y resuspensión, pero replicando lo que indican, no se consigue resuspender con éxito.

A continuación se explica el proceso seguido para conseguir una buena resuspensión de los nanorods en los polielectrolitos de PSS y PAA.

4.2.1. Centrifugado

Se realiza una etapa de centrifugado a 6000r.p.m. durante 30 minutos llenando 6 botes de 12ml cada uno con 10 ml de disolución de nanorods en CTAB (*Imagen 4-5*). Tras el tiempo necesario, se puede observar cómo los botes han adquirido cierta temperatura y se distinguen dos fases claramente diferenciadas. Por una parte está el sobrenadante que está fundamentalmente compuesto por CTAB y restos de los reactivos que no hayan terminado de reaccionar, y una "lenteja" o "pellet" en estado líquido pero altamente concentrado de color morado oscuro. Esto se debe a que los nanorods, por su alta densidad, se han acumulado en la parte inferior del tubo.

A continuación se retira el sobrenadante con una pipeta o con una jeringuilla con aguja de forma lenta y cuidadosa para que no se produzcan turbulencias y se resuspenda el pellet. Se deja en el fondo el pellet con la mínima cantidad de CTAB posible (*Imagen 4-5*). Es importante que este paso se haga de la manera más precisa posible porque el CTAB reacciona con los polielectrolito creando aglomeraciones.

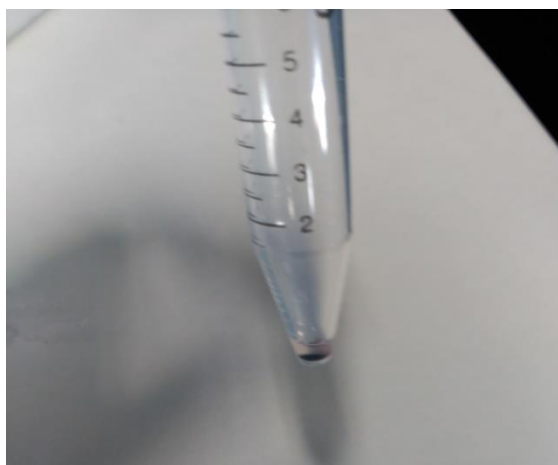


Imagen 4-5. Izquierda: Nanorods en disolución de CTAB. Derecha: pellet de nanorods.

4.2.2. Resuspensión

Una vez obtenido el pellet con la mínima cantidad de CTAB del sobrenadante, se procede a resuspender el pellet en polielectrolito. Este proceso es crítico. Se ha comprobado que resuspendiendo directamente con agua con polielectrolito, se crean aglomerados que se deben desechar.

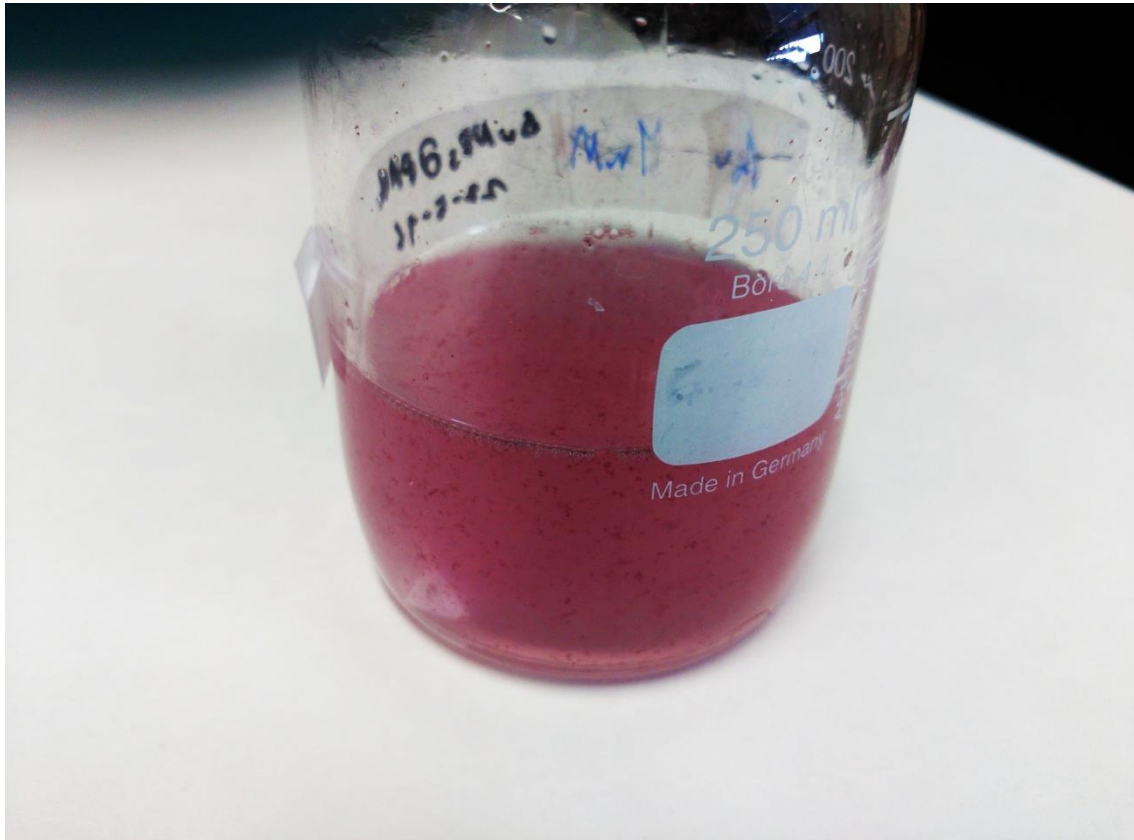


Imagen 4-6: Disolución de nanorods resuspendidos en PAA con aglomeraciones.

En la imagen se puede ver un intento de resuspensión de nanorods en PAA con coágulos. Los coágulos probablemente se produzcan por las reacciones entre el CTAB y el polielectrolito.

Para evitar esto, el proceso de Resuspensión consta de dos partes.

1ª. Resuspensión en agua con sal.

Se debe tener en cuenta que la concentración final deseada de polielectrolito es 10mM. Se prepara una disolución del polielectrolito a emplear con una concentración 50mM. Por ello, hace falta realizar una dilución 1/5 para que la concentración final sea la deseada.

Se vierte a cada bote una cantidad de agua con sal NaCl 1mM necesaria para cumplir la dilución prevista. En nuestro caso, como se tenían 10ml en cada bote, se vierten 8ml de agua con sal a cada bote. La razón de que se emplee agua con sal en vez de agua ultra pura, es que los iones interaccionan con las superficies activas de los nanorods y facilitan su encapsulamiento por el polielectrolito.

Se obtiene una disolución del mismo color que presentaba antes de ser centrifugado.

2ª. Adición de polielectrolito

Una vez resuspendidos en agua con sal todos los pellets centrifugados, se mezclan en un vaso de precipitado que contiene un agitador. Mientras se está revolviendo la muestra a 300r.p.m., se vierte el polielectrolito a 50mM con una jeringuilla de 5ml gota a gota evitando así que se forme gránulos indeseados. Se deben verter con un caudal de 1ml/minuto

De esta forma, se obtiene un volumen de disolución de 60ml de nanorods de oro en un polielectrolito. Esta es la disolución que se empleará para realizar los recubrimientos LbL.

5. Deposición Layer-by-Layer sobre porta de vidrio

En el siguiente capítulo se van a explicar los conceptos básicos del proceso de recubrimiento con Layer-by-Layer así como los agentes químicos utilizados y la utilidad de cada uno. Para poder realizar la deposición de los nanorods obtenidos anteriormente, es necesario realizarles ciertos tratamientos que se explicarán con detalle a lo largo de este apartado.

5.1. Aplicación del recubrimiento 1

En el proceso de LBL es necesaria la intervención de dos polielectrolitos de carácter eléctrico opuesto (catiónico y aniónico). Como polielectrolito catiónico se va a emplear PAH 10mM. Como aniónico se van a emplear los polielectrolitos usados para resuspender los nanorods. Por sus características ya mencionadas, se han empleado PSS y PAA 10mM. Ha de destacarse que el polielectrolito sin ningún aditivo, es completamente transparente, y al aplicarlo en recubrimiento, tampoco aporta ningún color. Todo color que presente el recubrimiento final, está asociado a los aditivos que se hayan añadido, en este caso los nanorods.

Se preparan dos calles paralelas para realizar dos recubrimientos a la vez, uno con cada polielectrolito empleado (PAA y PSS). Se realizan los recubrimientos en lotes de 4 para poder hacer diferentes pruebas una vez finalizados. Se van a aplicar 100 bicapas de cada compuesto.

5.1.1. Preparación de los portas de vidrio

Es imprescindible que la superficie a recubrir esté perfectamente limpia. Por eso se le aplica un lavado con agua y jabón seguido de un secado con papel que no deja fibras, seguido de otro lavado con etanol dejando secar en posición vertical.

Para realizar el recubrimiento es necesario que la superficie a recubrir esté cargada. Dado el material del que se dispone, se aplica un tratamiento de ionizado en la máquina de plasma durante 10 minutos que proporciona a la superficie del porta una carga estática negativa. Evitando tocar en la medida de lo posible la superficie que se desea recubrir, se dejan los portas preparados en el robot para su posterior recubrimiento.

5.1.2. Preparación de los agentes químicos

Dado que se ha aplicado una carga negativa a la superficie del porta, la primera inversión se ha de hacer en el PAH con carga positiva. Las moléculas cargadas del

polielectrolito se verán atraídas por la superficie del porta quedando adheridas por fuerzas electrostáticas. El mismo proceso sucederá cuando el porta, que ahora está cargado positivamente debido al PAH, se sumerja en el polielectrolito aniónico.

Es crítico el nivel de pH de cada disolución. Las cargas iónicas de la disolución ayudan a que los polielectrolitos se adhieran en mayor o menor medida a la superficie a recubrir. Para este recubrimiento, los niveles de pH para cada paso son los siguientes.

Cada bicapa va a constar de 4 pasos:

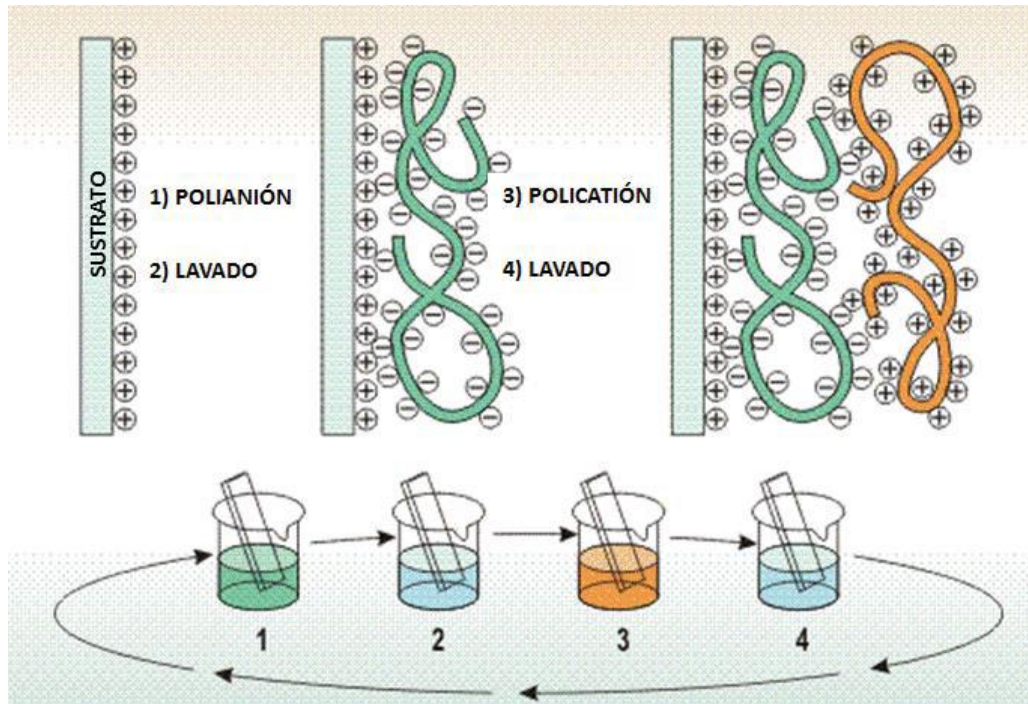


Imagen 5-1: Esquema del proceso LbL para deposición sobre porta de vidrio.

Calle 1:

1. Inmersión en polielectrolito catiónico (PAH a pH 4.6).
2. Lavado en agua ultrapura (pH 5.5).
3. Inmersión en polielectrolito aniónico (PSS a pH 5.47).
4. Segundo lavado en agua ultrapura (pH 5.5).

Calle 2:

1. Inmersión en polielectrolito catiónico (PAH a pH 4.6).
2. Lavado en agua ultrapura (pH 7).
3. Inmersión en polielectrolito aniónico (PAA a pH 8).
4. Segundo lavado en agua ultrapura (pH 7).

5.1.3. Programación del robot

Se emplea una rutina que se repite 100 veces. En cada repetición se crea una bicapa. Para las inversiones en polielectrolito, el robot se deja en posición estática

durante 30 segundos con el porta completamente sumergido. Los lavados se realizan sumergiendo y levantando el porta 30 veces en el agua correspondiente a cada calle.

5.1.4. Resultados

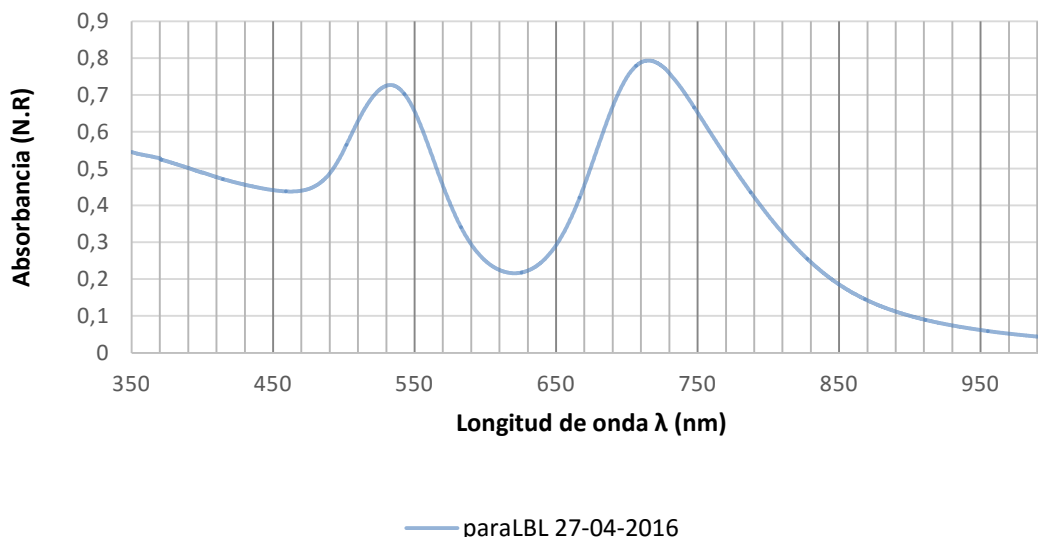
Los recubrimientos obtenidos son los siguientes:



Imagen 5-2. Izquierda: recubrimiento [PAH (4.6)/AuNRs@PAA (8)]₁₀₀. Derecha: [PAH (4.6)/AuNRs@Pss (5.47)]₁₀₀.

Como se puede ver en la imagen (*Imagen 5-2*), el porta con PAA no ha adquirido color, mientras que el recubrimiento con PSS presenta un intenso color morado similar al de las disoluciones líquidas.

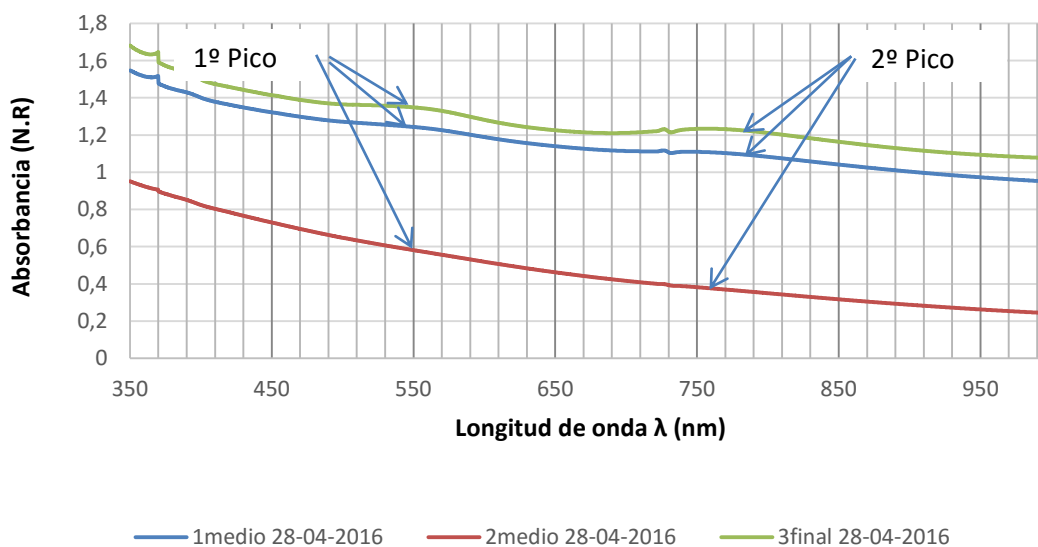
En la siguiente gráfica, se muestra el espectro de absorción que presentaba la disolución de nanorods en PSS en el momento de aplicar el recubrimiento.



Gráfica 5-1: Espectro UV-Vis de la disolución de AuNRs@PSS.

Como se puede apreciar, se ven dos picos marcados a las longitudes de onda de 530nm y 720nm.

Como se ha podido ver en la imagen (*Imagen 5-2*), el recubrimiento del porta no es homogéneo. La parte del extremo tiene más espesor de deposición que el lado opuesto. El espectro de absorción de los porta con el recubrimiento tomando tres partes diferentes del mismo porta es el siguiente.

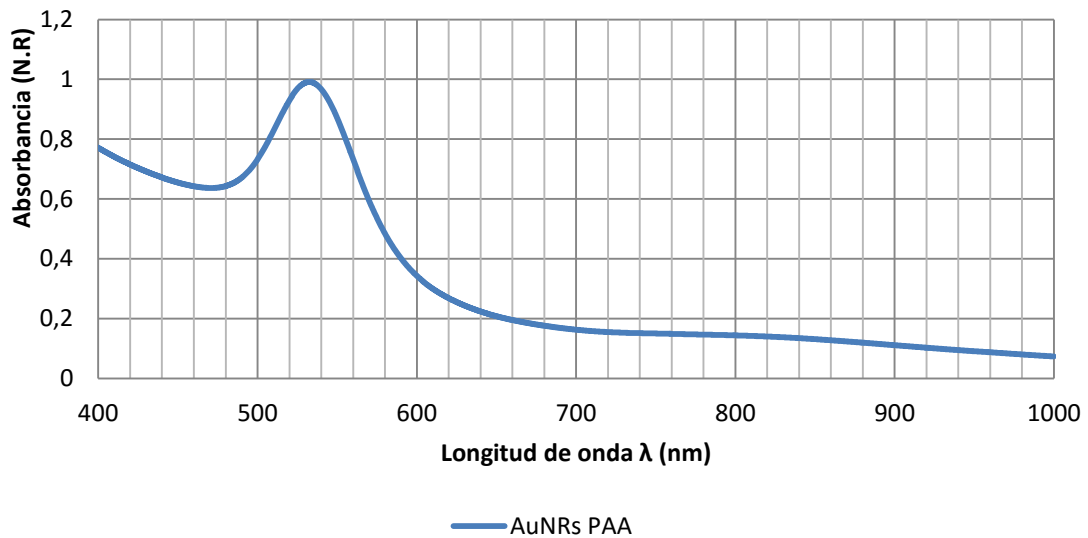


Gráfica 5-2: Espectro UV-Vis del recubrimiento [PAH (4.6)/AuNRs@PAA (8)]₁₀₀ en tres partes del porta (Inicio, medio y extremo).

