

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICO-MATEMÁTICAS



**NANOESTRUCTURAS BIDIMENSIONALES DE ORO POR EL MÉTODO
DE QUÍMICA VERDE, MODELACIÓN ONDA NANOPARTÍCULA EN
INFRARROJO Y ESPARCIMIENTO DE CAMPO EVANESCENTE EN
INTERFACES**

T E S I S

**QUE COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO DE
DOCTOR EN INGENIERÍA FÍSICA INDUSTRIAL**

PRESENTA

LIC. RODRIGO ARRIAGA GARZA

CIUDAD UNIVERSITARIA

SAN NICOLAS DE LOS GARZA N.L JUNIO 2023

NANOESTRUCTURAS BIDIMENSIONALES DE ORO POR EL MÉTODO DE QUÍMICA VERDE, MODELACION ONDA NANOPARTICULA EN INFRARROJO Y ESPARCIMIENTO DE CAMPO EVANESCENTE EN INTERFASES

APROBACIÓN DE LA TESIS:

DRA. NORA ELIZONDO VILLARREAL

Directora

DR. RODOLFO CORTÉS MARTÍNEZ

Codirector

DR. VALENTÍN GUZMÁN RAMOS

Primera vocal

DR. GUSTAVO RODRÍGUEZ MORALES

Segunda vocal

DRA. DORA IRMA MARTÍNEZ DELGADO

Tercera vocal

CONTENIDO

Lista de figuras

Lista de acrónimos

Capítulo	pág.
1. Introducción	1
1.1 Nanotecnología. Métodos físicos. Métodos químicos. Métodos biológicos. Nanoestructura.	2
1.1.1 Métodos de síntesis	2
1.1.2 Algunas técnicas de síntesis	3
1.1.2.1 Técnica coloidal	3
1.1.2.2 Técnica Sol Gel	4
1.1.2.3 Técnica Hidrotermal	7
1.1.2.4 Deposición química en fase vapor	7
1.1.2.5 Deposición física en fase vapor	9
1.1.3 Algunos métodos de caracterización	10
1.1.3.1 Difractómetro de rayos x (DRX)	10
1.1.3.2 Espectrometría de absorción (UV-visible)	14
1.1.3.3 Microscopio óptico compuesto	20
1.1.3.4 Microscopio electrónico de trasmisión (MET)	23
1.1.3.5 Microscopio electrónico de barrido (MEB)	27
1.1.3.6 Microscopia de fuerza atómica (MFA)	31
1.1.4 Aplicaciones. Fotoceldas solares.	33

1.2 Química verde.	34
1.3 Campo cercano (microondas).	35
1.4 Visualización.	36
1.5 Formulación del problema e hipótesis.	37
1.6 Descripción de la tesis.	39
2. Nanoestructuras bidimensionales de oro vía química verde usando <i>Aloe-barbadensis</i>	40
2.1 Introducción.	40
2.1.1 Nanoestructuras	42
2.1.2 Métodos físicos	43
Evaporación térmica	43
Deposición por láser pulsado	43
Deposición por rocío o chisporroteo.	43
2.1.3 Métodos químicos	44
Deposición química por vapor	44
Deposición química a partir de disolución	44
2.1.4 Métodos para síntesis de películas	45
Técnica de recubrimiento por inmersión	45
Deposito por baño químico	46
2.2 Metodología experimental.	47
2.3 Resultados y discusiones.	49
2.4 Conclusiones.	52

3. Microscopía de barrido en campo cercano en rango microondas	53
3.1 Introducción.	53
3.2. Arreglo experimental.	55
3.3. Marco teórico.	56
3.3.1. Onda evanescente estacionaria.	56
3.3.2. Dipolos resonadores.	58
3.4. Resultados.	61
3.5. Conclusiones.	65
4. Esparcimiento de campos evanescentes: visualización y caracterización en el régimen óptico.	67
4.1. Introducción.	67
4.2. Marco teórico.	70
4.3 Arreglo experimental.	74
4.4. Resultados y discusiones.	75
4.5. Conclusiones.	84
5. Conclusiones generales	85
Publicaciones y presentaciones	87
Apéndice A	88
Apéndice B	95
Referencias	98

Lista de figuras

Figura 1.1. Métodos físicos y químicos de síntesis para nanoestructuras metálicas.

Figura 1.2. Proceso sol gel para la formación de un sólido o una película.

Figura 1.3. Proceso de deposición química en fase vapor.

Figura 1.4. En la evaporación térmica el material evaporado a alta temperatura se condensa en el sustrato a baja temperatura.

Figura 1.5. Interacción entre los rayos X y la estructura cristalina de un material.

Figura 1.6. Difractograma obtenido de nanoparticulas cristalinas de oro.

Figura 1.7. Atenuación de la onda electromagnética al pasar a través de un medio absorbente.

Figura 1.8. Fuentes de radiación. Monocromador. Abertura de entrada para seleccionar una proporción del haz. Abertura de salida para seleccionar un rango de longitud de onda.

Figura 1.9. El compartimiento de celdas es una cavidad donde se deposita la muestra.

Figura 1.10. El tipo de detector más utilizado es el fotomultiplicador el cual se basa en el fenómeno de fotoemisión de electrones el cual amplifica la señal en cada reflexión.

Figura 1.11. Espectro de absorción UV vis de NPs de oro.

Figura 1.12. El microscopio óptico compuesto y sus sistemas.

Figura 1.13. El objeto (a) es atravesado por un haz luminoso (b) y son captados por el objetivo (c). Se forma en el cono de luz el ángulo de apertura (α) que es la mitad del cono.

Figura 1.14. Comparación de niveles microscópicos con distintos instrumentos.

Figura 1.15. Proceso simple de la formación de imagen en microscopio electrónico de transmisión.

Figura 1.16. Imágenes bidimensionales de MET: Virus de bacteria neumococo (A) y (B), bacteria de *Streptococcus pneumoniae* (C) [22].

Figura 1.17. Esquema básico de funcionamiento de un Microscopio Electrónico de Barrido (MEB).

Figura 1.18. Imagen MEB de esferas de óxido de silicio [24].

Figura 1.19. Esquema ampliado de funcionamiento del MFA.

Figura 1.20. Modo de contacto fuerza vertical pequeña, pero el arrastre de la muestra sobre la superficie provoca fuerzas laterales. Las muestras podrían moverse. Imágenes no tan claras.

Figura 1.21. Modo vibracional (1993). Contacto intermitente, Impacto predominantemente vertical, gran fuerza vertical, no hay fuerza lateral y resolución lateral mejorada.

Figura 1.22. MFA Topografía en una sola línea de barrido (bidimensional).

Figura 1.23. Imagen topográfica MFA del barrido completo

Figura 1.24. Las cargas y las corrientes en el interior del objeto inducen un campo electromagnético radiante desde la superficie. Muy cerca del objeto el campo está formado por componentes propagantes y no propagantes. El campo es propagante lejos de la superficie.

Figura 2.1. Estructura molecular del ácido L-ascórbico.

Figura 2.2. Aspecto de la planta Aloe Barbadensis también conocida como sábila.

Figura 2.3. Sistema de reflujo utilizado para la biosíntesis de NPs de oro.

Figura 2.4. Arreglo experimental utilizado para la deposición de las NPs de oro sobre el sustrato de vidrio.

Figura 2.5. Espectro de absorción UV visible de NPs de oro.

Figura 2.6. Película delgada de NPs de oro de diferentes espesores.

Figura 2.7. Difractograma de rayos X de NPS de oro sintetizadas con extracto de Aloe Barbadensis en 1 hora y 60°C.

Figura 3.1. Esquema del montaje experimental. T, transmisor; R, receptor; PH, corneta piramidal; SPH, Esfera; PC, ordenador personal. SMs CB, controlador de motor de pasos a bordo; OSC, Osciloscopio Digital; SM1, SM2, motores paso 1 y 2; Z-S-Tornillo para movimiento en z.

Figura 3.2. Escala de grises de las imágenes de campo cercano de 8cm.× 6cm. generado debido a la onda evanescente estacionaria en la superficie sobre la base del prisma de cera. Las imágenes fueron tomadas en el mismo lugar para diferentes distancias sonda-superficie: 0 (a), 2 0.5 (b), y 10 mm (c).

Figura 3.3. Sección transversal de la onda evanescente estacionaria mostrada en la figura 2a.

Figura 3.4. Superficie de la imagen digital que muestra una esfera de diámetro de 1.75 cm (a). En escala de grises las imágenes de campo cercano (b), y el cálculo (c) de un punto como dipolo resonador producido por la interacción de sistema de esferas con un frente de fases de microondas plano.

Figura 3.5. Gráfica experimental (curva punteada) y numérica (curva continua) de la sección transversal vertical del dipolo resonador en fig. 3 (b, c) respectivamente.

Figura 3.6. Imagen digital de superficie que muestra un sistema de dos esferas idénticas de diámetro de 1.75 cm (a). Imágenes en escala de grises de campo cercano (b), y el cálculo (c) del punto de resonancia dipolar que se produce debido a la interacción del sistema de esferas con un frente de fase de microondas plano.

Figura 4.1 Reflexión y refracción de una onda plana.

Figura 4.2. Excitación de una onda evanescente o reflexión interna total.

Figura 4.3. Esquemático del arreglo experimental empleado para visualizar el haz incidente a diferentes ángulos, y orientación del sistema de coordenadas. **L**-Lente, **Mo**- Microscopio, **CCD**-Cámara digital, **XYZTrans**-Montura de traslación XYZ, **Ew**-Campo evanescente, **PaPPr**: Plano de proyección paralelo.

Figura 4.4. Haz transmitido en la frontera vidrio-aire para diferentes ángulos de incidencia.

Figura 4.5. Variación del esparcimiento a diferentes ángulos de incidencia bajo reflexión interna total: (a) 46° , (b) 54° , y (c) 62° . En (b), (d) y (e) se muestra un mapa de contornos de la luz esparcida, respectivamente.

Figura 4.6. Extensión de la luz esparcida debido a la interacción de la onda evanescente con la rugosidad inherente de la superficie.

Figura 4.7. Distribución de intensidad de la luz esparcida por la superficie del prisma para un haz incidente a 45° . La línea de trazos muestra la interface prisma-aire.

Figura 4.8. Vista transversal de la luz esparcida en la superficie del prisma utilizando un plano de proyección. El material esparcidor consiste en (a) una película aceite de inmersión, (b) sin material, (c) vidrio en polvo, y (d) una película de grasa.

Figura 4.9. Dependencia del haz esparcido con el tamaño transversal del haz incidente. (a) enfocado, (b) propagación libre.

Figura 4.10. Sección transversal de la luz esparcida en la interface vidrio-aire en reflexión total interna a: (a) 1 mm, (b) 4 mm, (c) 7 mm, (d) 10 mm, (e) 13 mm, y (f) 16 mm del punto de incidencia.

Figura 4.11. Polarización del campo evanescente esparcido en la interface vidrio-aire. Eje de transmisión del analizador: (a) paralelo, y (b) perpendicular al plano de incidencia.

Figura 4.12. Esparcimiento debido a una punta metálica en un campo evanescente. a) Campo esparcido sin perturbar, b) Perturbación del campo esparcido y c) Reflexión del campo esparcido.

Figura 4.13. Imágenes de luz esparcida producida por la interacción de la sonda con la luz dispersada de campo evanescente. Imagen en el plano YZ a: (a) 30 μm y (b) 14 μm de la interface vidrio-aire. (c) - (d) muestran las imágenes en el plano XZ.

APENDICE A

Figura A.1. Rayos incidente, reflejado y transmitido con la función de onda respectiva.

Figura A.2. La función de onda del haz refractado $\Psi_{t,x}$ para $\theta_c = .8$ rad, $n_1=1.5$, $n_2=1.0$, $\lambda=.633$ micras, para $\theta_z < \theta_c$ $\Psi_{t,x}$ tiene comportamiento exponencial. Sin embargo, para $\theta_z > \theta_c$ $\Psi_{t,x}$ tendrá carácter de onda.

Figura A.3. La función representa la onda evanescente $\Psi_{t,x,z}$. Se tiene $\theta_c = .8$ rad, se tomo $\theta_z = \pi/4$ para RTI, $n_1=1.5$, $n_2=1.0$, $\lambda=.633$ micras.

Figura A.4. Relación entre el coeficiente de transmisión de energía (T) y (θ_z) para vidrio sílice fundido ($n_1=1.5$) / aire ($n_2=1$) y $\theta_c=.85$ rad.

Figura A.5. El coeficiente de transmisión de energía (T) vs. Ángulo θ_z para los siguientes valores: $n_{1,re} = 1.5$, $n_{1,im} = 0$, $n_{2,re} = 1$, $n_{2,im}=.01$, $n_{2,im} = .02$, $n_{2,im} = .03$, $n_{2,im} = .04$, $n_{2,im} = .05$.

APENDICE B

Figura AB.1. Difractograma de DRX de la película delgada de plata.

Figura AB.2. Espectroscopia UV-VIS para la Película delgada de plata.

Figura AB.3. AFM para la película de plata respectivamente. Caracterización 2D, Caracterización 3D, Histograma de rugosidad en un área de $10\mu\text{m} \times 10\mu\text{m}$.

Lista de acrónimos (alfabético)

ATMM	Anchura total a mitad del máximo
CCC	Cúbica centrada en caras
DBQ	Deposición por baño químico
DFV	Deposición física en fase vapor
DQV	Deposición química en vapor
DRX	Difracción de rayos X
DCA	Dispositivo de carga acoplada
FCS	Fotoceldas solares
MBCCM	Microscopía de barrido en campo cercano en modo microondas
MBTF	Microscopía de barrido de tuneleo fotónico
MEB	Microscopio electrónico de barrido
MET	Microscopio electrónico de transmisión
MFA	Microscopía de fuerza atómica
MO	Microscopio óptico
MOBCC	Microscopía óptica de barrido en campo cercano
nm	nanómetros
NPs	Nanopartículas

OSC	Osciloscopio
PC	Ordenador personal
PPS	Plasmón polaritón superficial
PUF	Partículas ultrafinas
RTI	Reflexión total interna
RTIF	Reflexión total interna frustrada
SM	Motor a paso
SPH	Esfera
UV	Ultravioleta
UV vis	Ultravioleta visible
VOD	Visualización óptica directa

Capítulo 1

Introducción

1.1 Nanotecnología

Nanotecnología es la manipulación de la materia a una escala atómica, molecular, y supra molecular. La primera amplia descripción de nanotecnología se refirió al particular objetivo de manipular precisamente átomos y moléculas para la fabricación de productos a nanoescala, ahora referida como nanotecnología molecular. Una descripción más general de nanotecnología fue subsecuentemente establecida por la iniciativa de Nanotecnología Nacional, la cual define a la nanotecnología como la manipulación de materia en al menos una dimensión desde 1 a 100 nanómetros (nm). Esta definición refleja el hecho de que los efectos de la mecánica cuántica son importantes en esta escala verdadera cuántica, por lo que la definición se desplazó de un objetivo tecnológico particular a una categoría de investigación, incluidos todos los tipos de investigación y tecnologías que tienen que ver con las propiedades especiales de la materia que se dan bajo el umbral de tamaño dado. Por lo que es común ver la forma plural "nanotecnologías", así como "Tecnologías a nanoescala" para referirse a la amplia gama de aplicaciones de investigación y cuya característica común es el tamaño. La importancia de cualquier nanoestructura radica en que sus propiedades físicas y químicas cambian radicalmente. Esto puede ser de utilidad para tener un material con las propiedades requeridas en alguna aplicación como cambiar su resistencia, banda prohibida, conductividad, capacidad calorífica, emisividad, permisividad, propiedades ópticas no lineales de nanopartículas (NPs) de oro, también para usos físicos como fotoceldas solares (FCS) o médicos como detección temprana de cáncer y manejo solamente de las células afectadas del cáncer sin afectar las células sanas. A causa de la variedad de aplicaciones potenciales (incluyendo industrial y militar), algunos gobiernos han invertido billones de dólares en investigación de nanotecnología. Hasta 2012 a través de la iniciativa Nacional de Tecnología, los Estados Unidos han invertido 3.7 billones de dólares, la Unión Europea ha invertido 1.2 billones y Japón 750 millones de dólares. De

cualquier material se pueden crear nanopartículas y para ello existen diversas metodologías físicas, químicas y biológicas. Con este tipo de procesos se pueden crear fármacos, polímeros, plásticos biodegradables y materiales con aplicación en la vida cotidiana [1].

1.1.1 Métodos de síntesis de nanopartículas

Métodos físicos (de arriba hacia abajo): Evaporación térmica, microondas, recocido, extruido, sublimación, flama, depósito de capas atómicas, técnica de condensación en gas inerte [2]. Procesos de erosión tales como: erosión iónica, depósito por láser pulsado, erosión iónica asistida por un haz de iones. Procesos mecánicos para reducir materiales de grandes dimensiones tales como: molino de esferas, cortado, laminado, atomizado, reacciones de estado sólido entre otras [3]. Uso de fuentes de alta energía como ablación laser, descarga de arco eléctrico, pulverización catódica y evaporación por haz de electrones entre otros. En los anteriores procesos no se involucran cambios químicos (Ver Figura 1.1).

Métodos químicos (de abajo hacia arriba): Síntesis vía húmeda tales como: sol gel, hidrotermal, solvotermal, precipitación en baño químico, impregnación, mezclas coloidales [4,3]. Fase vapor tales como: depósito en vapor químico, depósito de vapores metal-orgánicos, rocío pirolítico. Reducción electroquímica: reducción química en medio continuo, reducción química en solución alcohólica, reducción con polietilenglicol. **Métodos biológicos:** Síntesis por química verde, síntesis con organismos in vivo, partes de organismos o extractos de organismos. En el proceso por química Verde La síntesis y ensamblaje de NPs metálicas puede llevarse a cabo a través de procesos amigables con el ambiente que involucran la utilización de organismos vivos desde bacterias hasta plantas [5-7]. Mediante la síntesis de NPs podemos crear nanoestructuras. Los términos nanopartículas (NPs) y partículas ultrafinas (PUF) a menudo se utilizan como sinónimos, aunque las PUF pueden llegar a la escala micrométrica. Dependiendo de la aplicación que se requiera algunos factores a considerar son: diámetro, forma, distribución de tamaños, grado de cristalinidad, impurezas, estabilidad, facilidad de producción masiva, escalabilidad de las NPs.

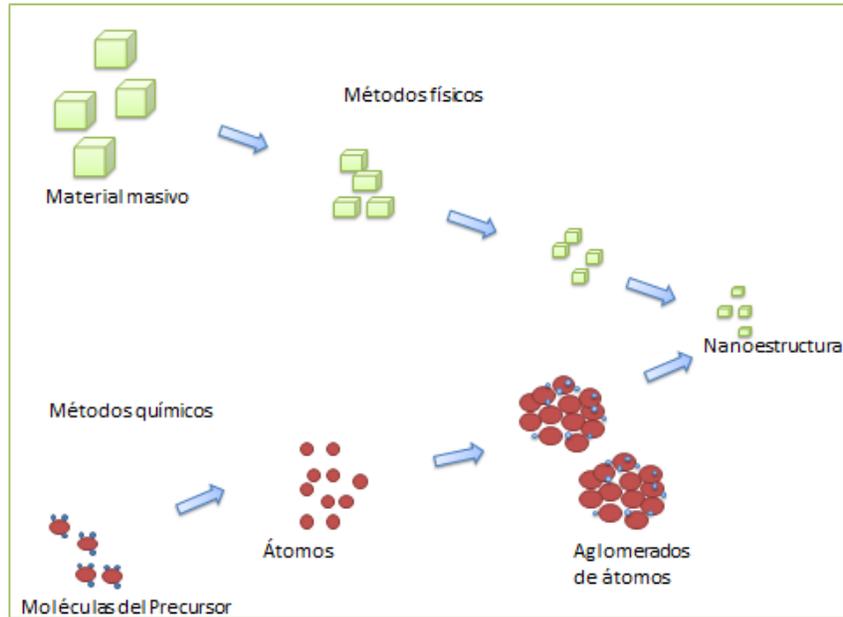


Figura 1.1. Métodos físicos y químicos de síntesis para nanoestructuras metálicas.

1.1.2 Algunas técnicas de síntesis de NPs

1.1.2.1 Técnica coloidal. Coloides son partículas individuales, que son más grandes que las dimensiones atómicas, pero lo suficientemente pequeñas como para exhibir movimiento browniano. Si las partículas son lo suficientemente grandes, entonces su comportamiento dinámico en suspensión en función del tiempo se regirá por las fuerzas de la gravedad y se dará el fenómeno de sedimentación. Si son lo suficientemente pequeños para ser coloides, entonces su movimiento irregular en suspensión puede ser atribuido a bombardeos colectivos de una multitud de moléculas térmicamente agitadas en una suspensión líquida. Este rango de tamaño de partículas en una solución coloidal suele oscilar en el rango de nm, por ello el método coloidal es un método eficiente de producción de NPs [8]. Este método consiste en disolver una sal del precursor metálico o del óxido a preparar, un reductor y un estabilizador en una fase continua o dispersante (un líquido en este caso). Este último puede jugar el papel de reductor, de estabilizador o ambos. En principio el tamaño promedio, la distribución de tamaños y la forma o morfología de las NPs pueden ser controlados variando la concentración de los reactantes, del reductor y del estabilizador,

así como la naturaleza del medio dispersante. Por este método se pueden formar dispersiones estables por periodos de tiempo muy largos. Por ejemplo, el coloide de sulfuro de arsénico As_2S_3 se prepara haciendo burbujear ácido sulfhídrico en una solución concentrada de anhídrido arsenioso [9] (Ver ecuación 1.1).



Otro ejemplo es el coloide de hidróxido férrico que se prepara con una solución concentrada y a temperatura ambiente de cloruro férrico, al que se añade pequeña cantidad de agua hirviente y se forma el hidróxido férrico coloidal $Fe(OH)_3$ [9] (Ver Ecuación 1.2).



1.1.2.2 Técnica sol-gel. El proceso sol-gel es una técnica de química húmeda, también conocido como deposición química de la solución. Un sol es una suspensión coloidal de partículas sólidas en una fase líquida, donde las partículas dispersas son lo suficientemente pequeñas para permanecer suspendidas por el movimiento Browniano. Y un gel es una red de material sólido conteniendo un componente líquido, ambos componentes se encuentran en un estado altamente disperso [10]. El proceso sol-gel permite la fabricación de materiales amorfos y policristalinos con características especiales en su composición y propiedades. Su utilidad radica en que necesita menor temperatura para llevarse a cabo en comparación con los métodos tradicionales de fabricación de vidrios por fusión. El sol-gel es una ruta química que inicia con la síntesis de una suspensión coloidal de partículas sólidas o cúmulos en un líquido (sol) y la hidrólisis y condensación de este sol para formar un material sólido lleno de solvente (gel). El solvente se le extrae al gel simplemente dejándolo reposar a temperatura ambiente durante un periodo de tiempo llamado envejecimiento, en el cual el gel se encogerá expulsando al solvente y al agua residual [11]. Al término del tiempo de envejecimiento, por lo general aún se tienen solventes y agua en el material, además de que el tamaño del poro es considerable. Para solucionar esto, el material se

somete a un tratamiento térmico, al final del cual obtendremos nuestro material en forma de monolito o de película delgada [12]. El proceso sol-gel se esquematiza en la Figura 1.2.

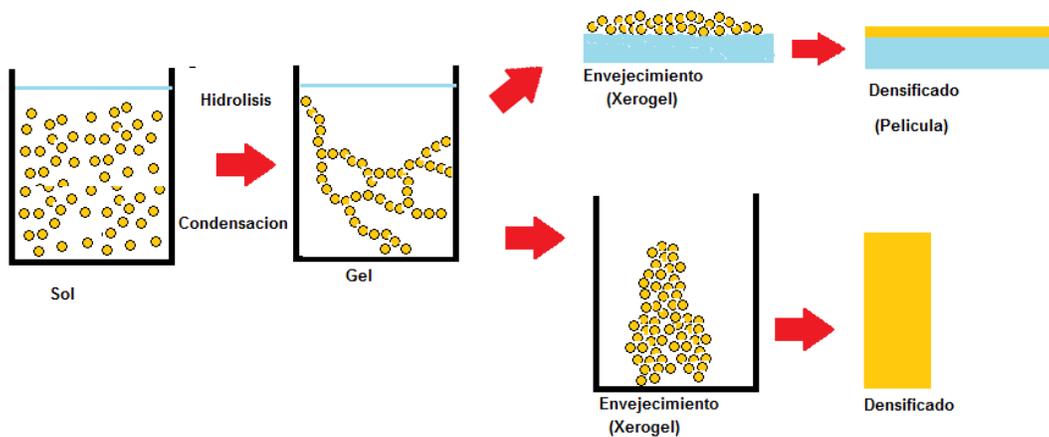
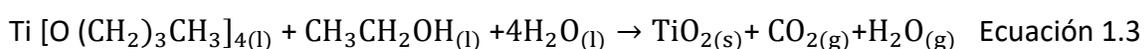


Figura 1.2. Proceso sol gel para formación de un sólido o una película.

El proceso sol-gel se clasifica dentro de los llamados procedimientos suaves de síntesis de materiales, muchas veces con base de óxidos metálicos. Con el tiempo este proceso ha sido mejorado y reorientado para obtener diversos materiales con tamaño de partícula hasta del orden de nanómetros, los cuales presentan un gran potencial tecnológico. La primera etapa del proceso es la hidrólisis del alcóxido, y puede ser catalizada por medio de un ácido o una base, en esta etapa se obtiene soles, es decir una suspensión de aspecto similar a una disolución, que contiene partículas de tamaño inferior a 100 nm. Al final de la etapa de condensación se forma un gel sólido, más o menos compacto y denso, lo cual dependerá de las condiciones de secado. Las estructuras tanto del sol como el gel, formados en las primeras etapas, dependen fuertemente de las condiciones de la reacción inicial como son la temperatura, del tipo de catalizador, así como, de las velocidades relativas de hidrólisis y de la condensación. El tiempo entre la formación del gel durante el secado es conocido como envejecimiento, siendo éste también un parámetro importante. Además, ocurre una remoción del solvente a causa del encogimiento del gel y también puede ocurrir una disolución y reprecipitación de partículas. El secado por evaporación convencional de un gel induce presión capilar asociada entre la interfaz líquido-vapor con un poro. Durante la remoción del solvente se puede obtener como producto seco un xerogel o aerogel. Las ventajas que

pueden obtenerse del proceso sol-gel para la síntesis de materiales es la gran variedad de estructuras que determinan diferentes y múltiples aplicaciones. Estos materiales preparados se obtienen del procesamiento de soluciones a baja temperatura con alta pureza. Estos materiales son destinados a tener ciertas aplicaciones, precisamente por la facilidad que se tiene en el control de la composición química desde el inicio de las reacciones y que deriva en una estructura física determinada. Por lo que podemos predeterminar las aplicaciones a las que se someterá el producto final como lo es, por ejemplo: preparación de películas delgadas, recubrimientos, polvos nanocristalinos, compuestos inorgánicos, materiales ópticos de alta calidad, entre otras.

Un caso típico de síntesis es dióxido de titanio [12] por ser uno de los materiales nanométricos con aplicaciones reales. El dióxido de titanio, TiO_2 , presenta tres polimorfos a presión normal: anatasa, brookita y rutilo. Estos polimorfos carecen de toxicidad y poseen propiedades químicas, ópticas y eléctricas haciéndolos muy atractivos para diversas aplicaciones que abarcan diferentes sectores de la industria y de la tecnología avanzada. En particular, el polimorfo anatasa encuentra sus aplicaciones en áreas de alta tecnología como catálisis, donde actúa como soporte óptimo en catalizadores base para el hidrotreatmento de fracciones de petróleo; en electroquímica, como foto electrodo en celdas electrolíticas fotovoltaicas. En recubrimientos, filtros ópticos y guías de onda. Debido a sus propiedades semiconductoras, el TiO_2 en su fase anatasa ha sido ampliamente estudiado en su aplicación para tratamientos de aguas y aire en donde se utiliza la fotocatalisis heterogénea, ya que este material muestra su mayor fotoactividad en la región UV-Visible. La eficiencia en estas dos últimas aplicaciones requiere que la fase anatasa se encuentre en forma de nanopartículas. De manera general, el método sol-gel comprende dos etapas principales que son: la dispersión de partículas sólidas de tamaño coloidal (1-100 nm) en una fase líquida (formación de un sol) y la gelificación del sol. Se utiliza la reacción estequiométrica siguiente:



Donde se propone realizar la síntesis del TiO_2 a partir de la hidrólisis-condensación de un alcóxido de titanio (butóxido de titanio o isopropóxido de titanio) a temperatura ambiente, usando etanol como co-disolvente. La posterior evaporación del disolvente a 70°C conlleva a la formación del gel. Se someterá a diversos tratamientos térmicos entre 500 y 800°C , siguiendo la transformación estructural, para observar el polimorfismo del material.

1.1.2.3 Técnica hidrotermal. La síntesis hidrotermal se refiere a reacciones heterogéneas en medio acuoso por encima de 100°C y 1 bar. El objetivo de esta técnica es lograr una mejor disolución de los componentes de un sistema y así se logran disolver o hacer reaccionar especies muy poco solubles en condiciones habituales, por ejemplo, la sílice, aluminosilicatos, titanatos y sulfuros [13]. El agua, calentada a 600°C (lo que obviamente requiere presión que evite su paso al estado de vapor) experimenta una disociación (H_3O^+ , OH^-) mucho mayor que lo habitual a presión ordinaria: en esta técnica hidrotermal llega a ser desde 6 bar hasta 500000 bar, lo que quiere decir que, en estas condiciones, el agua, como anfótero que es, se comportará a la vez como un ácido y una base bastante fuertes, capaz por tanto de ataques ácido-base mucho más agresivos. El término hidrotermal es de origen puramente geológico. Fue primeramente empleado por el geólogo británico, Sir Roderick Murchinson (1792-1871) para describir la acción del agua a elevada temperatura y presión en los cambios que en la corteza terrestre conducen a la formación de varias rocas y minerales. Tratando de simular las condiciones para formar cristales. Una característica distintiva de la síntesis hidrotermal es que los reactivos que difícilmente se disuelven en agua pasan a la disolución por acción del propio disolvente o de mineralizadores.

1.1.2.4 Depósito químico en fase de vapor (DQV) (CVD en inglés). Consiste en la descomposición de uno o varios compuestos volátiles, en el interior de una cámara de vacío (reactor), en o cerca de la superficie de un sólido para dar lugar a la formación de un material en forma de capa delgada o de NPs (Ver Figura 1.3). Las fuentes precursoras de estos productos generalmente están en forma de gas o líquido. En ambos casos, los

reactivos (gas o vapor) han de ser arrastrados a la cámara de reacción en la proporción adecuada para producir el material a través de la reacción correspondiente. Un aspecto importante de la reacción de DQV es la necesidad de activar los gases precursores para que se produzca la reacción. Es precisamente el método empleado en la activación lo que distingue las diferentes técnicas de DQV: activación por temperatura, por un plasma o descarga eléctrica entre dos electrodos, por radiación electromagnética, etc. Entre las cualidades más positivas de las técnicas de DQV, cabe destacar la capacidad de sintetizar recubrimientos uniformes de una gran variedad de materiales, incluso con propiedades específicas prefijadas, mediante el control de los parámetros experimentales. Cuando la activación de los reactivos se efectúa con plasma o con fotones, el proceso de preparación se puede hacer a temperaturas relativamente bajas. Sin embargo, la técnica presenta también algunas limitaciones, como por ejemplo la presencia de subproductos de la reacción en las propias capas depositadas lo que puede dar lugar a un material con alto contenido de impurezas [14, 15].

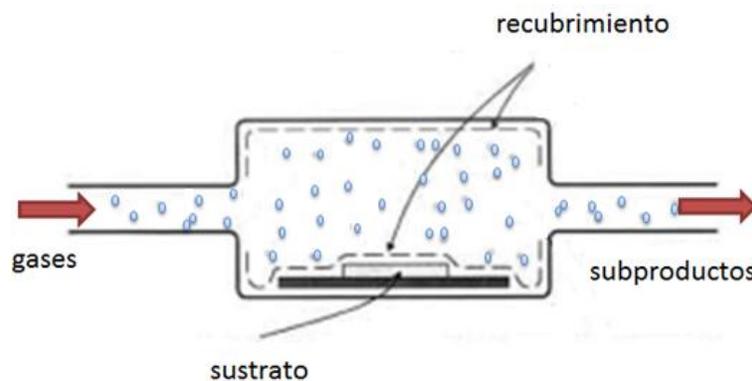


Figura 1.3 Proceso de deposición química en fase de vapor (DQV). El material ya activado o vaporizado fluye a través de la cámara donde se encuentra el sustrato.

