



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE  
MÉXICO**

---

---

POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERIA DE MATERIALES

**“DESARROLLO DE MASCARAS PARA  
LITOGRAFÍA A PARTIR DE MONOCAPAS DE  
PARTÍCULAS COLOIDALES DE SILICE”**

**T E S I S**

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE  
**MAESTRO EN CIENCIA E INGENIERIA DE  
MATERIALES**

P R E S E N T A

**Fis. EDER RESÉNDIZ LÓPEZ**

Tutor: Dr. Juan Carlos Cheang Wong

México, D.F.

2011



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

A mis padres:

Víctor F. Reséndiz Organista †

Y Julieta López Jiménez

Por su amor, apoyo incondicional, y paciencia.

Gracias por ser el mejor ejemplo de fortaleza.

A mis hermanos:

Bella Nira Reséndiz López y

Aldo Reséndiz López

Tienen mi admiración y cariño.

Gracias por estar conmigo en todo momento.

## **Agradecimientos**

En primer lugar a la máxima casa de estudios **Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM)**. Al **Instituto de Investigación en Materiales (IIM)** Donde conté con la fortuna de realizar mis estudios de maestría.

Al **Instituto de Física (IF)** de la UNAM donde realice la presente tesis y por el apoyo obtenido. Y muy particularmente al director de tesis **Dr. Juan Carlos Cheang Wong** por su apoyo y motivación para realizar la presente tesis.

A los tutores de mi comité: **Dra. Alicia Oliver Gutiérrez** y **Dr. Gonzalo Gonzales Reyes** por revisar este trabajo y aportar sus valiosos comentarios.

A los técnicos del Laboratorio Central de Microscopía del **IFUNAM**, **Carlos Magaña Zavala** y **Roberto Hernández** por su ayuda en la obtención de las imágenes por el microscopio electrónico de barrido.

A **J. G. Morales** por su apoyo en la evaporación de muestras. A los técnicos **F. J. Jaimes** y **K. López** Operadores del acelerador Pelletron.

Quiero agradecer a mis amigos por sus comentarios, apoyo moral y académico que me brindaron, a **Ulises Morales Muñoz**, **Julián González**, **Jessica Fleury**, **Kilian Laclavetine**, muchas gracias a todos ustedes por los momentos y la ayuda recibida.

Al Posgrado en ciencia e ingeniería de materiales, en especial al **Dr. Ricardo Vera** y **Dr. Tatsuo Akachi** gracias por el apoyo recibido durante mis estudios de posgrado.

A demás doctores que me brindaron su apoyo, colaboración y comentarios para el presente trabajo, **Dr. Luis Rodriguez-Fernandez**, **Dr. Alejandro Crespo**, **Dr. Jesus Arenas**, muchas gracias por el apoyo brindado.

A los proyectos **CONACYT No. 123143** y **PAPIIT de la DGAPA-UNAM IN101210**.



# Índice

<b>Resumen</b>	1
<b>Introducción</b>	2
<b>Capítulo I. Nanolitografía</b>	5
I.1. Introducción	6
I.2. Técnicas litográficas	8
I.3. Litografía por nanoesferas	10
<b>Capítulo II. Desarrollo Experimental</b>	16
II.1. Preparación de partículas coloidales de Sílice	17
II.1.1. Reactivos utilizados	17
II.1.2. Equipos utilizados	18
II.1.3. Preparación de muestras	18
II.2. Tratamiento del sustrato	19
II.3. Muestreo	19
II.4. Caracterización	20
II.4.1. Microscopio Electrónico de Barrido	20
II.4.2. Medición de imágenes	23
II.5. Deformación	25
II.5.1. Acelerador Pelletron	25
II.5.2. Irradiación	27
II.6. Depósito de plata por cañón de electrones	27
II.7. Eliminación de las partículas de sílice	28
II.8. EDS	29
II.9. RBS	30
<b>Capítulo III. Resultados y Análisis</b>	31
III.1. Partículas coloidales de sílice	32
III.2. Deformación de Partículas	34
III.3. Resultados de las pruebas de ataque a la sílice	38
III.4. Resultados de la evaporación de la plata	40
III.5. Resultados de RBS	41
III.6. Resultados de EDS	42
III.7. Obtención de partículas de Plata	43
<b>Conclusiones</b>	54
<b>Referencias</b>	56