El espectro presenta dos picos mucho menos marcados que en disolución pero se encuentran en las mismas longitudes de onda. Como se puede apreciar, la diferencia entre las diferentes partes del porta, solo se da en absorción, pero no se desplaza el pico. Teniendo en cuenta el espectro en disolución y el obtenido en recubrimiento, se puede deducir que la absorción del porta tiene una suma de la absorción producida por el electrolito que se mantiene de manera lineal a todas las

longitudes de onda (similar a la línea roja) y la parte de absorción debida a las resonancias producidas por los nanorods de oro.

La disolución en PAA tenía el siguiente espectro de absorción.



Gráfica 5-3: Espectro UV-Vis de la disolución de AuNRs@PAA.

Tras hacer la deposición, el espectro de absorción del porta, no se obtiene ningún perfil de absorción. Se comporta como transparente.

5.2. Aplicación del recubrimiento 2

Dado que no se ha conseguido un buen recubrimiento con los rods en PAA, y además el recubrimiento de PSS es demasiado opaco y se pierde definición de los picos de absorción, se realiza otra prueba.

Se realiza un nuevo recubrimiento de 80 bicapas

5.2.1. Preparación de los portas de vidrio

Se realiza el mismo tratamiento de limpieza para los portas de vidrio que se desean recubrir. De nuevo se aplica un tratamiento con plasma para cargar la superficie negativamente.

5.2.2. Preparación de los agentes químicos

Nuevamente, la primera disolución en la que se va a sumergir el porta es la del polielectrolito negativo. En este caso, PAH 10mM. En esta ocasión, para conseguir el mayor espesor de los polielectrolitos en el recubrimiento de porta, se ajustan todos los pHs a un valor de 4.6 que se ha estudiado que es el más eficiente teniendo en cuenta la naturaleza de los agentes químicos empleados.

Cada bicapa va a constar de 4 pasos:

Calle:

5. Inmersión en polielectrolito catiónico (PAH a pH 4.4).
6. Lavado en agua ultrapura (pH 4.6).
7. Inmersión en polielectrolito aniónico (PAA a pH 4.6).
8. Segundo lavado en agua ultrapura (pH 4.6).

5.2.3. Programación del robot

Se emplea una rutina que se repite 80 veces. En cada repetición se crea una bicapa. Para las inversiones en polielectrolito, el robot se deja en posición estática durante 30 segundos con el porta completamente sumergido. Los lavados se realizan sumergiendo y levantando el porta 30 veces en el agua correspondiente a cada calle.

5.2.4. Resultados

Como se puede apreciar en la imagen (*Imagen 5-3*), el recubrimiento tiene un color tono violeta con ciertos gránulos. Estos gránulos no afectan al comportamiento en absorción del recubrimiento.

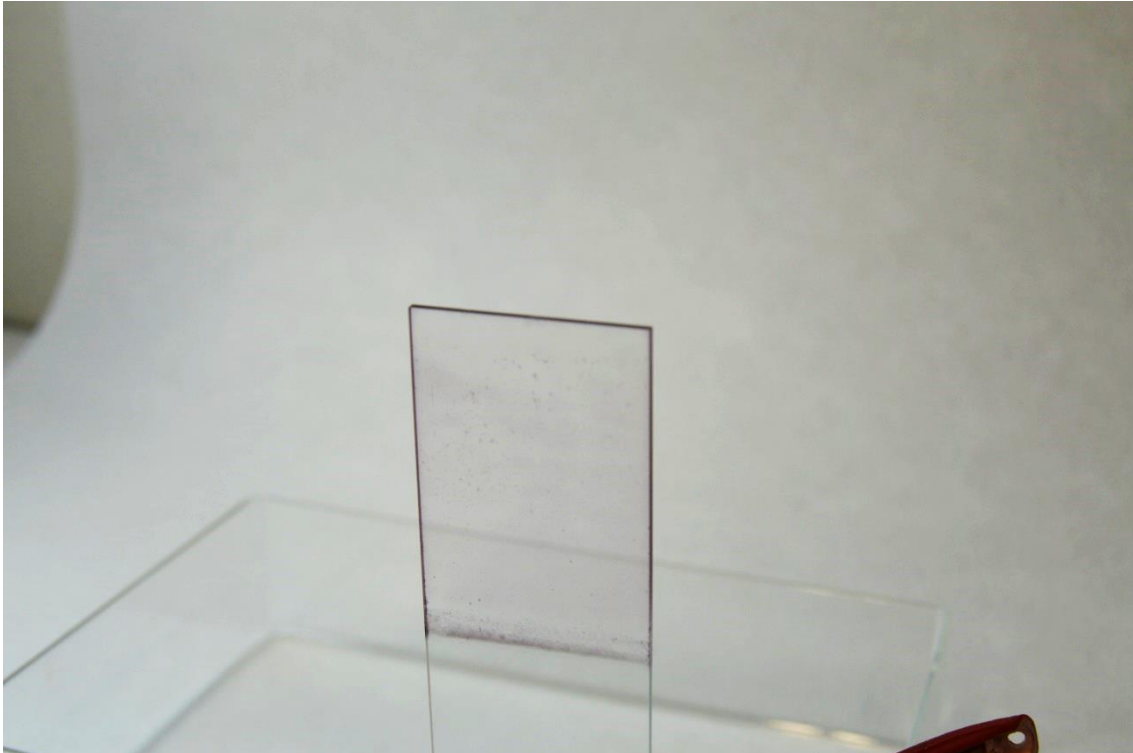
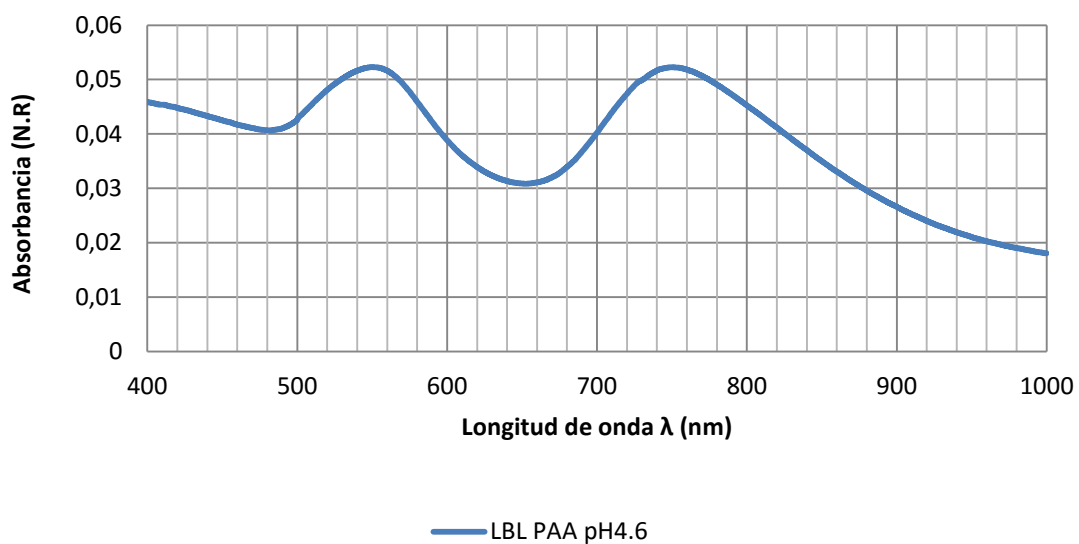


Imagen 5-3: Recubrimiento [PAH (4.6)/AuNRs@PAA (4.6)]₈₀.

Una vez hecho el recubrimiento, se toma un espectro de absorción del recubrimiento del porta que revela el siguiente resultado (*Gráfica 5-5*).



Gráfica 5-4: Espectro UV-Vis del recubrimiento [PAH (4.6)/AuNRs@PAA (4.6)]₈₀.

Como se puede observar, el resultado muestra un espectro de absorción que reproduce fielmente el patrón obtenido con la disolución de nanorods. A pesar de que no hay mucha absorción (valores en torno al 0.05) el perfil es claro y definido. A la hora de recubrir en fibra óptica interesa más que se puedan distinguir fácilmente los dos picos LSPR que el recubrimiento tenga más o menos color.

6. Modos de pérdidas LSPR y LMR

Una vez comprobado que las disoluciones de nanorods tratadas durante todo el proyecto, se adhieren de forma eficaz en recubrimientos Layer-by-Layer. Esto ofrece la oportunidad de trabajar sobre fibra óptica. Las oportunidades que ofrece la fibra óptica son muy amplias. El objetivo de este proyecto es realizar un sensor de fibra óptica basado en diferentes resonancias electromagnéticas (LSPR y LMR).

Hasta ahora, tan solo se tenía en cuenta los espectros de absorción producidos por los nanorods. Para poder realizar medidas con dispositivos de fibra óptica, se tienen en cuenta los comportamientos de la luz ante diferentes agentes externos.

Los sensores de fibra óptica basados en resonancias electromagnéticas se basan principalmente en la utilización de materiales con propiedades dieléctricas características.

Dependiendo de las propiedades dieléctricas del material que forma el recubrimiento y de las pérdidas que se producen en la propagación de la luz en determinados rangos de longitud de onda, al utilizar recubrimientos ultrafinos con parte imaginaria del índice de refracción no nula se pueden distinguir dos casos [11].

El primer caso ocurre cuando la parte real de la permitividad del material es negativa y superior en valor absoluto a su parte imaginaria y a la permitividad del material que rodea al recubrimiento. En este caso, se produce el acoplamiento entre la luz que se propaga por el interior de la guíaonda y un plasmón superficial o *surface plasmon (SP)*, también denominado *surface plasmon polariton (SPP)*. Este fenómeno dará lugar a la resonancia originada por plasmones superficiales o **Surface Plasmon Resonance (SPR)**. Cabe destacar, que estas resonancias tendrán una característica muy importante a la hora de realizar un sensor y es que independientemente de las condiciones del recubrimiento, las pérdidas asociadas al SPR, se mantienen siempre a la misma longitud de onda.

El segundo caso ocurre cuando la parte real de la permitividad del material que forma el recubrimiento es positiva y superior en valor absoluto a su parte imaginaria y a la permitividad del material que rodea al recubrimiento. Algunos autores consideran estos modos como modos guiados de largo alcance (*long-range guided modes*), mientras que otros los denominan como modos con pérdidas. En este trabajo se denominarán “modos con pérdidas” o *lossy modes (LM)* para diferenciarlos del resto de modos guiados y serán los que den lugar al segundo tipo de resonancia conocida como **Lossy Mode Resonance (LMR)**. Este modo de pérdidas, al estar relacionado directamente con el recubrimiento, va a ser más sensible a factores externos como el pH, la humedad, temperatura... por lo que será el interesante a la hora de estudiar un sensor.

7. Deposición Layer-by-Layer sobre fibra óptica

En este capítulo se van a tratar las diferentes pruebas que se han realizado con recubrimientos LbL sobre fibra óptica y los resultados obtenidos en cada una de ellas. Además, cada recubrimiento se ha sometido a dos pruebas de sensibilidad; una a humedad y otra a índice de refracción porque se sabe que el tipo de recubrimientos realizado es sensible a estos fenómenos.

7.1. Preparación de fibra óptica

El tratamiento de la fibra óptica es algo más complicado que el empleado para portas de vidrio debido a que su acondicionamiento para ser recubierta es algo más complicado.

Se van a emplear fibras ópticas multimodo de 200 μ m de diámetro. Este tipo de fibras incorporan 5 capas de protección:

1. Cubierta de plástico: es un recubrimiento elástico similar al de un cable que protege la fibra.
2. Refuerzo: las fibras empleadas presentan unas fibras de color amarillo de material sintético que aportan resistencia y aislamiento.
3. Recubrimiento de primario: al igual que la cubierta exterior, también está hecha de plástico pero tiene un espesor menor.
4. Cubierta: está hecha de un material conductor de luz pero con índice de refracción menor que el núcleo.
5. Núcleo: el material empleado para el núcleo está basado en el silicio. Tiene un índice de refracción más alto que la cubierta y es por donde viaja la señal lumínica.

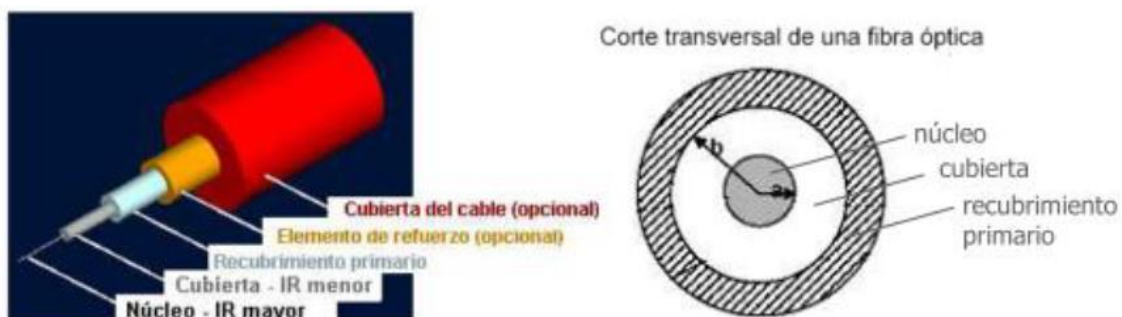


Imagen 7-1: Esquema de una fibra óptica multimodo.

Para poder aplicar un recubrimiento, es necesario quitar todas las capas de protección y dejar el núcleo expuesto al aire. Es en esta zona desnuda donde se va a aplicar el recubrimiento y donde se van a producir las pérdidas de luz que se desean sensor.

Para conseguir un cable de fibra óptica con una parte desnuda se ha de seguir el siguiente proceso:

Preparación del cable:

1. Se corta una sección de la fibra dejando un corte a la misma altura de todas las capas del cable.
2. Se retira parte del recubrimiento de plástico. Interesa pelar unos 5-6cm para dejar una parte significativa del núcleo expuesta.
3. Una vez retirada la funda del cable, se cortan las fibras reforzantes dejándolas a la altura de la cubierta.
4. Posteriormente se retira el recubrimiento primario con una herramienta especial. Interesa retirar entre 4 y 5cm para poder dejar expuesto gran parte del núcleo.
5. Para retirar la cubierta se acerca la punta a la llama de un mechero. La cubierta está hecha de un material orgánico que se consume, mientras que el núcleo es de silicio y no le afecta la llama



Imagen 7-2: Herramientas de corte de fibra. a) Cortadora manual S325 de Fitel, b) Cortadora manual CT20 de Fujikura y c) Cortadora automática PMA-400 de Vytran.

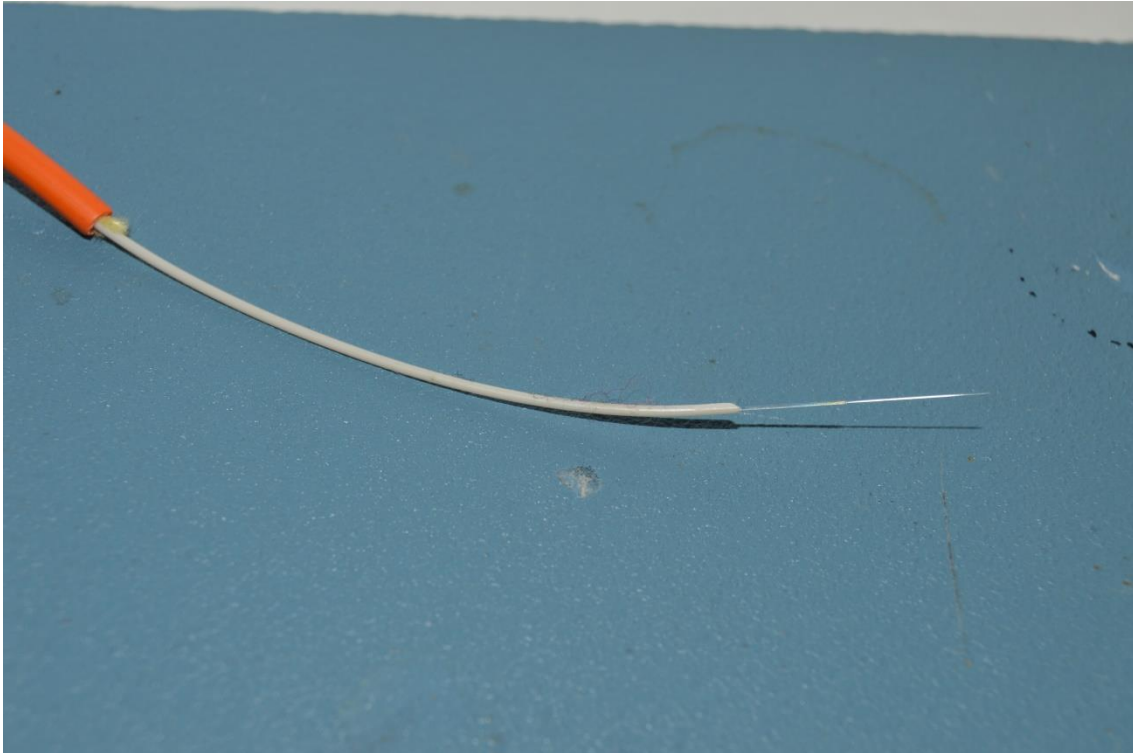


Imagen 7-3: Extremo de fibra óptica tratado para ser fusionado.

Al otro extremo del cable se le debe unir un adaptador que sirve para poder conectar la fibra a las fuentes de luz y a los receptores. Se debe repetir este proceso con dos cables diferentes que posteriormente se unirán.

Preparación del núcleo para su recubrimiento.

1. Retirar todas las capas protectoras dejando el núcleo de silicio desnudo. Para ello es necesario retirar la capa protectora de plástico con un stryper y quemar la cubierta con un mechero.
2. Introducir los sustratos en ultrasonidos con detergente durante 10min.
3. Lavar varias veces en agua ultrapura (en ultrasonidos 10min).
4. Introducir en piraña y ultrasonidos 10 min. (opcional) y después lavar en agua ultrapura en ultrasonidos durante 10 min.
5. Hervir durante 10 minutos en acetona y ultrasonidos

Una vez se tienen dos cables con un extremo con un adaptador y el otro con el núcleo expuesto, se unen entre si colocando en medio la parte de núcleo desnuda limpiada y tratada. Se van a unir mediante una máquina que alinea dos extremos del núcleo y los funde mediante un arco eléctrico dejando un núcleo continuo y sin pérdidas. Para que esta unión quede bien, es necesario que los cortes realizados en los extremos del núcleo sean perfectamente limpios y perpendiculares. De no ser así, se crearían burbujas de aire en la unión que generarían pérdidas.



Imagen 7-4. Empalmadora S176 de Fitel. Izquierda: Interior de la máquina con dos fibras alineadas. Derecha: Máquina fundiendo ambos extremos cortados de las fibras.

Una vez se tiene una fibra continua con dos adaptadores en los extremos y una parte de núcleo desnuda, se coloca en un soporte que proporciona a la fibra una forma curvada que servirá posteriormente para realizar las inmersiones en las diferentes disoluciones.