Según sea la forma de realizar la activación se pueden distinguir las siguientes técnicas de DQV:

i) Activación térmica: Cuando se hace por calentamiento directo de los reactivos. Este calentamiento se puede llevar a cabo bien sea mediante una resistencia externa, o por

inducción de radiofrecuencia utilizando un sustrato conductor, o por radiación de infrarrojo mediante iluminación con lámparas de cuarzo.

ii) Activación por plasma: En este caso la activación se produce mediante una descarga eléctrica o plasma (de tipo luminoso) producida por dos electrodos o una bobina de inducción situados en la zona de reacción.

iii) Activación por fotones: La activación se produce mediante la excitación de las moléculas reactivas por iluminación con fotones de energía elevada (luz ultravioleta producida por lámpara de mercurio) o de intensidad elevada (radiación láser).

1.1.2.5 Deposición física en fase de vapor (DFV) (PVD en inglés)

En general se clasifica en los métodos que son [16,17]:

i) Evaporación térmica en vacío. Al ser un método físico en esta técnica no hay reacciones químicas, solamente evaporación y condensación. En esta técnica se lleva el material hasta alta temperatura de evaporación en una cámara de vacío controlada aproximadamente a 10^{-6} Torr, a fin de evitar reacciones con la atmósfera. El recorrido libre medio es aproximado a la longitud de la cámara, y pueden producirse efectos de sombras, si el sustrato no está en línea recta con la fuente de evaporación. Este vapor es después depositado por condensación en un sustrato frío donde se controlan las condiciones de crecimiento (Ver Figura 1.4.). Al mismo tiempo, en las técnicas de evaporación térmica la energía media de llegada de los átomos de vapor a la superficie del sustrato suele ser baja (del orden de kT , es decir décimas de eV), donde k es la constante de Boltzmann de 8.617×10^{-5} eV/°K, y T la temperatura en grados kelvin (°K). Esto puede afectar seriamente la morfología de las capas, resultando frecuentemente un material poroso y poco adherente. La teoría cinética de gases nos proporciona el entendimiento de la evaporación térmica [17].

ii) "Sputtering" (Chisporroteo). El material es bombardeado por un haz de iones normalmente de gas argón. El depósito puede ser en alta o baja presión.

iii) Evaporación térmica con arco eléctrico. Se usa un arco de alta corriente y bajo voltaje en una atmósfera de gas a baja presión para erosionar el cátodo sólido por un arco móvil o derretir y evaporar el electrodo anódico.

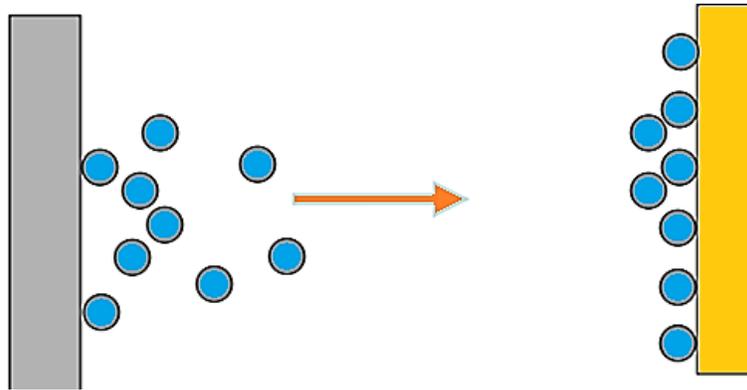


Figura 1.4. En la evaporación térmica el material evaporado a alta temperatura se condensa en el sustrato a baja temperatura.

iv) Deposición asistida (ion plating). Se bombardea el sustrato y la película depositada usando partículas atómicas energizadas para controlar o modificar las propiedades de la película depositada.

1.1.3 Algunos Métodos de caracterización

Difracción de rayos X (DRX). (XRD en inglés)

Espectroscopia ultravioleta-visible. (UV-VIS)

Microscopía

Microscopía óptica (MO)

Microscopía electrónica de transmisión (MET). (TEM en inglés)

Microscopía electrónica de barrido (MEB). (SEM en inglés)

Microscopía de fuerza atómica (MFA). (AFM en inglés)

Descripción breve de algunas técnicas de caracterización

1.1.3.1 Difractómetro de rayos X (DRX). Es un medio adecuado y práctico para la identificación cualitativa de compuestos cristalinos y sobre el espaciado de los átomos en

materiales cristalinos. Fue descubierto en 1912 por V. Laue. Es un medio adecuado y práctico para la identificación de compuestos cristalinos y sobre el ordenamiento y espaciado de los átomos en materiales cristalinos. El método de difracción de rayos X en general y en particular de polvo cristalino es el único método analítico capaz de suministrar información cualitativa y cuantitativa sobre los compuestos cristalinos presentes en un sólido, basándose en el hecho de que cada sustancia cristalina presenta un diagrama de difracción único. Así, pueden compararse un diagrama de una muestra desconocida y el de una muestra patrón, y determinar su identidad y composición química. Los rayos X son una radiación electromagnética de alta frecuencia y longitud de onda corta producida por el frenado de electrones de elevada energía o por transiciones de electrones que se encuentran en los orbitales internos de los átomos. La espectroscopia de rayos X convencional se limita, en su mayor parte, a la región de aproximadamente 0.01 nm a 2.5 nm. La técnica consiste en hacer incidir un haz de rayos X sobre el sólido sujeto a estudio. La interacción entre el vector eléctrico de la radiación X y los electrones de la materia que atraviesa dan lugar a una dispersión. Al producirse la dispersión tienen lugar interferencias (tanto constructivas como destructivas) entre los rayos dispersados, ya que las distancias entre los centros de dispersión son del mismo orden de magnitud que la longitud de onda de la radiación. El resultado es la difracción, que da lugar a un patrón de intensidades que puede interpretarse según la ubicación de los átomos en el cristal, por medio de la ley de Bragg [18]. La misma postula que cuando un haz de rayos X incide sobre la superficie de un cristal formando un ángulo θ una porción del haz es dispersada por la capa de átomos de la superficie; la porción no dispersada del haz penetra en la segunda capa de átomos donde, nuevamente una fracción es dispersada y así sucesivamente con cada capa hasta la profundidad de aproximadamente 1000 nm. El efecto acumulativo de esta dispersión producida por los centros regularmente espaciados del cristal es la difracción del haz. Bragg trató la difracción de rayos X por cristales, como se muestra en la Figura 1.5. De acuerdo con la Ecuación de Bragg:

$$n\lambda = 2d\sin(\theta), n = 1,2,3. \quad \text{Ecuación 1.4}$$

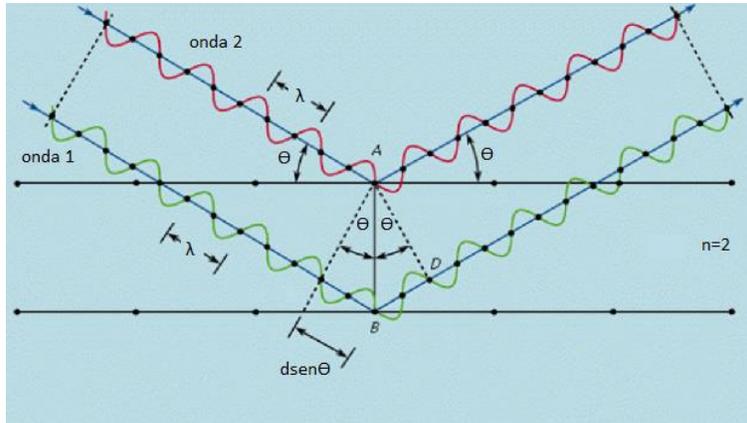


Figura 1.5. Interacción entre los rayos X y la estructura cristalina de un material. El cristal se comporta como una red de difracción.

Un haz estrecho de radiación choca con la superficie del cristal formando a un ángulo θ , la dispersión tiene lugar como consecuencia de la interacción de la radiación con los átomos localizados en O, P y R. Se puede escribir que las condiciones para que tenga lugar una interferencia constructiva del haz que forma un ángulo θ con la superficie del cristal (Ver Ecuación 1.1) donde n es un número entero que representa el orden de la difracción y d es la distancia entre planos del cristal. Hay que señalar que los rayos X son reflejados por el cristal sólo si el ángulo de incidencia satisface la ecuación de Bragg (Ver Ecuación 1.4), este haz si será detectado y para todos los demás ángulos tienen lugar interferencias destructivas con lo cual no existirá ningún haz. Se requiere para la difracción de rayos X: que el espaciado entre las capas de átomos sea aproximadamente el mismo que la longitud de onda de la radiación y que los centros de dispersión estén distribuidos en el espacio de una manera muy regular. En el procedimiento la muestra cristalina se muele hasta obtener un polvo fino y homogéneo. De esta forma, los numerosos pequeños cristales están orientados en todas las direcciones posibles; y, por tanto, cuando un haz de rayos X atraviesa el material, se puede esperar que un número significativo de partículas estén orientadas de tal manera que cumplan la condición de Bragg (Ver Ecuación 1.4) de la reflexión para todos los espacios entre planos posibles. Las muestras adecuadamente pulidas, o en polvo alisadas, van colocadas en un porta muestras que se ubica en forma horizontal o vertical, según sea el equipo. El difractómetro consta de un detector móvil de rayo X que para cada

ángulo 2θ registra la intensidad, permitiendo obtener el difractograma propio del material (Ver Figura 1.6).

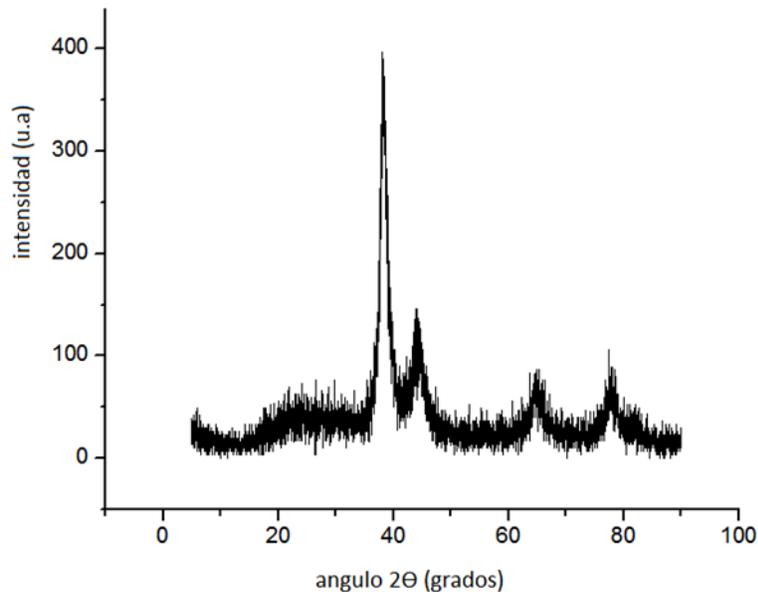


Figura 1.6. Diafractograma obtenido de partículas cristalinas de oro de aproximadamente 20 nm.

La identificación de las especies a partir de su diagrama de difracción por polvos cristalinos se basa en la posición de líneas y en sus intensidades relativas. El ángulo de difracción 2θ se determina por el espaciado entre un grupo particular de planos, con la ayuda de la ecuación de Bragg (Ver Ecuación 1.4) la distancia d se calcula a partir de una longitud de onda de la fuente conocida y del ángulo medido. Las intensidades de las líneas dependen del número y del tipo de centros atómicos de reflexión que existen en cada grupo de planos y las concentraciones relativas de los distintos planos. El fondo también se considera, este es la altura de la base del difractograma, el cual va siempre condicionado por las sustancias amorfas mezcladas con los cristales. Generalmente para identificar las diferentes fases cristalinas obtenidas se utilizan los patrones de difracción contenidos en la base de datos JCPDS (Joint Committee for Powder Diffraction Sources) de la ICDD (International Center for Diffraction Data). En estas fichas Figuran los ángulos de difracción, intensidades, espaciados reticulares, índices de Miller de los planos, así como otras características del material como la composición, el color, el punto de fusión, la clasificación mineralógica y la densidad, así

como las condiciones en que se llevó a cabo la difracción [19]. Si la muestra contiene dos o más compuestos cristalinos, la identificación se hace más difícil. En este caso se utilizan varias combinaciones de las líneas más intensas hasta encontrar una coincidencia. Los materiales producen picos de difracción cuyas anchuras se relacionan con el tamaño de los cristales. Los materiales con cristales muy grandes producen picos bien definidos, y los menores a 1 μm generan picos de difracción anchos y hasta domos. De acuerdo con la ecuación de Scherrer [19].

$$t = .9 \lambda / B \cos(\theta) \quad \text{Ecuación 1.5}$$

Donde t es el tamaño del grano de cristal, λ es la longitud de onda de los rayos X usados, $B(2\theta)$ es la amplitud total a mitad del máximo (ATMM) y θ es el ángulo de difracción.

El equipo de difracción de Rayos X básicamente se compone de lo siguiente:

1. Un generador que alimenta el tubo de rayos X.
2. Un tubo de rayos X, compuesto por la fuente de electrones acelerados (cátodo) y la fuente de rayos X (anticátodo de Cu, Co, Fe).
3. Un goniómetro de tipo vertical, controlado automáticamente sobre un rango angular con porta muestras, el cual está diseñado de manera que no interfiera entre el haz de rayos X y el material por analizar.
4. Monocromador.
5. Detector (contador de Centelleo).
6. Sistema de control de proceso
7. Sistema de enfriamiento del tubo de rayos X.
8. Computadora con los programas internos para el funcionamiento del aparato.

1.1.3.2 Espectrometría de Absorción. Es la parte de la Espectroscopia que se encarga de llevar a cabo mediciones cuantitativas, midiendo la fracción de luz de una determinada longitud de onda que atraviesa por la muestra (Ver Figura 1.7). Es la Medición e interpretación de fenómenos de absorción, dispersión o emisión de radiación electromagnética que ocurre en átomos, moléculas u otras especies químicas [20]. La absorción o emisión están asociadas a los cambios de estado energéticos de las partículas

que reciben la radiación. Cuando la Radiación Electromagnética interacciona con átomos y moléculas ya no es posible explicar sus atributos mediante la Teoría Ondulatoria y es mejor considerarla como partículas de energía llamadas “fotones”. En este caso, se observa que la frecuencia de la radiación electromagnética es proporcional a la energía del fotón. La constante de Proporcionalidad se denomina constante de Planck (h). Cuantitativamente esta constante se relaciona con la frecuencia (Ver Ecuaciones 1.6 y 1.7)

$$E = h\gamma \quad \text{Ecuación 1.6}$$

$$E = hc/\lambda \quad \text{Ecuación 1.7}$$

donde E =energía en joule, h =constante de Planck en joule \times segundo, λ longitud de onda en metros, γ la frecuencia en Hertz, c =velocidad de la luz en metros/segundo. Para llevar a cabo el análisis, se efectúan dos mediciones de la cantidad de luz absorbida: 1) Se mide la cantidad de luz (a una longitud de onda elegida) que cae al detector al introducir un blanco al aparato (Potencia del Haz P_0). Es decir, se mide la potencia de la energía cuando la concentración de la muestra es igual a cero. 2) Se mide la cantidad de la luz cuando se colocan analitos (muestras) de calibración (estándares) y se comparan con la medición del blanco. Sea la Potencia de este Haz de energía igual a P . Se efectúan comparaciones entre la relación P/P_0 .

$$\text{Transmitancia } T = P/P_0 \quad \text{Ecuación 1.8}$$

$$\text{Porcentaje de Transmitancia } \%T = 100 \times T \quad \text{Ecuación 1.9}$$

$$\text{Absorbancia } A = -\text{Log}T \quad \text{Ecuación 1.10}$$

La Absorbancia de una muestra es proporcional a la cantidad total del material que absorbe la luz incidente, llamada Ley de Lambert Beer.

$$A = abc \quad \text{Ecuación 1.11}$$

donde a es una constante característica del material, b la longitud de la trayectoria que atraviesa la muestra, y c es la concentración del material que absorbe luz. Cuando la concentración “ c ” se expresa en Mol/L y la longitud en cm, la constante “ a ” pasa a ser el Coeficiente de Extinción Molar, “ e ”. La ecuación pasa a ser entonces: $A = ebc$ y el valor de “ e ” depende de la longitud de onda de medición, por lo que comúnmente debe denotarse con la longitud de onda de trabajo.



Figura 1.7. Atenuación de la onda electromagnética al pasar a través de un medio absorbente.

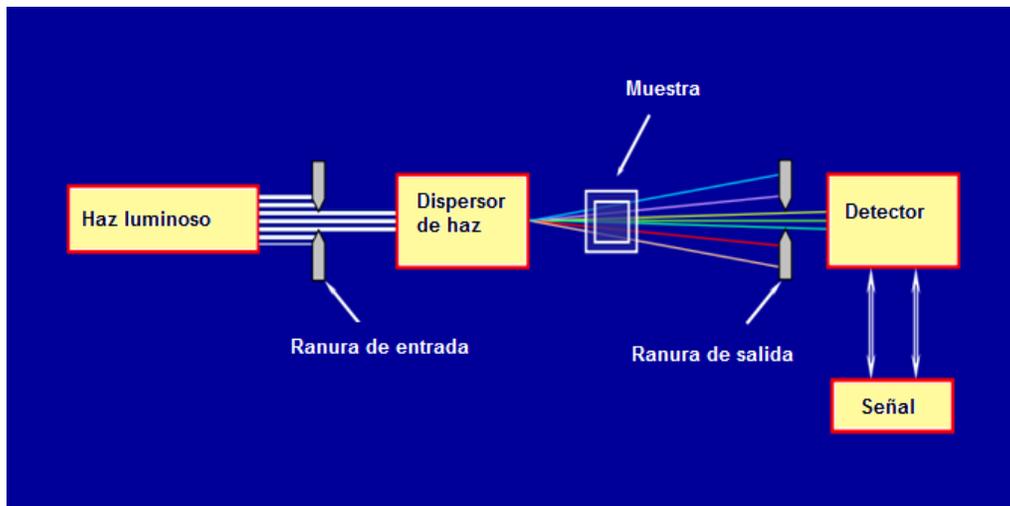


Figura 1.8. Fuentes de radiación. Monocromador. Abertura de entrada para seleccionar una proporción del haz. Abertura de salida para seleccionar un rango de longitud de onda.

Espectrofotómetro UV – Visible. (Ver Figura 1.8) es un instrumento óptico que presenta la capacidad de resolver radiaciones de diferentes longitudes de onda, dentro del rango ultravioleta y visible. Este rango, por lo general se encuentra dentro de los valores de 190 a los 1100 nm.

Fuentes de radiación. Se utiliza comúnmente la lámpara de tungsteno - halógeno y la lámpara de deuterio. Ambas lámparas presentan diferentes características de construcción y trabajo. El uso de una de ellas o de las dos (simultánea o alternadamente), dependen básicamente del analito bajo estudio y del rango de observación que ha de realizar el analista para su trabajo.

El Sistema Monocromador. Es un conjunto de elementos ópticos que se encarga de separar y seleccionar la radiación de la longitud de onda analítica bajo estudio. Este sistema es la parte que dispersa la radiación policromática, para seleccionar un solo tipo de radiación. Presenta los siguientes elementos ópticos: Lentes y espejos, ranuras de entrada y salida ("Slit"), el dispersor (filtro, prisma o rejilla de difracción). Lentes y espejos. Por lo general estos lentes están hechos de un material plástico recubiertos por un baño de plata o de cualquier otra superficie altamente reflectante. Los lentes son biconvexos y por lo general se encuentran por pares, ubicados a la entrada y la salida de radiación, (antes de la muestra y después de ella). La principal función de los lentes es la de enfocar la radiación hacia diferentes partes del instrumento (celda de muestra, monocromador, detector). Las ranuras de apertura ("Slit"). Son espacios vacíos muy finos y discretos que permiten el paso de un haz de radiación monocromática. Estas ranuras de entrada no solo permiten el paso de radiación monocromática de valores discretos, sino que también impiden el paso de radiación de diferentes longitudes de onda que no se deseen para el análisis.

La celda y el compartimento de las celdas. El compartimiento de celdas es la parte física del instrumento en la cual se alojarán las celdas de absorción. Este por lo general es un espacio que presenta uno o más contenedores de muestra (fijo o automático), y las aberturas para las lentes ópticas. El compartimiento de muestras por lo general se encuentra recubierto de una pintura de recubrimiento no volátil, oscura y de muy baja reflexión, lo cual la hace altamente absorbente a un amplio rango de radiaciones (Ver Figura 1.9).

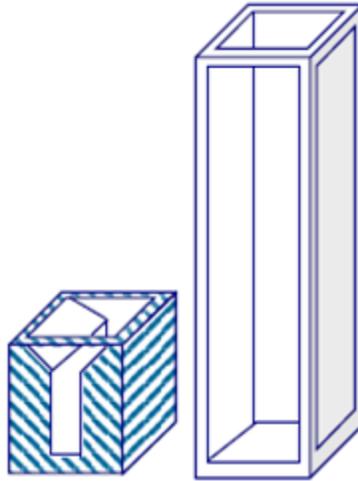


Figura 1.9. El compartimiento de celdas es una cavidad donde se deposita la muestra.

El compartimiento de celdas debe de estar diseñado para alojar una serie de accesorios opcionales como, por ejemplo: la esfera de integración, microceldas, "sipper", etc. Las celdas que se utilizan en el espectrofotómetro por lo general están hechas de vidrio o cuarzo, pero si la aplicación requiere rango visible, y el solvente es agua, pueden utilizarse celdas de plástico desechables. Las dimensiones de estas celdas varían según la aplicación, pero las más comunes son las de 1 cm de paso óptico. Una celda para UV-visible debe de lavarse escrupulosamente con agua y detergente (preferentemente neutro) y luego ser enjuagada con abundante agua destilada o desionizada antes de ponerse a secar. Si la celda queda manchada con algún colorante, dejar remojando la celda en una solución de hipoclorito de sodio por un tiempo máximo de 20 minutos, enjuagar con abundante agua destilada o desionizada y colocar a secar boca abajo.

El detector. Es la parte del instrumento que recibe la intensidad de radiación monocromática de la muestra, y la transforma a un valor de señal eléctrica. Esta señal eléctrica es medida y comparada con respecto a un valor de referencia (blanco de control), para presentar un valor numérico que nosotros podamos entender. El tipo de detector más usado es el tubo fotomultiplicador. Este detector utiliza el fenómeno de la fotoemisión para generar un pequeño flujo de corriente, el cual es amplificado y medido en forma proporcional a la cantidad de radiación incidente sobre el detector.

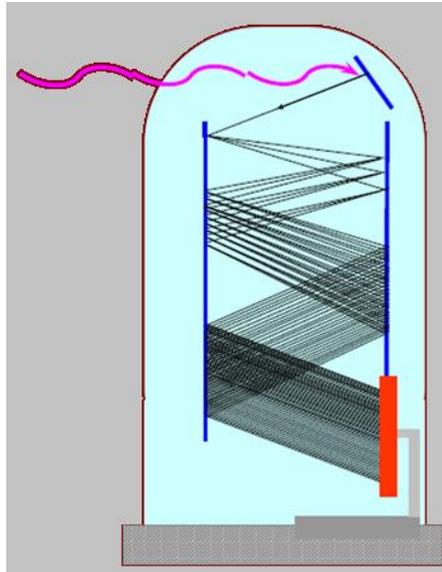


Figura 1.10. El tipo de detector más utilizado es el fotomultiplicador el cual se basa en el fenómeno de fotoemisión de electrones el cual amplifica la señal en cada reflexión.

Cada fotón que cae sobre el detector incide sobre una placa que desprende de 3 a 5 electrones, los cuales chocan a su vez sobre otras placas, generando un efecto de cascada (Ver Figura 1.10). Un detector tubo fotomultiplicador presenta las siguientes ventajas: Alta sensibilidad en todo el rango, repetibilidad de la señal, baja fluctuación de la señal de absorción deriva mínima y bajo nivel de ruido.

La pantalla de presentación de datos. Es la parte del instrumento que permite ver los diferentes datos que pueden conseguirse con el espectrofotómetro. Esta forma de presentación de datos incluye accesorios tales como: diodos emisores de luz, pantallas de cristal líquido, tubos de rayos catódicos, medidores análogos, etc. Por lo general todos los equipos modernos presentan una pantalla gráfica que permite ver tanto el barrido espectral, como los datos cuantificados (Ver Figura 1.11).

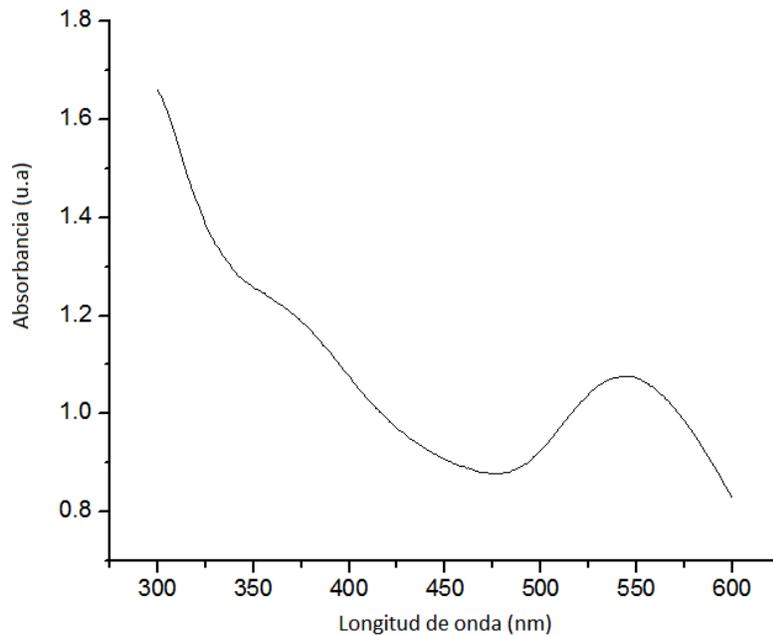


Figura 1.11. Espectro de absorción UV vis de NPs de oro.

1.1.3.3 Microscopio óptico compuesto. Microscopio del griego pequeño (“micro”) y observar (“skopein”), es todo instrumento que nos permite visualizar y estudiar aquellas estructuras cuyos tamaños se sitúan por debajo del nivel de resolución del ojo humano, es decir por debajo de las 100 micras (μm). Solamente realizaremos una descripción del microscopio óptico o compuesto. Con el nombre de microscopio óptico o fotónico, se recogen todos los microscopios cuyo mecanismo se basa en la transmisión de luz visible y no visible (desde la ultravioleta a las radiaciones infrarrojas) a través de un sistema óptico de lentes, prismas y espejos. Este microscopio también llamado compuesto (en oposición al simple que consta de una sola lente biconvexa y se conoce como lupa) consta de tres sistemas (Ver Figura 1.12):

Sistema mecánico: está formado por aquellas piezas que no intervienen en la formación de la imagen ni en el transporte de la luz (tornillos, columna, pie, platina, etc.).

Sistema de iluminación: lo integran aquellos componentes encargados de transportar la luz, dosificarla y dirigirla a través del preparado, por ejemplo.: espejo, condensador, diafragma.

Sistema óptico: incluye todos los componentes que colaboran en la magnificación de la imagen, es decir: **objetivos y oculares** que son las lentes.

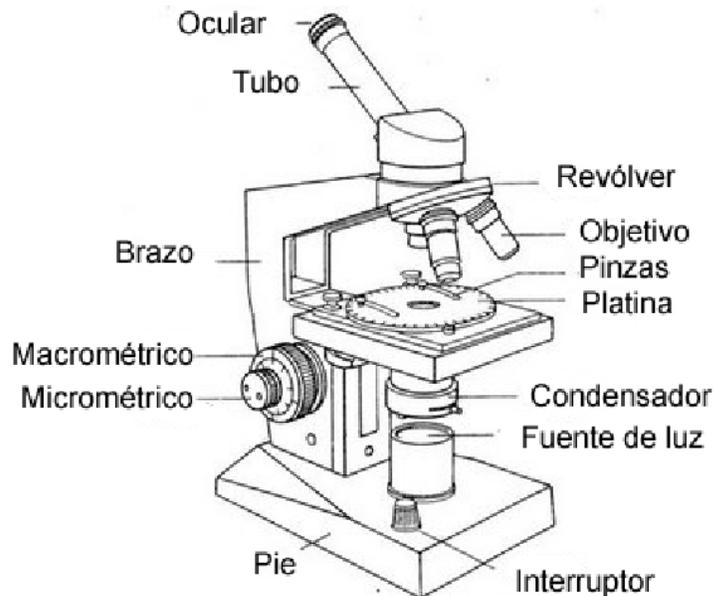


Figura 1.12. El microscopio óptico compuesto y sus sistemas.

El **objetivo** recoge los rayos de luz que atraviesan la muestra, y producen una imagen aumentada de la misma. Los microscopios suelen tener varios objetivos, de distintos aumentos, fijados a una pieza giratoria o revólver.

El **ocular** amplifica la imagen producida por el objetivo, y la enfoca sobre el ojo humano.

El **condensador** concentra los rayos de luz sobre la muestra obteniéndose así una mayor iluminación; suele llevar un diafragma para regular la cantidad de luz.

El **ocular** normalmente tiene un aumento de 10X donde la "X" indica el aumento, por lo que amplifica una imagen 10 veces su tamaño normal. En cuanto a los **objetivos**, por lo común tienen un aumento que varía entre 4X a 45X. Lo normal es encontrar tres objetivos de distinto aumento (4X, 10X y 40X) montados sobre una base giratoria que permite intercambiarlos para aumentar, en forma creciente, el tamaño de la imagen. La imagen resultante estará ampliada tantas veces como el producto de las lentes con las que estoy observando, es decir que, si utilizo un ocular de 10X y un objetivo de 4X, veré la imagen cuarenta veces más grande que su tamaño original. El poder resolutivo es la capacidad que tiene un microscopio (o el ojo humano, etc.) de percibir por separado dos puntos pequeños,

adyacentes y cercanos. Vale decir que es la capacidad para percibir detalles. En el microscopio óptico (MO) es de 200 nm. El poder resolutivo del microscopio es independiente del aumento de este. Depende principalmente de la apertura numérica de la lente y de la longitud de onda de la luz utilizada. Podemos decir que es un valor determinado, entre otras cosas, por el diámetro de la lente. En la Ecuación 1.12, la apertura numérica (AN) de un microscopio óptico compuesto es (Ver Figura 1.13):

$$AN = n \sin(\alpha) \quad \text{Ecuación 1.12}$$

donde n es el índice de refracción, α ángulo de apertura.

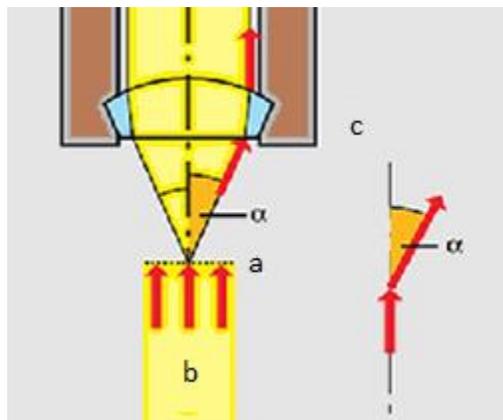


Figura 1.13. El objeto (a) es atravesado por un haz luminoso (b) y son captados por el objetivo (c). Se forma en el cono de luz el ángulo de apertura (α) que es la mitad del cono.

El poder de resolución de un microscopio óptico compuesto está dado [21] por la expresión:

$$R = \lambda / 2AN \quad \text{Ecuación 1.13}$$

Donde R es la resolución en micras, λ la longitud de onda en micras y AN la apertura numérica

Características del microscopio óptico:

Permite aumentos desde 25 a 1500 veces.