**Resumen.** Arreglos periódicos ordenados fueron obtenidos usando litografía por nanoesferas. Partículas de sílice de tamaño sub-micrométrico fueron preparadas por el método de Stober y depositadas como una monocapa sobre sustratos de silicio, para usarlos como una máscara para crear arreglos regulares de partículas superficiales en la nanoescala, tal como depósitos de Ag. También las mascararas fueron modificadas con haz de iones usado esto para ajustar el tamaño y arreglo de depósitos de Ag sobre sustratos de silicio como una función de la afluencia del ion. Las muestras fueron irradiadas a temperatura ambiente con iones de silicio a 4 y 6 MeV de energía y afluencias arriba de  $1 \times 10^{15}$  ion/cm<sup>2</sup>, bajo un ángulo de 90° con respecto a la superficie de la muestra. Después de la irradiación las partículas de sílice se convirtieron en partículas oblatas, como un resultado del incremento de la dimensión perpendicular al haz del ion y la disminución en la dirección paralela. Por esta manera las aberturas de las mascararas de las monocapas de sílice fueron modificadas y una subsecuentemente evaporación de Ag permite la formación de arreglos ordenados de estructuras de Ag. El tamaño, distribución de tamaño y forma de ambas, partículas de sílice y estructuras de Ag depositadas fueron determinadas por la microscopia electrónica de barrido.

# INTRODUCCIÓN

En la actualidad existe un enorme interés en el estudio de nanomateriales y nanoestructuras debido a sus posibles aplicaciones en muy diversas áreas como la medicina, la biología, la optoelectrónica, los materiales inteligentes <sup>[1,2]</sup>, etc. Las propiedades de nanopartículas y nanoestructuras dependen de su tamaño, forma y distribución espacial. Como sabemos la nanotecnología se basa en la capacidad de manipular átomos a voluntad y esta habilidad se ha venido desarrollando a gran velocidad en los últimos tiempos y se espera que muy pronto por fin se dé el salto de lo micro a la nanoescala con gran cantidad de aplicaciones en diversos campos. La posibilidad de construir nanoestructuras de unos cuantos átomos empieza a influir nuestra vida diaria, desde las computadoras y telecomunicaciones hasta la atención de la salud con la manipulación genética y el desarrollo del auto ensamblado molecular. Como bien sabemos uno de los mayores retos es modificar y manipular la materia a la escala nanométrica para poder desarrollar estructuras o dispositivos funcionales para aplicaciones tecnológicas <sup>[3]</sup>. Por ejemplo, una estructura típica en los dispositivos producidos actualmente por la industria microelectrónica sería cientos de veces más grande que una nanoestructura con dimensiones inferiores a unas pocas decenas de nanómetros. Estas estructuras o dispositivos son desarrollados esencialmente a partir de técnicas litográficas utilizando diversos tipos de radiación (visible, rayos X, electrones, etc.). Sin embargo, las dimensiones mínimas que se han alcanzado con estas estructuras aun son del orden de los 100 nm, muy lejanas de las expectativas para aplicaciones tecnológicas comerciales.

Por lo tanto, las investigaciones en estas áreas se han enfocado recientemente en la búsqueda de técnicas alternativas y baratas más adecuadas para desarrollar nanoestructuras con las dimensiones requeridas [4-7, 21-23]. El objetivo es lograr mejoras en la litografía convencional para aplicaciones en áreas como la nanoelectrónica, la optoelectrónica o la fotónica. Por lo anterior, en el presente trabajo y utilizando la litografía por nanoesferas se propone desarrollar estructuras nanométricas metálicas ordenadas, a partir del uso de arreglos de partículas coloidales de sílice como máscaras litográficas, controlando los tamaños de estas nanopartículas mediante irradiación iónica. La litografía por nanoesferas (NSL, NanoSphere Lithography) implica el uso de monocapas de partículas coloidales de sílice como máscaras litográficas. En este caso los espacios o huecos entre las partículas van a servir como aberturas de la máscara a través de las cuales se introducen selectiva y ordenadamente diversos tipos de átomos mediante evaporación con cañón de electrones o por implantación de iones. En nuestro caso particular se tiene contemplado controlar el tamaño de estos intersticios mediante la irradiación con iones (con  $\text{Si}^{2+}$ , con energías de 4 y 6 MeV), ya que las partículas de sílice sufren una deformación que las hace aumentar de tamaño en la dirección perpendicular al haz de iones incidente [8,9]. La forma y el tamaño de las nanoestructuras metálicas hechas por evaporación dependerán fuertemente de cómo están acomodadas las partículas de sílice en la monocapa y de las dimensiones características de los intersticios abiertos de la máscara.