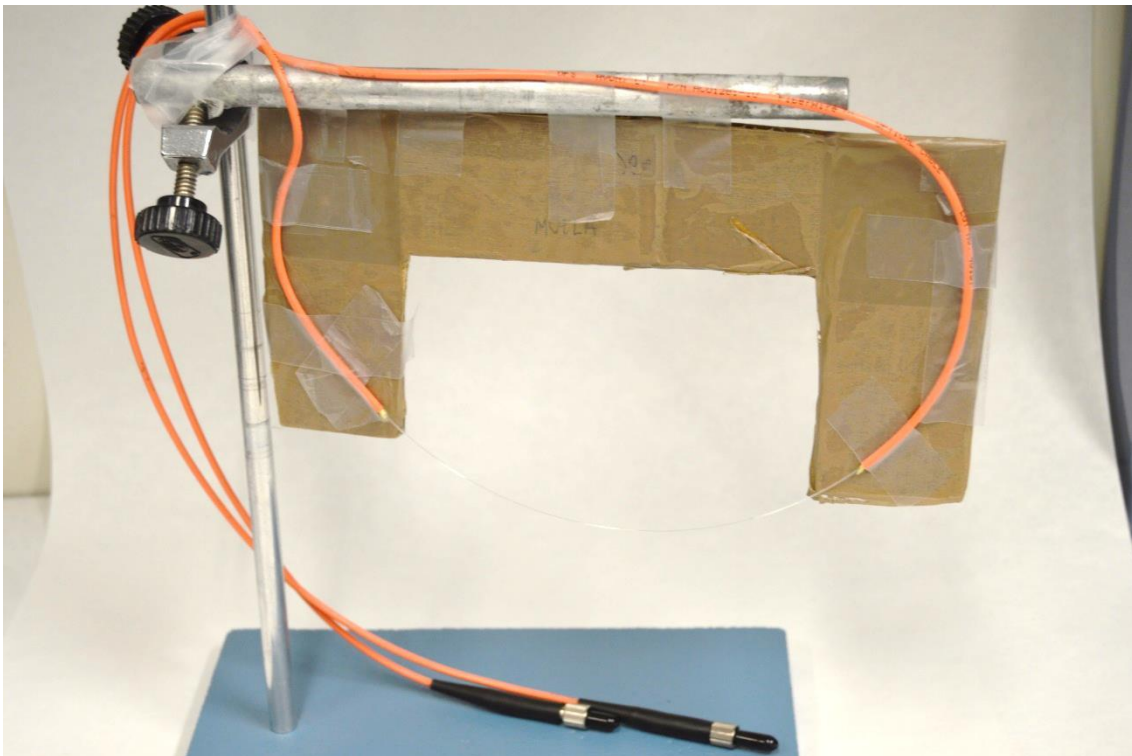


Imagen 7-5: Fibra óptica con núcleo expuesto sujeta en soporte.

Por último, antes de realizar el recubrimiento se debe cargar la superficie de la fibra para que esta cree fuerzas de atracción con la primera capa. Anteriormente se ha empleado un tratamiento con un ataque de plasma. Como es imposible introducir una fibra en la máquina de plasma, se realiza otro tipo de tratamiento introduciendo en un baño de hidróxido de potasio (KOH) 1N durante 10 minutos. Así se consigue que la superficie adquiera carga negativa, por tanto, la primera disolución en la que se debe introducir es la catiónica, PAH en este caso.

7.2. Instalación para ejecutar el recubrimiento (Setup)

La principal diferencia entre realizar un recubrimiento en porta de vidrio y realizarlo en fibra, es que se deben tomar continuamente medidas de cómo se está comportando la luz a lo largo de la construcción. Para ello es necesario mantener conectada la fibra a una fuente de luz blanca y a un receptor de luz. Este receptor pasa la información a un ordenador que la procesa y proporciona medidas de absorción, intensidad de luz, etc.

Se conecta un extremo de la fibra óptica a la fuente de luz blanca. El soporte con la parte desnuda de la fibra se debe colocar en el robot que va a ser el encargado de realizar las inmersiones en las diferentes disoluciones. El robot se programa de la misma forma que la empleada para los recubrimientos sobre portas.

Por otra parte, en el otro extremo de la fibra, se mide la luz que llega al final del cable. Pueden emplearse uno o dos receptores. Normalmente, si se usa un receptor, se toman medidas en el espectro de entre 200 y 1000nm de longitud de onda. En caso de usar dos receptores, uno toma datos en el rango mencionado, y el otro toma datos para longitudes de onda mayores en el infrarrojo cercano (NIR).

En este caso se emplearán los siguientes componentes:

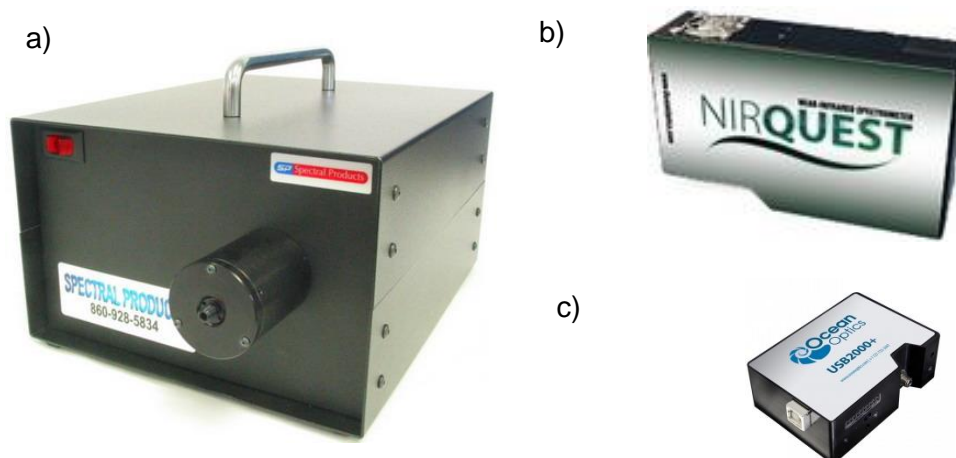


Imagen 7-6: a) Fuente de luz ASBN-W-150-H de Spectral Products. b) Espectrómetro rango infrarrojo Nirquest HR400. c) Espectrómetro rango visible Ocean Optics USB2000+.

SETUP

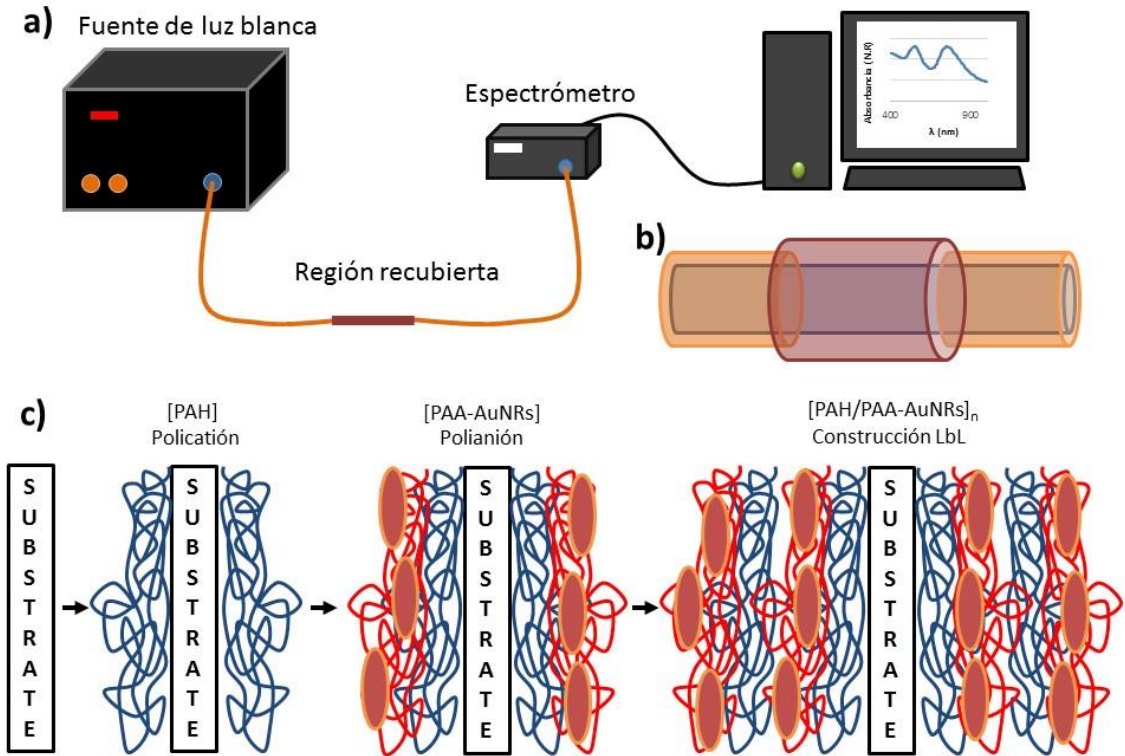


Imagen 7-7: Esquema montaje para deposición LbL.

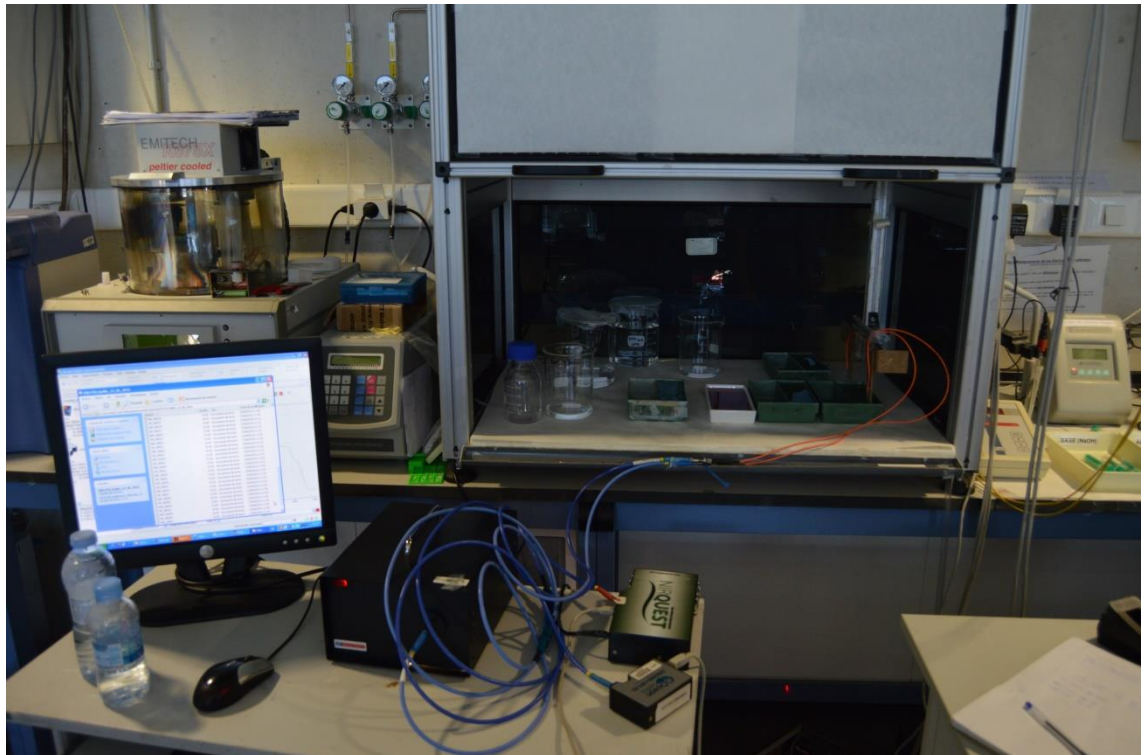


Imagen 7-8: Situación real de montaje para realizar un recubrimiento LbL.

El programa empleado para tomar datos y procesarlos es el Spectra Suite©. Se programa para que tome medidas de forma periódica. Posteriormente se tratarán los datos y se extraerán las conclusiones pertinentes.

7.3. Preparación de los agentes químicos.

Para cada recubrimiento se va a emplear la misma secuencia que la explicada para los recubrimientos sobre porta. Como solución catiónica se va a seguir empleando PAH, y como aniónica PAA y PSS. El polianión es el que va a encargarse de encapsular los nanorods e incluirlos en el recubrimiento. Se ajustan los pHs a 4.6 para obtener el óptimo asentamiento de cada bicapa.

Cabe destacar que al haber retirado el sobrenadante en la etapa de centrifugado, se han retirado los reactivos en exceso de la reacción que permitían el continuo crecimiento de los rods, con lo cual, para todos los recubrimientos deberíamos encontrar los LSPR situado a la misma longitud de onda independientemente del líquido en el que se halle suspendido y del tiempo que haya pasado hasta la fecha de aplicación del recubrimiento.

7.4. Recubrimiento sobre fibra 1

Dado que es la primera prueba que se realiza sobre fibra óptica, interesa sobre todo ver la evolución que desarrolla el recubrimiento a lo largo de su construcción. El objetivo es detectar la presencia de dos resonancias electromagnéticas. La primera de ellas es inherente a las nanopartículas (LSPR_1 y LSPR_2), mientras que la segunda resonancia buscada corresponde a los modos de pérdidas (LMR) asociadas al recubrimiento polimérico (PAH-PAA).

El espectro de absorción de la disolución de PAA y las imágenes tomadas con el TEM de la misma muestra son las siguientes:

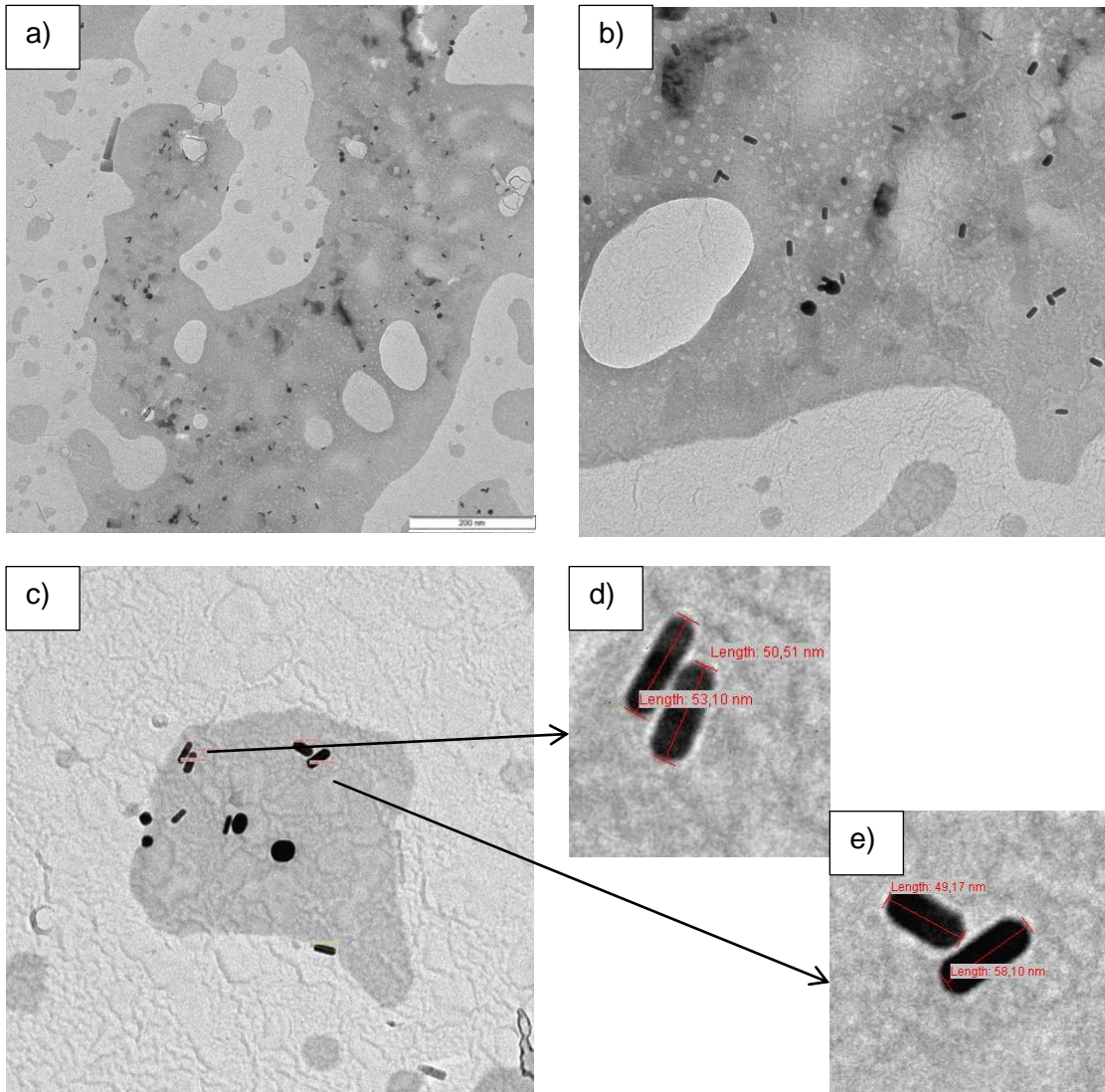
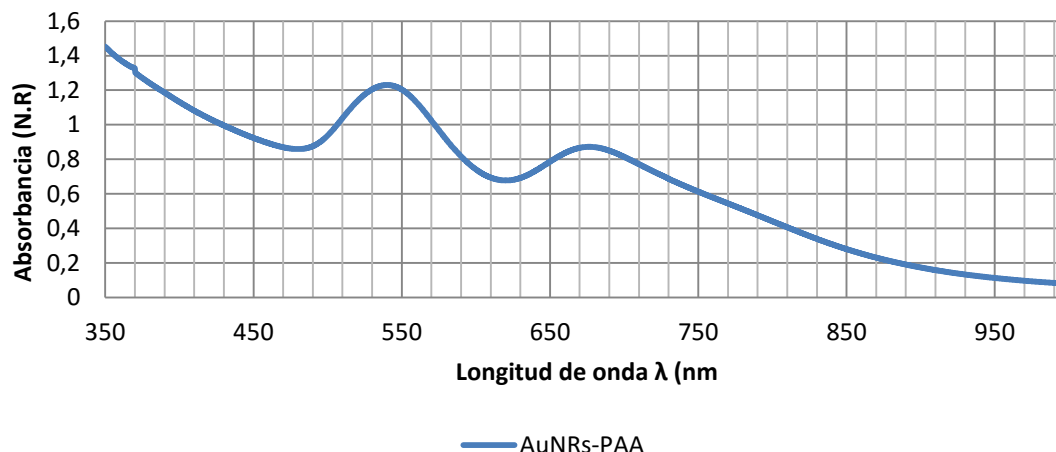


Imagen 7-9: Fotos TEM de la muestra de nanorods en PAA. A) imagen a 2000x. B) Imagen 12500x. C) imagen 20000x. D), E) Zoom de las medidas de los nanorods.

AuNRs-PAA



Gráfica 7-1: Espectro UV-Vis de la disolución de AuNRs@PAA.

En la gráfica se pueden apreciar los dos picos de absorción asociados a cada eje. El primero se encuentra a 530nm y el segundo a 690nm. A la hora de realizar la construcción se espera encontrar las dos intervenciones de las resonancias plasmónicas a esas longitudes de onda.

La calle empleada para hacer el recubrimiento es la siguiente.

1. Inmersión en polielectrolito catiónico (PAH a pH 4.4).
2. Lavado en agua ultrapura (pH 4.6).
3. Inmersión en polielectrolito aniónico (PAA a pH 4.6).
4. Segundo lavado en agua ultrapura (pH 4.6).