El poder de resolución es de aproximadamente 200 nm.

La muestra es atravesada por la luz.

Las lentes son de vidrio.

Los cortes son muy finos y se obtienen con un micrótomo.

Usa una rejilla de cobre como soporte de la muestra.

Se pueden observar algunas celdas vivas y enteras en tiempo real (Ver Figura 1.14).

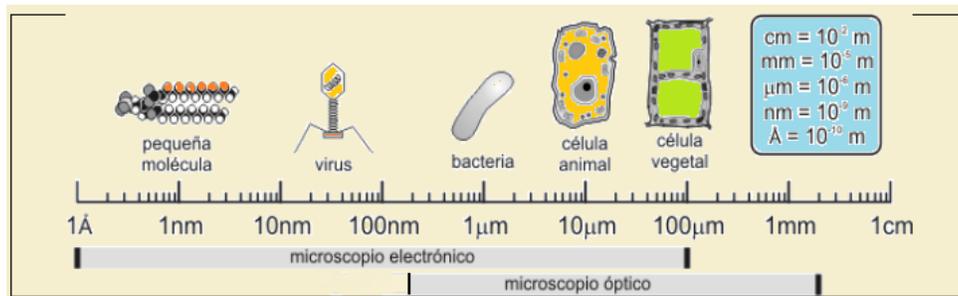


Figura 1.14. Comparación de niveles microscópicos con distintos instrumentos ópticos.

El microscopio óptico nunca puede resolver detalles menores a 200 nm, la medida de una pequeña bacteria. Esta resolución es limitada por la longitud de onda de la luz visible usada para iluminar la muestra. Los microscopios ópticos o de luz pueden aumentar efectivamente alrededor de 1000 a 1500 veces el tamaño de la muestra real; si se incrementase el aumento, la imagen proyectada sería borrosa. El ojo humano sólo puede discriminar dos puntos separados por más de 100 μm. La mayoría de las células son mucho más pequeñas y por lo antes mencionado se necesita del microscopio óptico cuyo límite de resolución es 200 nm.

1.1.3.4. Microscopio Electrónico de Transmisión (MET)

Reseña histórica. De acuerdo con la ecuación de Abbe (Ecuación 1.13) la resolución es directamente proporcional a la longitud de onda utilizada. Si se usa una λ más pequeña entonces la resolución será más pequeña y por consiguiente mejor. En el año 1924 Louis De Broglie sacude los cimientos del conocimiento de su época al enunciar el carácter ondulatorio de los electrones y asignarles longitudes de ondas dependientes de sus energías. Este planteamiento teórico, que luego fue confirmado, sentó las bases para que se pensara en los electrones también como una onda de Broglie, mediante la combinación de algunos de los principios de la física clásica con la teoría cuántica, propuso que las

partículas en movimiento tienen propiedades ondulatorias y que su longitud de onda se puede calcular, en función de su masa y su nivel de energía. La forma general de la ecuación de Broglie (Ver Ecuación 1.14) es la siguiente:

$$\lambda = \frac{h}{mv} \quad \text{Ecuación 1.14}$$

donde λ = longitud de onda (nm), h = constante de Planck (6.6×10^{-34} Joule x segundo), m = masa del electrón (9.1×10^{-31} kg), v = velocidad de la partícula en m/s. De esta manera al aumentar la velocidad de los electrones por medio de voltaje, se tendrá un valor más pequeño de la longitud de onda y por consiguiente mejor resolución. En el año 1926 Busch presenta el diseño de una lente electromagnética; de acuerdo con sus enunciados sería posible enfocar un haz de electrones de la misma forma que en la óptica se enfoca la luz mediante los lentes [22]. Este aporte sin dudas significó el establecimiento del último requisito necesario para que fuera construido un Microscopio Electrónico de Transmisión, mérito que correspondió a E. Ruska y M. Knoll en 1933, invención que le valió al primero el Premio Nobel de Física en 1986.

Funcionamiento. MET es un instrumento que aprovecha los fenómenos físico-atómicos que se producen cuando un haz de electrones suficientemente acelerado colisiona con una muestra delgada convenientemente preparada. Cuando los electrones colisionan con la muestra, en función de su grosor y del tipo de átomos que la forman, parte de ellos son dispersados selectivamente, es decir, hay una gradación entre los electrones que la atraviesan directamente y los que son totalmente desviados. Todos ellos son conducidos y modulados por unas lentes para formar una imagen final sobre una placa digital o dispositivo de carga acoplada (DCA), que puede tener miles de aumentos con una resolución inalcanzable para cualquier otro instrumento en el rango visible. La información que se obtiene es una imagen con distintas intensidades de gris que se corresponden al grado de dispersión de los electrones incidentes. La imagen del MET tal como se ha descrito ofrece información sobre la estructura de la muestra, tanto si ésta es amorfa o cristalina. Además, si la muestra es cristalina, es decir, hay una estructura de planos periódica, puede ocurrir que varias familias de esos planos cumplan la condición de Bragg y difracten de

forma coherente la onda electrónica incidente. Esto da lugar a un diagrama de difracción, que es una imagen de distintos puntos ordenados respecto a un punto central (electrones transmitidos no desviados) que nos aportan información sobre la orientación y estructura del/los cristales presentes. El MET ha logrado aumentar la resolución hasta 1000 veces con respecto al microscopio óptico. La resolución en MET es de aproximadamente .2 nm. Se observa a través del espécimen (trans-iluminación). El espécimen se corta en láminas ultrafinas (en el orden de 100 nanómetros de espesor) que se colocan en una rejilla de cobre de aproximadamente 2mm, la cual es bombardeada con un haz de electrones enfocado. Una silueta del espécimen ampliada se proyecta en una pantalla fluorescente, placa fotográfica digital o dispositivo de carga acoplada (DCA) situada por debajo del mismo.

Elementos que conforman el microscopio electrónico de transmisión:

Emisor de electrones. Una forma común de obtener el haz de alta energía de electrones es por emisión termoiónica: Se utiliza un delgado filamento de tungsteno dispuesto en forma de V. El metal debe calentarse a una muy alta temperatura mediante muy alto voltaje para acelerar a un número importante de electrones que se desprenderán de la punta de la V. Los electrones que se liberan tienden a acumularse próximos a la superficie del metal y con la aplicación de un campo eléctrico entre el filamento (cátodo) y una porción de la columna (ánodo) los electrones son acelerados.

Condensador. El haz inicial de electrones (Ver Figura 1.15) producido tiende a expandirse por sí mismo en forma de cono, debido a repulsión eléctrica y se requiere un haz concentrado. Con la utilización del condensador [23], conformado por una lente electromagnética que funciona de forma radial, el haz de electrones puede ser concentrado radialmente (como si fuera una lente convergente) y enfocararlo de manera más precisa en el espécimen. La lente está colocada entre el cátodo y el plano del objeto. En algunos microscopios se coloca un doble condensador con la finalidad de lograr mayor resolución y aumento; de esta manera se reduce el riesgo de daño térmico y contaminación del espécimen. En la búsqueda de un mayor aumento, es necesario emplear un haz de electrones más potente e intenso, el cual literalmente puede quemar el espécimen, de allí

que la observación deba hacerse rápidamente para que el tiempo de exposición a los electrones sea corto (Ver Figura 1.15).

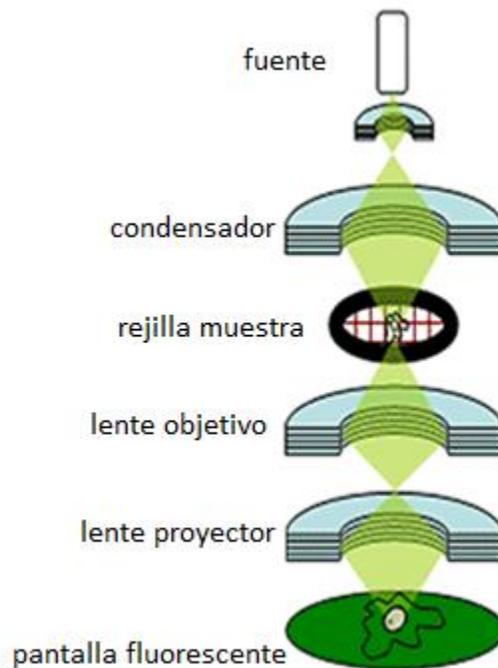


Figura 1.15. Proceso simple de la formación de imagen en el microscopio electrónico de transmisión.

Sistema óptico. Es un conjunto de lentes magnéticas para formar y ampliar la imagen en la pantalla fluorescente una vez que el haz de electrones traspasó la muestra. Así como los fotones son desviados con lentes de vidrio por refracción, tiene que utilizarse otro método para desviar los electrones que puede ser por campos eléctricos o campos magnéticos. Hay una tendencia a utilizar estos últimos para orientar los electrones o sea funcionando como lentes magnéticas para que se requieran menos recursos de vacío y de limpieza continua.

Platina. Es una pieza extraíble perforada en el centro donde se acopla la rejilla de cobre en la cual se coloca la muestra en corte ultrafino para ser atravesada por el fino haz de electrones. Debe poder intercambiarse o hacer movimientos laterales al realizar la observación.

Pantalla o visor y la cámara fotográfica. La imagen bidimensional en un corte plano proyectado por las lentes se recoge en una pantalla fluorescente. Esta pantalla al recibir los

electrones es transformada en luz de diversas intensidades según la cantidad de electrones que cada parte de la muestra dejó transmitir. La pantalla está recubierta de cristalitas de sulfato de zinc. La resolución depende del tamaño de estos cristalitas. También puede ser utilizada la clásica emulsión de cristales de bromuro de plata, que con el revelado se obtiene una microfotografía electrónica o bien utilizar un dispositivo de carga acoplada (DCA), (Ver Figura 1.16).

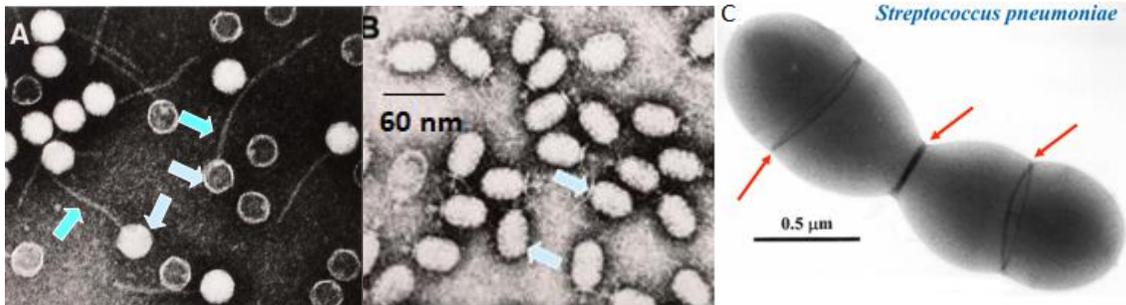


Figura 1.16. Imágenes bidimensionales de MET: Virus de bacteria neumococo (A) (B), Bacteria de *Streptococcus pneumoniae* (C) [22].

Sistema de vacío. Los electrones al chocar con moléculas de aire se dispersan y se alejan de su trayectoria lo cual no producirá la imagen correcta en la pantalla. Además, existe un alto voltaje en el cátodo – ánodo el cual produce descargas si existe suficiente cantidad de moléculas de aire en su trayectoria. Las moléculas de aire favorecen la oxidación en el material del filamento emisor de electrones. Lo anterior requiere eliminar estas moléculas de aire mediante un sistema de extracción de aire o vacío de 10^{-4} o 10^{-5} mm Hg. Ya sea con bombas mecánicas o de difusión.

1.1.3.5 Microscopio Electrónico de Barrido (MEB).

Reseña histórica: Fue necesario esperar más de 30 años, a partir de los trabajos de Knoll del MET en 1933, para que el primer MEB saliera al mercado. La explicación de esta demora fue tecnológica y entre ellas se encontraban los efectos causados por las aberraciones, las dificultades para lograr un sistema de barrido con el debido sincronismo y la necesidad de un sistema de detección con suficiente rapidez de respuesta. En el año 1938 M. Von

Ardenne introduce un sistema de barrido en un MET, dando lugar a un nuevo tipo de equipo, el Microscopio Electrónico de Barrido-Transmisión (MEBT). En el Microscopio desarrollado por Zworykin sobresalen la introducción de un Detector de Electrones Secundarios (DES), al cual se le aplicó una carga de recolección de +50V, así como un Tubo Foto Multiplicador (TFM). Con estos aportes este microscopio solo llegó a una resolución del orden de los 50 nm y aumentos de 8,000X lo que lamentablemente desestimuló a sus creadores que no continuaron los trabajos. En 1948, bajo un proyecto dirigido por C.W. Oatley y McMullan desarrollaron una columna muy eficaz basada en lentes electromagnéticas, logrando una fuente estable de alto voltaje para alimentar el filamento e introducir el Tubo de Rayos Catódicos (TRC) como sistema de registro y observación de las imágenes, aportes que representaron un importante avance en el desarrollo de la Microscopía Electrónica de Barrido. En el año 1956 ocurre otro avance importante cuando K.C.A. Smith introduce el procesamiento no lineal de las señales, el barrido con doble deflexión del haz y la corrección electromagnética del astigmatismo, así como un sistema eficaz de centrado de las aperturas. Dando continuidad a los trabajos de Mc Mullan, Smith, Everjart y Thornly desarrollan en 1960 un detector basado en el empleo de un dispositivo centellador, una guía de luz y un TFM. Este detector significó un aporte tal, que permanece como estándar sin variaciones significativas de su concepción y sin dudas fue la antesala de la salida del MEB al mercado. En la década de los 70's se producen diferentes mejoras y refinamientos sobre todo en las lentes de los microscopios y en el desarrollo de diferentes sistemas de detección, hasta que en 1985 la firma Carl Zeiss obtiene un resultado importante al introducir el primer MEB en el cual el barrido no era controlado de forma analógica sino digital, este aporte luego sería determinante para lograr Mapeos de Rayos X mucho más eficaces, y para corregir defectos de imagen por acumulación de cargas en el espécimen. En el año 1986 surge la Microscopía Electrónica de Barrido controlada mediante computadora. En este momento eran computadoras de propósito específico y a estos equipos se les llamó de primera generación, para diferenciarlos de los que surgieron en el año 1992, llamados de segunda generación, en los que una computadora personal tomaba el control del sistema.

El MEB se compone de los elementos:

Cañón de electrones. (Ver Figura 1.17). Para la generación del haz de electrones se pueden utilizar dos sistemas: el termoiónico o el de emisión de campo. Los de tipo termoiónico, que producen el haz por calentamiento de un filamento, en este caso se utilizan o bien filamentos de Tungsteno o bien cristales de hexaboruro de Lantano (LaB₆). En los cañones de emisión de campo se utiliza un campo eléctrico para facilitar la emisión de electrones. Se requiere unas condiciones de vacío mucho mejores que en los termoiónicos (alrededor de 10⁻¹⁰ Torr). Pero la complicación técnica es compensada por unos valores de luminosidad de varios órdenes de magnitud mayor. Los electrones son atraídos por el ánodo para ser enviados al condensador.

Condensador. Es una lente electromagnética formada con bobinas radiales las cuales reconcentran el haz de electrones (semejante como una lente convergente para fotones) logrando un fino haz. El haz colimado de electrones es enviado a las bobinas de barrido electromagnéticas en las cuales se produce con el fino haz el barrido de la muestra.

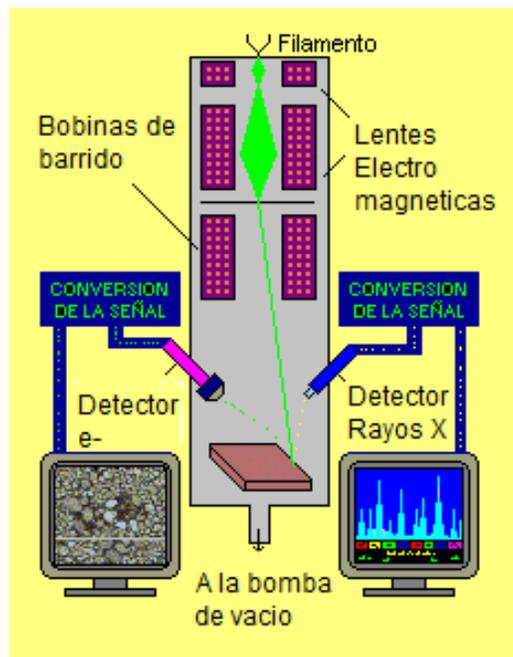


Figura 1.17. Esquema básico de funcionamiento de un Microscopio Electrónico de Barrido

Platina. Es una pieza metálica donde se coloca la muestra entera (sin recortar en planos). La muestra entera es recubierta con una fina capa de metal (aproximadamente 100 nm). Cuando los electrones impactan con la muestra estos pierden parte de su energía debido a distintas interacciones. Parte de su energía inicial se transforma en calor o en emisiones de rayos X. Solamente puede impactar la superficie, así que es ideal para ver celdas y tejidos intactos. Además, se produce también la emisión de electrones que se desprenden de la superficie de la muestra. Estos electrones se conocen como secundarios. El principio de funcionamiento de los microscopios electrónicos de barrido se basa en medir alguna de estas propiedades para extraer información de la muestra observada. Generalmente, esto consiste en medir la cantidad de electrones secundarios que emite la superficie cuando es bombardeada con electrones.

Detectores. El microscopio electrónico de barrido puede estar equipado con diversos detectores, entre los que se pueden mencionar: un detector de electrones secundarios para obtener imágenes de alta resolución, un detector de electrones retro dispersados que permite la obtención de imágenes de composición y topografía de la superficie, y un detector de energía dispersiva permite coleccionar los Rayos X generados por la muestra y realizar diversos análisis e imágenes de distribución de elementos en superficies pulidas.

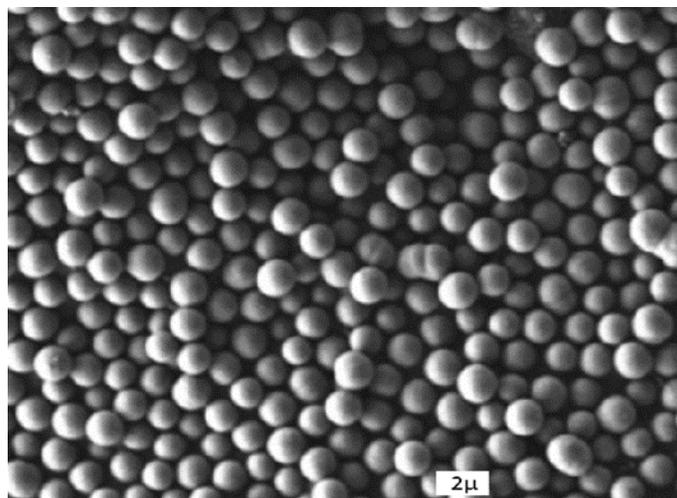


Figura 1.18. Imagen MEB de esferas de óxido de silicio [24].

Imagen. Esta se obtiene del conjunto de datos de la diferente intensidad que el detector registro en cada punto del barrido de la muestra. Esta puede ser desplegada en una

impresión o es enviada a una cámara digital o un dispositivo de carga acoplada DCA. Esta es topográfica, tiene también visión de profundidad [25], o sea en tres dimensiones. (Ver Figura 1.18).

Sistema de vacío. Los electrones al chocar con moléculas de aire se dispersan y se alejan de su trayectoria lo cual no producirá la imagen correcta en la pantalla. Además, existe un alto voltaje en el cátodo – ánodo el cual produce descargas si existe suficiente cantidad de moléculas de aire en su trayectoria. Las moléculas de aire favorecen la oxidación en el material del filamento emisor de electrones. Lo anterior requiere eliminar estas moléculas de aire mediante un sistema de extracción de aire o vacío de 10^{-4} o 10^{-5} mmHg. Ya sea con bombas mecánicas o de difusión.

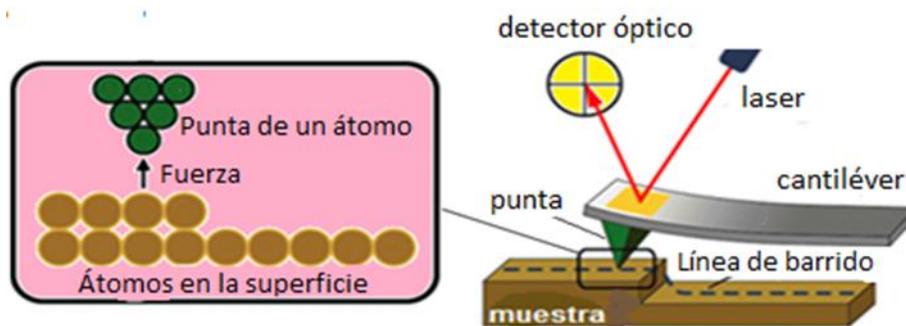


Figura 1.19. Esquema ampliado de funcionamiento del MFA.

1.1.3.6 Microscopio de fuerza atómica (MFA). Pertenece a las técnicas llamada microscopía de barrido con prueba (MBP), que funciona “tocando”. El primero de la familia fue el MBT (Microscopio de barrido por tunelaje) inventado en los 80’ por Binnig & Rohrer (Nobel de Física 1986). La resolución óptica de los microscopios ópticos está limitada por la difracción de la luz y típicamente es de ≈ 200 nm. Las ventajas del MFA son: radio de punta menor a 10 nm, resolución sub-nanométrica, rango de barrido de más de 100 μ m (micras), preciso posicionamiento de la punta y control de fuerza, Permite nano-manipulación. En el MFA se generan imágenes “tocando” la muestra (Ver Figura 1.19). Esta técnica se basa en medir cambios en la magnitud de la interacción entre una punta (prueba) y la superficie de la muestra. La punta puede sentir una muestra mediante la fuerza de atracción o repulsión

con la misma [26]. Esta fuerza deflexiona el "cantiléver" el cual tiene una constante de fuerza muy pequeña y es medida con la elongación mediante la ley de Hooke. Para medir fuerzas estas son detectadas ópticamente por la deflexión del láser. Las puntas (pruebas) se obtienen por micro fabricación. Pueden ser de Silicio, nitruro de silicio, diamante u otros materiales.

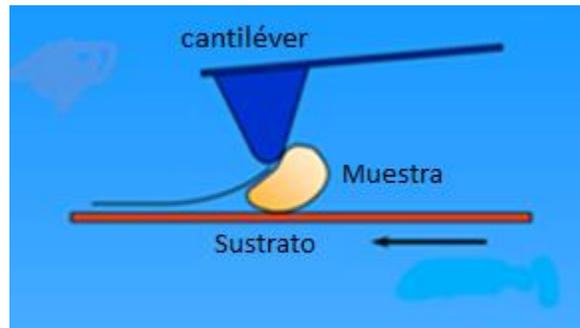


Figura 1.20. Modo de contacto Fuerza vertical pequeña, pero el arrastre de la muestra sobre la superficie provoca fuerzas laterales que podrían arrancar la muestra.

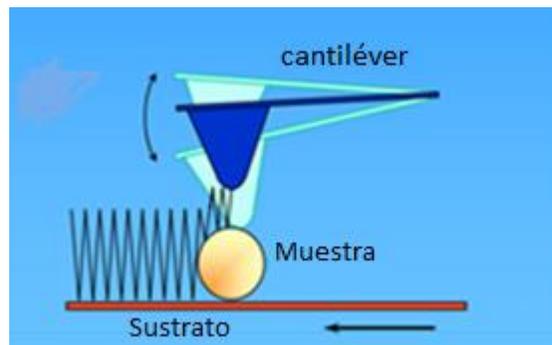


Figura 1.21. Modo vibracional. El contacto es intermitente, la fuerza es predominantemente vertical, no hay fuerza lateral y la resolución lateral es mejorada.

El MFA puede funcionar en 2 Modos de operación (Ver Figuras 1.20 y 1.21). En cada barrido recto se obtiene el perfil topografico bidimensional, despues agregando todos estos perfiles individuales se obtiene un perfil superficial tridimensional (Ver Figuras 1.22 y 1.23).

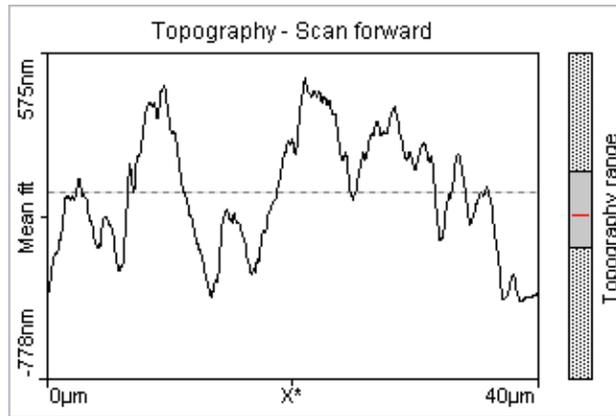


Figura 1.22. MFA Topografía en una sola línea de barrido (bidimensional).

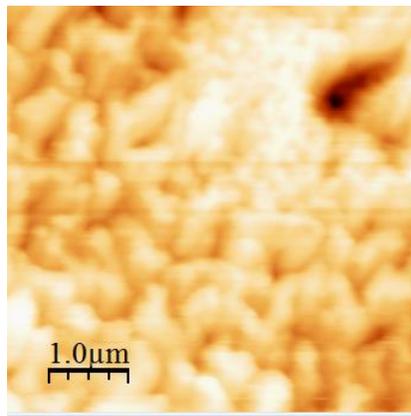


Figura 1.23. Imagen topográfica MFA del barrido completo.

1.1.4 Aplicaciones en fuentes sustentables de energía. Fotoceldas solares (FCS) son arreglos de capas de materiales que permiten transformar la luz solar en corriente eléctrica. Su importancia como fuente de energía eléctrica es que no genera residuos, ruidos y son relativamente simples ni requieren pesada maquinaria de producción. Entre sus aplicaciones está la de poder usarse en lugares alejados ya que no requiere largos cableados para distribución, también es útil en instrumentos sensores de luz o interruptores de alumbrado urbano. La industria de las celdas solares se inició en 1953 cuando Gerald Pearson de los laboratorios Bell desarrolló con éxito una celda fotovoltaica de silicio en estado sólido que convertía 5% de la luz del sol y que producía 5 mW de potencia eléctrica [27], [28]. Hay FCS de una gran cantidad de tipos y materiales, entre las fotoceldas más conocidas están silicio monocristalino, silicio policristalino, telurio de cadmio, di seleniuro

de indio, Graetzel etc., algunas de mayor eficiencia, pero más costosas como el GaAs (arseniuro de galio) además altamente contaminantes. Actualmente la factibilidad en general es limitada dado su alto costo y baja eficiencia. Se tiene aproximadamente una relación de costo de 5 a 1 (dólares) comparado con las fuentes de electricidad convencionales [29]. Actualmente está en boga el uso de materiales nano estructurados en su diseño. Estos nuevos procesos de construcción del material pueden llegar a ser muy costosos además peligrosos a la salud y agresivos al medio ambiente [30], [31]. Por otro lado, actualmente la eficiencia de las fotoceldas solares es cerca de 20% con límite teórico de 31 % para un solo material [32]. También teóricamente por consideraciones termodinámicas puede llegar a 86% utilizando varias películas de materiales [33]. Se ve que gran porcentaje de la energía recibida no se aprovecha ya sea a causa de la banda prohibida inadecuada, las pérdidas por calor, la recombinación, la ineficiencia de los componentes como polos, contactos, reflexiones, esparcimientos en interfaces, transmisión etc.

1.2 Química verde. Los principios de la química verde [34] son:

- No generar o minimizar residuos.
- Fabricar productos y reactivos sin toxicidad.
- Utilizar procesos y síntesis no dañinos. Usar materias primas renovables.
- Utilizar catalizadores muy activos selectivos y reutilizables.
- Evitar disolventes o utilizar disolventes tolerables.
- Minimizar gasto en energía de los procesos.
- Usar productos que se auto degraden o biodegradables.
- Análisis en tiempo real.
- Minimizar el riesgo de accidentes.

Se han invertido 1400 millones de euros, y esto ha permitido que el conjunto de la industria química haya reducido en un 50% las emisiones por cada unidad producida. Del mismo modo se han reducido los vertidos el 78%, es decir a una quinta parte de los generados en 1993. La Química verde es una ciencia porque tiene un objeto y requiere generar conocimientos científicos que actualmente no se poseen. La Química verde está en la interface entre la Química, Toxicología, Ciencias Ambientales, Ciencias Sociales. La Química verde se va a consolidar como un campo muy activo de investigación (interés social).

1.3 Campo Cercano. Los principios de los ochenta han experimentado una revolución en el dominio de la percepción de los fenómenos físicos. Esta revolución es el nacimiento de una nueva generación de sistemas de imagen basados en la detección el uso de campos no propagantes [35]. Algunas técnicas son fundamentalmente similares: el microscopio de barrido por tunelaje (MBT) se basa en la detección de tunelaje de electrones, mientras que el microscopio de barrido en campo cercano (MBCC) detecta fotones. Los fotones tienen propiedades específicas (sin masa, sin carga eléctrica, gran variabilidad en longitud de onda, de cambio de polarización fácil, propagación en el aire y en muchos materiales dieléctricos etc.). Esta especificidad de la radiación óptica hace que el microscopio de campo cercano sea una nueva herramienta capaz de completar armoniosamente la familia de microscopios de sonda basados en pruebas locales [35].

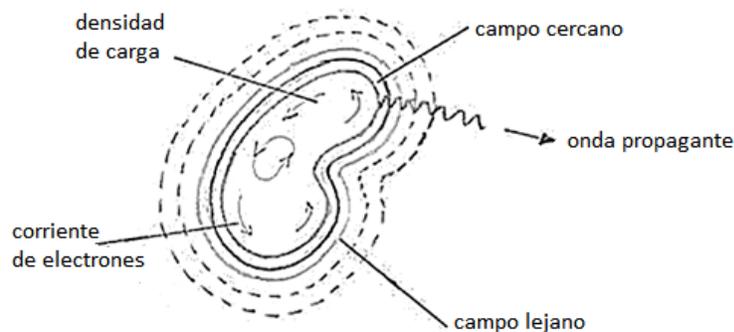


Figura 1.24. Las cargas y las corrientes en el interior del objeto inducen un campo electromagnético radiante desde la superficie. Muy cerca del objeto el campo está formado por componentes propagantes y no propagantes. El campo es propagante lejos de la superficie.

Las cargas y corrientes oscilantes inducen algunas variaciones del campo electromagnético capaz de propagarse desde la superficie del objeto al espacio libre muy cerca del objeto reproducirá la densidad y la distribución actual de la superficie del objeto. Dado que el último puede variar a lo largo de extremadamente pequeñas distancias (en cualquier caso, más pequeñas que la longitud de onda), podemos suponer que el campo muy cerca del objeto variará con tales pequeñas distancias. Dos regiones de campo deben ser distinguidos: el primero de unos pocos nanómetros de la superficie se llamada zona de campo cercano. El segundo es aplicando el principio de continuidad y parece lógico admitir

que la distribución del campo se conoce como la zona de campo lejano y son los campos que se detectan en todos los dispositivos convencionales, tales como microscopios, telescopios y, más en general lentes como en la Figura 1.24. La necesidad de detectar campos no accesibles implica una alteración de la noción de detección de sí mismo en lugar de colocar el colector lejos de la fuente (o el objeto), el colector debe ser llevado a una distancia menor que la mitad de una longitud de onda desde el objeto. En términos generales, podemos decir que el colector capta el campo antes de que se propague. La base del microscopio de campo cercano se ha establecido. Sin embargo, hasta ahora, no hemos hablado de la técnica para capturar las componentes no radiantes del campo. Dado que las componentes que no se propagan tienen la misma estructura que las ondas evanescentes, la única manera consiste en detectarlas por un tunelaje óptico [35].