Como ya se ha dicho, en la actualidad existe una enorme gama de aplicaciones de la litografía, algunas de las cuales están en la industria de las telecomunicaciones, la microelectrónica, almacenamientos de datos, fotónica, catálisis, dispositivos magnéticos, además de los ya mencionados anteriormente. Un ejemplo de aplicación está en dispositivos biológicos, donde se ha demostrado que arreglos de partículas metálicas pueden ser usados

como nanosensores de moléculas biológicas que se enlaza a ellos. En general hay una amplia gama de aplicaciones posibles para litografía, y por lo mismo, el presente trabajo aborda la manera de obtener nanoestructuras ordenadas de una manera novedosa.

Después de esta breve introducción de los nanomateriales y nanoestructuras, en el primer capítulo se da una descripción general de la litografía convencional para obtener nanoestructuras. En el segundo capítulo se presenta detalladamente el desarrollo experimental utilizado en esta tesis, es decir, la síntesis de monocapas de partículas coloidales de sílice, su deformación por medio de la irradiación iónica, la evaporación por cañón de electrones de la película metálica, así como la forma en que se caracterizan tanto las partículas de sílice como las estructuras metálicas así formadas. El tercer capítulo está dedicado al análisis y discusión de los resultados obtenidos y, finalmente se presentan nuestras conclusiones, así como nuestras perspectivas.

# CAPÍTULO I

## NANOLITOGRAFÍA

I.1 Introducción

I.2 Técnicas litográficas

I.3 Litografía por nanoesferas

# NANOLITOGRAFÍA

## I.1 Introducción

La investigación y desarrollo de aplicaciones para la microelectrónica es impulsada por la demanda de dispositivos cada vez más pequeños, rápidos, ahorradores de energía, con mayor rendimiento y capacidad de cálculo y almacenamiento de datos, por ejemplo. Además se busca la disminución de costos de producción, el mejor aprovechamiento de los recursos naturales y utilizar procesos amigables con el medio ambiente. Actualmente, los métodos litográficos constituyen la base de esta tecnología de producción de chips y circuitos integrados a gran escala. Litografía viene de las palabras griegas: “lithos”-piedra, y “graphien”-escribir, así es que litografía significa literalmente “escribir un patrón en piedra”. En microelectrónica la palabra litografía es comúnmente usada para describir la serie de procesos utilizados para delinear o transferir un patrón a una placa hecha de un material sensible a los fotones, electrones o iones. La litografía se refiere esencialmente a los métodos usados para reproducir patrones o diseños específicos a partir de una máscara (plantilla, rejilla) para crear estructuras a la escala sub-micrométrica en la superficie de una oblea o un sustrato. Por ejemplo, la fotolitografía o litografía óptica es un proceso empleado en la fabricación de dispositivos semiconductores o circuitos integrados en la industria microelectrónica. En la actualidad existen varios métodos o vías para obtener estructuras litográficas, dependiendo del tipo de iluminación utilizada para irradiar la superficie del sustrato a través de la máscara. Se pueden mencionar la fotolitografía, la litografía por haz de

iones (ion beam lithography), la litografía por haz de electrones (electron-beam lithography), que son capaces de lograr diseños de muy alta calidad y resolución, la cual puede llegar a ser del orden de unas cuantas decenas de nanómetros.