Se realizan 100 bicapas. La rutina del robot empleada para este recubrimiento sumerge durante 90 segundos la fibra en las diferentes disoluciones y realiza lavados introduciendo la fibra 30 veces en agua ultrapura. Además, tras cada inversión en polielectrolito, se espera durante 30 segundos en el aire para que el recubrimiento se seque y se tomen datos en este entorno.

Se toman datos continuamente cada 10 segundos de manera que se garantiza que se realicen medidas en todos los medios en los que se encuentra la fibra en cada bicapa. Lo malo de este procedimiento es que al final del recubrimiento se obtiene un gran número de datos inútiles que luego se deberán de filtrar y quedarse solamente con los importantes.

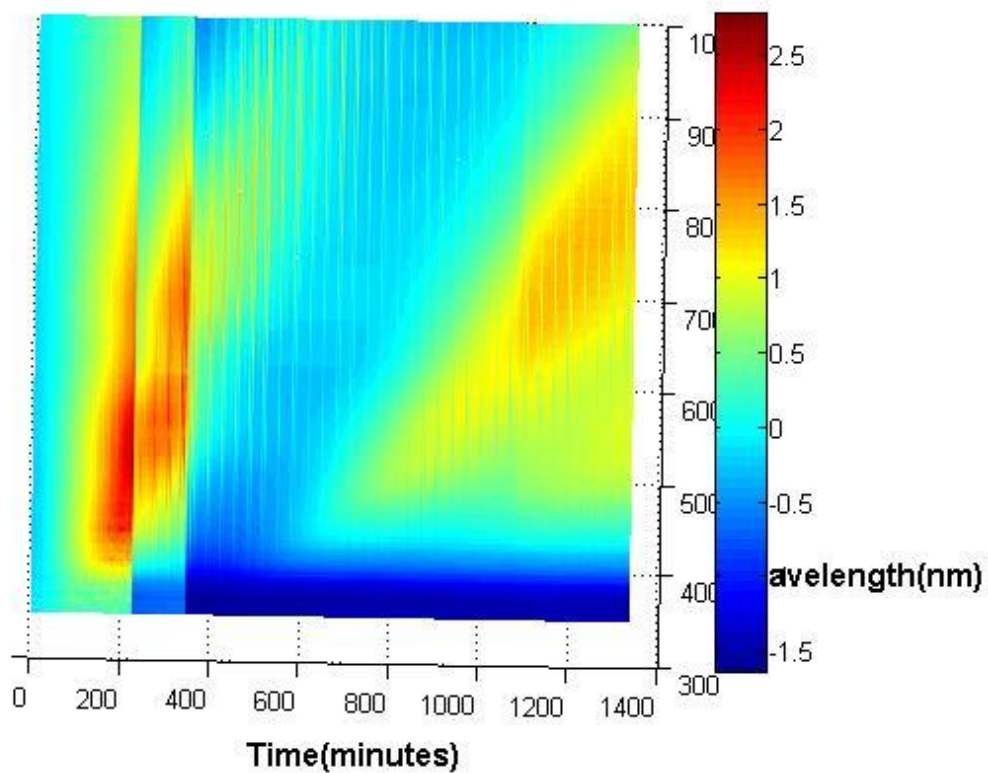
7.4.1 Resultados

Tras 12 horas de adquisición ininterrumpida de datos, se han construido 100 bicapas. Mientras se construye, las pérdidas producidas en la parte desnuda de la fibra son cada vez mayores debido que el recubrimiento absorbe parte de la luz que se transmite por la fibra. Por esa razón, se ha de aumentar el tiempo de integración

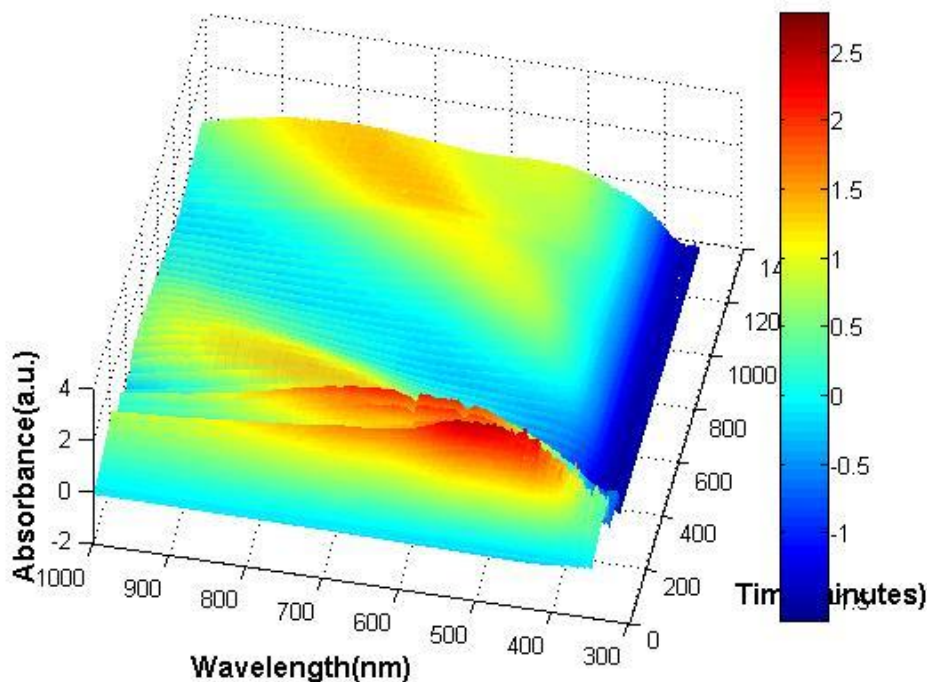
empleado en la adquisición de datos. Esto provoca ciertos escalones en las gráficas porque la referencia, a pesar del cambio de integración, sigue siendo la inicial.

La intensidad que llega al receptor va decayendo con el tiempo. Esto significa que el recubrimiento absorbe cada vez más cantidad de luz por lo que llega menos al receptor. Para evitar que baje excesivamente la intensidad, se ha cambiado el tiempo de integración.

Los espectros de absorción a lo largo del tiempo, tienen la forma presentada en la gráfica.



Gráfica 7-2: Espectros de absorción del recubrimiento a lo largo del tiempo.



Gráfica 7-3: Espectros de absorción del recubrimiento a lo largo del tiempo en 3D.

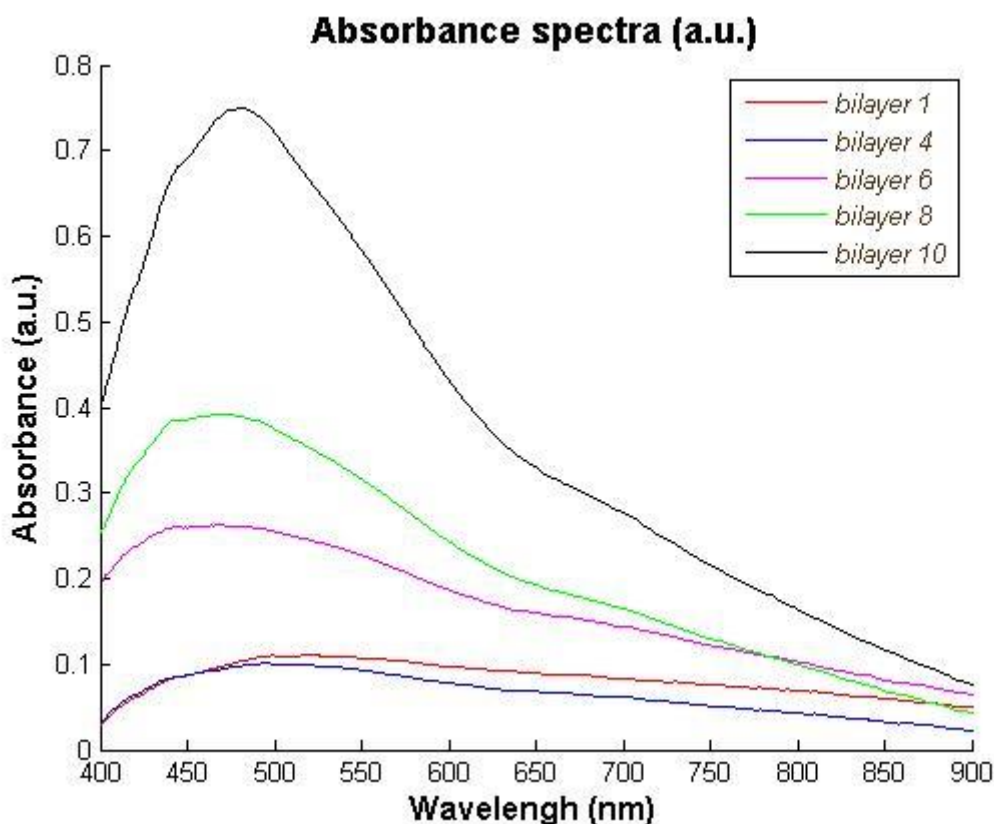
Las gráficas representan los espectros de absorción a lo largo del tiempo. Los saltos cerca del minuto 220 y 330 son los debidos al cambio de integración. Como se puede observar, desde las primeras bicapas, se pueden distinguir dos picos que se mantienen a la misma longitud de onda a lo largo del tiempo. Estos picos son los asociados a los dos LSPR producidos por los nanorods que se encuentran en el recubrimiento. Por otra parte, se distingue otro pico que se va desplazando a mayores longitudes de onda con el paso del tiempo. Este pico es provocado por las pérdidas del tipo LMR. Como el espesor del recubrimiento va creciendo, la longitud de onda que entra en resonancia con este recubrimiento va siendo cada vez más larga. En el minuto 600, se puede apreciar como aparece un nuevo pico que también va creciendo en intensidad y se va trasladando a longitudes de onda mayores. Esto es debido a que está entrando el segundo modo LMR. A partir del minuto 1100 se puede ver, con menos definición, la aparición del tercer modo LMR que migra, de forma paralela a los otros dos, hacia longitudes de onda mayores.

Teniendo en cuenta el resultado obtenido, se puede afirmar que se obtienen dos picos de absorción asociados a las nanopartículas de oro. Estos picos se empiezan a apreciar con pocas bicapas (entre 5 y 10). Por otra parte, los picos asociados al LMR también empiezan a aparecer con pocas bicapas pero en la primera fase de construcción se solapan con los LSPR (Más adelante estudiaremos que esto puede ser beneficioso a la hora de fabricar un sensor).

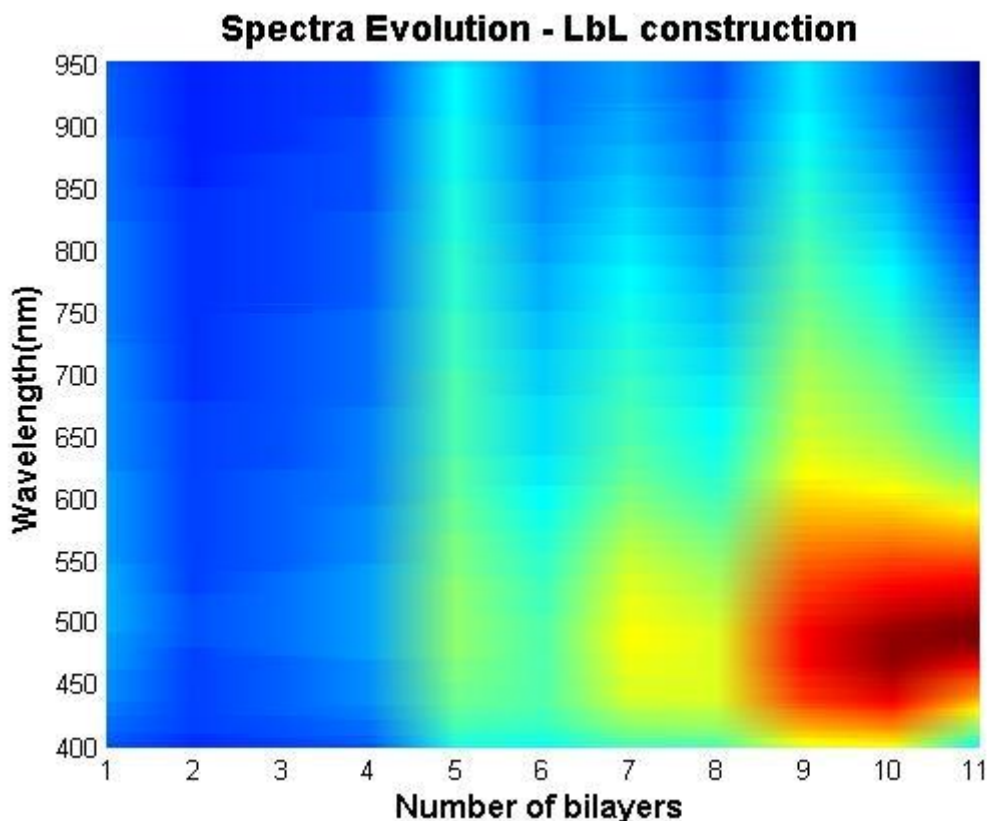
7.5. Recubrimiento sobre fibra 2

Una vez hecha una primera prueba de recubrimiento sobre fibra, se procede a realizar otra prueba con la intención de ver el comportamiento del recubrimiento ante diferentes pruebas de sensibilidad. Las disoluciones empleadas son las mismas que para el caso anterior. Se han guardado en botes herméticos para evitar oxidaciones y evaporaciones.

Las muestras utilizadas son las mismas con el mismo ajuste de pH y la misma secuencia de inmersiones. Se realizan 10 bicapas con la misma rutina del robot para cada bicapa que la indicada en el anterior recubrimiento. El espectro de absorción a lo largo del recubrimiento es el que se muestra a continuación.



Gráfica 7-4: Espectros de absorbanca para cada capa de la 1 a la 10 del recubrimiento $[PAH(4.6)/AuNRs@PAA(4.6)]_{10}$.



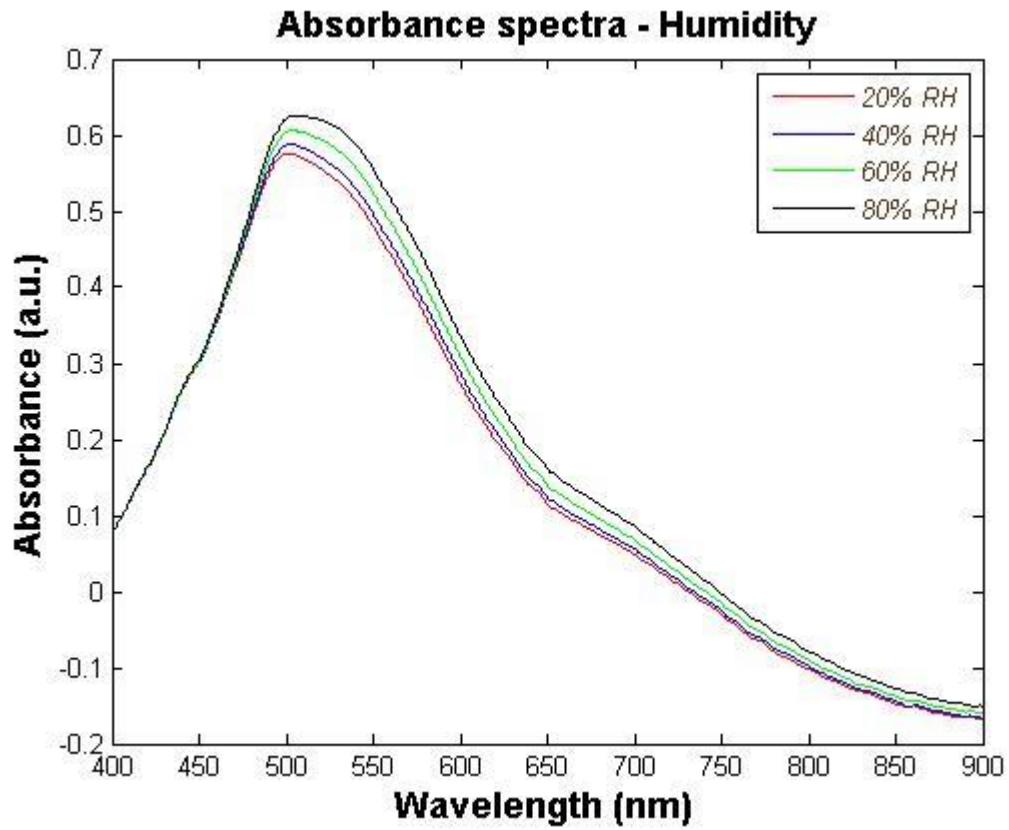
Gráfica 7-5: Espectros de absorción a lo largo del tiempo para las 10 capas del recubrimiento [PAH (4.6)/AuNRs@PAA (4.6)]₁₀.

Se puede apreciar cómo las primeras bicapas aumentan lentamente la absorción pero luego el crecimiento es exponencial. Tan solo se distingue un pico que va creciendo en intensidad y se va desplazando a longitudes de onda mayores hasta llegar a 530nm. También se puede distinguir un hombro a longitud de onda de 750nm pero con poca intensidad.

7.5.1. Prueba de cámara climática

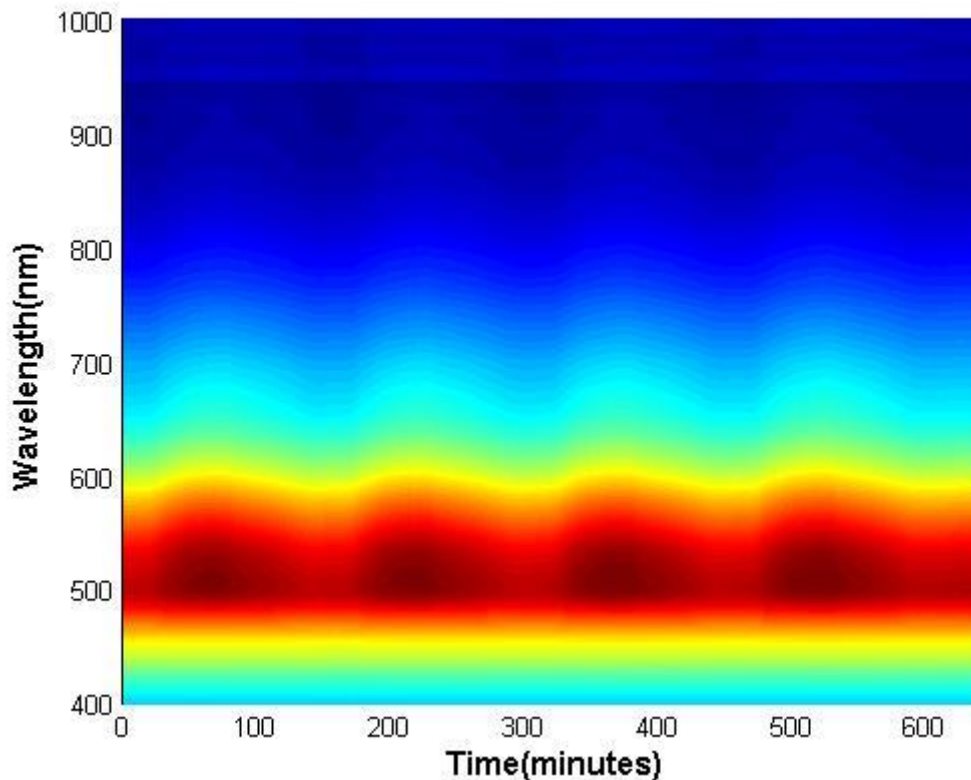
Tras realizar el recubrimiento se sometió el sensor a una prueba en la cámara climática. Lo que hace esta cámara es ir variando la humedad del ambiente manteniendo la temperatura constante. Cada ciclo realizado por la cámara varía la humedad relativa del ambiente desde el 20% hasta el 80% a una temperatura de 25°C. Nuevamente se toman espectros de absorción de forma periódica.