1.4 Visualización. Visualización es el proceso mediante el cual los datos y conceptos abstractos de un fenómeno son representados en imágenes ya sean gráficas, diagramas, tablas, fotografías, video etc. La visualización directa de un fenómeno es cuando se observa el fenómeno con nuestros sentidos, ya sea en vivo o con una imagen fotográfica o video. Por otra parte, en el caso de la visualización indirecta esta ocurre cuando se utiliza ayuda de instrumentos que magnifican nuestros sentidos como los microscopios de cualquier tipo, detectores de otros parámetros como frecuencias, campo eléctrico, campo magnético etc. La visualización no es un modelo teórico o matemático tampoco es una imagen producto de una simulación matemática. Ya que la visualización directa está más cerca de nuestros sentidos principalmente por la vista, el entendimiento del fenómeno es más fácil, se detecta que los datos estén completos, se puede ver que unos datos son más importantes que otros, facilita la comunicación entre científicos y al ser más simple, más cantidad de personas pueden tener acceso e interés por la misma, lo cual es de gran ayuda pedagógica. Ha sido usado por Galileo (caída de los cuerpos), Newton (dispersión de la luz), Young (interferencia de la luz) y más recientemente, en ondas evanescentes [36], [37].

1.5 Formulación del problema e hipótesis.

Las fuentes usuales de energía en el mundo actual son cada vez más costosas y escasas [38], [39], [40], además altamente contaminantes. Una solución para la energía socialmente aceptable debe ser económica para que sea utilizada de manera masiva. La demanda de energía a escala mundial es cada vez mayor, pues el reto no sólo es buscar fuentes alternas, sino disminuir el índice de contaminación que éstas producen en la obtención del recurso. La energía se obtiene principalmente de la quema del petróleo, lo que provoca un aumento en la cantidad de dióxido de carbono emitido a la atmósfera, el cual, en los últimos 200 años ha pasado de 228 a 383 partes por millón (ppm), y se prevé que llegará a las 550 ppm para finales del siglo XXI, por lo que es urgente tratar de estabilizarlo en 450 ppm como límite razonable, a fin de evitar catástrofes climáticas o envenenamientos masivos a causa del efecto invernadero (calentamiento global) [41], [42]. Existe actualmente el Protocolo de Kioto para prevenir este fenómeno, algunos países no se comprometen a aceptarlo porque podría perjudicar su economía. México está actualmente entre los primeros doce países con mayores emisiones en el mundo. Parte de las soluciones son las fotoceldas solares ya que generan electricidad sin emisiones y actualmente están compuestas de nanoestructuras. Para contribuir a resolver el problema de la contaminación ambiental y favorecer fuentes de energía no contaminantes, se presenta en este trabajo un método simple para fabricar películas nanoestructuradas, una modelación de interacción de la luz con NPs y el análisis de esparcimiento de ondas evanescentes en una interface con la finalidad de entender mejor la interacción luz-materia.

HIPÓTESIS CENTRAL DE ESTA TESIS: La conversión de energía en las celdas se puede mejorar con el uso de estructuras plasmónicas basadas en arreglos de nanopartículas metálicas y debido a la excitación de plasmones que mejoran la absorción al dispersar la luz permite optimizar la eficiencia de conversión. El uso de química verde es un método que permite simplificar la fabricación de películas nano estructuradas de oro sobre un sustrato y el empleo de la microscopía de campo cercano, así como el uso de técnicas de visualización permite caracterizar la eficiencia de conversión.

En esta tesis se propone la técnica verde para sintetizar nanopartículas metálicas, y la implementación de un microscopio de campo cercano en el régimen de microondas para estudiar la interacción entre nanopartículas, y una técnica de visualización directa en el rango visible para el entendimiento del esparcimiento del campo evanescente en las celdas solares.

Objetivo General: simplificar la síntesis de películas nanoestructuradas para favorecer sus aplicaciones principalmente ambientales; mejorar el entendimiento de la interacción de ondas evanescentes con NPs o nanoestructuras; visualizar y controlar el esparcimiento de ondas propagantes producidas por campos evanescentes en las interfaces.

Objetivos específicos:

1. Simplificar la síntesis y deposición de películas nanoestructuradas de oro mediante procesos limpios y sustentables con química verde para favorecer sus aplicaciones médicas o ambientales.
2. Mediante el principio de invariabilidad y en el rango de microondas modelar y mejorar el entendimiento de la interacción de las ondas evanescentes con la materia nanoestructurada.
3. Visualizar y controlar el esparcimiento de ondas propagantes debido a campos evanescentes, en la interface aire-vidrio en la reflexión total interna RTI.

Se presenta en este trabajo un procedimiento de síntesis de nano partículas metálicas y deposición de películas. Se utilizó en esta última química verde la cual no es perjudicial al ambiente además de ser limpia y muy económica. Además, experimentalmente mediante el principio de invariabilidad se analiza la interacción electromagnética de campo evanescente con esferas de diámetro de sublongitud de onda con microscopía de barrido en campo cercano en microondas (MBCCM). También se analizó el esparcimiento evanescente – propagante en interface vidrio aire en RTI y sus posibles implicaciones en aplicaciones, así como en algunos modelos de investigación en esta configuración (RTI) en microscopía.

1.6 Descripción de la tesis. En este trabajo se indica en su orden cada situación que tiene que resolverse. En cada capítulo se muestra la parte experimental, descripción, características y funcionamiento. En el capítulo 2 la importancia de la química verde en el mundo actual, así como la síntesis, caracterización y deposición de películas de nano partículas metálicas de oro por el método de química verde, con su importancia dentro de la aplicación en fotoceldas solares y en biotecnología, en el capítulo 3 la microscopía de barrido en campo cercano en el rango de microondas. En el capítulo 4 se ilustra la visualización del esparcimiento de ondas evanescentes. Finalmente, en el capítulo 5 las conclusiones generales y la perspectiva actual para futuras investigaciones.

Capítulo 2

Películas delgadas de oro vía química verde usando *Aloe Barbadensis*

2.1 Introducción

Las películas compuestas de NPs de metales nobles (por lo general, Au o Ag) han ganado mucha popularidad en la investigación científica y una intensa investigación en nanotecnología, debido a sus interesantes propiedades ópticas [43-49]. La clave es la creación de materiales macroscópicos con propiedades ópticas sintonizables. Las propiedades físicas de las películas delgadas de NPs cambian sustancialmente dependiendo del tamaño, forma y recubrimiento de las NPs en comparación con el material en su estado natural (bulto) [54-56]. Por consiguiente, el tamaño, forma y morfología de la superficie juegan un papel importante en el control de las propiedades de estos materiales. La manipulación de estos parámetros determina de alguna manera su aplicación. Las NPs son partículas entre 1 y 100 nm de tamaño. En nanotecnología, el término nanopartícula es definido como un pequeño objeto que se comporta como una unidad de conjunto con respecto a su transporte y propiedades [50]. La investigación de NPs es un área de gran interés científico debido a su amplia variedad de potenciales aplicaciones en áreas como biomedicina [51], óptica [52] y electrónica [53] entre otras. Las NPs son un puente entre los sólidos volumétricos “bulto” y las estructuras atómicas o moleculares. Un sólido volumétrico debe tener propiedades físicas constantes, independientemente de su tamaño, pero en la escala nanométrica las propiedades son dependientes del tamaño y esto se observa a menudo. En particular, la síntesis de NPs de oro es de gran interés científico, debido a sus múltiples aplicaciones, ya sea interaccionando en estado coloidal o de películas delgadas (desde fracción de nm hasta varias micras). Las NPs de oro tienen propiedades fotoluminiscentes y fototérmicas que son promisorias en investigación de aplicaciones

médicas como en detección temprana y tratamiento del cáncer [54]. La resonancia plasmónica superficial es un fenómeno que ocurre cuando un fotón es acoplado al plasma de los electrones de un metal en este caso, es muy útil en investigación de sensores en óptica [55]. El oro en su estado natural (bulto) posee su característico color amarillo brillante ya que impide fuertemente el paso de la onda electromagnética produciéndose solamente reflexiones. Pero en estado nanoestructurado y de acuerdo con el modelo de Mie [56] para NPs esféricas, admite absorción de algunas frecuencias (colores) y dispersará otras frecuencias las cuales detectamos a simple vista, de acuerdo con la gráfica de absorción. Esto significa que las NPs más grandes dispersan el azul (vemos azul) absorbiendo el rojo (calor) y las más pequeñas dispersan el rojo (vemos rojo) absorbiendo azul. Esto último significa que las partículas grandes podrían ser útiles para eliminar por calor algunos tipos de virus malignos si se logra adherir a estos NPs de oro. Esto es muy útil en algunas aplicaciones médicas ya que solo se elimina selectivamente sin arriesgar todo el tejido sano. Las NPs de oro tienen, una eficiente actividad antibacterial, se han utilizado en tratamientos para tuberculosis [57]. Hoy en día las NPs de oro son importantes por sus propiedades foto terapéuticas ya que en presencia de luz láser se activan desprendiendo calor, siendo muy útiles en el tratamiento selectivo de células tumorales [58]. Debido a su naturaleza, se han desarrollado métodos de síntesis para la formación de NPs. Las NPs pueden ser sintetizadas por métodos físicos, químicos o biológicos. Muchos de los efectos adversos han sido asociados con los métodos de síntesis químicos debido a la presencia de alguna sustancia química tóxica absorbida en la superficie. Los procesos químicos emplean sustancias agresivas al medio ambiente y a la salud como los métodos de síntesis electroquímicos, pudiendo también ser de alto costo económico. Por otra parte, algunos procesos de síntesis con agentes sintéticos pueden desfavorecer a las NPs creadas, debido a que pueden contener trazas de estos agentes, los cuales pueden ser tóxicos al ser ingeridos por humanos. Por lo anterior, actualmente es de gran importancia desarrollar procesos naturales, simples y amigables al ambiente, que involucren sustancias no tóxicas, de bajo riesgo de accidentes y preferentemente que requieran menos consumo de energía [59,60]. Recientemente, la síntesis de NPs inorgánicas se ha orientado a sistemas biológicos

como bacterias y extractos de plantas como *Aloe Barbadensis* [61], *Chenopodium Album* [62], pulpa de remolacha azucarera [63], extracto de fruta de la pera [64], Tansy Frutas [65], curcas *Jatropha* [66,67], el jugo de limón [68], hongos [69,70], [71-73]. La sábila (*Aloe Barbadensis*) es una planta abundante en México y altamente resistente a las inclemencias, ha sido utilizada al menos desde la época prehispánica dadas sus conocidas propiedades benignas y curativas principalmente para la piel, quemaduras, diabetes y lípidos en la sangre.

2.1.1 Nanoestructura

Una nanoestructura es una estructura de tamaño intermedio entre estructura microscópica y molecular en el cual sus detalles nanoestructurales son de nanoescala. En la descripción de las nanoestructuras es necesario diferenciar entre el número de dimensiones en la nanoescala. Las superficies nanoestructuradas (películas) tienen una dimensión a escala nanométrica, es decir, el espesor de la superficie de un objeto es entre 0.1 y 100 nm. Ejemplos de nanoestructura son los nanotubos que tienen dos dimensiones en la escala nanométrica, es decir, el diámetro del tubo es de entre 0.1 y 100 nm, pero su longitud podría ser mucho mayor. Finalmente, las NPs esféricas tienen tres dimensiones en la nanoescala, i.e., la partícula está entre .1 y 100 nm en cada dimensión espacial. Las nanoestructuras bidimensionales (películas). Son importantes dada la extensa aplicación de estas en óptica, como recubrimiento de lentes, espejos, fabricación de pantallas, películas para mejorar contactos, así como divisores de haz, fotoceldas, filtros entre otras aplicaciones. Así como también proteger elementos contra las inclemencias o corrosivos. En medicina evitar reacciones no deseadas entre materiales, como metales dentro del cuerpo humano entre otras. Las películas delgadas se han utilizado en diferentes áreas, forman parte de los materiales avanzados, de diferentes composiciones, polímeros, moléculas inorgánicas, orgánicas, membranas, etc. La aplicación de películas delgadas en dispositivos optoelectrónicos ha progresado rápidamente en los recientes años. Los materiales en forma de películas delgadas se han utilizado ampliamente en conductividad o aislamiento de circuitos electrónicos, en dispositivos electrónicos, fotovoltaicos,

recubrimientos ópticos de variadas áreas, en micro y recientemente en nanoelectrónica. No hay un acuerdo definitivo de términos, pero del uso actual se toma como película delgada si el espesor es de 1 a 100 nm y gruesa en caso mayor. Una película se forma cuando ésta crece a partir de átomos o moléculas que inciden sobre la superficie de un sustrato. Para facilitar su manejo y uso principalmente en las películas delgadas se requiere una base sólida llamada sustrato que regularmente es de vidrio, cuarzo u otro material transparente u opaco. Puede ser también la película en superficies planas o irregulares. Las películas pueden ser de material normal (bulto) o películas nanoestructuradas. Estas últimas son analizadas en esta tesis. Las películas delgadas pueden fabricarse por diferentes métodos de depósito dependiendo del material a depositar, existen algunos muy específicos como capas magnéticas, óxidos dieléctricos y ferromagnéticos, para circuitos semiconductores, polímeros, metales, óxidos metálicos, materiales orgánicos, nanotubos de carbono, complejos organometálicos, entre otros. Existen diversos métodos de síntesis de películas nanoestructuradas. Pueden ser químicos, físicos, fisicoquímicos u otros.

2.1.2 Métodos físicos:

Evaporación térmica (rayo molecular epitaxial). Se ha desarrollado a partir de técnicas simples de evaporación térmica por aplicación de técnicas de ultra-alto vacío (UHV). Este método permite un crecimiento controlado capa por capa y debido a las condiciones de ultra alto vacío se obtienen películas muy limpias, es ideal para procesos de crecimiento. Sin embargo, el crecimiento capa por capa es lento y las técnicas de UHV son costosas.

Preparación de clústeres gaseosos. Que utiliza un láser pulsado de alta potencia para producir vapores atómicos metálicos que son acarreados en un gas inerte y posteriormente son depositados en un óxido monocristalino u otro sustrato, bajo condiciones de ultra alto vacío.

Depósito por rocío o chisporroteo. El proceso más simple consiste en una cámara de vacío, donde el material que será depositado se encuentra en el cátodo (potencial negativo) y el sustrato para la película en el ánodo. Una diferencia de potencial de cientos de volts entre las dos placas conduce a la ignición de una descarga de plasma para presiones de .1 a 10^{-3}

mbar, y las partículas aceleradas se dirigen hacia su objetivo depositándose. Las ventajas son el alto rendimiento, sustratos grandes, buena adhesión al sustrato, control de composición autoajutable y requerimientos de vacío menos riguroso que para evaporación térmica. Los sistemas son muy flexibles y se pueden ajustar a varios requerimientos específicos.

2.1.3 Métodos químicos

Deposito químico de vapor. En este tipo de depósito el crecimiento de la película ocurre a través de una reacción química de los componentes químicos, es decir, los precursores, que serán transportados a la vecindad del sustrato vía fase vapor. Las reacciones químicas que forman la película generalmente utilizan energía térmica a partir del sustrato calentado, pero también pueden inducirse por microondas o luz. El reactor debe tener un flujo de gas controlado y los precursores a reaccionar deben estar a baja presión (10^{-1} a 10 mbar) para evitar colisiones entre moléculas de gas. Este método permite un crecimiento capa por capa a escala atómica permitiendo obtener películas ultradelgadas.

Deposito químico a partir de una disolución. Este método comprende un rango de técnicas de depósito, así como de rutas químicas. En general, el proceso comienza con la preparación de la disolución con la que se realizará el recubrimiento a partir de los precursores que compondrán la película, y además de mezclar la disolución, la preparación debe incluir la adición de estabilizantes, un proceso de hidrólisis parcial, reflujo, etc. La disolución para recubrir se deposita sobre un sustrato por:

- Recubrimiento giratorio. Donde se utiliza un fotorresistor giratorio; es conveniente para placas semiconductoras.
- Recubrimiento por inmersión. El sustrato es inmerso en el material a depositar, se extrae, se drena y se seca. Este método es muy usado en la industria óptica para grandes sustratos no planos.
- Recubrimiento por rocío. El cual se basa en la formación de una nube a partir de la disolución y el depósito se realiza por gravitación o por fuerza electrostática.

La película húmeda debe secarse y pasar por un proceso de hidrólisis y reacciones de condensación dependiendo de la ruta química. La película depositada posiblemente representa una red química o física y bajo tratamiento térmico, por ejemplo, se obtiene una película que cristaliza homogénea o heterogéneamente. El espesor deseado se obtiene por múltiples recubrimientos. Dependiendo del tipo y reactividad de los precursores, la química muestra un amplio espectro de tipos de reacciones. Por un lado, hay reacciones sol-gel que involucran hidrólisis y condensación. Un ejemplo es la formación de SiO_2 a partir de alcóxido de Si. Las ventajas de estos métodos de deposición química a partir de una disolución (CSD) [74] son el excelente control de la composición de la película a través de la estequiometría de las disoluciones para los recubrimientos, y fácil fabricación sobre áreas grandes, hasta múltiples metros cuadrados de recubrimiento con técnicas de esparcimiento por rocío. Las ventajas son dificultades para formar películas epitaxiales, el no poder depositar superestructuras de capas atómicas y una falta de arquitectura específica de las películas. En general los métodos líquidos son más suaves, simples, económicos, limpios en sí mismos y al ambiente, ya que pueden utilizar agua desionizada. Las NPs producidas por este último método son más factibles de que puedan ser procesadas y utilizadas con más confianza aun en aplicaciones médicas.

2.1.4 Algunos métodos de síntesis de películas

La técnica de recubrimiento por inmersión. Es un procedimiento simple y económico frecuentemente usado en películas de semiconductores. Tiene la ventaja de recubrir superficies planas o irregulares. El objeto a recibir la película se sumerge verticalmente en el recipiente con la solución del recubrimiento a un valor de rapidez constante. Después se hace emerger también a rapidez constante mediante un sistema de sujeción adecuado. Al emerger, el recubrimiento al desplazarse deja tras de sí una película que es de más grosor en su parte baja y se evapora en un tiempo determinado el disolvente en forma de xerogel (gel seco). Lo anterior se repite a una frecuencia adecuada a cada disolvente por el tiempo necesario hasta obtener el espesor requerido.

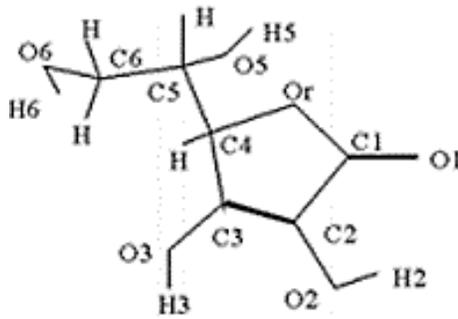


Figura 2.1. Estructura molecular del ácido L-ascórbico

El depósito por baño químico. Es una técnica para preparar materiales en películas delgadas a presión atmosférica y baja temperatura. Con este método es posible fabricar películas delgadas de áreas grandes a un bajo costo. Otro factor que se debe considerar en el baño químico es la disponibilidad de núcleos sobre la superficie del sustrato. Los núcleos se forman cuando especies metal-hidroxilo se adsorben en la superficie y se combinan con otras especies adsorbidas formando pequeños aglomerados. Al proceso de formación de aglomerados se le llama nucleación. Los grupos hidroxilo se sustituyen por iones calcogenuro formando una capa inicial de metal calcogenuro. La deposición de la película se lleva a cabo por la condensación de iones metálicos y calcogenuros sobre esta capa inicial. La composición, estructura y morfología de las películas depositadas por baño químico son altamente sensibles a las condiciones de depósito tales como: condiciones químicas del baño, temperatura y naturaleza del sustrato. El sustrato sirve como un soporte mecánico a la película el cual también puede ser aislante en usos eléctricos este debe ser adherente en amplio rango de temperaturas, debe ser resistente a la temperatura y además tener estabilidad mecánica. Debe ser altamente liso para ser lavable y poder reproducir fácilmente los recubrimientos. Debe ser muy disponible y de un costo razonable. Los materiales comúnmente usados son vidrio, sílice fundida además de cerámicos. También son utilizados materiales flexibles como películas de polímeros orgánicos, pero no resisten calor y son utilizados en aplicaciones específicas. En este capítulo se utiliza el método líquido (coloidal) para sintetizar las NPs de oro y se presenta un proceso mediante la utilización de un extracto natural de esta planta (*Aloe*

Barbadensis). Este extracto contiene ácido ascórbico $C_6H_8O_6$ (Ver Figura 2.1) que es usado como reductor de ácido tetracloroaúrico trihidratado $HAuCl_4 (3H_2O)$ para obtener el extracto y las NPs. La preparación de las NPs fue realizada mediante el método de reducción química:



La nanoestructura bidimensional posteriormente se realiza sobre un sustrato de vidrio mediante la técnica de deposición por baño químico (DBQ líquido). Además, estas películas por su simpleza, y a que se realiza a bajas temperaturas y presión atmosférica son fácilmente reproducibles, económicas, seguras, y amigables al ambiente. Se obtiene el color característico de la nanoestructura de oro y el seguimiento de la formación de las NPs se realizó mediante Espectroscopia de Absorción Ultravioleta (UV vis). Se realizó su caracterización cristalina mediante Difracción de Rayos X (DRX) en la sección 2.3.



Figura 2.2. Aspecto de la planta *Aloe Barbadensis* también conocida como sábila.

2.2 Metodología Experimental

En la Figura 2.2, se ilustra el *Aloe Barbadensis* también conocida como sábila, sábila, aloe de Barbados o aloe de Curazao, entre otros. Es una planta suculenta de la subfamilia *Asphodeloideae* dentro de la familia *Xanthorrhoeaceae*. A partir de su biosíntesis se obtienen los componentes químicos reductores, es decir, el ácido ascórbico $C_6H_8O_6$ de las hojas frescas no oxidadas y otros agentes reductores, nucleantes y estabilizadores. El extracto se preparó con 20 cm³ de extracto de *Aloe Barbadensis* y se mezclaron con 200

cm³ de agua desionizada, se utilizó un sistema de reflujo como el que se ilustra en la Figura 2.3.

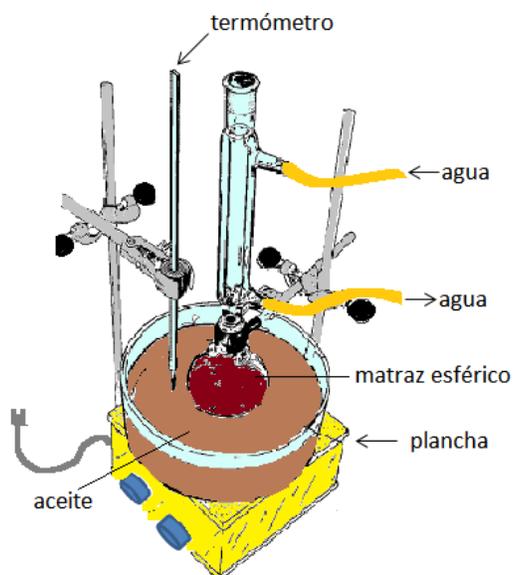


Figura 2.3. Sistema de reflujo utilizado para la biosíntesis de NPs de oro.

Este consiste en un matraz bola, el cual actúa como reactor conteniendo un sistema refrigerante, el cual está dentro de aceite mineral. Adicionalmente, se colocó dentro del aceite un termómetro para el monitoreo de la lectura de temperatura. Posteriormente, se agitó vigorosamente y se llevó a una temperatura de 100°C mediante una plancha en un tiempo de 10 minutos. La solución contenida se filtró 3 veces (para eliminar residuos del extracto en forma de gel) con filtros Whatman #1 y se centrifugó 30 minutos. Posteriormente, se preparó el precursor, que es ácido tetracloroaúrico trihidratado $\text{HAuCl}_4(3\text{H}_2\text{O})$ (Sigma Aldrich) en solución acuosa con una concentración de 1mM bajo agitación durante el cambio de temperatura de 60°C a 100°C. Por último, se inyectaron en la parte superior del sistema de reflujo, 10 cm³ de esta solución. Al recibir el reactor la solución del precursor $\text{HAuCl}_4(3\text{H}_2\text{O})$, después de un minuto, se inicia el proceso de la formación de las NPs de oro, manifestándose en un cambio de color de amarillo rosado a café oscuro. La duración de esta reacción se fijó en un período de 24 horas con el fin de seguir observando el crecimiento. Para sintetizar estas NPs de oro en suspensión coloidal y lograr óptimos

resultados de nucleación y crecimiento, se consideró la variación de los parámetros como concentración del precursor, el agente reductor, la cantidad de estabilizador, la temperatura y el tiempo de síntesis. Para depositar la película a partir de las NPs de oro obtenidas se procedió a lavarlas 3 veces. Este proceso consistió en centrifugar, cambiar agua desionizada y sonificar. Una vez terminado el proceso se procedió a la preparación del sustrato de vidrio mediante sonificación en agua desionizada por 15 minutos.

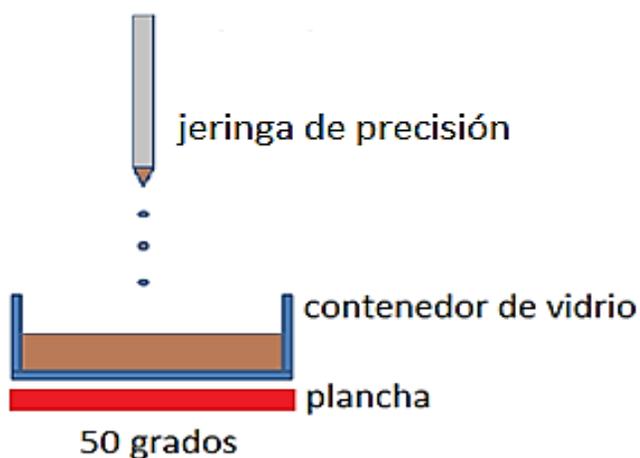


Figura 2.4. Arreglo experimental utilizado para la deposición de las NPs de oro sobre sustrato de vidrio.

Conforme el medio acuoso se evapora a 50°C, al secarse, se desarma el plato quedando en el fondo la película (en este caso, una sola película). El espesor de la película depende de la concentración de la solución depositada y de la cantidad de solución acuosa evaporada (en este caso 200 cm³). Las imágenes del espectro UV vis (ultravioleta visible) se obtuvieron usando una longitud de trayectoria de 10 mm con equipo CARY 5000, La caracterización cristalina de las muestras obtenidas se realizaron mediante difracción de rayos X (DRX). Para ello se utilizó un difractómetro Rigaku Miniflex II.

2.3 Resultados y discusión

La Figura 2.5, muestra la espectroscopia UV-vis de las NPs sintetizadas de oro coloidal. El resultado muestra una energía de absorción a 545 nm. Esta corresponde a la energía de absorción del plasmón de las NPs de oro.

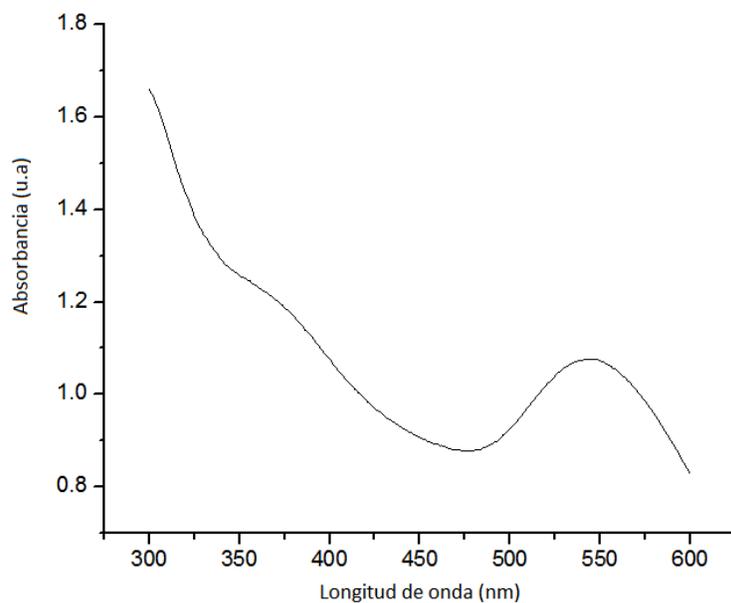


Figura 2.5. Espectro de absorción UV vis de NPs de oro.

Como se mencionó anteriormente, durante el proceso de síntesis se consideraron: la variación de los parámetros como concentración de precursor, el agente reductor, la cantidad de estabilizador, la temperatura y el tiempo de síntesis, para obtener una suspensión coloidal óptima de nucleación y crecimiento. Diferentes cantidades de solución depositaron películas con diferentes espesores que son mostradas en la Figura 2.6.

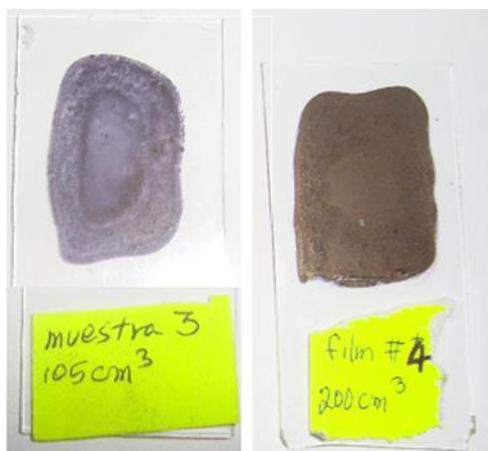


Figura 2.6. Películas delgadas de NPs de oro de diferentes espesores y mayor volumen de solución evaporada.

Del espectro total del difractómetro 2θ de la muestra de NPs de oro desde 5° hasta 90° aparecen señales de reflexión en $38.10^\circ, 44.40^\circ, 64.87^\circ$ y 77.84° . Si se toma de (JCPDS 4-0783) esto corresponde a los planos [111], [200], [220] y [331] de oro. Lo anterior indica que la estructura del cristal de NPs de oro es cubica con centro en las caras (CCC), como se ve en el difractograma de las NPs de oro mostrado en la Figura 2.7.

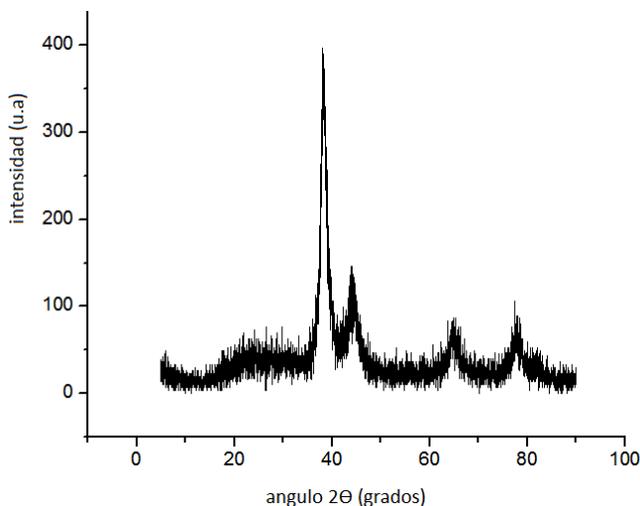


Figura 2.7. Difractograma de rayos X de NPS de oro sintetizadas con extracto de *Aloe Barbadensis* en 1 hora y 60°C .

La media efectiva o dimensión del cristal que compone el polvo es determinada a través de la ecuación de Scherrer's, como se enuncia a continuación:

$$Phkl = k \lambda / \beta \cos(\theta) \quad \text{Ecuación 2.2}$$

donde θ es el ángulo de Bragg, λ es la longitud de onda de los rayos X en nanómetros, $\beta(2\theta)$ es la anchura total a mitad del máximo (ATMM) amplitud de perfil de difracción en escala 2θ en radianes y k es una constante aproximadamente de la unidad. El mejor valor estimado de k en NPs esféricas es 0.89. La ATMM para los planos [111], [200], [220] y [311] de reflexión fueron usados con la ecuación de Debye-Sherrer (2.1) para estimar el tamaño de las NPs. El valor de diámetro calculado para el plano de reflexión [111] fue de 28 nm aproximadamente. Los resultados presentados fueron para *Aloe Barbadensis* de 1 hora y 60°C .

2.4 Conclusiones

El método de química verde es una técnica limpia, sencilla y efectiva que permite sintetizar NPs de oro y depositar la película. Este método comparado con otros métodos permitió reducir el tiempo de la reacción y la temperatura de la síntesis, así como la deposición de NPs de oro. Se describió la biosíntesis de las nanoestructuras fabricadas utilizando el precursor y los surfactantes naturales basados en plantas sin otro agente sintético reductor, solamente agua y solventes benignos de extractos de plantas como reductores a un bajo costo. Las películas delgadas de NPs depositadas en sustrato de vidrio se llevaron a cabo mediante el método de deposición por baño químico (DBQ). Dado el procedimiento natural, limpio y sin trazas de reactivos agresivos estas NPs y películas nanoestructuradas de oro pueden tener uso dentro del cuerpo humano. De su ya conocida propiedad de absorción de calor mediante haz láser de frecuencia adecuada a un tamaño de NPs adecuado y además los resultados de un trabajo previo de NPs de plata (Apendice B), podría tener aplicación en la investigación futura del tratamiento de cáncer. También en sensores, resistencia de materiales (por variar los parámetros físicos con el tamaño del grano). Dada la mínima temperatura, energía, materiales y procesos requeridos en la fabricación de esta película, se mostró la sustentabilidad y economía en sus aplicaciones.

Capítulo 3

Microscopía de Barrido de Campo Cercano en Modo Colección en el Rango de Microondas

3.1 Introducción

Las ondas evanescentes ocurren en diferentes fenómenos físicos y son adecuadas para varias aplicaciones. Se pueden encontrar estudios de ondas evanescentes en áreas como "radiación prohibida", en polaritones de plasmones de superficie y en la fluorescencia de moléculas de implementos cerca de una apertura. Es posible realizar un sondeo directo de ondas evanescentes usando un microscopio óptico de campo cercano de barrido (SNOM). La primera propuesta de un microscopio de superresolución o sublongitud de onda fue sugerida por Synge en 1928 [75]. Cuatro décadas después, en 1972, fue reportado por primera vez el diseño experimental [76]. El experimento fue llevado fuera en el rango de microondas ($\lambda \approx 3$ cm) obteniendo una resolución de $\lambda/60$. Pohl y colegas [77] mostraron la primera versión de este microscopio: denominado microscopio óptico de barrido en campo cercano óptico (MOBCC). El éxito de esta microscopía inspiró inmediatamente varios modos de operación [78], sin embargo, el principio fundamental de las técnicas del MOBCC se encuentra en la detección de las ondas evanescentes [79]. Sin embargo, para todas las versiones de SNOM, el principio operacional se encuentra en la detección de campos evanescentes. El uso de técnicas SNOM en el rango de microondas es una alternativa interesante para la investigación de fenómenos de sublongitud de onda ya que esta técnica hace posible la "escala" del problema óptico en cuestión. En este contexto, el modo colección [80] ha llegado a ser una de las versiones del MOBCC más ampliamente usadas. La razón es, al menos parcialmente, debido a su alta capacidad de estudiar las interacciones locales de campo ópticas. Tales campos locales contienen información acerca del material o geometría del objeto, y el campo puede resultar de procesos comunes de ondas evanescentes locales o procesos más complicados, incluyendo ondas superficiales por el

acoplamiento de electrón-fotón conocidas como plasmones polaritones de superficie (PPS) [81]. En el modo colección, la muestra es iluminada por un campo extendido (por la parte superior o la parte inferior) como en la microscopía clásica, y el campo cercano esparcido es colectado por una prueba local. Un caso particular del modo de colección de MOBCC es el microscopio de barrido por tunelaje fotónico (MBTF) [82,83]. El MBTF usa una punta de fibra desnuda para examinar el campo evanescente de la luz que tiene reflexión total interna en la superficie de la muestra. La punta es traída al extremo del campo cercano de la superficie de la muestra (~10 nm) donde los fotones evanescentes son acoplados hacia el interior de la fibra-punta-fibra y detectados con un fotomultiplicador. El uso de técnicas MOBCC en el régimen de microondas puede proporcionar ventajas e información complementaria al mapeo óptico. Por ejemplo, usando una longitud de onda de microonda de 3 cm cambia radicalmente la escala del experimento y por consiguiente nos permite “escalar” el problema óptico bajo estudio. La microscopía de barrido de campo cercano en el régimen de microondas (MBCCM) ha obtenido resoluciones en la escala de milímetros [76], micrómetros [84] y aun cientos de nanómetros [85,86]. Además, el MBCCM ha sido aplicado en diversos campos tales como la biología [87], las ciencias Naturales [88 – 91] y la física fundamental [92,93]. Aunque en el régimen de microondas la mecánica y los requerimientos de precisión no son tan demandantes como en el rango óptico, la mayoría de MBCCMs hasta ahora reportados no son o al menos hasta el mejor de nuestro conocimiento, de fácil diseño y operación. En un trabajo previo [94] propusimos un diseño simple de MBCCM para operar en modo de esparcimiento a longitud de onda de $\lambda=2.85$ cm (10.525GHz, banda X). El instrumento mostró capacidades como herramienta potencial para testar dispositivos ópticos bidimensionales [95-97]. A pesar de este logro, el microscopio tiene la desventaja de una fuerte señal de fondo en el campo lejano que es típico de los microscopios de campo cercano del tipo esparcimiento [78, 98]. Como se mencionó antes, el MOBCC en modo colección parece ser la técnica más adecuada para registrar las contribuciones del campo cercano local y la técnica discreta total. En este trabajo reportamos el diseño y desarrollo de un MBCCM versátil en modo colección (incluyendo tunelaje). La capacidad del microscopio para mapear un modo evanescente fue

elucidada mapeando una onda estacionaria evanescente. Además, validamos la funcionalidad de nuestro microscopio mapeando interacciones de campo cercano de diferentes sistemas de dipolos puntuales. Probamos que esas imágenes del microscopio contienen información de campo cercano presentando un modelo numérico de la interacción de los dipolos puntuales resonantes. El modelo hace uso de la diádica analítica de Green la cual está basada en la aproximación electrostática de campo cercano.

3.2 Arreglo Experimental

El arreglo experimental como se muestra esquemáticamente en la Figura 3.1 a), consiste en un MBCCM en modo colección usando una (no comercial) guía de onda piramidal tipo corneta como la sonda colectora de campo cercano. La sonda piramidal ha sido propuesta para mejorar el rendimiento y confinamiento de luz en mecanismos MOBCC [99]. El extremo ancho de la guía de onda piramidal está unida a la corneta receptora de microondas mientras la parte angosta se mantiene cerca de la superficie de la muestra. La sonda está hecha de hojas de aluminio y actúa como transición gradual del modo colección/tunelaje de campo cercano al espacio libre, el cual es acoplado a la corneta receptora. La sonda piramidal ha sido rellena con "pelets" (granos) de $n=1.35$ a 10.525 Hz) de estireno a fin de mejorar la eficiencia del modo de propagación dentro de la guía. La resolución del sistema está determinada principalmente por el tamaño de la parte estrecha (Ver Figura 3.1). La fuente de microondas es una unidad comercial la cual consiste en un transmisor de microondas conteniendo un diodo Gunn el cual provee un haz de microondas de salida de 15 mW, coherente, linealmente polarizado de longitud de onda $\lambda=2.85$ cm. La salida está polarizada linealmente a lo largo del eje largo del diodo Transmisor Gunn (es decir, a medida que la radiación se propaga a través del espacio, su campo eléctrico permanece alineado con el eje largo del diodo). La receptora de microondas es una bocina de microondas, idéntica a la del transmisor, que recoge la señal y la canaliza a un diodo Schottky en una cavidad resonante de 10.525 GHz. El diodo responde solo al componente de una señal de microondas que está polarizada a lo largo del eje del diodo, produciendo un voltaje de

corriente continua (CC) que varía con la magnitud de la señal de microondas. El sistema de barrido es un diseño particularmente simple el cual emplea un sistema de 2 motores a pasos para movimiento en el plano XY. El barrido es llevado a cabo en una estructura independiente sobre la cual la sonda lleva a cabo el barrido a lo largo de una muestra fija. Un tornillo de cuerda estándar se usa para aproximar y/o alejar mecánicamente la sonda a la muestra. Una vez colocada la sonda cercanamente a la superficie, el máximo nivel en la señal detectada se toma como el punto de contacto muestra-sonda. Finalmente, la señal es enviada a través de un osciloscopio digital [100] y procesada por una computadora utilizando un "software" desarrollado, el cual incluye herramientas para posicionar la sonda, en el plano XY y regular la velocidad de barrido. La velocidad de barrido está limitada básicamente por el número de datos colectados por cada punto mapeado. Los valores típicos son de 5000 muestras que asegura suficientemente una alta razón señal- ruido en la señal detectada. La resolución del motor a pasos ha sido fijada en 0.125 cm para cada paso (pixel). También se muestra una imagen digital del arreglo experimental en la Figura 3.1 b).

3.3 Marco teórico

3.3.1 Onda evanescente estacionaria

El análisis del patrón de interferencia entre dos ondas evanescentes contra propagantes (onda estacionaria) es generalmente aceptado para calibración de microscopía de tunelaje en campo cercano [101]. El perfil de intensidad de la onda evanescente mencionada antes es el módulo cuadrado de la superposición de las dos ondas evanescentes, y está dado por la siguiente expresión,

$$I(x,z) = I_0 e^{-2K\sqrt{r^2 \sin^2 \theta} \cdot z} \left[1 + r^2 + 2r \cos\left(\frac{2\pi}{\Lambda} \cdot x\right) \right], \quad \text{Ecuación 3.1}$$

donde suponemos que la onda incidente se propaga entre el plano (x, z) con el eje z

siendo perpendicular a la superficie del plano. En la Ecuación 3.1, I_0 y θ son respectivamente la intensidad del campo y el ángulo de incidencia de un plano iluminado, $K=2\pi/\lambda_0$ con λ_0 siendo la longitud de onda en el vacío, n el índice de refracción del prisma, r es el coeficiente de reflexión de la cara del prisma y $\Lambda=\lambda_0/2n\sin\theta$ es el periodo de modulación de la onda estacionaria a lo largo de la superficie plana.

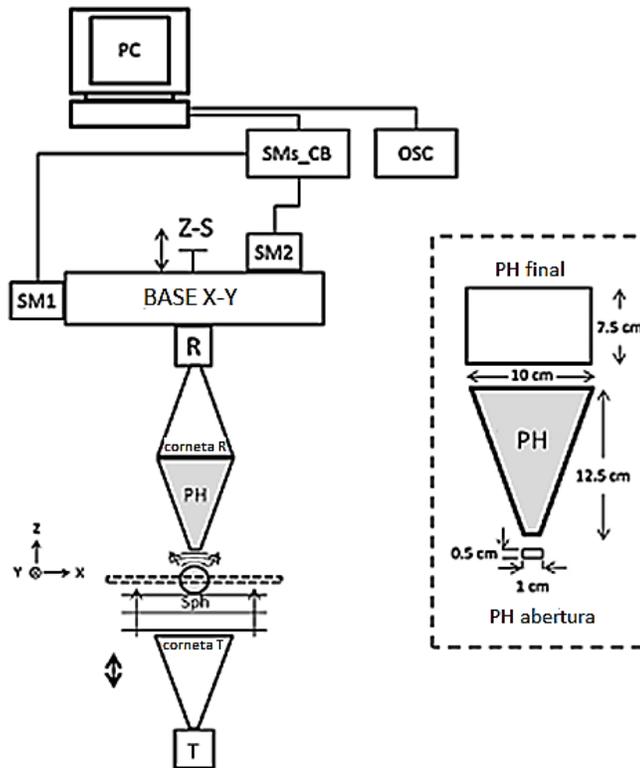


Figura 3.1. a) Esquema del arreglo experimental. T, transmisor; R, receptor; PH, corneta piramidal; SPH, Esfera; PC, ordenador personal. SMs CB, controlador de motor de pasos a bordo; OSC, Osciloscopio Digital; SM1, SM2, motores paso 1 y 2; Z-S-Tornillo para movimiento en z.

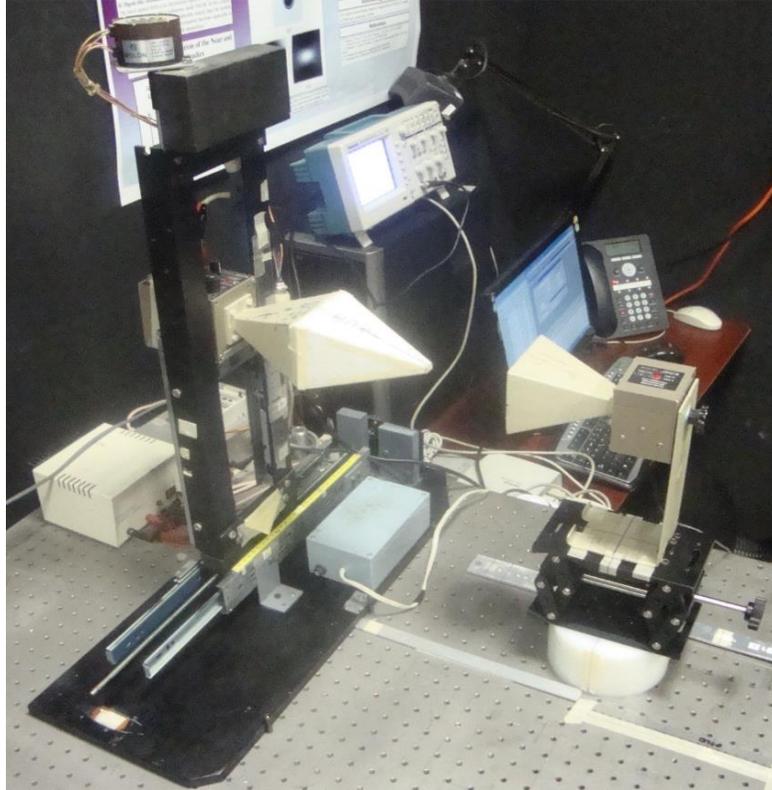


Figura 3.1. b) Imagen del arreglo experimental utilizada para las mediciones de campo cercano en el rango de microondas.

3.3.2. Dipolos resonadores

El campo de la óptica local de un objeto iluminado es de gran interés y a menudo se ha realizado en modo de colección SNOM. En este contexto, cuando un objeto iluminado es considerablemente más pequeño que la longitud de onda incidente, la aproximación no retardada se convierte en aplicable a fin de modelar las posibles interacciones de campo cercano. Esta aproximación considera que los objetos pequeños como dipolos o como un conjunto de dipolos cuyas susceptibilidades pueden incluir efectos disipativos. Estos supuestos conducen a la construcción de un tensor de Green aproximado que describe los términos del campo cercano producidos por tales dipolos. Por lo tanto, el propio campo consistente en el sitio de los dipolos en el proceso de dispersión múltiple toma la forma [102]:

$$E(r_j) = E_0(r_i) + k_0^2 \sum_{j \neq i}^N G(r_i, r_j) \cdot \alpha \cdot E(r_j), \quad \text{Ecuación 3.2}$$

donde $E_0(r_i)$ es el campo auto consistente en el sitio de dispersor a objetos i , k_0 es el vector de onda del campo de entrada en el espacio, $G(r_i, r_j)$ es el tensor de Green para las regiones de campo cercano y lejano (propagador total del campo), α es la polarizabilidad de los dispersores. Aquí la polarizabilidad α incluye un tratamiento superficial, es decir, el acoplamiento del dipolo a sí mismo a través de la reflexión en la superficie. Además, la polarizabilidad, α , es un tensor, que describe el efecto polarizabilidad en cada dirección [83]:

$$\alpha = \left(I - k_0^2 \frac{\alpha_0}{\epsilon_0} \cdot G^S(r, r') \right)^{-1} \cdot \alpha^0, \quad \text{Ecuación 3.3}$$

en donde α_0 es el tensor de polarizabilidad en el espacio libre como:

$$\alpha^0 = \epsilon_0 I 4\pi a^3 \frac{(\epsilon - 1)}{(\epsilon + 2)}, \quad \text{Ecuación 3.4}$$

siendo I el tensor unidad diádica, ϵ , es la función dieléctrica (según la longitud de onda), a es el radio y ϵ_0 es la permisividad de vacío. La Ecuación 3.3 es válida cuando se ha usado la aproximación electrostática longitud de onda larga. Tal aproximación supone que el campo es constante dentro del rango considerado, que se corresponde con el tamaño del objeto dispersor. Para que la aproximación sea válida, la longitud de onda debe ser mucho más grande que el tamaño del dispersor. Si la aproximación imagen dipolo se utiliza en la Ecuación 3.3 el siguiente resultado se obtiene para el tensor de polarizabilidad de la Ecuación 3.2

$$\alpha \approx \left[\frac{(\varepsilon-1)}{(\varepsilon+1)} \cdot \frac{(\varepsilon-1)}{(\varepsilon+2)} \left(\frac{1}{8} \hat{x}\hat{x} + \frac{1}{8} \hat{y}\hat{y} + \frac{1}{4} \hat{z}\hat{z} \right) \right]^{-1} \cdot \alpha^0 \quad \text{Ecuación 3.5}$$

Cabe mencionar que la aproximación dipolar asume que el retardo de fase del campo, cuando se mueve sobre el dispersor, es insignificante. Matemáticamente esto significa que $e^{kr} \cong 1$ para un campo determinado. Esto significa de nuevo que el tamaño del dispersor debería ser menor que la longitud de onda, que es la suposición principal en el modelo. Cuando la Ecuación 3.5 se ha utilizado en la Ecuación 3.2 para determinar la polarización, el paso final es calcular el campo fuera del dispersor-objeto como un campo auto consistente:

$$E(r) = E^0(r) + k_0^2 \sum_i^N G(r, r_i) \cdot \alpha \cdot E(r_i) \quad \text{Ecuación 3.6}$$

Teniendo en cuenta tanto la fuente y los puntos de estar cerca de una superficie de observación, se puede proponer el uso de un campo cercano de aproximación electrostática tridimensional de la diádica total de Green:

$$G_{nf}(r, r_s, \omega) = D_{nf}(r, r_s, \omega) + I_{nf}(r, r_s, \omega), \quad \text{Ecuación 3.7}$$

donde $D_{nf}(r, r_s, \omega)$ es la parte directa del propagador de campo cercano dada por

$$D_{nf}(r, r_s, \omega) = -\frac{c^2}{4\pi\omega^2} \frac{3e_R e_R - U}{R^3}, \quad \text{Ecuación 3.8}$$

siendo r_s la fuente puntual, $R = |r - r_s|$, $e_R = (r - r_s) / R$ y U es el tensor unitario. El propagador indirecto tiene una forma complicada y por lo general se expresa a través de la Transformada de Fourier [103]. Sin embargo, en el límite no retardado y local de la respuesta aproximada, la interacción dipolo-dipolo puede ser tratada como una interacción directa entre el dipolo y su imagen espejo [104]. Por lo tanto, si la superficie mayor coincide con el plano $z = 0$, $I_{nf}(r, r_s, \omega)$ se puede expresar en la forma siguiente:

$$I_{nf}(r, r_s, \omega) = D_{nf}(r, r_{ms}, \omega) \cdot M(\omega), \quad \text{Ecuación 3.9}$$

$$M(\omega) = \frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+1} \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad \text{Ecuación 3.10}$$

donde r_{ms} apunta a la posición de la imagen de espejo de la fuente y la aproximación imagen dipolo se ha usado para modelar mecanismos físicos del acoplamiento electromagnético entre la punta de la sonda y la muestra en una configuración SNOM [105].

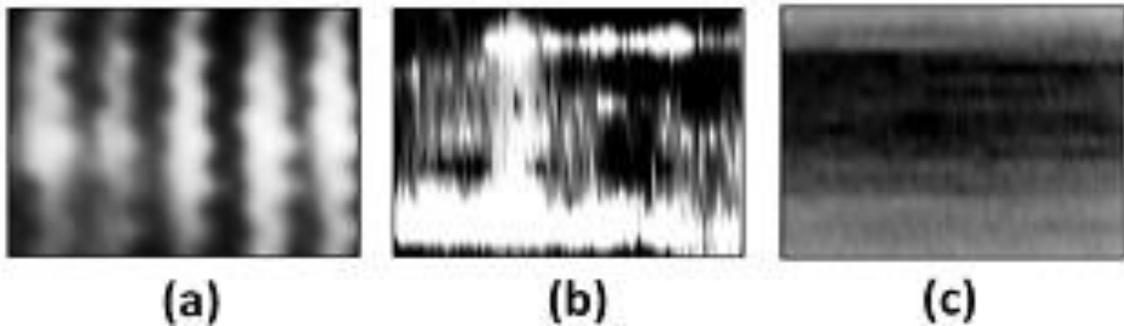


Figura 3.2. Escala de grises de las imágenes de campo cercano de $8 \text{ cm} \times 6 \text{ cm}$ generadas debido a la onda evanescente estacionaria en la superficie sobre la base del prisma de cera. Las imágenes fueron tomadas en el mismo lugar para diferentes distancias sonda-superficie: 0 (a), 2.5 mm (b), y 10 mm (c).

3.4 Resultados

Barrimos el patrón de interferencia de una onda evanescente estacionaria que fue creada para dirigir el haz de microondas perpendicular a una cara lateral de un prisma de cera a 90° y la onda contra propagante en reflexión total interna con amplitudes diferentes (Ver Figura 3.2 (a)). Ambos, índice de refracción y la reflectividad se obtuvieron experimentalmente, dando valores de $n = 1.43$ y $r = 4\%$, respectivamente. En este caso, el microscopio se hizo funcionar en el modo de túnel. El efecto túnel en microondas, a través de un espacio de aire (gap) se ha descrito adecuadamente en experimentos con prismas hechos de pellets dieléctricos [106]. También se observó una oscilación de alta frecuencia perpendicular a la dirección de propagación (Ver Figura 3.2 (a)). La oscilación se supone que

es ruido electrónico y/o vibraciones mecánicas de la prueba. Por lo general, esas oscilaciones de la imagen aparecen como patrones de repetición de la imagen y pueden

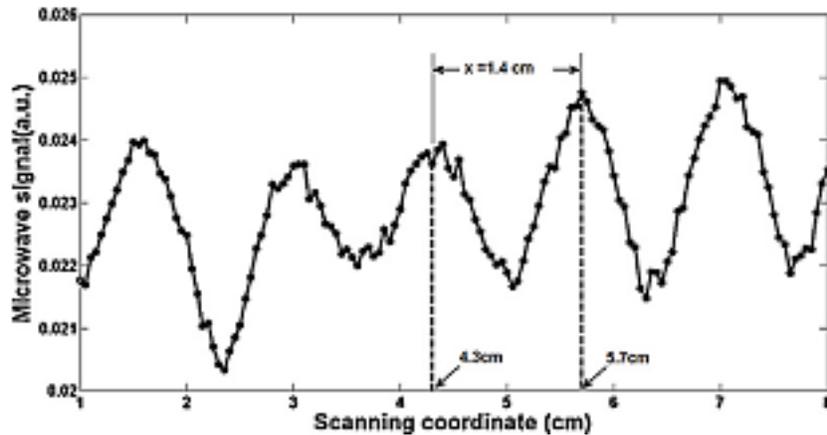


Figura 3.3. Sección transversal de la onda evanescente estacionaria mostrada en Figura 3.2a.

ser modificadas digitalmente a posteriori mediante el uso de procesamiento de imágenes. Si la interacción sonda-superficie es débil, la señal recogida debe replicar el campo total existente en la ausencia de tal sonda, es decir, la sonda actuaría como un detector pasivo [107]. Con el fin de verificar el origen del campo cercano de la imagen grabada, se estudió la dependencia de la señal de la distancia de la sonda con la superficie. Hemos observado que el campo evanescente desaparece exponencialmente con la distancia de la prueba a la interface (Ver Figura 3.2 (a-c)). Por ejemplo, el patrón de una onda estacionaria fue difícilmente visible a una distancia de ~ 2.5 mm (Ver Figura 3.2 (b)). Y luego fue prácticamente independiente de la distancia (Ver Figura 3.2 (c)). Además, el período espacial del patrón de interferencia registrada (Ver Figura 3.3) era bastante cercano del valor deseable de $\Lambda = 1.42$ para los prismas con el índice de refracción de ~ 1.43 como se deduce de la ecuación (3.1). También hemos grabado en el espacio real, y por medios puramente de colección MBCCM, la información de campo cercano de dipolos resonadores localizados. En este contexto, se utilizó una única esfera de acero embebida en una superficie de espuma de polietileno (Ver Figura 3.4 (a)) que se ilumina uniformemente con un frente plano de fase de microondas. Por lo tanto, la esfera de acero interactúa

fuertemente con las microondas mientras la espuma de polietileno es transparente para las microondas. Hemos encontrado que una esfera de diámetro aproximado de 1.75 cm produce un campo cercano esparcido con amplitud de la señal lo suficientemente grande para la detección y procesamiento. Por ejemplo, casi no hay señal obtenida con una esfera de diámetro inferior a 1 cm. En este contexto, cerca del límite de detección de nuestro receptor de microondas, la relación de señal a ruido era baja, y por lo tanto era difícil de medir con precisión la señal, dando lugar a un aumento de la incertidumbre de la señal detectada. Una vez que la esfera apropiada se colocó, se observó que la distribución de la intensidad del campo en el sitio de la sonda, que se explora en el plano (x, y) cerca de la esfera ($z < 1$ mm), produce una imagen del objeto en contraste positivo (Ver Figura 3.4 (b)). Sobre la base de la ecuación (3.6), dicha distribución de intensidad de campo cercano de una partícula compacta puede ser modelada como una suma de N dipolos puntuales situados en una red cuadrada de 3 mm de período. En nuestro caso específico N estaba en el intervalo de 110 a 115 dipolos y se encontró que los datos experimentales fueron mejor ajustados en simulaciones si el diámetro de los dipolos puntuales se fija a 1.45 mm (Ver Figura 3.4 (c)). De aquí en adelante, la totalidad de los sistemas son simuladas para una constante dieléctrica $\epsilon_0 = 1$ and $\epsilon = 9$ [108]. Y las condiciones de iluminación se mantienen iguales para todos los cálculos.

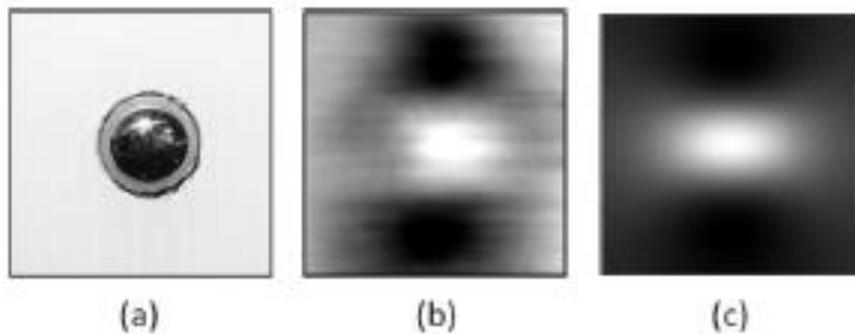


Figura 3.4. Superficie de la imagen digital que muestra una esfera de diámetro de 1.75 cm (a). En escala de grises las imágenes de campo cercano (b), y el cálculo (c) de un punto como dipolo resonador producido por la interacción del sistema de esferas con un frente de fases de microondas plano.

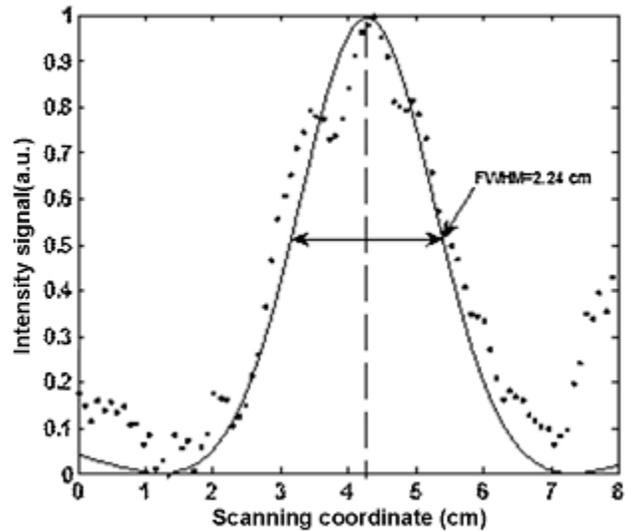


Figura 3.5. Grafica experimental (curva punteada) y numérica (curva continua) de la sección transversal vertical de la resonancia dipolar en Figura 3.4 (b, c) respectivamente.

Las imágenes calculadas muestran representaciones en escala de grises de las distribuciones de la intensidad $|E|^2$ para la longitud de onda de iluminación (2.8 cm). La intensidad total de campo se calculó 8 mm por encima de las esferas y, el haz incidente se ha eliminado; es decir; sólo el campo cercano disperso aparece en las imágenes. Notar que cálculos similares se han realizado para enfocar y guiar PPSs usando arreglos cuadrados de nanopartículas [97]. Comparando ambos valores medidos y calculados de la distribución de intensidad de la iluminación seccional a lo largo de la dirección de polarización de la amplitud de la señal de pico, así como la anchura total a mitad del máximo (ATMM) estaba en bastante buen acuerdo (Ver Figura 3.5). Si la interacción de la resonancia llega a ser muy intensa como podría ser el caso en el que las nanopartículas están muy cerca o incluso en contacto físico una con otra, es decir, en el dominio del campo cercano [102,109], la intensidad de campo total generada por esta interacción no está determinada sólo por el entorno local, sino también por la gran escala geométrica de la estructura. Esta característica se ilustra con el cálculo y distribución del campo total de la intensidad registrada obtenida para un sistema de dos esferas idénticas con una distancia entre partículas de $\lambda/2$ (Ver Figura 3.5 (a)). Los resultados muestran una escasa correlación entre

esta distribución y la estructura del dipolo. En este caso, la intensidad de campo fue distribuida de manera no uniforme a lo largo de la cadena de esferas (Ver Figura 3.5 (b)); es decir, el campo total es diferente del compuesto de distribuciones producidas por una esfera individual como se hubiera esperado. Comparación cualitativa entre los resultados numéricos y experimentales mostraron una correlación regular (Ver Figura 3.5 incisos (b) y (c)).

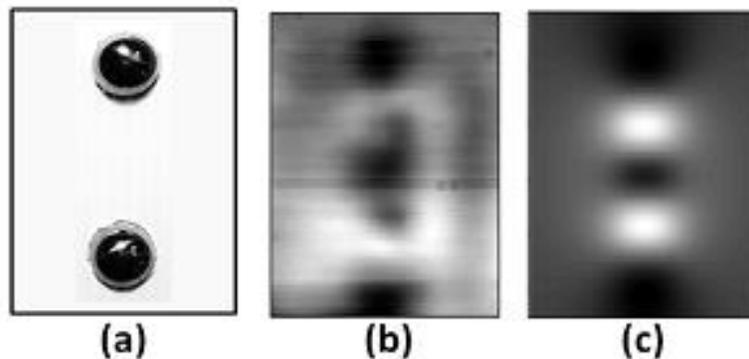


Figura 3.6. Imagen digital de superficie que muestra un sistema de dos esferas idénticas de diámetro de 1.75 cm (a). Imágenes en escala de grises de campo cercano (b), y el cálculo (c) del punto de resonancia dipolar que se produce debido a la interacción del sistema de esferas con un frente de fase de microondas plano.

3.5 Conclusiones

Hemos diseñado y construido un MBMCC, incluyendo el software, la electrónica y mostrado que funciona. El MBMCC mostró capacidades para la formación de imágenes de microondas evanescentes. La naturaleza de la señal detectada fue confirmada por la dependencia de la distancia muestra-sonda en un patrón de interferencia de onda estacionaria generada. La oscilación observada perpendicular a la dirección de propagación tiene su origen en el ruido electrónico y/o vibraciones mecánicas del escáner. Los resultados experimentales obtenidos para un dipolo resonador se han presentado. En este contexto, un sistema sencillo y uno doble de dipolos fueron fabricadas artificialmente poniendo esferas metálicas en una superficie de espuma de polietileno. La única esfera mostró un objeto imagen en contraste positivo mientras que la imagen de un sistema de dos dipolos fue determinada principalmente por la estructura geométrica a gran escala en vez de los alrededores.

Simulaciones numéricas basadas en el formalismo del tensor de Green mostraron una cierta concordancia con los resultados experimentales (Ver Figura 3.6). Los cálculos numéricos fueron llevados a cabo mediante el uso de un simple modelo vectorial dipolar de dispersión múltiple, el cual permite formular explícitamente las ecuaciones lineales para el campo auto consistente, facilitando grandemente la ayuda computacional y las consideraciones de diseño. También se concluye que esta técnica de microscopía puede ser empleada, mediante la incorporación de una fuente de microondas de banda ancha, para el diseño de un mapeo de 2D de plasmón de superficie ("spoof") [110], que es el descubrimiento reciente para confinar, guiar, y manipular microondas en estructuras abiertas en sublongitudes de onda. Estamos llevando a cabo nuevas investigaciones en esta área.