Las formas de las absorancias que presenta el recubrimiento en cada ciclo, son las siguientes:



Gráfica 7-6: espectro de absorbancia para diferentes humedades relativas.

Los resultados de los espectros de absorción realizados a lo largo de los ciclos de la cámara climática son los siguientes:



Gráfica 7-7: Espectros de absorción a lo largo del tiempo mientras se somete a una prueba en la cámara climática.

Como se puede observar, existe cierta migración del pico de absorción. La sensibilidad no es muy grande, tan solo 20nm, pero lo que sí que es importante es que se tiene una alta reversibilidad, es decir, el pico va variando a lo largo de cada ciclo, pero se repite de la misma forma en cada ciclo (no presenta histéresis). El primer ciclo es algo diferente. Se dan fenómenos de adaptación y asentamiento del recubrimiento que modifican la forma del espectro de absorción.

7.5.2. Prueba de índice de refracción

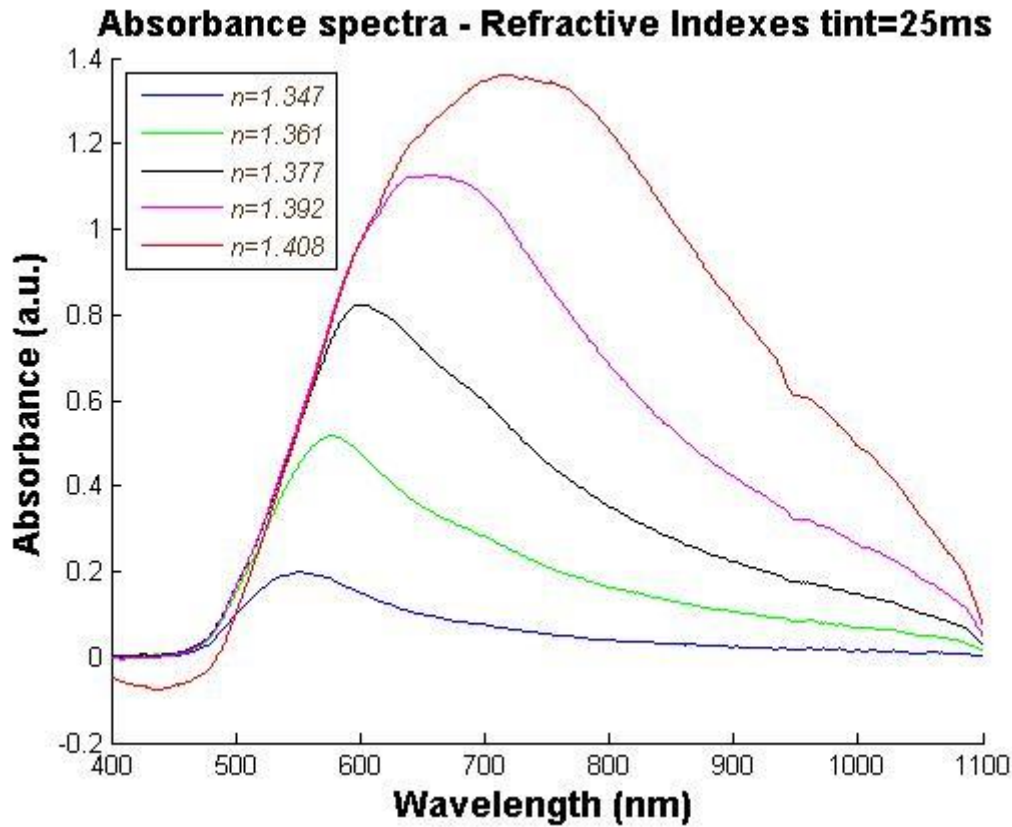
Esta prueba consiste en sumergir la parte del recubrimiento de la fibra en diferentes disoluciones con diferentes índices de refracción, y observar el comportamiento del pico.

Se preparan diferentes muestras de disoluciones de glicerina con agua ultrapura lo que proporciona muestras con índices de refracción diferentes.

| Muestra | Volumen de glicerina | Índice de refracción (R.I.U) |
|---------|----------------------|------------------------------|
| 1 | 10% | 1.347 |
| 2 | 20% | 1.361 |
| 3 | 30% | 1.377 |
| 4 | 40% | 1.392 |
| 5 | 50% | 1.408 |

Tabla 7-1: Índices de refracción en R.I.U. en función del porcentaje de glicerina en volumen.

Se ha sumergido la parte del recubrimiento de fibra óptica y se han obtenido los siguientes resultados en espectro de absorción.



Gráfica 7-8: Espectros de absorción para diferentes índices de refracción.

Como se puede observar, el pico de absorción, además de aumentar en absorbancia, se desplaza hacia longitudes de onda mayores. Este desplazamiento en longitudes de onda es el interesante porque independientemente de la intensidad de luz que esté pasando a través de la fibra, la posición del pico va a ser la misma.

Si comparamos las longitudes de onda con los índices de refracción, se obtiene entre el máximo y el mínimo valor de longitud de onda, una variación de 190nm. En ese rango, el índice de refracción ha variado 0.061 R.I.U. Con esto, se obtiene una sensibilidad de:

$$sensibilidad = \frac{\text{desplazamiento del pico (nm)}}{\text{variación de índice de refracción (R.I.U.)}} = \frac{179}{0.061} = 3114 \frac{nm}{R.I.U.} \quad (8)$$

Atendiendo a estos resultados, se puede suponer que se ha solapado el pico de absorción asociado al primer LMR con el primer pico LSPR. Esto proporciona una alta absorción para ciertas longitudes de onda y un desplazamiento muy significativo en longitud de onda. Se consigue alta sensibilidad en comparación con otros trabajos realizados por el grupo [6][7].

Se van a realizar nuevas pruebas con diferentes construcciones para corroborar que ha habido un solapamiento de un pico LSPR con un LMR. En la primera prueba (Recubrimiento 3), Se construirá un recubrimiento que no presente pico de absorción LMR. En la segunda prueba (Recubrimiento 4), se tratará de construir un nuevo recubrimiento localizando el primer LMR durante la construcción.

7.6. Recubrimiento en fibra 3

Para el tercer recubrimiento, en lugar de emplear los nanorods encapsulados en PAA, se utiliza la disolución de nanorods en PSS. Se quiere comprobar si con este polielectrolito se consiguen distinguir los dos picos de resonancias plasmónicas LSPR.

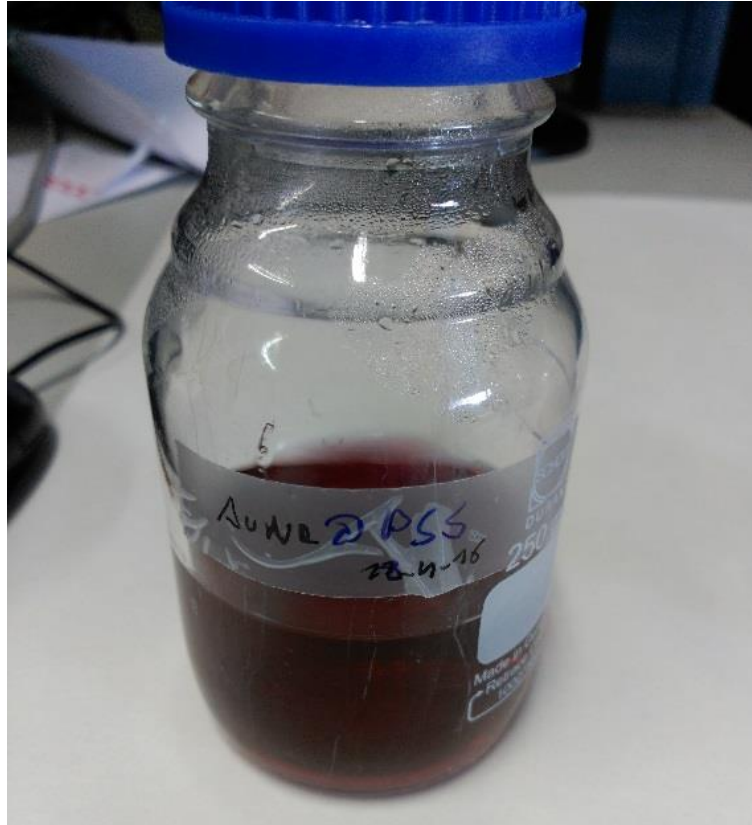
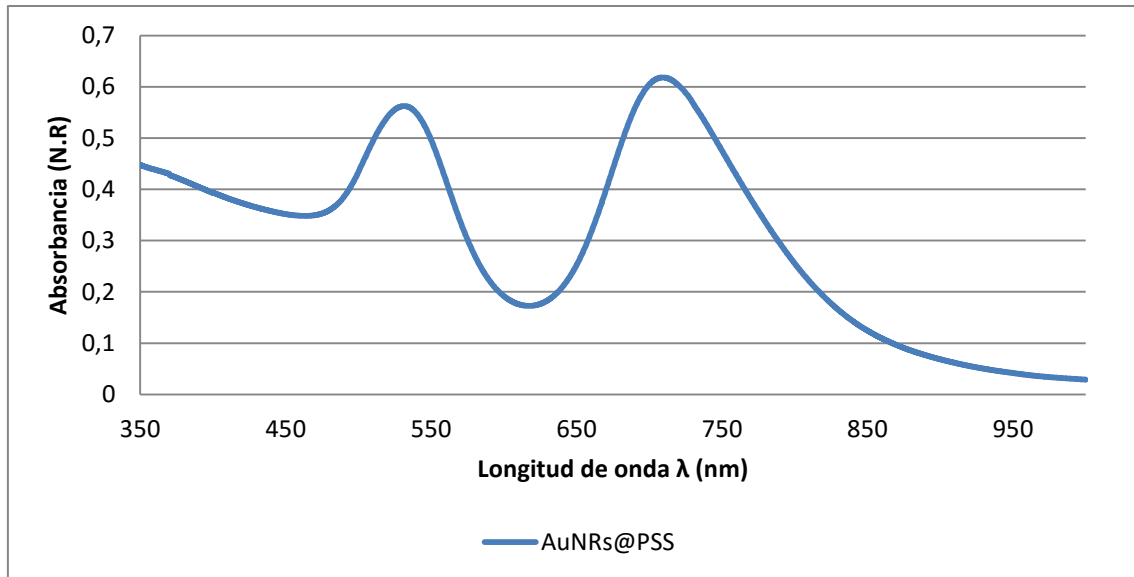


Imagen 7-10: fotografía de disolución de AuNRs@PSS.

Como se puede ver en la imagen, la disolución presenta un color rosáceo transparente y uniforme

La siguiente gráfica muestra el espectro de absorción que presenta la disolución.



Gráfica 7-9: Espectro UV-Vis de la disolución de AuNRs@PSS.

El espectro de absorción de la disolución presenta los dos picos LSPR bien definidos a las longitudes de onda de 530 y 710nm. Se espera que a la hora de hacer el recubrimiento se vean estos dos picos a las mismas longitudes de onda.

La forma que presentan los rods resuspendidos en PSS se pueden ver en las siguientes imágenes tomadas con el TEM.

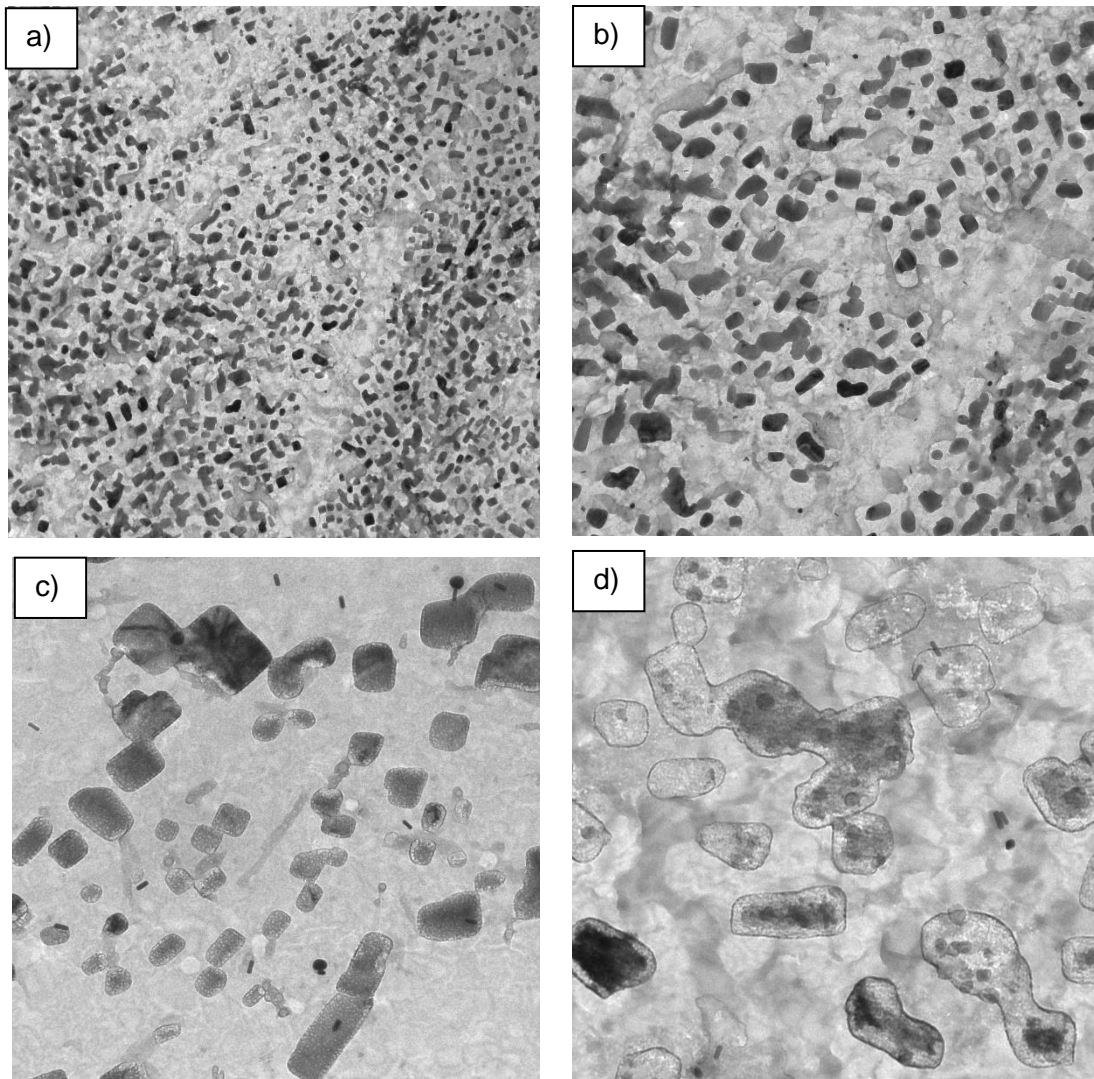


Imagen 7-11: Imágenes tomadas con el TEM de la disolución de AuNRs@PSS. a) Imagen 2000x. b) Imagen 8000x. c) Imagen 12500x. d) Imagen 16000x.

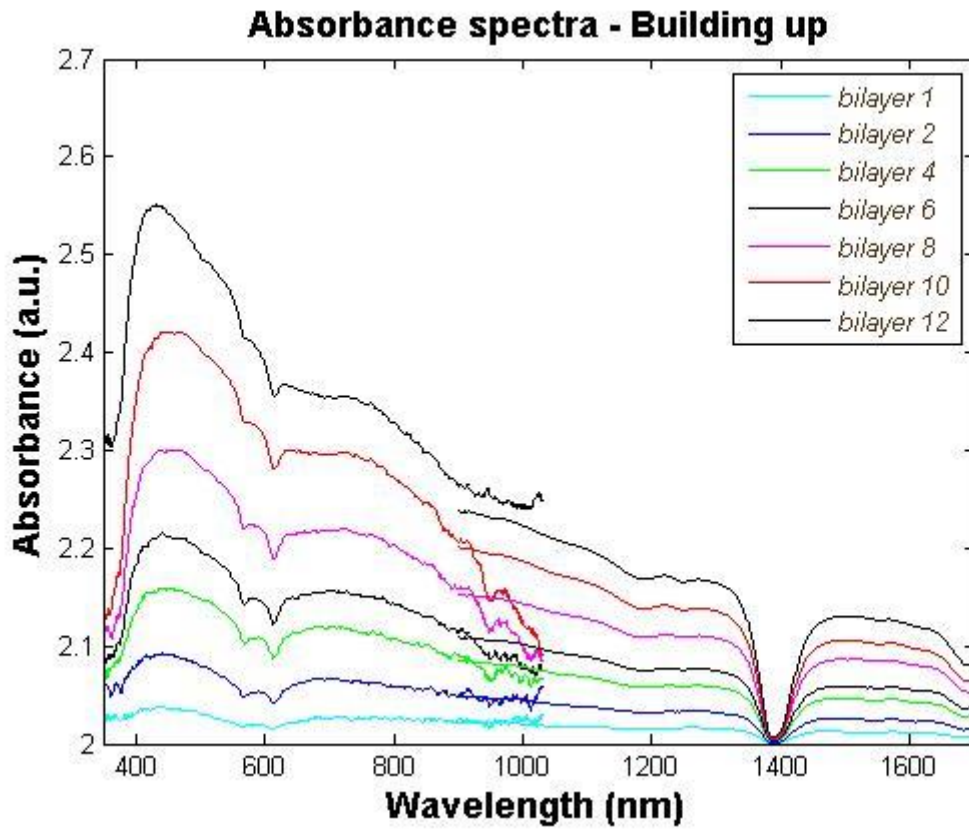
En la imagen se pueden apreciar los nanorod dispersos de las mismas dimensiones que los obtenidos en la disolución de PAA.

La secuencia seguida para realizar la construcción, es la siguiente.

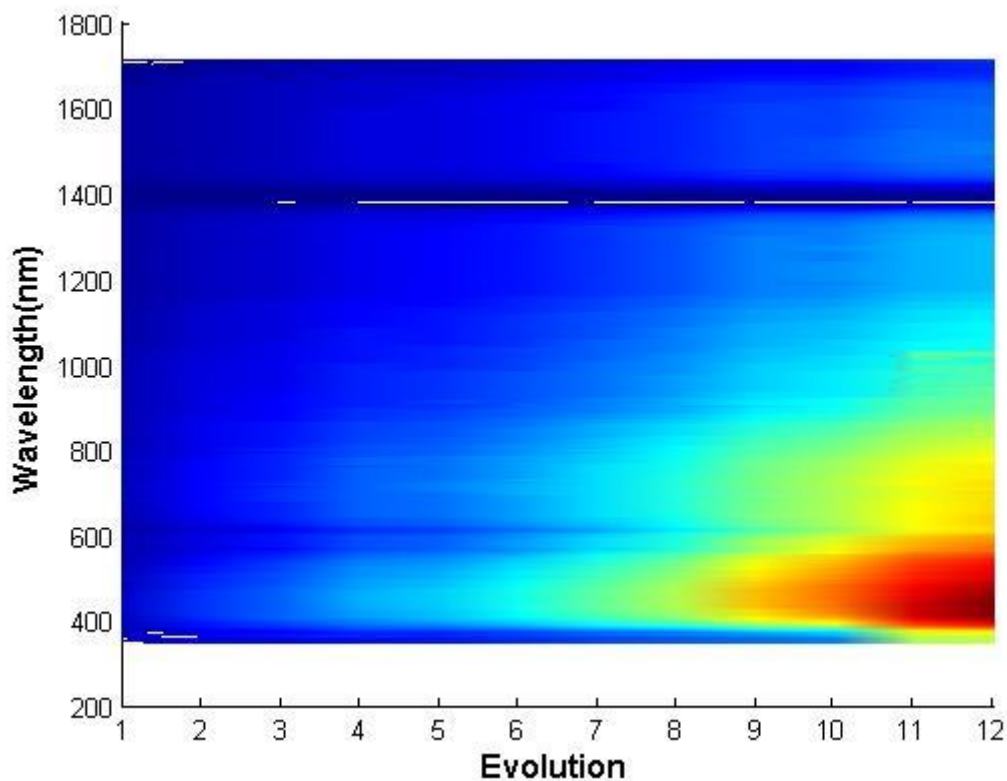
1. Inmersión en polielectrolito catiónico (PAH a pH 4.4).
2. Lavado en agua ultrapura (pH 4.4).
3. Inmersión en polielectrolito aniónico (PSS-AuNRs a pH 4.4).
4. Segundo lavado en agua ultrapura (pH 4.4).