Capítulo 4

Esparcimiento de campos evanescentes: Visualización y Caracterización en el Régimen Óptico

Las ondas evanescentes son ondas confinadas en el campo cercano cuya intensidad muestra un decaimiento exponencial en dirección perpendicular a la interface. Ópticamente, se demuestran experimentalmente mediante la observación de la luz transmitida, cuando la reflexión total interna es frustrada mediante dos prismas estrechamente espaciados. En este capítulo se estudia el esparcimiento del campo evanescente en el campo lejano mediante una técnica de visualización directa en el rango óptico para caracterizar el comportamiento exponencial del campo evanescente, la influencia de la rugosidad de la superficie para esparcir el campo evanescente y la polarización, así como la visualización de la interacción del campo esparcido en presencia de una punta metálica. Esta técnica se puede implementar en el laboratorio con fines pedagógicos.

4.1 Introducción

Recientemente, la conversión de ondas evanescentes en ondas radiativas es de gran importancia en muchos sistemas ópticos para formar imágenes y sistemas de superresolución [111] y conversión de energía lumínica a eléctrica [112]. Para llevar a cabo esta conversión es necesario perturbar el campo cercano, debido a que estos campos están confinados en la interfaz. En este proyecto, la conversión de ondas evanescentes en radiación se aplicó en el régimen de microondas para formar imágenes más allá del límite de difracción [113]. Los mecanismos para convertir una onda evanescente en una onda radiativa (propagante) son mediante objetos pequeños o por la rugosidad inherente en la interface de la superficie, haciendo que parte de su energía pueda convertirse en radiación [114]. Debido a la interface se produce un incremento en la luz transmitida la cual se determina mediante los coeficientes de Fresnel en la interface [115]. No obstante, este

incremento puede aumentarse en varios órdenes de magnitud utilizando multicapas dieléctricas [116]. Una aplicación del campo evanescente óptico es la excitación de plasmones de superficie en una interfaz metálica utilizando un prisma acoplador [117]. Otra aplicación del uso del esparcimiento del campo evanescente es la observación de nanopartículas depositadas sobre una interface [118]. La técnica DELI (por sus siglas en inglés Differential Evanescent Light Imaging) emplea el esparcimiento como mecanismo de observación [119]. Esta técnica de extracción DELI tiene la ventaja de que el campo de propagación del haz no interfiere con el campo electromagnético extraído perpendicularmente a la superficie del sustrato. La iluminación de luz de onda evanescente se utiliza recientemente como un método para la excitación y detección de la dispersión y objetos fluorescentes cerca de la superficie por muestras delgadas. Este método evanescente sensible permite evaluar y estimar cuantitativamente los perfiles de nanopartículas depositadas mediante foto-deposición [120]. No obstante, un problema importante de investigación es la caracterización del esparcimiento del campo evanescente en la interface. Ya que el campo evanescente se crea por reflexión total interna, esto es, para haces de luz incidentes mayores al ángulo crítico, este esparcimiento es dependiente del ángulo con el que incide en la interface cuando viaja del medio denso al menos denso. Esto trae implicaciones en plasmónica. En una configuración de Kretschmann, la excitación de los plasmones de superficie en una película metálica se realiza a través del emparejamiento del vector de onda del campo evanescente y el vector de onda del plasmón [121]. La excitación del plasmón se observa experimentalmente en reflexión como un nivel de intensidad muy baja. Ya que la luz esparcida de una onda evanescente contiene vectores de onda en todas direcciones, la interacción de las ondas evanescentes con la materia a escala nanométrica, tanto como su propagación en el campo lejano es importante por sus aplicaciones potenciales. La visualización óptica directa (VOD) del campo esparcido resulta ser una técnica muy atractiva para entender el esparcimiento de campos evanescentes y la influencia que tiene la rugosidad de la interface. La VOD se basa en la recopilación simultánea de todos los píxeles de una imagen o visión directa por el ojo. Una cámara u observador humano solo siente la radiación por esparcimiento de la interacción de la luz

con la materia. Para mejorar la VOD se emplea la microscopía óptica o de luz [122]. La microscopía óptica está basada en el uso de un microscopio óptico. Esta incluye la luz visible transmitida a través de la muestra o la reflejada a través de lentes simples o múltiples para permitir magnificar la vista de la muestra o la escena bajo observación. La imagen resultante puede ser detectada directamente a través del ojo, mapeada en una placa fotográfica o capturada digitalmente. Robert Hooke fue el primero en publicar trabajos basados en el uso de un microscopio óptico [123]. VOD es una poderosa técnica que ha sido utilizada en un amplio rango de campos de la ciencia incluyendo la física [124], la biología [125], la medicina [126], y la química [127], entre otras. La mayoría de los objetos que uno ve son visibles debido al esparcimiento desde su superficie, siendo nuestro mecanismo primario de observación física. El esparcimiento es un proceso físico donde la luz es forzada a desviarse de su trayectoria recta, debido a la irregularidad de la superficie. Estas irregularidades de la superficie son conocidas como rugosidades las cuales resultan de la acción inherente de los procesos de manufactura [128]. En este contexto, el esparcimiento de ondas electromagnéticas a partir de superficies rugosas encuentra aplicaciones en muchas áreas de la ciencia y la tecnología. Para la mayoría de las interfaces entre los materiales, una fracción de la luz incidente es reflejada desde la superficie al ángulo de incidencia y otra viaja a través del segundo medio de acuerdo con la ley de Snell. Sin embargo, cuando la luz incidente se propaga en el medio más denso, ocurre la reflexión total interna. La RTI es la reflexión de la cantidad total de luz incidente en la frontera entre dos medios. Bajo estas circunstancias, la onda transmitida de luz no puede ser propagante y la única solución a las ecuaciones de Maxwell son las ondas que decaen exponencialmente: Las ondas evanescentes [129]. La primera observación para descubrir la existencia de la onda evanescente fue hecha por Newton en un bien conocido experimento. El nacimiento de la microscopía óptica de barrido de campo cercano (MOBCC), el cual está basado en la reflexión total interna frustrada (RTIF) de luz, lo que renovó el interés del fenómeno mencionado arriba [130]. Una de las justificaciones de este estudio está orientada hacia las aplicaciones de las celdas solares plasmónicas, las cuales son un tipo de celda solar (que incluye la película delgada, el silicio cristalino, el silicio amorfo y otros tipos de celdas) que

convierte la luz en electricidad con la ayuda de plasmones. El grosor varía del PV de silicio tradicional, a menos de $2\ \mu\text{m}$ de espesor y teóricamente podría ser tan delgado como 100 nm. Pueden usarse sustratos que son más baratos que el silicio, como el vidrio, el plástico o el acero. Uno de los desafíos para las celdas solares de capa delgada es que no absorben tanta luz como las celdas solares más gruesas hechas con materiales con el mismo coeficiente de absorción. Los métodos para atrapar la luz son importantes para las celdas solares de película delgada. Las celdas mejoradas en plasma mejoran la absorción al dispersar la luz usando nanopartículas de metal excitadas en su resonancia de plasmón superficial. La luz entrante a la frecuencia de resonancia del plasmón induce oscilaciones de electrones en la superficie de las nanopartículas. Los electrones de oscilación pueden ser capturados por una capa conductora que produce una corriente eléctrica. El voltaje producido depende del margen de banda de la capa conductora y del potencial del electrolito en contacto con las nanopartículas. Todavía es necesaria una investigación considerable para permitir que la tecnología alcance su máximo potencial y la comercialización de celdas solares potenciadas con plasmónicas. En este capítulo se describe una técnica basada en la visualización directa del campo evanescente esparcido en una interface vidrio-aire en el campo lejano, se demuestra el decaimiento exponencial, la dependencia del esparcimiento con el haz incidente, la influencia de la rugosidad en el esparcimiento y la polarización de la luz en la interface, y la interacción del campo esparcido en presencia de una punta metálica.

4.2 Marco Teórico

Uno de los mecanismos para la excitación de un campo evanescente está basado en la reflexión total interna. La reflexión total interna es el fenómeno que ocurre cuando una onda llega a un límite entre diferentes materiales con diferentes índices de refracción, la onda en general se refracta parcialmente en la superficie del límite, y se refleja parcialmente. Sin embargo, si el ángulo de incidencia es mayor (es decir, la dirección de propagación está más cerca de ser paralela al límite) que el ángulo crítico, el ángulo de incidencia al que la luz se refracta viaja a lo largo del límite, entonces la onda no cruzar el

límite, sino que será totalmente reflejado internamente. Esto solo puede ocurrir cuando la onda en un medio con un índice de refracción más alto (n_1) alcanza un límite con un medio de índice de refracción más bajo (n_2). Por ejemplo, ocurrirá con la luz que llega al aire desde el vidrio, pero no cuando se llega al vidrio desde el aire. Los campos evanescentes juegan un papel muy importante en la nano-óptica. Un campo evanescente se puede representar por una onda plana de la forma $\vec{E}(\vec{r}, t) = \vec{E}_0 e^{-i(\vec{k}\cdot\vec{r} - \omega t)}$. Este campo se caracteriza por que una de las componentes del vector de propagación \vec{k} es imaginaria. Esto significa que en la dirección espacial definida por la componente imaginaria de \vec{k} no se puede propagar, sino que decae exponencialmente. La importancia de estos campos radica en el hecho de que están confinados a dimensiones de sub-longitud de onda. Las ondas evanescentes nunca ocurren en medios homogéneos, pero inevitablemente están ligados a la interacción de la luz con las inhomogeneidades. El caso más simple de una inhomogeneidad es una interface plana como se ilustra en la Figura 4.1.

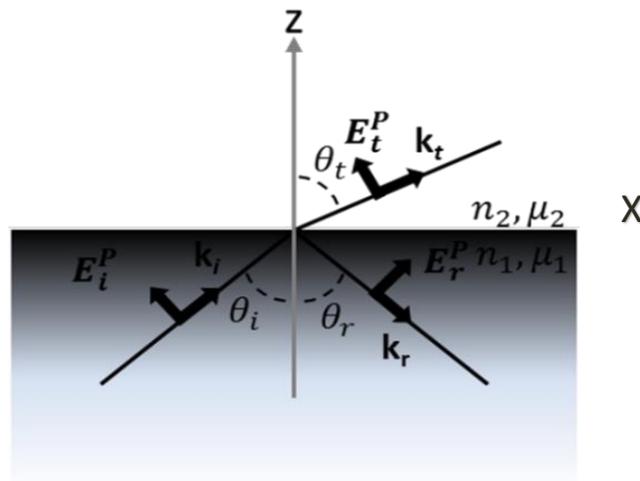


Figura 4.1. Reflexión y refracción de una onda plana.

Una onda plana que incide en una interface plana entre dos medios caracterizados por las constantes ópticas n_1, μ_1 y n_2, μ_2 puede ser reflejada y refractada, las cuales quedan descritas, por las siguientes expresiones:

$$\theta_i = \theta_r, \quad \text{Ecuación 4.1}$$

$$n_i \text{sen}(\theta_i) = n_t \text{sen}(\theta_t). \quad \text{Ecuación 4.2}$$

Sus amplitudes se pueden determinar mediante los coeficientes de Fresnel (Ver Apéndice A). Para una polarización P, el campo transmitido queda determinado por la siguiente expresión

$$E_t = \begin{bmatrix} -E_i^P t^P(k_x) k_{z_t}/k_t \\ 0 \\ E_i^P t^P(k_x) k_x/k_t \end{bmatrix} e^{ik_x x} e^{iz_t z}, \quad \text{Ecuación 4.3}$$

Por otra parte, este campo transmitido lo podemos expresar en términos del ángulo de incidencia utilizando la expresión:

$$k_x = k_i \text{sen}(\theta_i). \quad \text{Ecuación 4.4}$$

Con esta sustitución, los vectores de onda se pueden reescribir como

$$k_{z_i} = k_i \sqrt{1 - \text{sen}^2(\theta_i)}. \quad \text{Ecuación 4.5}$$

$$k_{z_t} = k_t \sqrt{1 - (n_1/n_2)^2 \text{sen}^2(\theta_i)}. \quad \text{Ecuación 4.6}$$

De este modo, el ángulo crítico queda determinado por la condición en

$$1 - (n_1/n_2)^2 \text{sen}^2(\theta_i) = 0, \quad \text{Ecuación 4.7}$$

la cual describe una onda plana refractada con una componente del vector de onda en la dirección de z igual a cero ($k_{z_t} = 0$). Por consiguiente, la onda plana refractada viaja paralela a la interface. Por lo que, de la Ec. 4.7 se tiene que el ángulo crítico queda determinado por la expresión

$$\theta_c = \text{sen}^{-1}(n_2/n_1). \quad \text{Ecuación 4.8}$$

Para una interface vidrio/aire en el régimen óptico, $n_1 = 1.515$ y $n_2 = 1$, el ángulo crítico es $\theta_c = 41.3^\circ$. Para $\theta_i > \theta_c$, k_{z_t} es imaginario. Por lo que el campo transmitido, expresado en función del ángulo de incidencia se puede describir como

$$E_t = \begin{bmatrix} -iE_i^P t^P(\theta_i) \sqrt{(n_1/n_2)^2 \text{sen}^2(\theta_i) - 1} \\ 0 \\ E_i^P t^P(\theta_i) (n_1/n_2) \text{sen}(\theta_i) \end{bmatrix} e^{i \text{sen}(\theta_i) k_x x} e^{-z/d}, \text{ Ecuación 4.9}$$

donde la distancia de decaimiento se puede calcular a partir de la expresión

$$d = 1/\sqrt{(n_1/n_2)^2 \text{sen}^2(\theta_i) - 1}, \text{ Ecuación 4.10}$$

Esta expresión describe el campo que se propaga a lo largo de la superficie, el cual decae exponencialmente en el medio de transmitancia. De este modo, una onda plana incidente a un ángulo $\theta_i > \theta_c$ crea una onda evanescente. La excitación del campo evanescente con una onda plana a una incidencia supercrítica es referida como reflexión interna total (Ver Figura 4.2).

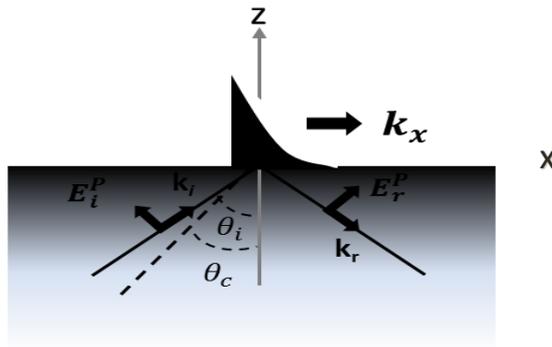


Figura 4.2. Excitación de una onda evanescente o reflexión interna total.

Para el caso de la interface vidrio/aire, la distancia de decaimiento es $d = \lambda/2.22$ para un ángulo de incidencia de 45° . Para $\theta_i > \theta_c$ k_{z_t} llega a ser complejo y, consecuentemente la fase relativa de la onda reflejada y de la onda transmitida experimentan un corrimiento en fase, el cual es originado por el corrimiento Goos-Hanchen. Además, para una polarización P de excitación, esta resulta en una polarización elíptica del campo evanescente con el vector de onda rotando en el plano de incidencia.

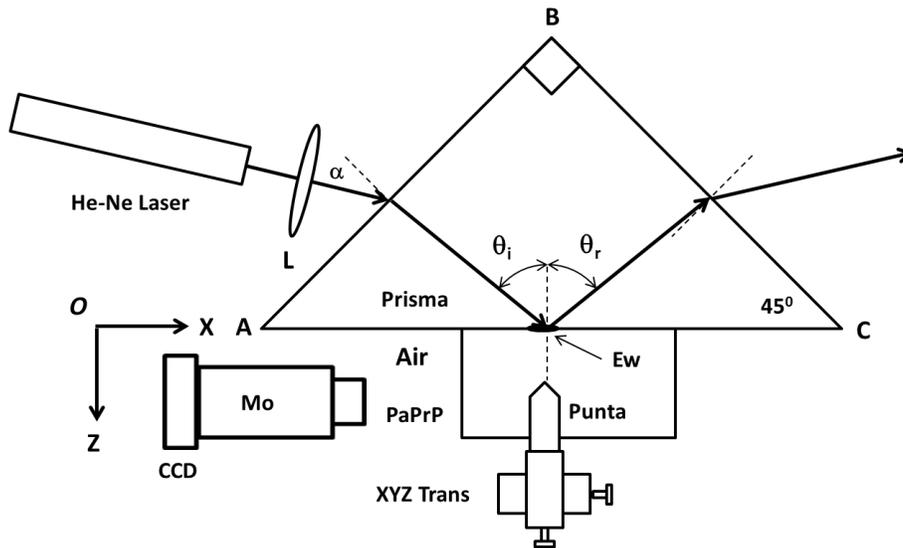


Figura 4.3. Esquemático del arreglo experimental empleado para visualizar el haz incidente a diferentes ángulos, y orientación del sistema de coordenadas. **L**-Lente, **Mo**-Microscopio, **CCD**-Cámara digital, **XYZTrans**-Montura de traslación XYZ, **Ew**-Campo evanescente, **PaPrP**: Plano de proyección paralelo.

4.3 Arreglo experimental

Un esquemático del arreglo experimental utilizado para la visualización del campo evanescente mediante la técnica de VOD se muestra en la figura 4.3. El arreglo en su forma básica consta de una fuente láser de He-Ne (longitud de onda 633 nm, 5 mW de potencia, polarizado linealmente), un prisma rectangular de 45° (Sílice Fundida, índice de refracción 1.457 a 633 nm), una cámara digital (SONY Cyber-shot, 12.1 Mega pixeles), una montura de rotación con micrómetro (Thorlabs, Modelo PR01, resolución angular de 0.1 grados), y una superficie plana para proyectar secciones transversales del campo esparcido. Para la observación del esparcimiento del campo evanescente con una punta prueba metálica se incorporó al arreglo básico un microscopio estereoscópico óptico (2x, 4x, Iroscope FP-24) y un sistema de traslación XYZ (Newport). El haz proveniente del láser se hace incidir a un ángulo mayor del ángulo crítico ($\theta_c = 43.3^\circ$) para estar en la condición de reflexión interna total y de este modo crear un campo evanescente en la hipotenusa del prisma. La polarización del haz es paralela al plano de incidencia. Este plano conformado por el haz

incidente y el haz reflejado es perpendicular a la hipotenusa del prisma. Para visualizar el campo evanescente esparcido por la rugosidad inherente de la superficie del prisma, el plano de proyección es colocado paralelo al plano de incidencia para obtener una sección transversal en el plano XZ. Sin embargo, la evolución del campo evanescente esparcido en el plano YZ, se realiza colocando el plano de proyección perpendicular al plano de incidencia. De este modo podemos visualizar el volumen del campo evanescente esparcido confinado en la superficie. Para ambos planos de proyección (XZ, YZ) se utilizó una cámara digital acoplada al microscopio para la adquisición digital de la imagen. El plano de proyección consistió en una superficie rígida de color blanca cuya superficie fue preparada de tal modo que permitió observar la imagen del campo esparcido. Para la obtención de las imágenes digitales del esparcimiento del campo se utilizaron diversas puntas metálicas. Estas puntas consistieron en una punta de prueba metálica de acero de cuerpo cilíndrico de diámetro 1 mm y una punta esférica de 50 μm de diámetro, y una punta prueba rectangular bidimensional de aluminio con cuerpo de 6 mm de espesor y 10 mm de ancho y punta triangular. La preparación de estas puntas se realizó mediante un proceso de pulido mecánico utilizando lijas de diferentes granos. El sistema de traslación XYZ se empleó para mover la punta prueba en diferentes coordenadas. Para investigar la influencia del tamaño del haz en el esparcimiento del campo evanescente se adicionó una lente convergente (Newport, distancia focal 75 mm).

4.4 Resultados y Discusión

La Figura 4.4 muestra el haz transmitido para diferentes ángulos de incidencia en una interface vidrio-aire. Conforme el ángulo de incidencia se aleja de la normal a la superficie cuando esta se propaga del vidrio al aire, se observa que el haz transmitido tiende a ser paralelo a la interface vidrio-aire conforme el haz incidente se aproxima al ángulo crítico.

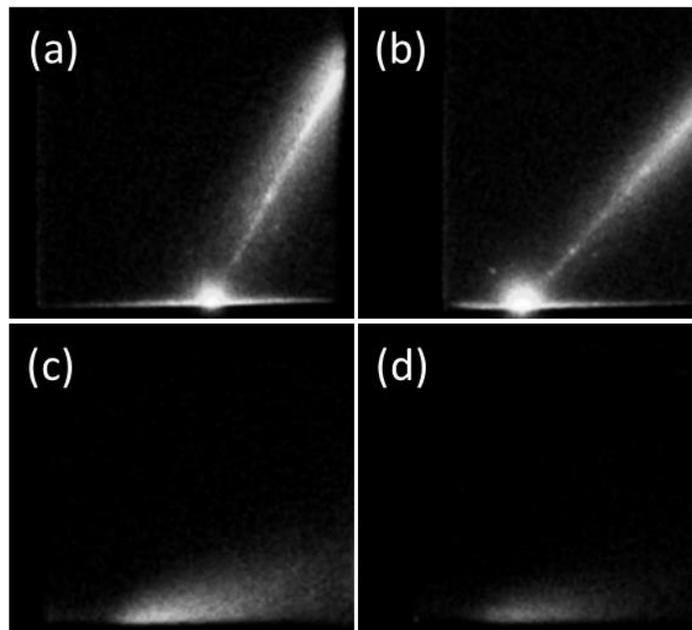


Figura 4.4. Haz transmitido en la frontera vidrio-aire para diferentes ángulos de incidencia. Ángulo incidente (a) 20° , (b) 30° , (c) 41.5° , y (d) 60° .

Esto es debido a que el haz cuando va de un medio denso a uno menos denso experimenta una mayor desviación con respecto a la normal de la superficie (Ley de Snell) (Ver Figuras 4.4 a-b). Por otra parte, además del haz transmitido, se observa una zona brillante. Esta es debida al esparcimiento de la luz cuando interactúa con la rugosidad inherente de la superficie, misma que se puede observar también por debajo de la interface vidrio-aire. Esto es similar a la reflexión difusa cuando un haz incide sobre una superficie rugosa proveniente del aire. Cuando el haz incidente alcanza el valor del ángulo crítico, el haz transmitido está completamente paralelo a la interface ($\theta_t = 90^\circ$). En ese momento, se crea una onda evanescente (condición de reflexión interna total) (Ver Figura 4.4 c). En este caso, la componente z del vector de propagación del haz transmitido es imaginaria, por lo que experimenta un decaimiento exponencial en esa dirección. Conforme el ángulo de incidencia sobrepasa el valor del ángulo crítico, el campo esparcido tiende a disminuir (Ver Figura 4.4 d). Esto es debido a que el campo evanescente se redistribuye inversamente con

el coseno del ángulo de incidencia, conservando la dirección de máximo esparcimiento (Ver Figura 4.5.).

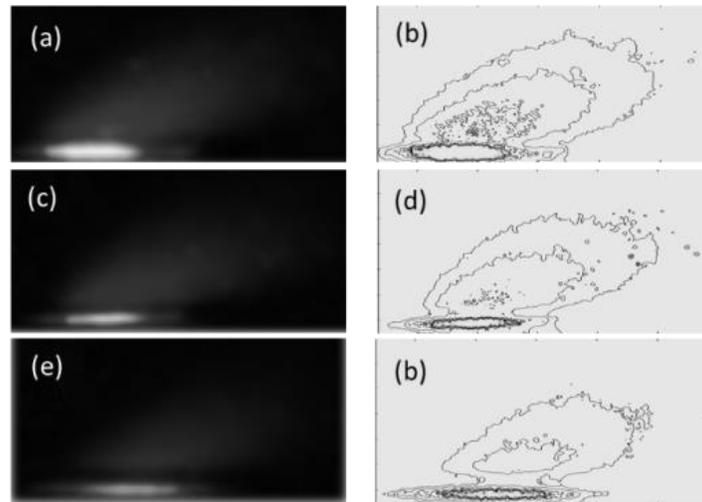


Figura 4.5. Variación del esparcimiento a diferentes ángulos de incidencia bajo reflexión interna total: (a) 46° , (b) 54° , y (c) 62° . En (b), (d) y (e) se muestra un mapa de contornos de la luz esparcida, respectivamente.

La Figura 4.6 ilustra la extensión del campo esparcido producido por el campo evanescente con la rugosidad inherente de la superficie.



Figura 4.6. Extensión de la luz esparcida debido a la interacción de la onda evanescente con la rugosidad inherente de la superficie.

Para observar este esparcimiento utilizamos una pantalla de proyección paralela al plano de incidencia, como se describió en la sección 4.3. La extensión de este campo esparcido en el campo lejano cubre un área aproximada de 1 cm^2 . La dirección de este campo esparcido

sigue la dirección del vector de propagación del haz transmitido. Debido a la naturaleza evanescente del campo este es adquirido por la luz esparcida. La Figura 4.7 ilustra un haz incidente en la interface vidrio-aire a 45° yendo del medio más denso al menos denso. La trayectoria del haz incidente se puede ver debido a la interacción del haz al paso por esparcimiento con el material. En este ángulo el haz experimenta la reflexión interna total por lo que se puede observar el esparcimiento del campo evanescente. El haz reflejado incide con la cara del prisma de 45° , el cual experimenta una reflexión en la misma dirección debido al coeficiente de reflexión vidrio-aire siendo este del 3% para incidencia normal. Este haz nuevamente vuelve a incidir en la interface vidrio-aire a un ángulo de 45° creando un campo evanescente pero opuesto. Podemos observar que ambos campos esparcidos tienen la misma dirección, pero en sentidos opuestos.

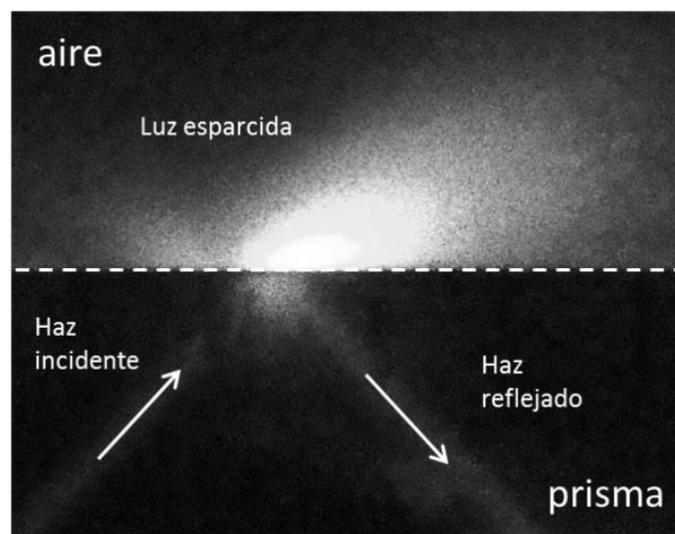


Figura 4.7. Distribución de intensidad de la luz esparcida por la superficie del prisma para un haz incidente a 45° . La línea de trazos muestra la interface prisma-aire.

Mencionamos anteriormente que la rugosidad inherente de la superficie provoca el esparcimiento del campo evanescente. Este esparcimiento puede intensificarse conforme la rugosidad se incrementa.

La Figura 4.8 ilustra una secuencia de imágenes del campo esparcido en presencia de un material esparcidor que modifica la rugosidad inherente de la interface vidrio-aire. En el mejor de los casos, la rugosidad media inherente para una superficie de vidrio óptico pulida comercialmente es de 3 nm a 5 nm. Esta rugosidad es suficiente para esparcir el campo evanescente para un haz incidente en la condición de reflexión interna total. La influencia de la rugosidad en la distribución de la luz esparcida del campo evanescente es muy importante en plasmónica al estar en contacto con arreglos nano estructurados como los que se fabricaron en este trabajo por la técnica de química verde. En nuestro caso, investigamos este efecto colocando diversos materiales esparcidores.

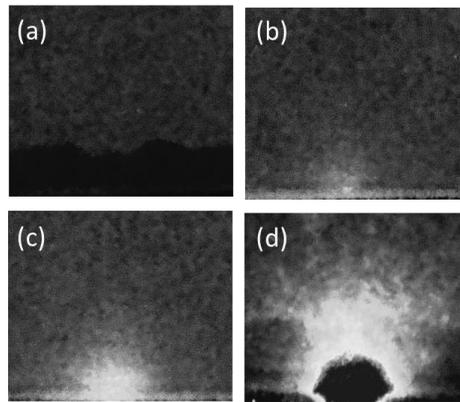


Figura 4.8. Vista transversal de la luz esparcida en la superficie del prisma utilizando un plano de proyección. El material esparcidor consiste en (a) una película de aceite de inmersión, (b) sin material, (c) vidrio en polvo, y (d) una película de grasa.

Cuando se puso aceite de inmersión (de índice de refracción = 1.515) sobre la superficie, no se observó luz esparcida, esto debido a que la presencia de la película de aceite elimina la rugosidad inherente de la superficie formando una nueva interface aceite-aire, como se ilustra en la Figura 4.8a. Cuando el aceite es removido de la superficie, esta rugosidad se hace presente observando nuevamente la luz esparcida como se muestra en la Figura 4.8b. A fin de modificar la luz esparcida, se puso polvo de vidrio sobre la superficie. Se observó un incremento en la cantidad de luz esparcida, esto es debido a que no se cumplió la condición de reflexión interna (Ver Figura 4.8c). Por último, se puso una película de grasa

sobre la superficie, la cantidad de luz esparcida que se observó fue mucho más intensa que cuando se puso el polvo de vidrio (Ver Figura 4.8d). Cabe mencionar que esta rugosidad puede modificar de forma asimétrica esta distribución variando las condiciones del material esparcidor. Otro resultado generado en este trabajo se relacionó con la influencia del tamaño finito del haz incidente cuando se encuentra bajo la condición de reflexión total interna. El tamaño finito del haz influye en la distribución de la energía del mismo. Este se puede observar en toda la extensión de su sección transversal perpendicular a su vector de propagación (Ver Figura 4.9). Conforme el tamaño se hace más pequeño hasta llegar al límite de difracción, tiende a un campo evanescente casi simétrico (Ver Figura 4.9a).

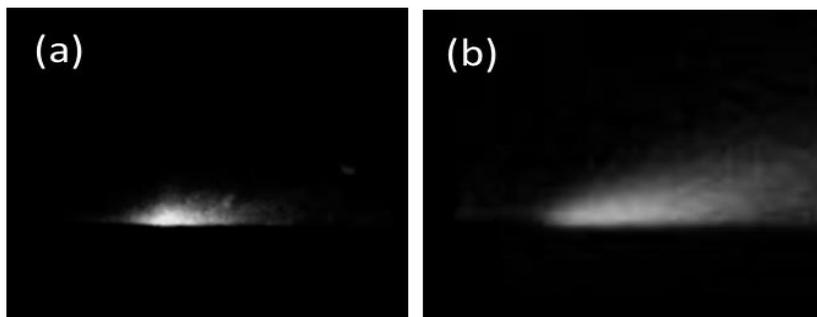


Figura 4.9. Dependencia del haz esparcido con el tamaño transversal del haz incidente. (a) Enfocado, (b) propagación libre.

A fin de tener una idea del volumen confinado del campo esparcido debido a la interacción de la onda evanescente con la rugosidad de la superficie, se muestra en la Figura 4.10 (a) el arreglo experimental utilizado para visualizar la sección transversal del campo esparcido de una onda evanescente (**E_w**) en el plano de proyección (**PP_r**) perpendicular a la dirección del vector de propagación. Las secciones transversales se adquirieron en diferentes posiciones (**x**) a partir de donde se originó el campo evanescente. Las Figuras 4.10 (b)-(g) muestran el confinamiento espacial del campo esparcido en plano PPr perpendicular al plano de incidencia. Esto demuestra la naturaleza evanescente del campo esparcido proveniente del campo evanescente. La forma simétrica de la sección transversal puede modificarse cambiando las propiedades de la rugosidad, obteniendo formas caprichosas. Otro resultado importante obtenido en este trabajo se relaciona con la polarización de la luz bajo la

condición de reflexión total interna. La polarización de la luz esparcida por la superficie de un material contiene información que puede usarse para identificar las fuentes de ese esparcimiento.