Al igual que en la síntesis anterior, los el tiempo que se deja la fibra sumergida en los polielectrolitos son de 120 segundos realizando entre medio 30 lavados y dejando secar 30 segundos. Se realiza este bucle 12 veces.

En esta ocasión, se han tomado medidas con dos receptores diferentes, uno para el rango de 350 a 1000nm y otro de 1000 a 1700nm. La evolución del espectro de absorción a lo largo de las 10 bicapas de construcción es el siguiente:



Gráfica 7-10: Espectros de absorbancia para cada capa de la 1 a la 12 del recubrimiento [PAH (4.4)/AuNRs@PSS (4.4)]₁₂.



Gráfica 7-11: Evolución de los espectros de absorción a lo largo del tiempo para las 12 capas en el recubrimiento [PAH (4.4)/AuNRs@PSS (4.4)]₁₂.

En el espectro de absorción, a partir de la segunda bicapa ya se podían distinguir dos picos de absorción aunque no estén muy claramente definidos. El primero está a una longitud de onda de unos 530nm, mientras el segundo está entorno a 750nm. Efectivamente, no están tan definidos como lo estaban en el espectro de absorción en disolución, pero la posición de los picos indica que son debidos a las resonancias producidas con las nanopartículas de oro.

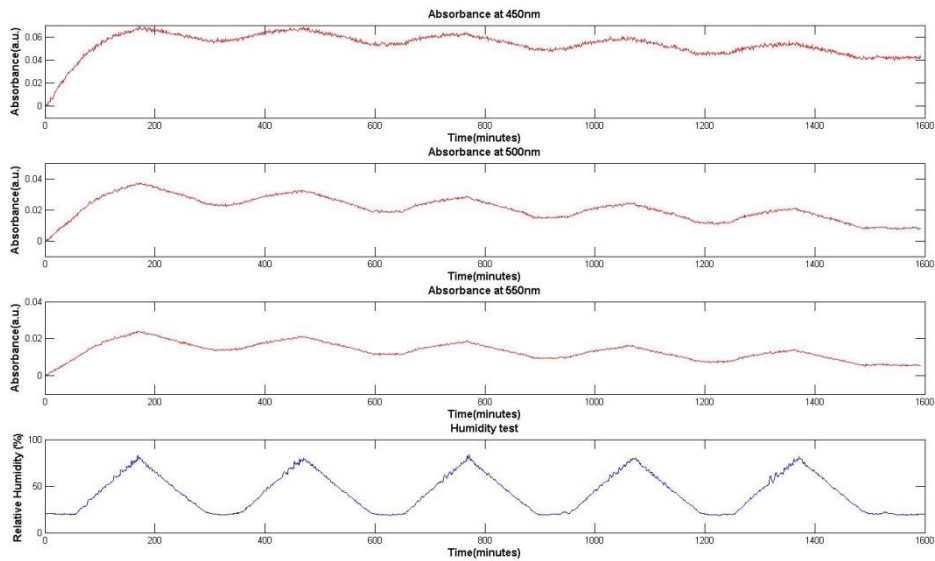
Además, se puede apreciar cómo el pico de menor longitud de onda, crece más que el segundo. Esto puede deberse a que se están sumando las intervenciones del primer pico del LSPR con las del LMR.

Estudiando la zona del infrarrojo cercano (NIR), Se puede ver como la absorción va en aumento pero no se distingue ninguna intervención interesante para su evaluación. Además con un espesor tan pequeño de recubrimiento (sólo 12 bicapas), no es habitual encontrar modos de pérdidas del tipo LMR.

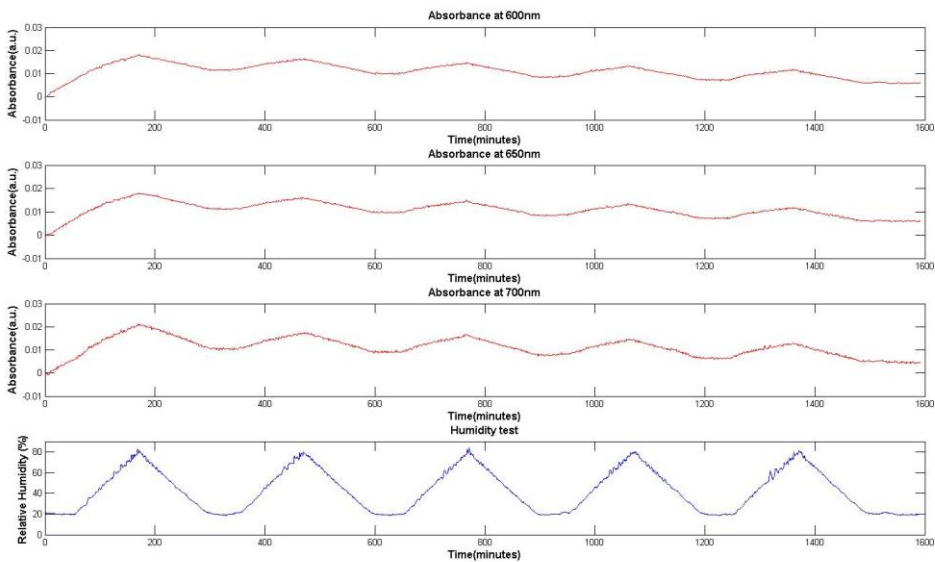
7.6.1. Prueba cámara climática

Se ha sometido al recubrimiento a la misma prueba que la realizada para el recubrimiento anterior. En la cámara climática se somete al sensor a una variación de humedad relativa entre 20% y 80% a 25°C.

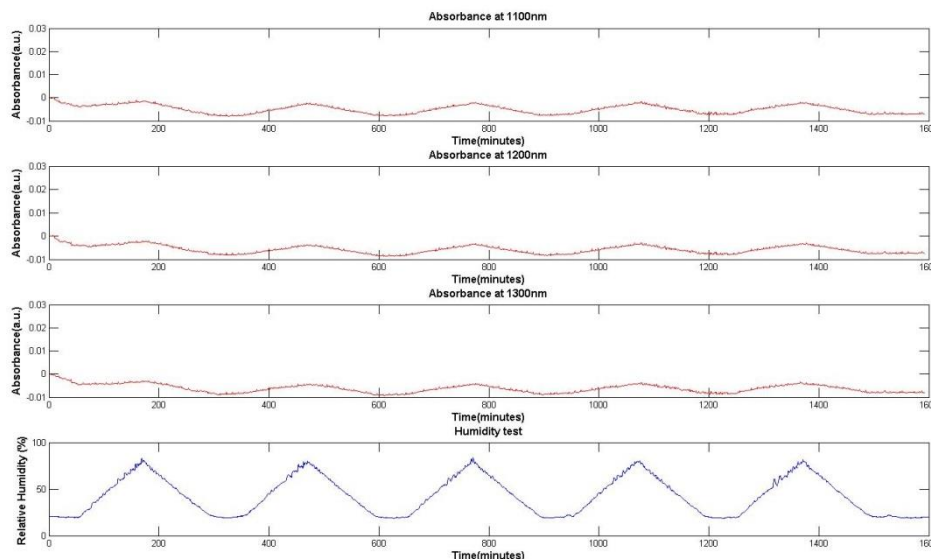
Esta vez se han representado los resultados obtenidos para ciertas longitudes de onda a lo largo del tiempo, y así se puede estudiar su variación en magnitud de absorción. Los resultados son los siguientes:



Gráfica 7-12: Absorbancias del recubrimiento a lo largo del tiempo. Para las longitudes de onda de 450nm, 500nm y 550nm. La última línea representa la variación de la humedad relativa de la cámara.



Gráfica 7-13: Absorbancias del recubrimiento a lo largo del tiempo. Para las longitudes de onda de 600nm, 650nm y 700nm. La última línea representa la variación de la humedad relativa de la cámara.



Gráfica 7-14: Absorbancias del recubrimiento a lo largo del tiempo. Para las longitudes de onda de 1100nm, 1200nm y 1300nm. La última línea representa la variación de la humedad relativa de la cámara.

Como se puede observar, la variación de la absorción producida por el recubrimiento a lo largo del tiempo se repite con cada periodo y no pierde intensidad. Esto quiere decir que es un sensor con buen retorno (no presenta histéresis). Por otra parte, como ya se había comentado antes, el primer ciclo al que se somete al recubrimiento da un resultado diferente porque el sensor sufre una adaptación y un reordenamiento.

A pesar de realizar ciclos reversibles y mostrar cierta sensibilidad, la amplitud de variación no es muy grande (del orden de 0.005).

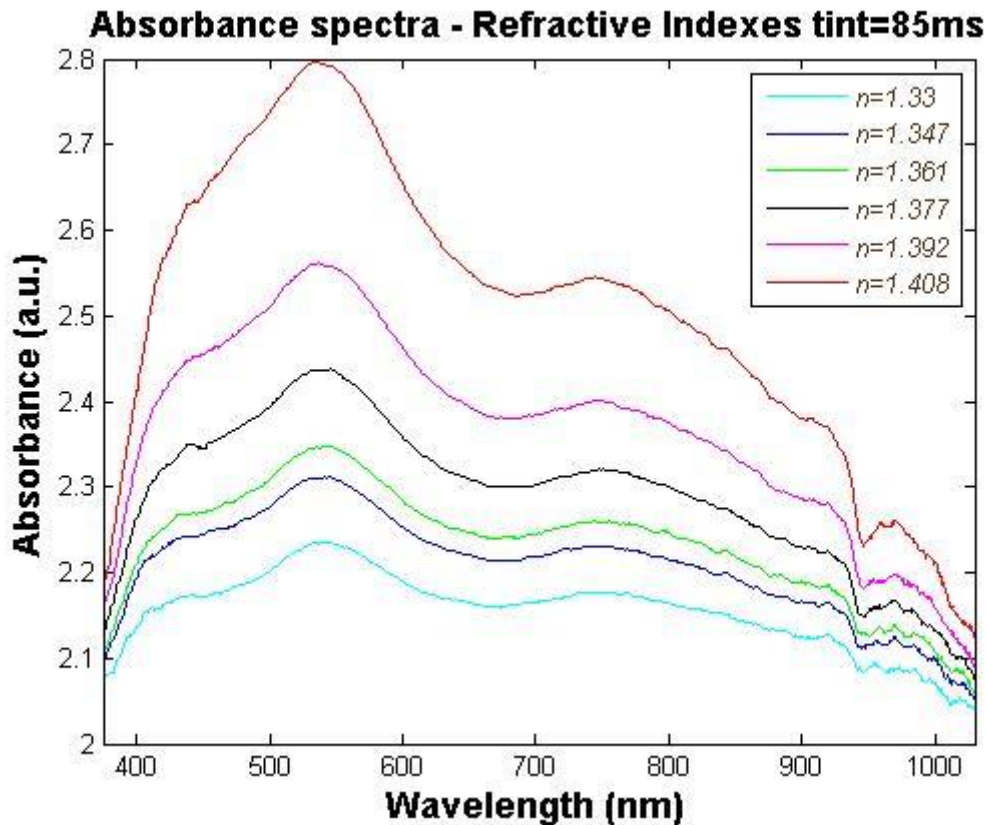
7.6.2. Prueba índice de refracción

Se han empleado las mismas disoluciones que se usaron para las pruebas con la anterior construcción. Las concentraciones y los índices de refracción son los siguientes.

| Muestra | Volumen de glicerina | Índice de refracción (R.I.U) |
|---------|----------------------|------------------------------|
| 1 | 10% | 1.347 |
| 2 | 20% | 1.361 |
| 3 | 30% | 1.377 |
| 4 | 40% | 1.392 |
| 5 | 50% | 1.408 |

Tabla 7-2: Índices de refracción en R.I.U. en función del porcentaje de glicerina en volumen.

Introduciendo la parte recubierta de la fibra óptica en cada una de las disoluciones anteriores, se obtiene el siguiente resultado:



Gráfica 7-15: Espectros de absorbanza para diferentes índices de refracción.

Como se puede observar en esta gráfica, todo el espectro de absorción asociado a los picos LSPR_1 y LSPR_2 aumenta gradualmente en intensidad conforme el índice de refracción se va incrementando desde 1.33 hasta 1.408. Además, como se había corroborado en trabajos previos, la sensibilidad de los LSPR en longitud de onda es muy pequeña (5 nm). Estos resultados son menos satisfactorios que los obtenidos en el recubrimiento 2, pero son de gran interés para corroborar la diferente sensibilidad entre sólo LSPRs y un acoplamiento de LMR con LSPR.

7.7. Recubrimiento en fibra 4

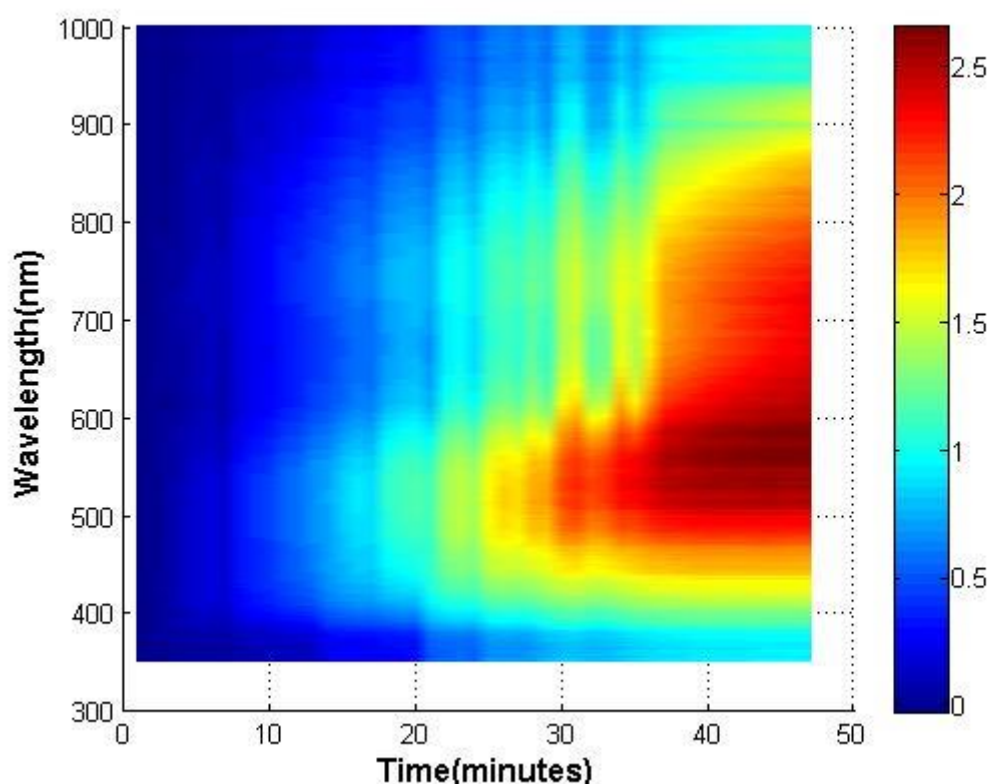
Tras haber realizado un recubrimiento para corroborar la insensibilidad del pico debido a las pérdidas del tipo LSPR, se realiza otro nuevo sensor tratando de localizar el LMR durante la construcción para posteriormente realizar pruebas con el sensor y corroborar los desplazamientos en longitud de onda del pico de absorción asociado a este segundo tipo de pérdidas.

Para realizar este recubrimiento se emplea la misma disolución de nanorods de oro en PSS que la empleada para el recubrimiento en fibra 3.

Para la construcción de este recubrimiento es importante que alguien esté presente. Durante el proceso, se deben localizar los picos LSPR y tratar de distinguir el primer pico LMR de manera que se deje crecer el recubrimiento hasta que el primer LMR haya sobrepasado el segundo LSPR y se puedan distinguir 3 picos (los dos primeros asociados al LSPR_1 y LSPR_2 y el tercero asociado al LMR).

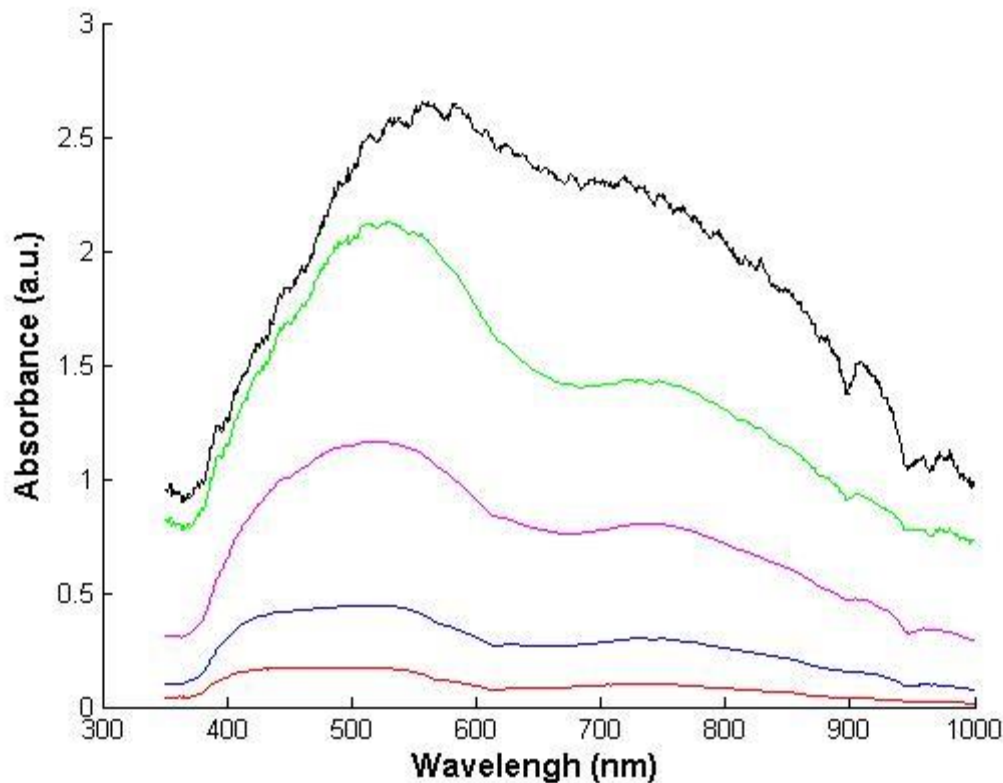
La secuencia de las disoluciones y la rutina del robot, es la misma que la empleada para el recubrimiento en fibra 3.

Entre capa y capa se toman datos de los espectros de absorbanza. El resultado es el siguiente.



Gráfica 7-16: Evolución de los espectros de absorción durante la construcción.

El espectro de absorción a lo largo de la construcción para longitudes de onda entre 350nm y 1000nm es el siguiente:



Gráfica 7-17: Evolución de los espectros de absorción a lo largo de la construcción.