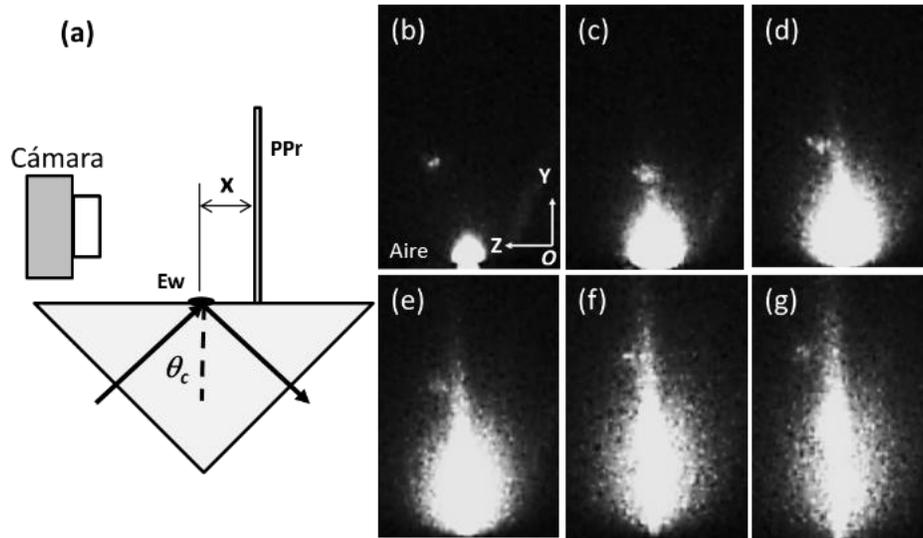


Figura 4.10. Sección transversal de la luz esparcida en la interfase vidrio-aire en reflexión total interna a: (a) 1 mm, (b) 4 mm, (c) 7 mm, (d) 10 mm, (e) 13 mm, y (f) 16 del punto de incidencia.

La Figura 4.11 muestra las características de polarización del campo evanescente esparcido debido a la rugosidad de la superficie. Cuando el analizador es colocado paralelo al plano de incidencia, se observó que la mayoría del campo esparcido preserva la polarización del haz incidente (Ver Figura 4.11a). Solo una fracción del campo esparcido fue depolarizada (Ver Figura 4.11b). Este resultado nos indica que la presencia de una rugosidad muy pequeña ($\sim 3\text{nm}$) es suficiente para que la luz no conserve completamente la polarización original. La Figura 4.12a muestra el campo esparcido de un campo evanescente en la superficie rugosa sin perturbar.

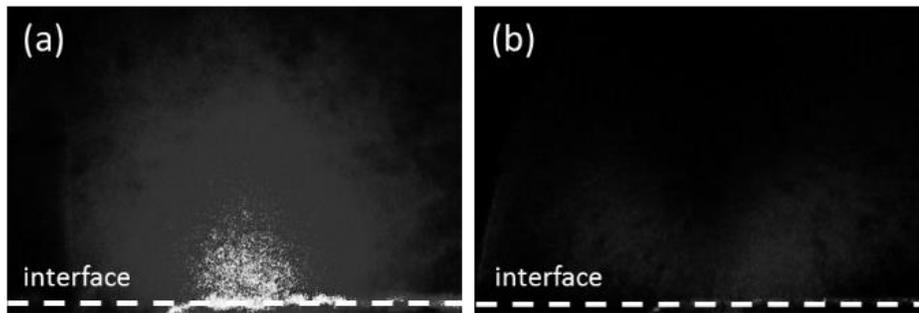


Figura 4.11. Polarización del campo evanescente esparcido en la interface vidrio-aire. Eje de transmisión del analizador: (a) paralelo, y (b) perpendicular al plano de incidencia.

Cuando el campo esparcido interactúa con una punta prueba metálica, se observó que la parte que no interactuó con la punta prueba mantuvo su dirección de esparcimiento (Ver Figura 4.12b). Esto se verificó experimentalmente, colocando dos aberturas (Ver Figura 4.12c). El haz de luz que sale a través de la abertura simula un rayo de luz que cuando incide

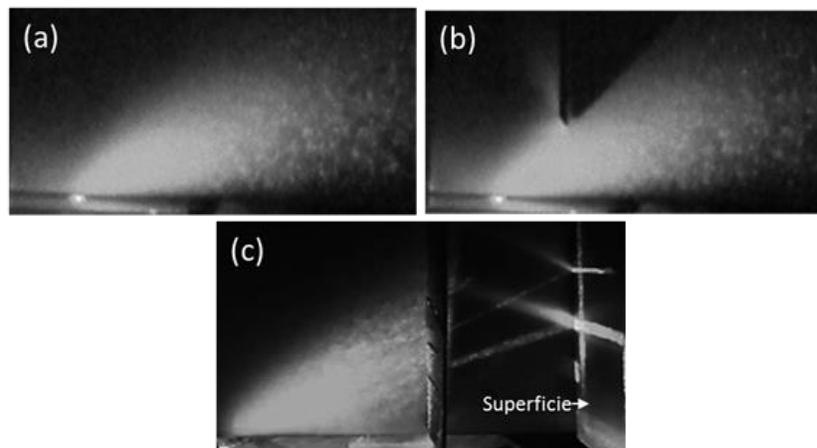


Figura 4.12. Esparcimiento debido a una punta metálica en un campo evanescente. a) Campo esparcido sin perturbar, b) Perturbación del campo esparcido, c) Reflexión del campo esparcido.

sobre una superficie reflectora se refleja a un ángulo igual al incidente. Fotografías microscópicas de la luz esparcida debido a la interacción de una punta metálica con el campo evanescente se ilustran en la Figura 4.13. La imagen superior de la punta es el objeto real mientras que la imagen inferior es producida por la reflexión en la superficie del prisma.

Para observar este campo esparcido se empleó un microscopio estereoscópico 4x y una cámara digital con zoom digital.

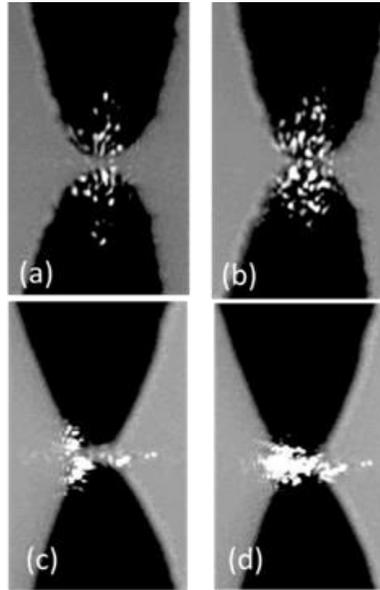


Figura 4.13. Imágenes de luz esparcida producida por la interacción de la sonda con la luz dispersada de campo evanescente. Imagen en el plano YZ a: (a) 30 micras y (b) 14 micras de la interface vidrio-aire. (c) - (d) muestran las imágenes en el plano XZ.

Su implementación esta descrita en la Figura 4.1. Empleando iluminación convencional por debajo de la dirección observacional, se obtuvieron dos imágenes de la punta metálica interactuando con el campo esparcido, uno en dirección paralela al plano de incidencia XZ (Ver Figura 4.13a) y otro en dirección perpendicular al plano de incidencia YZ (Ver Figura 4.13b). La superficie del prisma no puede distinguirse en la Figura, solo se puede ver la aparición simultánea de dos imágenes de la punta prueba que permite obtener una medida fácil de la distancia de la punta prueba a la superficie, la cual es igual a la mitad de la distancia entre ellas. Cuando la punta metálica está a unas pocas micras de la superficie del prisma, se observa luz en el vértice (Ver Figura 4.13(a)-(b)). Esta luz dispersa que incide sobre la punta es proveniente de la interacción producida por la perturbación de la onda evanescente debido a la rugosidad de la superficie. Como era de esperarse, las áreas brillantes y oscuras se componen de la interferencia debido a la iluminación coherente. Para

probar que esta luz es proveniente del esparcimiento debido a la rugosidad de la superficie, se realizó la observación del campo esparcido con la punta en la dirección perpendicular al plano de incidencia (Ver Figura 4.13(c)-(d)). Se observó que en la parte posterior de la punta prueba no hay luz. Solo aquella que va en la dirección de propagación de la luz incidente.

4.5 Conclusiones

La visualización de la interacción del campo electromagnético a escala de sublongitud de onda está gobernada por el campo evanescente. La conversión de ondas confinadas a la superficie a ondas propagativas se debe principalmente a la presencia de rugosidad la cual es inherente a la superficie, así como al proceso de fabricación durante el proceso de deposición de películas metálicas y/o nanopartículas. Los resultados muestran que la presencia de rugosidad en la superficie es un factor que puede afectar la eficiencia de acoplamiento del campo evanescente creado por reflexión total interna con el plasma de los electrones en la película metálica. La razón es que la rugosidad depolariza la luz, ya que los plasmones polaritones de superficie son excitados eficientemente para la polarización de la luz paralela al plano de incidencia la cual es perpendicular a la interface. No obstante, los resultados muestran que la presencia de rugosidad puede favorecer la conversión de la luz a energía eléctrica en celdas solares debido a la depolarización en cada interacción. La fabricación de películas metálicas formadas por nanopartículas metálicas aunque no llegan a formar películas uniformes, favorece la presencia de rugosidad la cual permite esparcir el campo y de este modo permitir alcanzar una mejor eficiencia de conversión de luz a energía eléctrica. No obstante, el método de visualización nos permitió observar como se distribuye el campo en la superficie. Los resultados obtenidos, nos indica que aún hay trabajo por realizar para comprender los mecanismo de conversión del campo en particular en estructuras como las celdas solares.

Capítulo 5

Conclusiones Generales

Se logró el primer objetivo de *deposición* de la película de nanopartículas de oro sobre un sustrato de vidrio utilizando principalmente agua, ácido tetracloroaúrico y el extracto natural de sábila con solo equipo básico como fuente regulable de calor (plancha), centrífuga, lavadora de ultrasonido y difractómetro de rayos X. Todo a un costo mínimo además de amigable al ambiente y un proceso limpio. Algunos modelos de fotoceldas solares utilizan polos eléctricos con estas películas nanoestructuradas de oro, con lo cual es factible y económico su utilización. Dado el proceso amigable y natural de síntesis de estas películas nanoestructuradas en conjunto con trabajos previos en NPs [132] y películas nanoestructuradas de plata (Apendice B), podría ser viable su utilización en investigaciones médicas actuales como detección temprana o tratamiento de cáncer. Se logró el segundo objetivo para lo cual se utilizó el principio de invariabilidad para realizar un mapeo de campo evanescente. Esto último debido a la relación aproximada de valor de longitud de onda en el rango de microondas con el diámetro de la esfera utilizada y la de la luz visible con las NPs de aproximadamente 100 nm a una distancia Aprox. de $\lambda/2$. Lo cual resultó en una buena aproximación con el modelo planteado de esparcimiento vectorial. Se utilizó este método de microondas dados los menores recursos utilizados en su implementación, que en el rango visible. En numerosas investigaciones actuales se utilizan las nuevas propiedades de los materiales nanoestructurados por lo cual es de utilidad el entendimiento de la interacción de las componentes evanescentes con las NPs. Se logró el tercer objetivo de visualizar el esparcimiento del campo evanescente producido en RTI en interface aire-vidrio mediante imágenes en distintos planos y perspectivas diferentes. Se demostró que puede ser controlado mediante la rugosidad de la superficie. Esto último puede tener implicaciones en algunos modelos de investigación de microscopía que utilizan esta configuración RTI. Hasta AHORA no se conoce consideraciones de este esparcimiento transmitido. En las comunicaciones modernas se utiliza principalmente fibras ópticas las

cuales basan su funcionamiento en este fenómeno RTI y es de utilidad el control del esparcimiento, mediante la rugosidad de la primer interface con la finalidad de evitar pérdida de energía e información.

Publicaciones

R. Cortes, V. Coello, R. Arriaga, N. Elizondo. "*Collection Mode Near Field Scanning Microwave Microscopy*", Optik 2014.

Nora Elizondo-Villarreal, Rubén O. Torres-Barrera, Rodrigo Arriaga-Garza, Luz-Hypatia Verástegui-Domínguez, Rodolfo Cortés, Víctor M. Castaño. "*Ag Thin Films from Pelargonium Zonale leaves via Green Chemistry*". The journal Chemistry & Chemical Technology. (Aceptado)

Presentaciones

MOPM 2013, Ensenada B.C, México, Septiembre 2013, Poster: Collection Mode Near Field Scanning Microwave Microscopy.

Nanolight 2014, Benasque España, Marzo 2014, Poster: Collection Mode Near Field Scanning Microwave Microscopy.

Primer Congreso de Nanobiotecnología, UANL, FCFM, Marzo 2013, Poster: Collection Mode Near Field Scanning Microwave Microscopy.

LX Congreso Nacional de Física, Monterrey Nuevo León, México, octubre 2017, Exp. Simultanea: Zeolitas modificadas con nanoparticulas de cobre para liberación de nutrientes y medicamentos.

8° Foro de divulgación científica y tecnológica FCFM 2017 POSTER: Recubrimientos Anticorrosivos Epoxi Reforzados con nanoparticulas Fe₃O₄

Apéndice A

Transmitancia, Reflectancia y Ondas Evanescentes

Los rayos incidente, reflejado y transmitido en un dielectrico, si se tratan como ondas planas y tomando su componente x (Fig. A.1), obtenemos:

$$\begin{aligned}\Psi_{i,x} &= A e^{ik_{i,x}x} = A e^{ikn_1 \sin \theta_z x - i\omega t} \\ \Psi_{r,x} &= B e^{ik_{r,x}x} = B e^{-ikn_1 \sin \theta_r x - i\omega t} \\ \Psi_{t,x} &= C e^{ik_{t,x}x} = C e^{-ikn_2 \sin \theta_t x - i\omega t}\end{aligned}\quad \text{Ecuación A.1}$$

$\Psi_{i,x}$, $\Psi_{r,x}$, $\Psi_{t,x}$ Son las funciones de onda incidente, reflejada y transmitida. k es el vector de onda, ω es la velocidad angular. θ_z , θ_r y θ_t son los ángulos incidente, reflejado y transmitido respectivamente. Estos últimos ángulos se relacionan de acuerdo con la ley de Snell. [133]

$$\cos \theta_t = \frac{n_1}{n_2} \cos \theta_z \quad \text{Ecuación A.2}$$

La dependencia con $e^{-i\omega t}$ es omitida por simplificación. La continuidad del campo en la interface nos lleva a las ecuaciones de Fresnel [134]. Esta ecuación no toma en cuenta la polarización de la onda y esta aproximación puede hacerse si la luz es incoherente o $n_1 \approx n_2$.

$$\begin{aligned}\frac{B}{A} &= \frac{n_1 \sin \theta_z - n_2 \sin \theta_t}{n_2 \sin \theta_t + n_1 \sin \theta_z} \\ \frac{C}{A} &= \frac{2n_1 \sin \theta_z}{n_2 \sin \theta_t + n_1 \sin \theta_z}\end{aligned}\quad \text{Ecuación A.3}$$

Si $n_2 < n_1$ y $\theta_z < \arccos \frac{n_2}{n_1}$ se producirá reflexión total interna y $\cos \theta_t$ será imaginario y se tiene.

$$\sin \theta_t = i \sqrt{\frac{n_1^2}{n_2^2} \cos^2 \theta_z - 1} \quad \frac{n_1^2}{n_2^2} \cos^2 \theta_z > 1 \quad \text{Ecuación A.4}$$

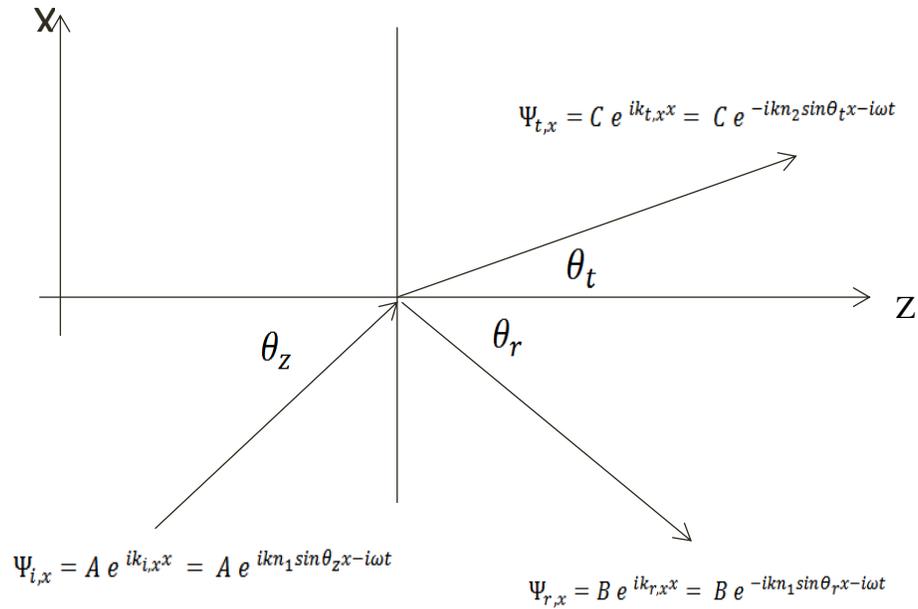


Figura A.1. Rayos incidente, reflejado y transmitido con la función de onda respectiva.

Que corresponde a la función refractada

$$\Psi_{i,x} = C \exp\left(-kn_1 \sqrt{\cos^2 \theta_z - \frac{n_2^2}{n_1^2}} x\right) \quad \text{Ecuación A.5}$$

Esta ecuación indica la amplitud del rayo refractado que decae exponencialmente con la distancia de la interface al dieléctrico. Este fenómeno se refiere como onda evanescente. El cambio de un rayo refractado a una onda evanescente ocurrirá cuando $n_2 < n_1$ como se ilustra en la Figura A.2. En la forma evanescente se toma en cuenta la componente z.

$$\Psi_{t,x,z} = C \exp\left(-kn_1 \sqrt{\cos^2 \theta_z - \frac{n_2^2}{n_1^2}} x + ikn_1 \cos \theta_z z\right) \quad \text{Ecuación A.6}$$

Se sigue que la onda evanescente se propaga en la dirección z pero tiene un decaimiento en la dirección x hacia el medio de menor n (Ver Figura A.3) [135].

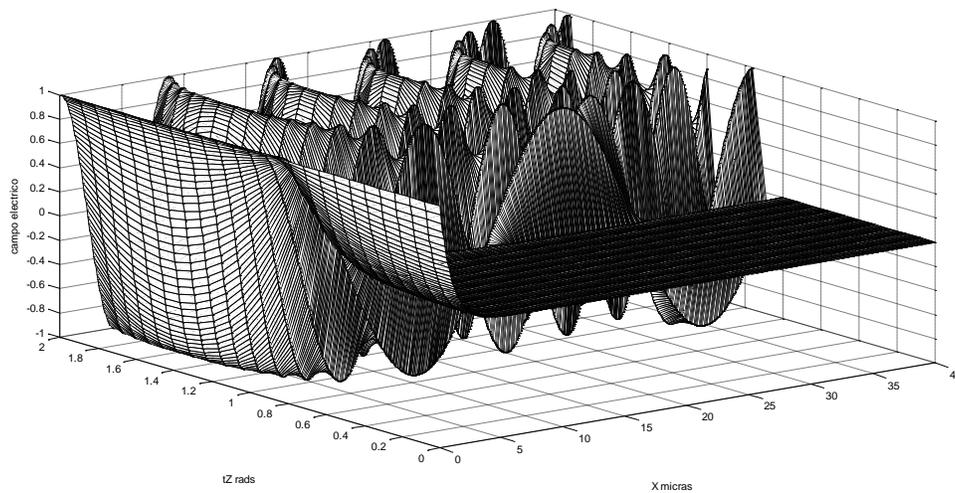


Figura A.2. La función de onda del haz refractado $\Psi_{t,x}$ para $\theta_c = .8$ rad, $n_1=1.5$, $n_2=1.0$, $\lambda=.633$ micras, para $\theta_z < \theta_c$ $\Psi_{t,x}$ tiene comportamiento exponencial. Sin embargo, para $\theta_z > \theta_c$ $\Psi_{t,x}$ tendrá carácter de onda.

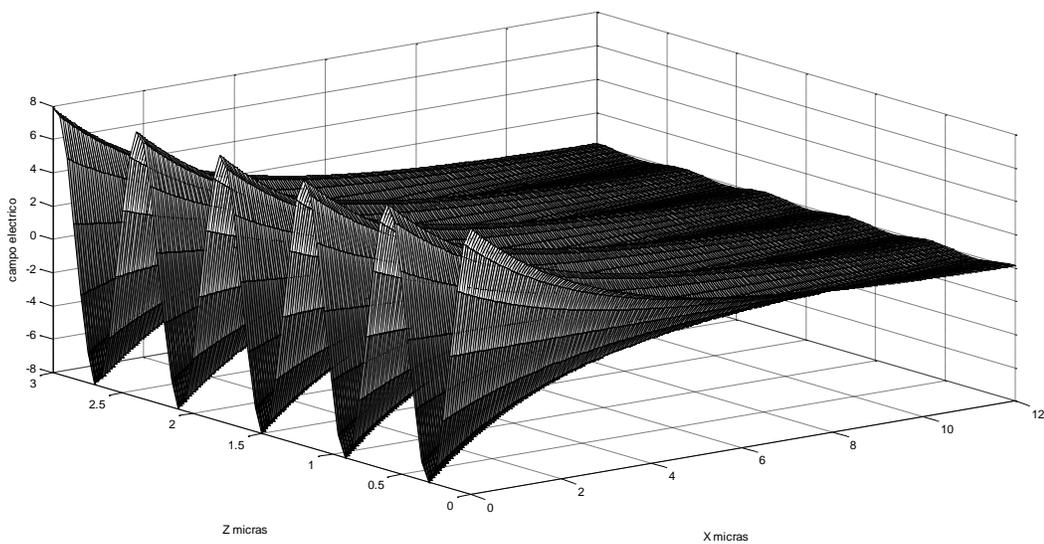


Figura A.3. La función representa la onda evanescente $\Psi_{t,x,z}$. Se tiene $\theta_c = .8$ rad, se tomo $\theta_z = \pi/4$ para RTI, $n_1=1.5$, $n_2=1.0$, $\lambda=.633$ micras.

Para caracterizar la penetración de la onda evanescente se introduce un parámetro. La profundidad de penetración se define como distancia en el medio menos denso óptico, en el cual la amplitud de la onda evanescente disminuye $1/e$ de su valor inicial y se tiene.

$$d_p = \frac{\lambda}{2\pi n_1 \sqrt{\cos^2 \theta_z - \left(\frac{n_2}{n_1}\right)^2}}$$

$$d_p = \frac{\lambda}{2\pi n_1 \sqrt{\sin^2 \theta_c - \sin^2 \theta_z}} \quad \text{Ecuación A.7}$$

En donde θ_c es el ángulo complementario al crítico definido por.

$$\theta_c = \arccos \frac{n_2}{n_1} \quad n_2 < n_1 \quad \text{Ecuación A.8}$$

Para la sílice fundida $n=1.458$, en sistema con agua $n=1.333$ y para el visible (380-780nm) el valor promedio es 250 nm. Pero si es cercano al ángulo crítico d_p excede a $1\mu m$. Este valor supera las dimensiones moleculares y pueden habilitarse archivos de espectros de especies en medios ligeros ópticos, esto es base para la conocida técnica de espectroscopia por reflectancia total atenuada (RTA). Para la reflexión total interna las ecuaciones de Fresnel son complejas [134].

$$\frac{B}{A} = \frac{\sin \theta_z - i \sqrt{\cos^2 \theta_z - \left(\frac{n_2}{n_1}\right)^2}}{\sin \theta_z + i \sqrt{\cos^2 \theta_z - \left(\frac{n_2}{n_1}\right)^2}}$$

$$\frac{C}{A} = \frac{2 \sin \theta_z}{\sin \theta_z + i \sqrt{\cos^2 \theta_z - \left(\frac{n_2}{n_1}\right)^2}} \quad \text{Ecuaciones A.9}$$

Donde la intensidad de la luz es proporcional al cuadrado de la amplitud [136] de la onda. O sea, la energía transmitida a través de la interface solo en una reflexión es:

$$T = 1 - \frac{B^2}{A^2} \quad \text{Ecuación A.10}$$

Sustituyendo (A.9) en (A.10) se obtiene:

$$T = \frac{4 \sin \theta_z \operatorname{Re} \sqrt{\left(\frac{n_2}{n_1}\right)^2 - \cos^2 \theta_z}}{(\sin \theta_z + \sqrt{\left(\frac{n_2}{n_1}\right)^2 - \cos^2 \theta_z})^2}$$

$$T = \frac{4 \sin \theta_z \operatorname{Re} \sqrt{(\sin^2 \theta_z - \sin^2 \theta_c)}}{(\sin \theta_z + \sqrt{(\sin^2 \theta_z - \sin^2 \theta_c)})^2} \quad \text{Ecuaciones A.11}$$

Donde $\operatorname{Re} \sqrt{\left(\frac{n_2}{n_1}\right)^2 - \cos^2 \theta_z} \neq 0$ solo si $\theta_z > \theta_c$, relacionado con Ecuaciones (A.11) se refiere solo a rayos refractivos (Ver Figura A.4). La línea de la Figura A.4 confirma el conocido efecto de la no transmisión de energía ($T=0$) para $\theta_z < \theta_c$ o sea en reflexión total interna con $n_2 <$

n_1 . La ecuación A.11 describe la pérdida de refracción solamente pero no toma en cuenta las propiedades de absorción de ambos materiales. Este defecto puede vencerse introduciendo el índice de refracción complejo [137,138].

$$n^2 = \mu \left(\varepsilon + i \frac{\sigma}{\omega \varepsilon_0} \right) \quad \text{Ecuación A.12}$$

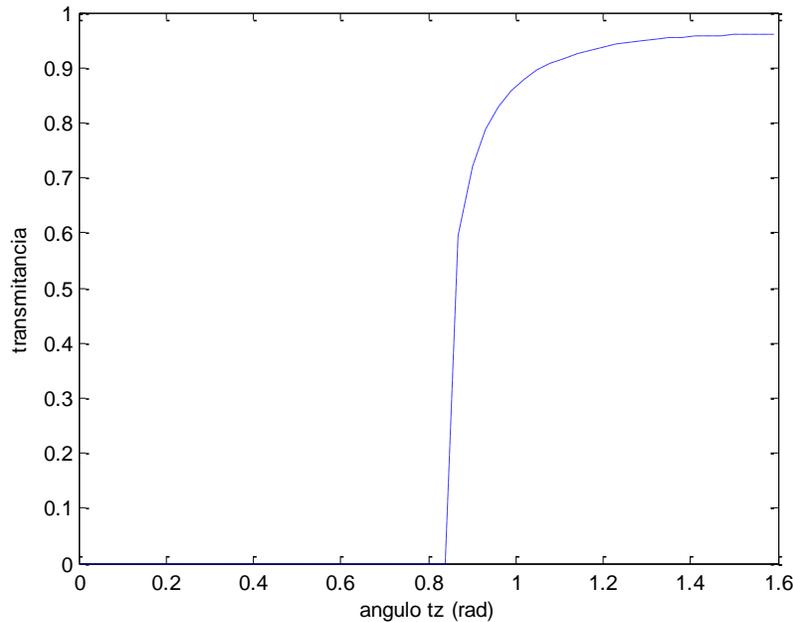


Figura A.4. Relación entre el coeficiente de transmisión de energía (T) y (θ_z) para vidrio sílice fundido ($n_1=1.5$) / aire ($n_2=1$) y $\theta_c=.85$ rad.

En donde μ es la permeabilidad magnética, ε es la constante dieléctrica, ε_0 es la permisividad eléctrica del vacío, σ es la conductividad eléctrica del medio, y ω es la frecuencia angular. Para muchos medios no ferro magnéticos $\mu \approx 1$ y suponemos que el medio considerado es aislante con $\sigma=0$, y la Ecuación A.12 nos da la relación.

$$n^2 = \varepsilon \quad \text{Ecuación A.13}$$

La luz es una onda electromagnética de enorme frecuencia (el visible es de $\omega \approx 10^{16} \text{ Hz}$) lo cual causa oscilaciones de electrones que pueden interpretarse como corriente intermolecular a pesar de que el medio carecía de conductividad (o sea no tiene la suficiente energía para ionizar la molécula y producir electrones libres). En tales condiciones se manifiesta la parte imaginaria del índice de refracción. La intensidad de la corriente intermolecular depende de la frecuencia de resonancia de los electrones dentro del átomo o molécula. O sea que el valor y longitud de onda característica de la parte imaginaria es

característico de la especie examinada. El índice de refracción complejo puede ser atribuido a cada dieléctrico en la forma

$$n = n_{re} + in_{im} \quad \text{Ecuación A.14}$$

Aplicando (A.14) a la ecuación de onda obtenemos

$$\psi = A_{\psi} e^{iknx} = A_{\psi} e^{ik(n_{re} + in_{im})x} = A_{\psi} e^{kn_{im}x} e^{ikn_{re}x} \quad \text{Ecuación A.15}$$

Donde la amplitud de la onda decrece exponencialmente y decae gobernada por la parte imaginaria del índice de refracción. La expresión (A.15) describe la onda atenuada con el coeficiente de atenuación n_{im} . Introduciendo el índice de refracción complejo en la ecuación (A.11) se obtiene

$$T = \frac{4 \text{sen} \theta_z \text{Re} \sqrt{\left(\frac{n_{2,re} + in_{2,im}}{n_{1,re} + in_{1,im}}\right)^2 - \cos^2 \theta_z}}{\left(\text{sen} \theta_z + \sqrt{\left(\frac{n_{2,re} + in_{2,im}}{n_{1,re} + in_{1,im}}\right)^2 - \cos^2 \theta_z}\right)^2} \quad \text{Ecuación A.16}$$

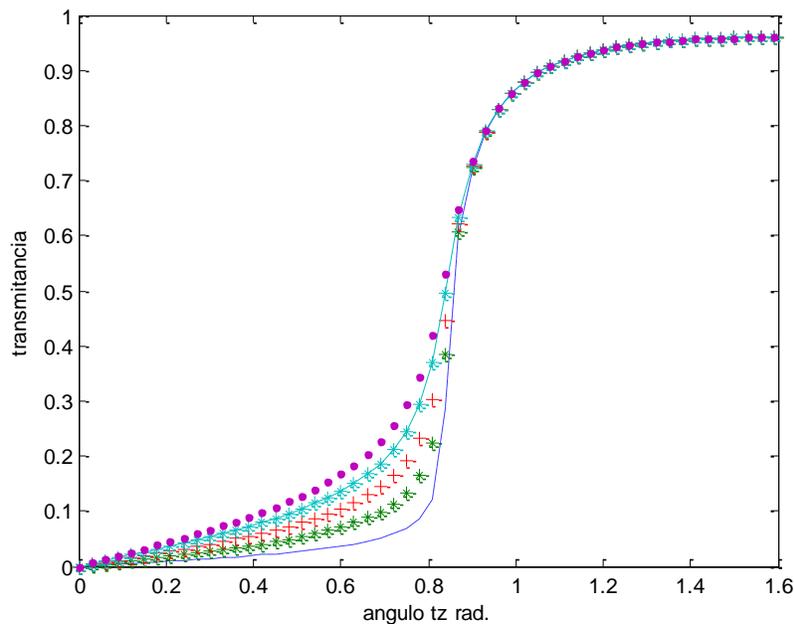


Figura A.5. El coeficiente de transmisión de energía (T) vs. Ángulo θ_z para los siguientes valores: $n_{1,re} = 1.5$, $n_{1,im} = 0$, $n_{2,re} = 1$, $n_{2,im} = .01$, $n_{2,im} = .02$, $n_{2,im} = .03$, $n_{2,im} = .04$, $n_{2,im} = .05$.