A la hora de realizar el recubrimiento es necesario aumentar el tiempo de integración hasta 1 minuto porque las pérdidas por el recubrimiento son muy altas. Por esa razón, en las últimas capas, el ruido toma importancia distorsionando la imagen

Las leves variaciones que se producen entre la bicapa 20 y la 35 se deben a que se tomaron los datos para diferentes tiempos de secado, pero siempre se han tomado en el aire y tras el último lavado de cada bicapa.

Se puede distinguir cómo se crean dos picos de absorción a longitudes de onda propias de las resonancias LSPR_1 y LSPR_2. Pero no hay un pico claramente diferenciado asociable al LMR.

. En la siguiente imagen se puede ver la cómo la luz sale de la fibra en la zona del recubrimiento provocando muchas pérdidas.

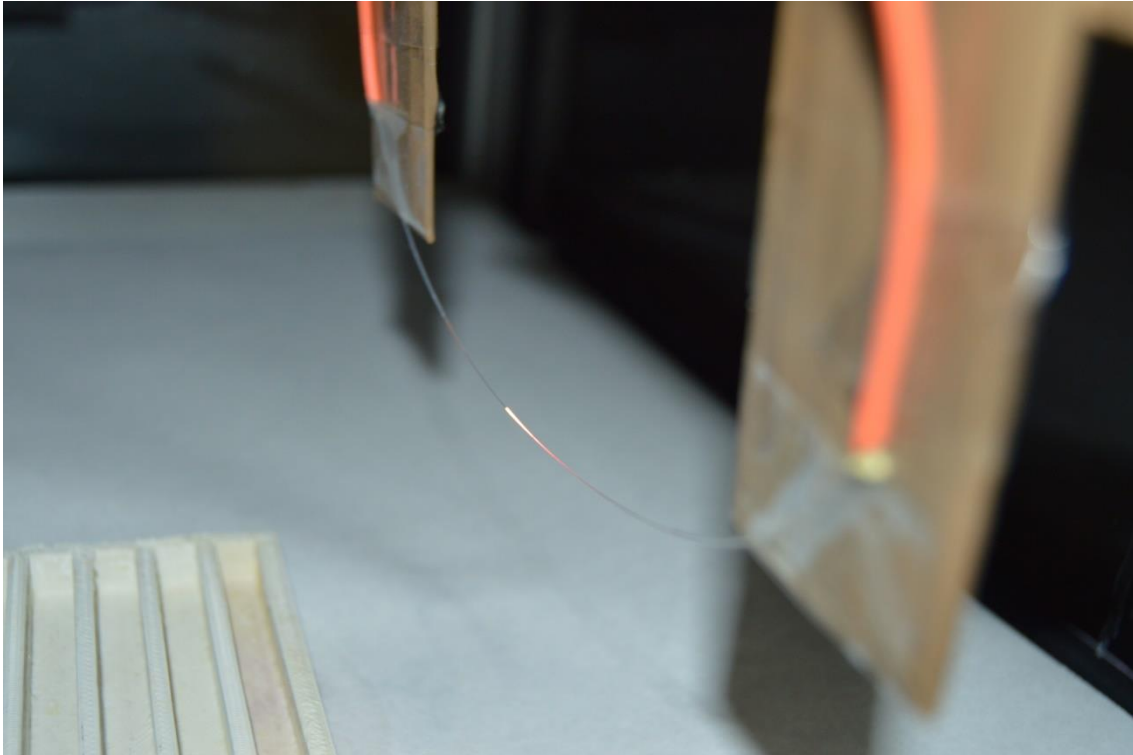


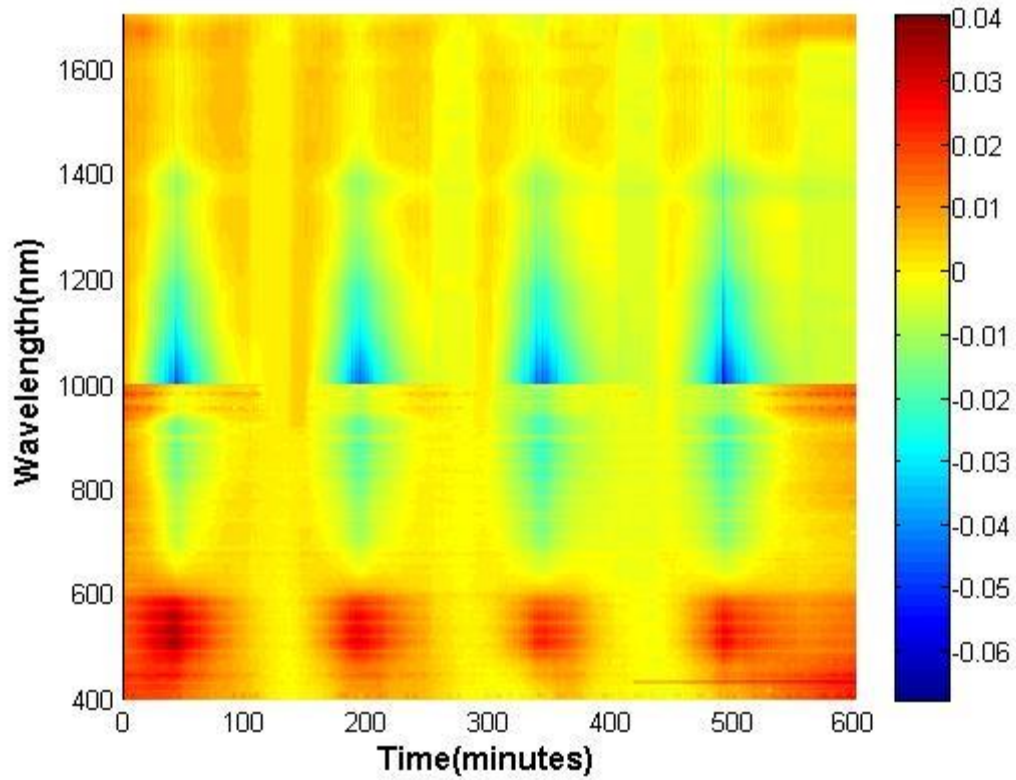
Imagen 7-12: fotografía de la construcción del recubrimiento 4.

El haz de luz que se puede apreciar saliendo de la fibra óptica supone una gran cantidad de pérdidas que fuerzan a aumentar el tiempo de integración. Cabe destacar también que la luz que se ve tiene un color rosáceo propio del recubrimiento.

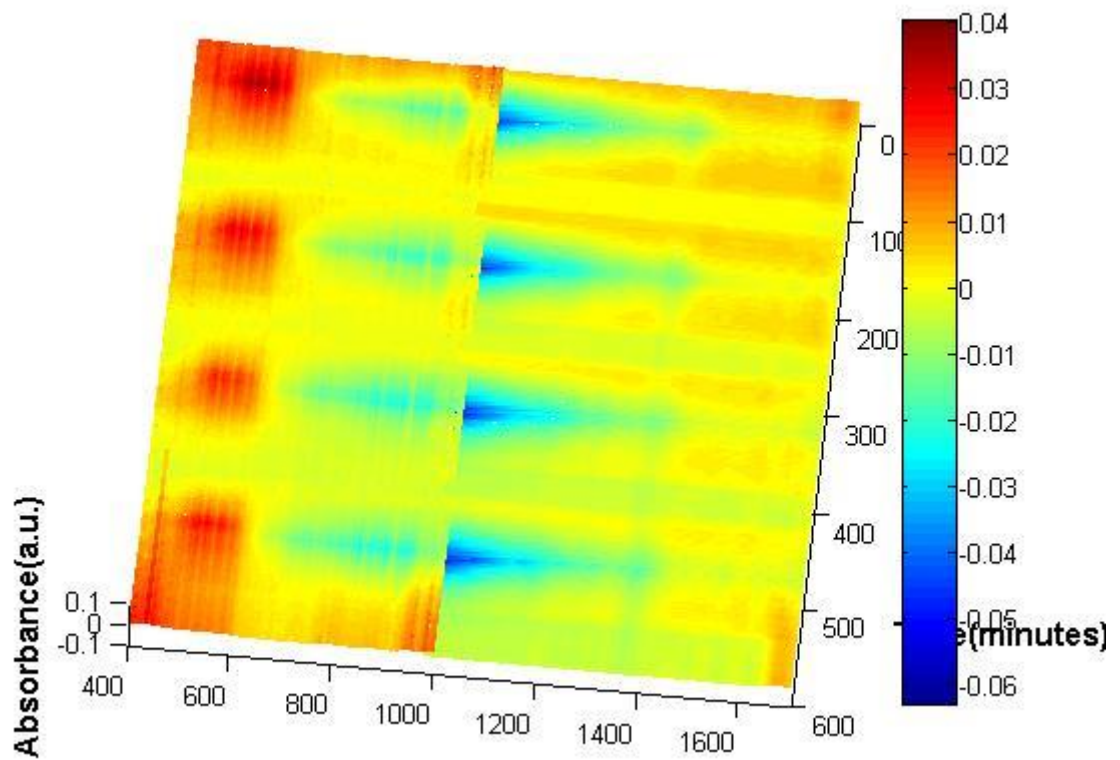
7.7.1. Prueba cámara climática

De nuevo, se somete al sensor a una prueba en la cámara climática tomando el mismo patrón para cada ciclo que en los ensayos anteriores.

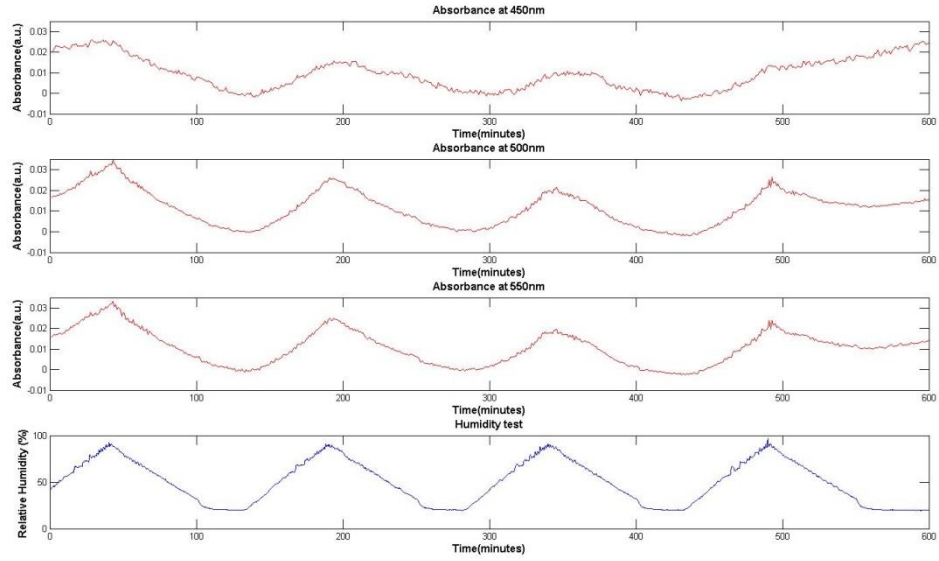
Los resultados en el espectro de absorbancia son los siguientes.



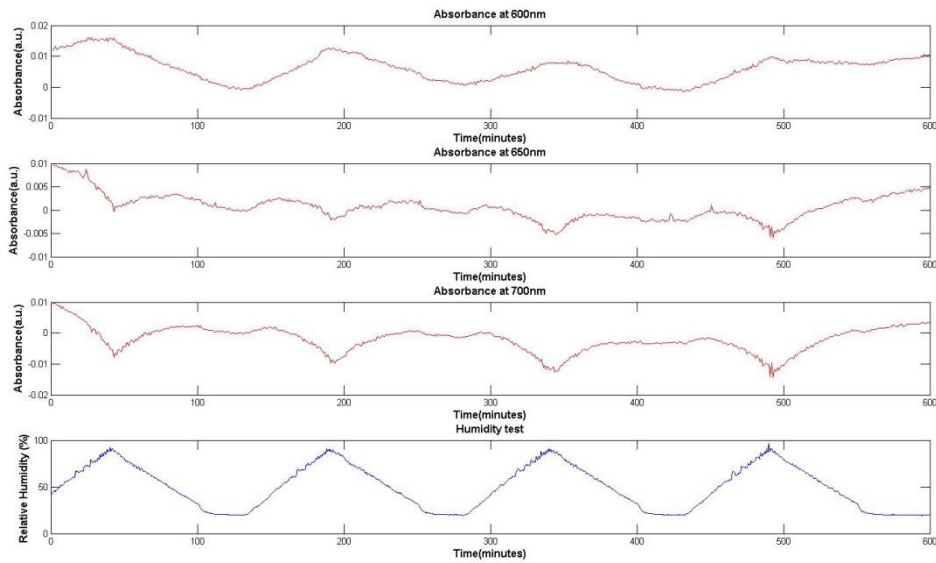
Gráfica 7-18: representación de los espectros de absorción a lo largo del tiempo mientras se somete a un ensayo en la cámara climática.



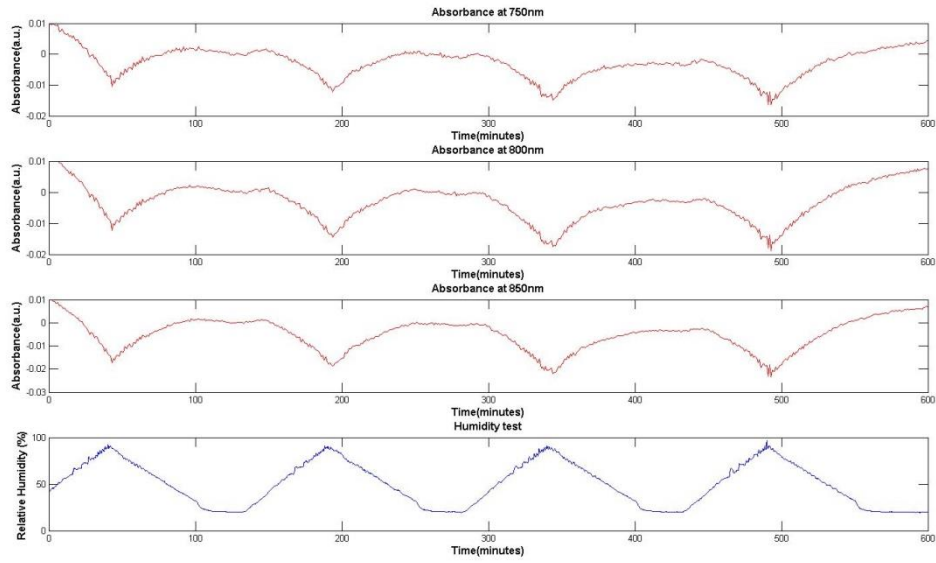
Gráfica 7-19: representación de los espectros de absorción a lo largo del tiempo.



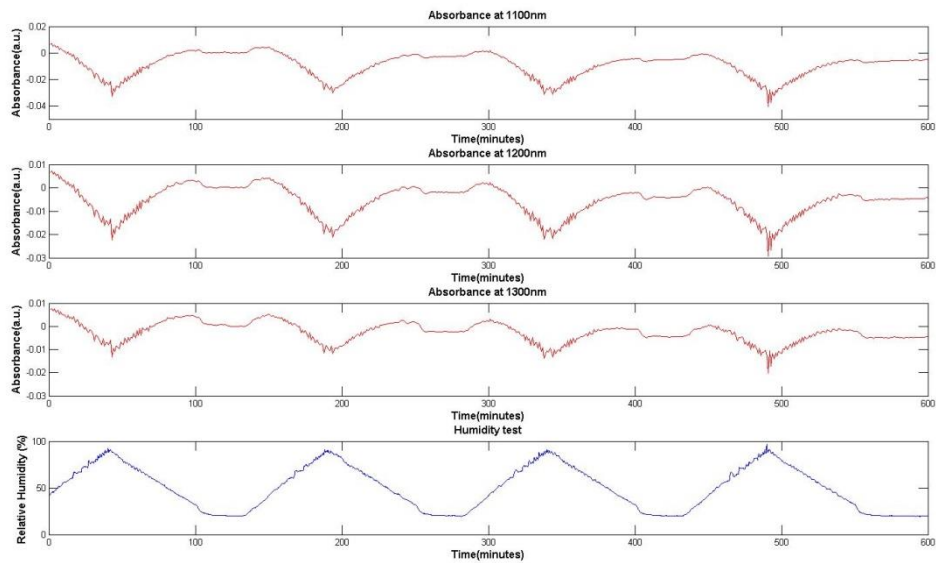
Gráfica 7-20: Absorbancias del recubrimiento a lo largo del tiempo. Para las longitudes de onda de 450nm, 500nm y 550nm. La última línea representa la variación de la humedad relativa de la cámara.



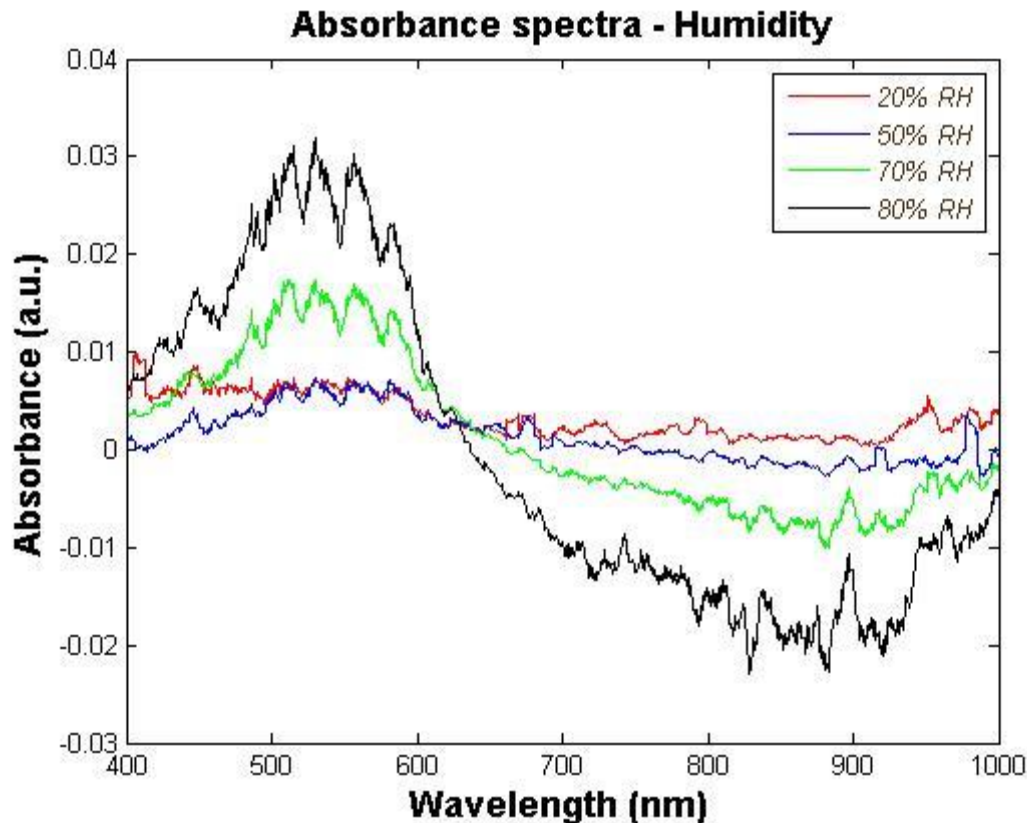
Gráfica 7-21 Absorbancias del recubrimiento a lo largo del tiempo. Para las longitudes de onda de 600nm, 650nm y 700nm. La última línea representa la variación de la humedad relativa de la cámara.



Gráfica 7-22: Absorbancias del recubrimiento a lo largo del tiempo. Para las longitudes de onda de 750nm, 800nm y 850nm. La última línea representa la variación de la humedad relativa de la cámara.