Suponiendo que $n_{1,im} = 0$ y $n_{2,im} \neq 0$ que corresponde al caso si es ópticamente un medio absorbente y otro ligero, la relación entre los coeficientes de transmisión de energía T y θ_z son diferentes de los de la Figura A.4. La transmisión de energía no tiene valores de cero aun en reflexión total interna (Ver Figura A.5.). Esto indica que la intensidad reflejada es más pequeña que la del rayo incidente.

APENDICE B

Películas delgadas de plata mediante química verde

Introducción

La síntesis mediante química verde a gran escala es una forma alternativa de obtener películas delgadas de plata utilizando extracto de hojas verdes de geranio *Perladonim Zonale*. Estas son comunes y fácilmente cultivables en México. Estas proporcionan el agente reductor para el nitrato de plata (AgNO_3). Conociendo el gran problema mundial, el empleo de química verde reduce la contaminación y reduce el esfuerzo por implementar la sustentabilidad. Este método no utiliza grandes cantidades de energía para la síntesis, ni reactivos peligrosos, tampoco sofisticados o costosos equipos. No genera residuos peligrosos ni contamina el aire ni el agua, además se utilizan bajas temperaturas y presiones. Es mediante química verde que algunos investigadores han obtenido NPs. Como *Rosa Berberifolia*, *Geranium Maculatum*, *Aloe Barbadensis*, *Curcubita Digitata*, *Chenopodium album*, *sugar beet pulp* .[139-141]

Procedimiento y materiales

La metodología para la obtención de NPs de plata se procede como sigue: Se lavan las hojas frescas con agua desionizada se cortan con una navaja previamente lavada con agua desionizada, y se hierven en agua desionizada por 3 minutos para posteriormente filtrar para eliminar residuos de fibra. Se obtiene un color verde cristalino y se deja enfriar. Posteriormente, se prepara una solución de .001 molar de nitrato de plata (AgNO_3) para colocar la disolución a una temperatura de 90 grados y se aplica 1 ml del extracto de geranio. Previamente, se coloca el sustrato de vidrio en el fondo tratando de sostener para mantenerlas separadas del fondo y dejar evaporarse el agua. Durante este último proceso el color de la solución se aprecia como cristalino rosado. Finalmente se deja enfriar a temperatura ambiente.

Caracterización por Difracción de Rayos X

Para determinar los constituyentes del producto obtenido se empleó la difracción de rayos x (DRX). Para ello, se usó un difractómetro de rayos X Rigaku Miniflex II. Esta técnica es de gran importancia para conocer la naturaleza y forma de las NPs formadas, lo cual se logra mediante el espectrograma que proporciona el DRX principalmente los picos intensos desde 20 hasta 90 grados, los cuales son $2\theta=38.52$, 44.49 , 64.70 , y 77.63 que corresponde a los planos [111], [200], [220], y [311] del cristal de la plata de acuerdo con JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) (le no. 04-0787). (Ver Figura B.1)

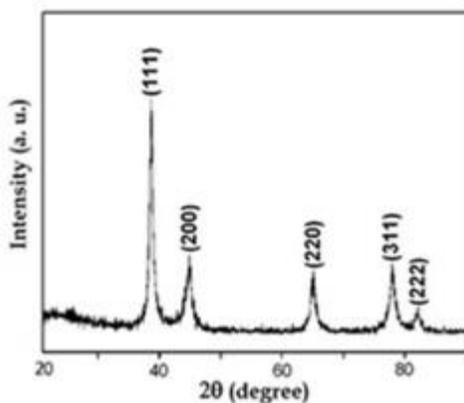


Figura B.1. Difractograma DRX de la película delgada de plata

Espectroscopia ultravioleta visible

La muestra también se caracterizó la respuesta espectral de absorción en el UV-visible. Para ello se usó un espectrómetro modelo Thermo Scientific Evolution 600 UV-VIS. Se observa en una absorción del espectro indicando la presencia de plata en el rango de 250 a 550 nm, mostrando un pico, el cual es característico de un plasmón localizado en las NPs de plata a 445 nm. También el máximo característico a 388 nm como se ilustra en la Figura B.2.

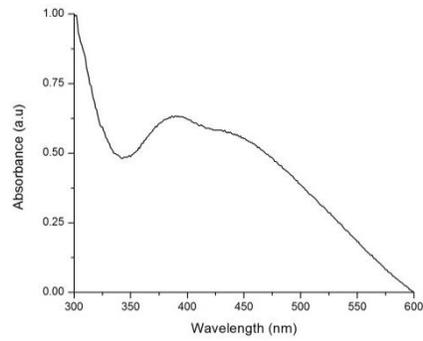


Figura B.2. Espectroscopia UV-VIS para la Película delgada de plata.

Microscopia de Fuerza Atómica (AFM)

La superficie de las muestras se caracterizó mediante AFM, ver Figura B.3

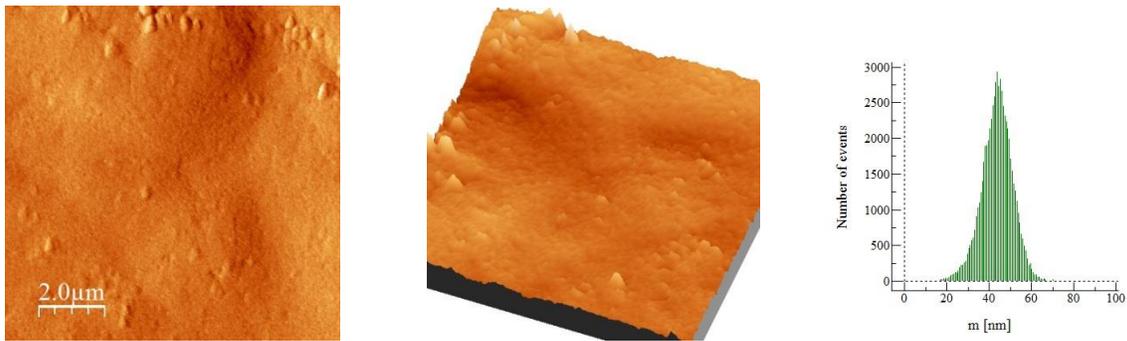


Figura B.3. AFM para la película de plata respectivamente. Caracterización 2D, Caracterización 3D, Histograma de rugosidad en un área de $10\mu\text{m}\times 10\mu\text{m}$.

Para esta película la rugosidad podría ser menor a 50 nm, el histograma muestra que la rugosidad promedio es 5.7496 nm.

Referencias

- [1] Robert A Taylor, Todd Otanicar, Patrick E. Phelan, Andrey Gunawan, “*Small Particles, Big Impacts: A Review of the Diverse Applications of Nanofluids*”, Journal of Applied Physics, 113, 011301,(2013).
- [2] Zhu, H., Zhang, C., y Yin, Y., “*Rapid synthesis of copper nanoparticles by sodium hypophosphite reduction in ethylene glycol under microwave irradiation*”, Journal of Crystal Growth, 270, 722-728, (2004).
- [3] Schmid, G., Nanoparticles From theory to application, Weinheim: Wiley-VCH, (2004).
- [4] de Jong, K. P., Synthesis of solid catalysts, Weinheim: Wiley-VCH, (2009).
- [5] Nora Elizondo, Paulina Segovia, Víctor Coello, Jesús Arriaga, Sergio Belmares, Aracelia Alcorta, Francisco Hernández, Ricardo Obregón, Ernesto Torres and Francisco Paraguay. “*Green Synthesis and Characterization of Silver and Gold Nanoparticles*”, Green Chemistry – Environmentally Benign Approaches, Dr Mazaahir Kidwai (Ed.)(2012).
- [6] Kasthuri, J.; Kathiravan, K.; Rajendiran, N. J, Nanopart Res, 11, 1075–1085, (2009).
- [7] Lee, Y.; Gwan-Park, T. Langmuir, 27, 2965–2971, (2011).
- [8] G. Schmid, Nanoparticles. From theory to application, Weinheim, Wiley-VCH, (2004).
- [9] López Dora C. y Rodríguez Cesar A., Química Coloidal Principios y Aplicaciones, (2014).
- [10] Kololuama Terho, “*Preparation of multifunctional coating material and their application*”, VTT Publication 499, ESPOO, (2003).
- [11] C. J. Brinker, G. W., Scherer, Sol-Gel Science. Academic Press, Boston USA, (1990).
- [12] M. P. Gutiérrez* y M. A. Castellanos, “*Síntesis por el método sol-gel aplicado al estudio del polimorfismo en nanopartículas de TiO₂*”, Mundo Nano UNAM, Vol. 4, No. 1, enero-junio, 2011.
- [13] Xie, R. C., y Shang, J. K., “*Morphological control in solvothermal synthesis of titanium oxide*”. Journal of Materials Science, 42, 6583, (2007).
- [14] Bol. Soc. Esp. Cerám. Vidrio, 42 [1] 27-31, (2003)
- [15] K.L. Choy. Chemical vapour deposition of coatings. Progress in Materials Science 48, 57-170, (2003).
- [16] Mattox, D.M., physical vapor deposition (PVD) process. society of vacuum coaters, Alburquerque, N.M, (1998).

- [17] Zalar, A., Surf. Interface Anal, p. 9-41, (1986).
- [18] Cordero Borboa, A. E., "*Referencias Recientes para la Historia de la Cristalografía Mexicana*", Boletín de la Sociedad Mexicana de Física, vol. 14, núm. 2, 57, (2000).
- [19] Martha Eloísa Aparicio Ceja y Gregorio Guadalupe Carbajal Arizaga, "*Utilidad de la difracción de rayos x en las nanociencias*", Mundo Nano, Vol. 3, No. 2, (2010).
- [20] Skoog, D.A., Leary J.J., Holler F. James, Principios de Análisis Instrumental, 5° ed., Ed. McGraw-Hill, págs. 353-367, (1998).
- [21] Kapitza, H. G., Microscopy from the very begining. (2ª ed.). Carl ZeissJena GmbH Frankfurt: Dipl.Bibl. Susanne Lichtenberg, (1997).
- [22] E. García, C. Ascaso, El Mundo de lo Pequeño, Consejo superior de Investigaciones Científicas, Instituto de Ciencias Agrarias, Gobierno de España, (2010).
- [23] Sjöstrand, F., Electron Microscopy of Cells and Tissues. Vol. 1, Instrumentation and Techniques. New York: Academic Press Inc, (1967).
- [24] José Ocotlán Flores, Grupo de Materiales y Nanotecnología, CCADET-UNAM, (2012).
- [25] Nixon, W., The General Principles of Scanning Electron Microscopy. Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series B, Biological Sciences, 261 (837), 45-50, (1971).
- [26] Enrique A. López, Santiago D. Solares., "*El microscopio de fuerza atómica: Métodos y aplicaciones*", Revista 28, Universidad del Valle de Guatemala, (2014).
- [27] p. 110 Brattain's "*Genesis of the Transistor*," The Physics Teacher Igon E. Loebner, p. 675 IEEE Trans. On Electron Devices Vol. #7 ED-23, (1968).
- [28] Igon E. Loebner, p.675 IEEE Trans. on Electrón Device Vol. #7 ED-23
- [29] <http://calefaccion-solar.com/>
- [30] Gericke, M.; Pinches, A. Hydrometallurgy, 83, 132–140, (2006).
- [31] Harris, A.T.; Bali, R., J. Nanopart. Res., 10, 691–69, (2008).
- [32] William Shockley and Hans J. Queisser, "*Detailed Balance Limit of Efficiency of p-n Junction Solar Cells*", Journal of Applied Physics, Volume 32, pp. 510-519, (1961).
- [33] Rolf Brendel, Jürgen H. Werner, Hans J. Queisser, "*Thermodynamic efficiency limits for semiconductor solar cells with carrier multiplication, Solar Energy Materials and Solar Cells*", Volume: 41-42, Pages: 419-425, (1996).

- [34] Paul T. Anastas y John C. Warner, *Green Chemistry: Theory and Practice*, New York: Oxford University Press, p 30, (1998).
- [35] D Courjon and C Bainier, "*Near field microscopy and near field optics*", *Rep. Prog. Phys.* 57, 989-1028, (1994).
- [36] R. Cortés, V. Coello, R. Arriaga, N. Elizondo, "*Collection mode near-field scanning microwave microscopy*", *Optik*, (2014).
- [37] D. A. Papathanassoglou and B. Vohnsen, "*Direct visualization of evanescent optical waves*", *Am. J. Phys.*, Vol.71, No.7, (2003)
- [38] British Petroleum (BP), *Statistical review of world energy 2008*, London-GB, 2008.
- [39] Campbell C. J., Laherrère J. H., "*The End of Cheap Oil*", *Scientific American*, 278(3).
- [40] Dahl C. A, *International Energy Markets: Understanding Pricing, Policies and Profits*, Penn Well., Estados Unidos de America, (2004).
- [41] Solomon, S., Qin, D., Manning, M., et al., "*Summary for Policymakers*", En *Climate Change 2007: The Physical Science Basis, Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. Cambridge, RU y Nueva York, EUA: Cambridge University Press, (2007).
- [42] Earth System Research Laboratory, *Trends in Carbon Dioxide*, Hawaii EUA: Administración Nacional Oceánica y Atmosférica, (2013).
- [43] Thearith Ung, Luis M. Liz-Marzan, Paul Mulvaney, "*Gold nanoparticle thin films, Colloids and Surfaces*", *A: Physicochem. Eng. Aspects* 202,119–126, (2002).
- [44] Zhu et al., "*Gold nanoparticle thin films fabricated by electrophoretic deposition method for highly sensitive SERS application*", *Nanoscale Research Letters*, 7:613, (2012)
- [45] K.Islam et al., "*Effect of gold nanoparticles size on light scattering for thin film amorphous-silicon solar cells*", *Solar Energy* 103, 263–268, (2014).
- [46] Yu. A. Akimov, W. S. Koh, and K. Ostrikov, "*Enhancement of optical absorption in thin-film solar cells through the excitation of higher-order nanoparticle plasmon modes*", *Optics Express* , Vol. 17, No. 12, (2009).
- [47] Dhanasekar et al., "*Green Chemistry Approach for the Synthesis of Gold Nanoparticles Using the Fungus Alternaria*" *sp.J. Microbiol. Biotechnol*, 25(7), 1129–1135, (2015).
- [48] Haoyan Wei, Hergen Eilers, "*From silver nanoparticles to thin films: Evolution of microstructure and electrical conduction on glass substrates*", *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 70, 459–465, (2009).

- [49] Anna Paola Caricato, Armando Luches, and Roberto Rella. *"Nanoparticle Thin Films for Gas Sensors Prepared by Matrix Assisted Pulsed Laser Evaporation"*, *Sensors*, 9, 2682-2696, (2009).
- [50] Drexler, K. Eric, *Nanosystems: Molecular Machinery, Manufacturing, and Computation*, New York: John Wiley & Sons, ISBN 0-471-57547-x, (1992).
- [51] Baba, Y., *"Nanotechnology in medicine"*, *Nihon Rinsho*, 64: 189-98,(2006).
- [52] Vázquez, R. Arreguina, M. A. Aguilar F., J. Guzmán M. J., M. García H. R. M. Fragoso, S., Falcón, C.,Guajardo, *"Propiedades eléctricas, ópticas y estructurales de películas delgadas de SnO2 nanoestructuradas, depositadas a partir de acetilacetatos"*, *Revista mexicana de física* 57:162–165, (2011).
- [53] Nayfeh O. M., S. Rao, A. Smith, J. Therrien, and M. H. Nayfeh, *"Thin film Silicon Nanoparticle UV Photodetector"*, *IEEE Photonics Technology Letters*, vol.16, no. 8, 1927, (2004).
- [54] Zharov, V. P., Mercer, K. E., Galitovskaya, E. N. & Smeltzer, M. S., *"Photothermal nanotherapeutics and nanodiagnostics for selective killing of bacteria targeted with gold nanoparticles"*, *Biophys. J.* 90: 619-627, (2006).
- [55] Mulvaney P., *"Surface plasmon spectroscopy of nanosized metal particles"*, *Langmuir*. 12: 788-798, (1996).
- [56] G. Mie, *"Consideraciones sobre la óptica de los medios turbios, especialmente soluciones coloidales"*. *Ann. Phys.* Vol.25, pp. 377-445, (1908).
- [57] Higby G. J., *"Gold in medicine: A review of its use in the west before 1900"*, *Gold Bull*, 15(4):130-40, (1982).
- [58] Jain P.K., Huang X., El-Sayed I.H., El-Sayed M.A., *"Noble metals on the nanoscale: Optical and photothermal properties and some applications in imaging, sensing, biology, and medicine"*, *Acc Chem Res.* 41(12):1578-1586, (2008).
- [59] Gericke M., Pinches A., *Hydrometallurgy*, 83, 132–140, (2006).
- [60] Harris A.T., Bali R. J., *Nanopart. Res.* 10, 691–695, (2008).
- [61] Elizondo Nora, Paulina Segovia, Víctor Coello, Jesús Arriaga, Sergio Belmares, Aracelia Alcorta, Francisco Hernández, Ricardo Obregon, Ernesto Torres, and Francisco Paraguay, *"Green Synthesis and Characterization of Silver and Gold Nanoparticles"*, *Green Chemistry – Environmentally Benign Approaches*, Dr Mazaahir Kidwai (Ed.) (2012).
- [62] Amarendra Dhar Dwivedi, Krishna Gopal, *"Biosynthesis of Silver and gold nanoparticles using Chenopodium album leaf extract"*, (2010).

- [63] Castro Laura, e/ at., *“Extracellular biosynthesis of gold nanoparticles using sugar beet pulp”*, (2010).
- [64] Ghodake G.S., e/at., *“Pear fruit extract-assisted room-temperature biosynthesis of gold nanoparticles”*, (2009).
- [65] Shashi Prabha Dubey, e/ at, *“Tansy fruit mediated greener synthesis of silver and gold nanoparticles”*, (2010).
- [66] Harekrishna Bar, e/ at, *“Green Synthesis of silver nanoparticles using latex of Jatropha curcas”*, (2009).
- [67] Harekrishna Bar, e/ at, *“Green Synthesis of silver nanoparticles using seed of Jatropha curcas”*, (2009).
- [68] Gayatri Dhulappanavar, Basavaraj Hungund, Narasimha Ayachit, Akash Bhakat, Prasoon Pal Singh, Shanti Priya, Jayant Pawar, Prasen Vinchurkar, Rabindra Henry, *“Characterization of Silver Nanoparticles Biosynthesized Using Lemon Juice”*, (2011).
- [69] A. K. Vala, B. Chudasama, R. J. Patel, *“Green synthesis of silver nanoparticles using marine-derived fungus Aspergillus niger”*, (2012).
- [70] Manjunath Sangappa and Padma Thiagarajan, *“Mycrobiosynthesis and Characterization of Silver Nanoparticles from Aspergillus Niger: A Soil Fungal Isolate”*, (2012).
- [71] Kasthuri J., Kathiravan K., Rajendran N. J., *Nanopart Res*, 11, 1075–1085, (2009).
- [72] Lee Y., Gwan-Park T., *Langmuir*, 27, 2965–2971, (2011).
- [73] Shankar, S. S., Ahmad, A., Pasricha, R., Sastry, M., *J. Mater. Chem.*, 13, 1822–1826, (2003).
- [74] Ulman A., *An Introduction to Ultrathin organic films from Langmuir-Blodgett Films to Self- Assembly*, Academic Press Inc, San Diego, (1991).
- [75] E.H. Synge, *“A suggested method for extending microscopic resolution into the ultra-microscopic region”*, *Phil. Mag.* 6, 356–362, (1928).
- [76] E. Ash, G. Nicholls, *“Super resolution aperture scanning microscope”*, *Nature* 237, 510–512, (1972).
- [77] D.W. Phol, W. Denk, M. Lanz, *“Optical stethoscopy: Image recording with resolution /20”*, *Appl. Phys. Lett.* 44, 651–653, (1984).
- [78] D.W. Pohl, D. Courjon, *Near Field Optics*, Kluwer, The Netherlands, (1993).

- [79] F. de Fornel, *Evanescent Waves: from Newtonian Optics to Atomic Optics*, Springer, Berlin, (2001).
- [80] E. Betzig, M. Isaacson, A. Lewis, "Collection mode near-field scanning optical microscopy", *Appl. Phys. Lett.* 51, 2088–2090, (1987).
- [81] H. Raether, *Surface Plasmons*, Springer Tracts in Modern Physics, 111, Springer, Berlin, (1988).
- [82] N.F. van Hulst, F.B. Segerink, F. Achten, B. Bolger, "Evanescent-field optical microscopy: effects of polarization, tip shape and radiative waves", *Ultramicroscopy*, 42, 416–421, (1992).
- [83] T.L. Ferrell, J.P. Goudonnet, R.C. Reddick, S.L. Sharp, R.J. Warmack, "The photon scanning tunneling microscope", *J. Vac. Sci. Technol. B* 9, 525–530, (1991).
- [84] C. Gao, T. Wei, F. Duewer, Y. Lu, X.D. Xiang, "High spatial resolution quantitative microwave impedance microscopy by a scanning tip microwave near-field microscope", *Appl. Phys. Lett.* 71, 1872–1874, (1997).
- [85] Tabib-Azar, D. Su, A. Pohar, S.R. LeClair, G. Ponchak, "0.4 m spatial resolution with 1 GHz (= 30 cm) evanescent microwave probe", *Rev. Sci. Instrum.* 70, 1725–1729, (1999).
- [86] L. Zhang, Y. Ju, A. Hosoi, A. Fujimoto, "Microwave atomic force microscopy imaging for nanometer-scale electrical property characterization", *Rev. Sci. Instrum.* 81, 123708–123712, (2010).
- [87] J. Park, S. Hyun, A. Kim, T. Kim, K. Char, "Observation of biological samples using a scanning microwave microscope", *Ultramicroscopy* 102, 101–106, (2005).
- [88] N. Okazaki, H. Odagawa, Y. Cho, T. Nagamura, D. Komiyama, T. Koida, H. Minami, P. Ahmet, T. Fukumura, Y. Matsumoto, M. Kawasaki, T. Chikyow, H. Koinuma, T. Hasegawa, "Development of scanning microwave microscope with a lumped-constant resonator probe for high-throughput characterization of combinatorial dielectric materials", *Appl. Surf. Sci.* 189, 222–226, (2002).
- [89] A. Imtiaz, T. Baldwin, H.T. Nembach, T.M. Wallis, P. Kabos, "Near-field microwave microscope measurements to characterize bulk material properties", *Appl. Phys. Lett.* 90, 243105–243107, (2007).
- [90] W. Kundhikanjana, K. Lai, M.A. Kelly, Z. Shen, "Cryogenic microwave imaging of metal–insulator transition in doped silicon", *Rev. Sci. Instrum.* 82, 033705–033709, (2011).

- [91] J.C. Weber, J.B. Schlager, N.A. Sanford, A. Imtiaz, T.M. Wallis, L.M. Mansfield, K.J. Coakley, K.A. Bertness, P. Kabos, V.M. Bright, “A near-field scanning microwave microscope for characterization of inhomogeneous photovoltaics”, *Rev. Sci. Instrum.* 83, 083702–083708, (2012).
- [92] A. Imtiaz, M. Pollak, S.M. Anlage, J.D. Barry, J. Melngailis, “Near-field microwave microscopy on nanometer length scales”, *J. Appl. Phys.* 97, 044302–044307, (2005).
- [93] S. Kim, Y. Jang, S. Kim, T.D. Kim, H. Melikyan, A. Babajanyan, K. Lee, B. Friedman, “Detection of DNA-hybridization using a near-field scanning microwave microscope”, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 11, 4222–4226, (2011).
- [94] V. Coello, R. Villagomez, R. Cortes, R. Lopez, C. Martinez, “Near-field microscopy of evanescent microwaves”, *Rev. Mex. Fis.* 51, 426–430, (2005).
- [95] S.I. Bozhevolnyi, V. Coello, “Elastic scattering of surface plasmon polaritons: modeling and experiment”, *Phys. Rev. B.* 58, 10899–10910, (1998).
- [96] H. Ditlbacher, J.R. Krenn, G. Schider, A. Leitner, F.R. Aussenegg, “Two-dimensional optics with surface plasmon polaritons”, *Appl. Phys. Lett.* 81, 1762–1764, (2002).
- [97] I.P. Radko, A.B. Evlyukhin, A. Boltasseva, S.I. Bozhevolnyi, “Refracting surface plasmon polaritons with nanoparticle arrays”, *Opt. Exp.* 16, 3924–3930, (2008).
- [98] F. Keilmann, “Scattering-type near-field optical microscopy”, *J. Electron. Microsc.* 53, 187–192, (2004).
- [99] X.Q. Wang, S.F. Wu, G.S. Jian, S. Pan, “The advantages of a pyramidal probe tip entirely coated with a thin metal film for SNOM”, *Phys. Lett. A* 319, 514–517, (2003).
- [100] Tektronik, Digital Phosphor Oscilloscope, TDS3000B Series.
- [101] A.J. Meixner, M.A. Bopp, G. Tarrach, “Direct measurement of standing evanescent waves with a photon-scanning tunneling microscope”, *Appl. Opt.* 33, 7995–8000, (1994).
- [102] T. Søndergaard, S.I. Bozhevolnyi, “Vectorial model for multiple scattering by surface nanoparticles via surface polariton-to-polariton interactions”, *Phys. Rev. B.* 67, 165405, (2003).
- [103] C. Girard, A. Dereux, O.J.F. Martin, M. Devel, “Generation of optical standing waves around mesoscopic surface structures: scattering and light confinement”, *Phys. Rev. B.* 52, 2889–2898, (1995).

- [104] O. Keller, M. Xiao, S.I. Bozhevolnyi, “*Configurational resonances in optical near-field microscopy: a rigorous point-dipole approach*”, Surf. Sci. 280, 217–230, (1993).
- [105] C. Wu, M. Ye, H. Ye, “*Image dipole approach and polarization effects in scanning near-field microscopy*”, Optik 116, 277, (2005).
- [106] F. Albiol, S. Navas, M.V. Andres, “*Microwave experiments on electromagnetic evanescent waves and tunneling effect*”, Am. J. Phys. 61, 165, (1993).
- [107] R. Carminati, J.J. Greffet, “*Two-dimensional numerical simulation of the photon scanning tunneling microscope: concept of transfer function*”, Opt. Commun. 116, 316–321, (1995).
- [108] M. Hotta, M. Hayashi, M.T. Langan, D.K. Agrawal, K. Nagata, “*Complex permittivity of graphite, carbon black and coal powders in the ranges of X-band frequencies (8.2 to 12.4 GHz) and between 1 and 10 GHz*”, ISIJ Int. 51, 1766–1772, (2011).
- [109] P. Segovia, V. Coello, “*Elastic surface plasmon polariton scattering near-and far- field interactions*”, NANO 7, 1150003, (2012).
- [110] A.P. Hibbins, E. Hendry, M.J. Lockyear, J.R. Sambles, “*Prism coupling to ‘designer’ surface plasmons*”, Opt. Express 16, 20441–20447, (2008).
- [111] P. Pawliuk y M. Yedlin, Appl. Phys. B (2014) 114: 407, (2014).
- [112] Z. Tang, W. Tress, and O. Inganas, Materials Today, 17(8), 390, (2014).
- [113] R. Cortes, V. Coello, R. Arriaga, and N. Elizondo, Optik, Vol. 125, Issue 10, pp 2400-2404, (2014).
- [114] P. Pawliuk, M. Yedlin, “*Gaussian beam scattering from a dielectric cylinder, including the evanescent region*”, J. Opt. Soc. Am. A 26(12), 2558–2566, (2009).
- [115] Optics. APA (6th ed.) Hecht, E., Optics. Reading, Mass: Addison-Wesley, (2002).
- [116] R. C. Nesnidal and T. G. Walker, Appl. Opt., 35(13), 2226, (1996).
- [117] A. V. Zayats, I. I. Smolyaninov, A. A. Maradudin, Phys. Rep. 408,131, (2005).
- [118] F. de Fornel, Evanescent Waves: From Newtonian Optics To Atomic Optics, Springer, Heidelberg, Germany, (2000).
- [119] G. Socol, E. Axente, M. Oane, L. Voicu, A. Petris, V. Vlad, I.N. Mihailescu, N. Mirchin, R. Margolin, D. Naot, A. Peled, Appl. Surf. Sci. 253, 6535–653, (2007).

- [120] S. Aaronov, E. Ganon, P. Okhman, N. Mirchin, S. A. Popescu, I. Lapsker, A. Peled, *Optoelectron. Adv. Mat.*, 2(10), 614, (2008).
- [121] J. J. Foley IV, H. Harutyunyan, D. Rosenmann, R. Divan, G. P. Wiederrecht y S. K. Gray, *Sci. Rep.* 5, 9929, (2015).
- [122] L. M. De la Cruz Salas, *UNAM Rev. Digital Universitaria*, 6(12), 6079, (2005).
- [123] R. Hooke, *Micrographia or Some Physiological Descriptions of Minute Bodies Made by Magnifyng Glasses, Observation IV 58 ff, also Observation LVIII 217ff*, London, (1665).
- [124] C. R. Mercer, *Optical Metrology for Fluids Combustion and Solids*, Kluher Academic Publishers, New York, pp.2, (2003).
- [125] C. D. McCaig, *The FASEB Journal*, 17(3), 397, (2003).
- [126] D. Mewes, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, (2014).
- [127] M. Kerker, *The Scattering of Light*, New York: Academic, (1969).
- [128] E. López, M. Ruiz, F. Ramírez, J. de la Garza, J.L. Castillo, “*Modelado de superficies maquinadas utilizando una metodología basada en capas*”, XI Congreso Internacional Anual SOMIM, (2005).
- [129] F. de Fornel, *Evanescant Waves*, Springer Heidelberg, (2001).
- [130] D. Courjon and C Bainer, *Rep. Prog. Phys.*, 989, (1994).
- [131] M. Nieto-Vesperinas and J. A. Sanchez-Gil, “*Light scattering from a random rough interface with total internal reflection*”, *Optical Society of America*, Vol. 9 (3). 424-436, (1992).
- [132] Nora Elizondo, Paulina Segovia, Víctor Coello, Jesús Arriaga, Sergio Belmares, Aracelia Alcorta, Francisco Hernández, Ricardo Obregón, Ernesto Torres and Francisco Paraguay (2012). “*Green Synthesis and Characterizations of Silver and Gold Nanoparticles*”, *Green Chemistry - Environmentally Benign Approaches*, Dr. Mazaahir Kidwai (Ed.) (2012).

REFERENCIAS DEL APENDICE A

- [133] J. Petikiewicz, *Wave Optics*, Warsaw, (in Polish), (1986).
- [134] A.W. Snyder and J.D. Love, *Optical Waveguide Theory*, Chaptman & Hall, London, (1983).

[135] J. Petykiewicz, Fundamentals of Integrated Optics, PWN, Warsaw, (in Polish), (1989).

[136] A. Januszajtis, Physics of Students of University of Technology, Vol. 3, Waves, PWN, Warsaw, (in Polish), (1991).

[137] A. J. Wojtowics, Lectures on General Physics, Optics, Integrated refractive index, www.phys.uni.torun.pl/~andywojt/wyklady/wiklad10/wiklad10.html (in Polish).

[138] R. P. Feynman, R.B. Leighton, and M. Sands, Feynman's Lectures on Physics, Vol. I, Part 2, PWN, Lodz, (in Polish), (1971).

REFERENCIAS DEL APENDICE B

[139] Nora Elizondo, Paulina Segovia, Víctor Coello, Jesús Arriaga, Sergio Belmares, Aracelia Alcorta, Francisco Hernández, Ricardo Obregón, Ernesto Torres and Francisco Paraguay. *"Green Synthesis and Characterizations of Silver and Gold Nanoparticles"*, Green Chemistry - Environmentally Benign Approaches, Dr. Mazaahir Kidwai (Ed.) (2012)

[140] Amarendra Dhar Dwivedi, Krishna Gopal; *"Biosynthesis of silver and gold nanoparticles using Chenopodium album leaf extract"*, 369, 27–33, 2010.

[141] Castro Laura, Blázquez M. Luisa, González Felisa, Muñoz Jesús A., Ballester Antonio; *"Extracellular biosynthesis of gold nanoparticles using sugar beet pulp"*, Chemical Engineering Journal, 164, 92-97, 2010.