Gráfica 7-23: Absorbancias del recubrimiento a lo largo del tiempo. Para las longitudes de onda de 1100nm, 1200nm y 1300nm. La última línea representa la variación de la humedad relativa de la cámara.



Gráfica 7-24: Espectros de absorción para diferentes humedades relativas.

Como se puede observar, el sensor se comporta de forma diferente que para el resto de recubrimientos. Para longitudes de onda menores a 630nm, el aumento de la humedad relativa en el aire, se traduce en un aumento de la absorbancia del recubrimiento. Sin embargo, para longitudes de onda mayores, en lugar de aumentar, la absorbancia disminuye. De esta manera, cuando a longitudes de onda entre 400 y 630 se produce un máximo en absorción (Gráfica 7-13), para longitudes de onda mayores, se produce un mínimo (Gráficas 7-14, 7-15 y 7-16). También se debe destacar que las variaciones en absorción no son muy altas (del orden de 0.02).

7.7.2. Índice de refracción

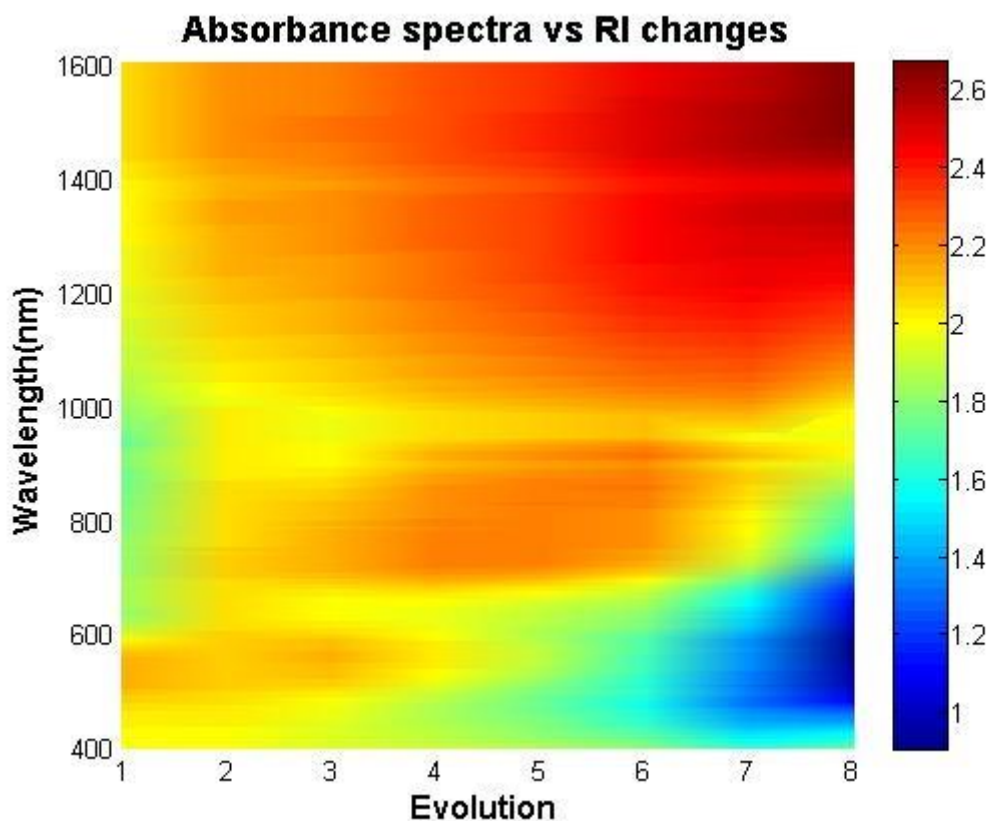
Se somete a una prueba de índice de refracción de la misma forma que en ocasiones anteriores. Interesa comprobar si el fenómeno de migración del primer pico del recubrimiento 2 se repite para este. La tabla de las disoluciones empleadas para la prueba son las siguientes:

| Muestra | Volumen de glicerina | Índice de refracción (R.I.U) |
|---------|----------------------|------------------------------|
| 1 | 10% | 1.350 |
| 2 | 20% | 1.362 |
| 3 | 30% | 1.379 |
| 4 | 40% | 1.393 |
| 5 | 50% | 1.408 |
| 6 | 60% | 1.420 |
| 7 | 80% | 1.444 |

Tabla 7-3: Índices de refracción en R.I.U. en función del porcentaje de glicerina en volumen.

Tras someter el recubrimiento a las pruebas de índice de refracción, se obtienen los siguientes resultados.

Para longitudes de onda entre 400 y 1600nm se obtienen los siguientes resultados.

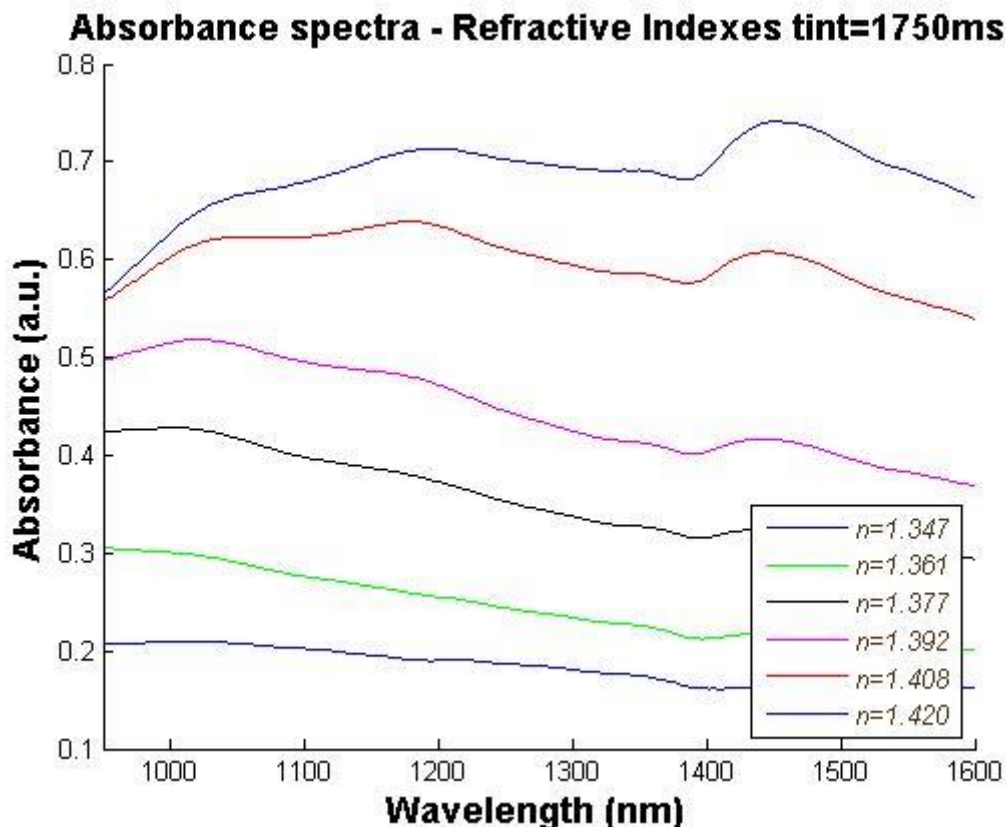


Gráfica 7-25: Evolución de los espectros de absorción en el espectro visible.

En la gráfica se puede observar el desplazamiento de una banda asociada a un LMR. Al parecer, durante la construcción se ha obtenido un pico asociado al LMR en longitudes de onda entorno a los 400nm. Lo que sucede al aumentar el índice de refracción del entorno es una clara migración del pico de longitudes de onda entorno a los 400nm a otras mayores llegando a entrar en la región infrarroja. La evolución se aprecia porque en para la inmersión en la disolución de menor índice de refracción, el mayor pico se da en longitudes de onda próximas a 530nm. Esto significa que se están solapando las intervenciones de las pérdidas asociadas al LSPR_1 y al primer

LMR. Posteriormente, para la segunda prueba, la banda de absorción asociada al LMR se sitúa entre los dos picos LSPR dando una absorción prácticamente plana. Para las siguientes inmersiones, la banda de absorción se va desplazando hacia longitudes mayores sumándose primero al segundo pico de absorción LSPR_2 y posteriormente pasando a la región infrarroja. Además, a medida que avanza dicha banda de absorción, en las zonas de longitudes de onda cortas, empieza a haber menos pérdidas que se traducen en un valle en la absorción que también se desplaza hacia longitudes de onda mayores.

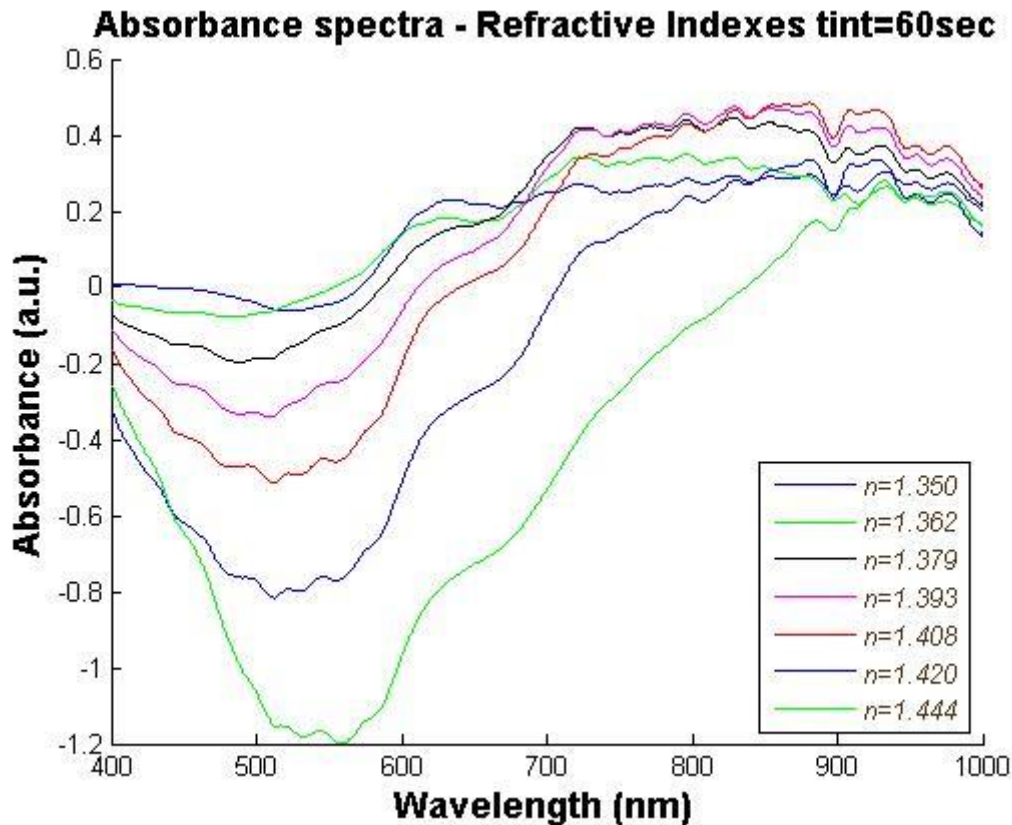
Si se estudia la zona de infrarrojo más en profundidad, se obtienen los siguientes resultados.



Gráfica 7-26: Espectros de absorción en la región infrarroja para distintos índices de refracción.

Conforme aumenta el índice de refracción, mayores son las pérdidas del recubrimiento. Lo interesante es que para los índices de refracción menores, se producen más pérdidas para longitudes de onda cortas, pero a medida que se aumenta el índice de refracción, las pérdidas producidas en longitudes de onda mayores, van tomando importancia hasta superar a las zonas de mayor absorción al inicio de la prueba. Esto se debe a que hay una migración de una banda de absorción asociada a un LMR que se va desplazando a longitudes de onda mayores.

Los resultados de absorción obtenidos para la zona del rango visible son los siguientes.



Gráfica 7-27: Espectros de absorbanza para diferentes índices de refracción en el rango visible.

Para bajos índices de refracción, la absorbanza para longitudes de onda en torno a los 530nm, es alta. Cuando se aumenta el índice de refracción, las absorbtividades van cayendo. Se pueden ver que los valles producidos para cada índice de refracción, van tomando importancia. Además, el pico del valle se va desplazando hacia longitudes de onda mayores tal y como se había comentado con anterioridad. Es interesante observar cómo el pico de absorbanza asociado al segundo LSPR de longitud de onda de 650nm, permanece constante, pero a medida que avanza la banda del LMR, va tomando importancia y siendo más prominente.

A pesar de no haber conseguido el objetivo inicial de este sensor que era crear un recubrimiento localizando los dos picos LSPR y el primer LMR para longitudes de onda distanciadas y ver el comportamiento de cada uno de ellos cuando es sometido a las pruebas de índice de refracción y de humedad, atendiendo a los resultados, se puede afirmar que los picos asociados a las resonancias plasmónicas producidas por los nanorods del recubrimiento (LSPR), se mantienen a una misma longitud de onda, mientras que las pérdidas asociadas al recubrimiento (LMR), son más sensibles a los agentes externos y generan grandes desplazamientos en longitudes de onda.

8. Conclusiones

Tras numerosas pruebas, se ha logrado sintetizar por primera vez en esta Universidad, nanopartículas de oro con forma de nanorod. Esto ha permitido realizar un estudio comparativo entre los espectros de absorción de los nanorods en disolución con sus dimensiones reales obtenidas gracias a imágenes realizadas con un microscopio TEM. Información gran utilidad para posteriores pruebas en recubrimientos.

Una vez obtenidas las nanopartículas, se ha conseguido encapsularlas en un polielectrolito para su incorporación en un sustrato de vidrio mediante la técnica de Layer-by-Layer. El resultado del recubrimiento presenta un espectro de absorción en el que se pueden distinguir los dos picos asociados a los dos ejes del nanorod, transversal y longitudinal, siendo la primera vez que se consigue este fenómeno en los laboratorios de este centro.

También se ha conseguido depositar, mediante la misma técnica de construcción de recubrimientos nanoestructurados, las nanopartículas de oro sobre núcleos de fibra óptica obteniendo dos picos de absorción asociados a los dos ejes de las nanopartículas por primera vez en este centro. Esto ha permitido estudiar el comportamiento de los picos de absorción asociados a pérdidas de resonancia producidas por las nanopartículas (LSPR) y las asociadas al recubrimiento (LMR).

Gracias a este estudio, se ha conseguido corroborar que las pérdidas del tipo LSPR se mantienen a una longitud de onda constante, mientras que las asociadas a LMR, se desplazan en longitud de onda en función de agentes externos como la humedad y el índice de refracción. Son estos fenómenos los que permiten crear un sensor de fibra óptica con recubrimientos con nanorods de oro.

9. Líneas futuras

Para posteriores investigaciones, se pretende realizar el estudio de un recubrimiento que permita obtener los dos picos LSPR que sirvan como referencia del sensor por su gran estabilidad y un tercer LMR sensible a los parámetros estudiados.

También se debería estudiar la adición de los nanorods mediante técnicas de recubrimiento alternativas como el sol-gel o electro-spinning.

Dada la escasa experiencia de esta universidad en el empleo de los nanorods de oro en recubrimientos de fibra óptica, esta es tan solo la primera piedra que permitirá una investigación en profundidad que aproveche las características de las nanopartículas en forma de rod para crear sensores de mayor precisión y sensibilidad que los obtenidos hasta la fecha, no solo para magnitudes físicas, sino también para parámetros biológicos estudiados en el área de la biomedicina.

Bibliografía

- [1] L. Lmn, V. Uni, P. M. Curie, P. Vi, and P. Jussieu, "Optical Properties of Gold Nanorods: DDA Simulations Supported by Experiments," vol. 2, no. 4, pp. 13138–13142, 2005.
- [2] S. Link and M. B. Mohamed, "Simulation of the Optical Absorption Spectra of Gold Nanorods as a Function of Their Aspect Ratio and the Effect of the Medium Dielectric Constant," pp. 3073–3077, 1999.
- [3] K. S. Lee and M. A. El-Sayed, "Dependence of the enhanced optical scattering efficiency relative to that of absorption for gold metal nanorods on aspect ratio, size, end-cap shape, and medium refractive index," *J. Phys. Chem. B*, vol. 109, no. 43, pp. 20331–20338, 2005.
- [4] A. Umar and S.-M. Choi, "Aggregation Behavior of Oppositely Charged Gold Nanorods in Aqueous Solution," *J. Phys. Chem. C*, vol. 117, no. 22, pp. 11738–11743, 2013.
- [5] F. J. Arregui, I. Del Villar, J. M. Corres, J. Goicoechea, R. Carlos, C. Elosua, M. Hernaez, P. J. Rivero, A. B. Socorro, P. Sanchez, P. Zubiarte, D. Lopez, N. De Acha, and I. R. Matias, "Fiber-Optic Lossy Mode Resonance Sensors," *Procedia Eng.*, vol. 87, pp. 3–8, 2014.
- [6] P. J. Rivero, A. Urrutia, J. Goicoechea, and F. J. Arregui, "Sensors and Actuators B: Chemical Optical fiber humidity sensors based on Localized Surface Plasmon Resonance (LSPR) and Lossy-mode resonance (LMR) in overlays loaded with silver nanoparticles," *Sensors Actuators B. Chem.*, vol. 173, pp. 244–249, 2012.
- [7] P. J. Rivero, J. Goicoechea, A. Urrutia, and F. J. Arregui, "Effect of both protective and reducing agents in the synthesis of multicolor silver nanoparticles," pp. 1–9, 2013.
- [8] J. Cao, E. K. Galbraith, T. Sun, and K. T. V Grattan, "Cross-Comparison of Surface Plasmon With Different Coating Structures," vol. 12, no. 7, pp. 2355–2361, 2012.
- [9] J. S. Crosby, D. Lucas, and C. P. Koshland, "Fiber optic based evanescent wave sensor for the detection of elemental mercury utilizing gold nanorods," *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 181, pp. 938–942, 2013.
- [10] J. Cao, M. H. Tu, T. Sun, and K. T. V Grattan, "Wavelength-based localized surface plasmon resonance optical fiber biosensor," *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 181, pp. 611–619, 2013.
- [11] I. Y. D. E. Telecomunicación, T. Ignacio, and R. M. Maestro, "Escuela técnica superior de ingenieros industriales y de telecomunicación," 2011.
- [12] Y. Bao, L. Vigdeman, E. R. Zubarev, and C. Jiang, "Robust multilayer thin films

- containing cationic thiol-functionalized gold nanorods for tunable plasmonic properties,” *Langmuir*, vol. 28, no. 1, pp. 923–930, 2012.
- [13] B. Nik and a El Sayed, “Preparation and Growth Mechanism of Gold Nanorods (NRs) Using Seed - Mediated Growth Method,” *Chem. Mater.*, vol. 15, no. 16, pp. 1957–1962, 2003.
- [14] L. Li, Y. Liang, L. Xie, M. Lu, and W. Peng, “Optical fiber surface plasmon resonance sensor with surface modified gold nanorods for biochemical detection,” vol. 9277, p. 92771K, 2014.
- [15] L. Tian, E. Chen, N. Gandra, A. Abbas, and S. Singamaneni, “Gold nanorods as plasmonic nanotransducers: Distance-dependent refractive index sensitivity,” *Langmuir*, vol. 28, no. 50, pp. 17435–17442, 2012.
- [16] A. Gole, C. J. Murphy, S. Carolina, R. V September, V. Re, M. Recei, and V. December, “Polyelectrolyte-Coated Gold Nanorods: Synthesis , Characterization and Immobilization,” vol. 3, no. c, pp. 1325–1330, 2005.