Además de estas técnicas bien establecidas, un número importante de variantes litográficas prometen desarrollarse en el corto plazo, como por ejemplo la litografía por rayos X, la litografía ultravioleta, la magnetolitografía, entre algunas otras. Realmente muy pocos métodos permiten la habilidad de trabajar por debajo de los 100 nanómetros. Como ya se dijo, los métodos bien establecidos para la fabricación de estructuras nanométricas <sup>[10]</sup>, tales como litografía por haz de electrones y de iones, permiten la resolución necesaria para las aplicaciones actuales. Sin embargo, las demandas de componentes electrónicos cada vez más pequeños y el hecho de que los sistemas ópticos de proyección que enfocan la luz son cada vez más costosos, hacen que las técnicas litográficas convencionales estén llegando a su límite. Por lo tanto, hay una necesidad urgente por desarrollar técnicas alternativas simples para mejorar procesos en tiempo y costo <sup>[11,12]</sup>. Esta necesidad ha posibilitado la aparición de diferentes tipos de enfoques para la litografía, como por ejemplo, la litografía de nanoimpresión y litografías suaves con el uso de monocapas auto-ensambladas (self-assembly monolayers o SAMs), pero para ambos casos la fabricación del molde aun continúa con ligeros inconvenientes.

El presente trabajo de tesis se basa en el uso de la técnica de litografía por nanoesferas (NSL, nanosphere lithography) para la obtención de nanoestructuras metálicas, a partir de monocapas de partículas coloidales de sílice que pueden ser usadas como máscaras para crear (por evaporación, por ejemplo) arreglos ordenados sobre un sustrato. En las siguientes secciones se hará una descripción general de las técnicas litográficas convencionales, así como de la litografía por nanoesferas y sus posibles aplicaciones.



## I.2 Técnicas litográficas

Existen técnicas litográficas importantes para obtener nanoestructuras, como son la fotolitografía, litografía por haz de iones, y por haz de electrones. Todas estas técnicas comparten principios fundamentales para la obtención de estructuras en la escala micro y nanométrica, básicamente la diferencia radica en la forma de iluminación utilizada por cada técnica. En el caso de la fotolitografía tenemos que el haz de incidencia puede ser UV o luz visible, y en cambio las otras utilizan haces de iones o de electrones como medio de irradiación. Lo que se quiere con estas técnicas es obtener micro o nanoestructuras con un patrón definido a partir de un molde (máscara o rejilla) sobre la superficie de un sustrato que puede ser cubierta con una película fotosensible conocida como resina.

En la figura 1.1 se presenta una descripción general de estas técnicas litográficas. A continuación haré un breve resumen sobre éstas. Primero se preparan los sustratos que por lo regular son obleas de silicio, pero existen otras opciones como el vidrio, el zafiro, e incluso los propios metales que pueden ser usados. Luego se deposita la resina que cubre a la muestra en ciertas partes o en toda la superficie; en el caso de la fotolitografía generalmente se hace un precocido con el sustrato y la fotoresina. Además, se utiliza una máscara con los patrones o estructuras que se desean transferir al sustrato. Una vez que ya están listas la muestra y la máscara, son expuestas a la radiación que dependiendo de la técnica puede ser UV, luz visible, haz de iones o de electrones. Después de darle la dosis necesaria o requerida a la resina se obtiene el grabado sobre la máscara, en el siguiente paso se hace un ataque o tratamiento químico para eliminar la resina sobre el sustrato. Y al final se tiene que el patrón de la máscara y/o resina ha sido transferido al sustrato, así podemos decir que se tiene el grabado o estructuras deseadas sobre la superficie de la muestra.

Como resultado de lo anterior se pueden tener estructuras que pueden llegar a ser muy complejas, pero con alta resolución que está en el orden de las sub-micras <sup>[29]</sup> o más pequeñas al llegar a los nanómetros. Todas las técnicas mencionadas nos sirven para la fabricación de circuitos integrados, tanto para la electrónica y como la creación de dispositivos para la nanotecnología. Continuamente han estado mejorando estas técnicas para satisfacer la demanda, para disminuir el tamaño de las estructuras y en general optimizar en tiempo y costos de producción.

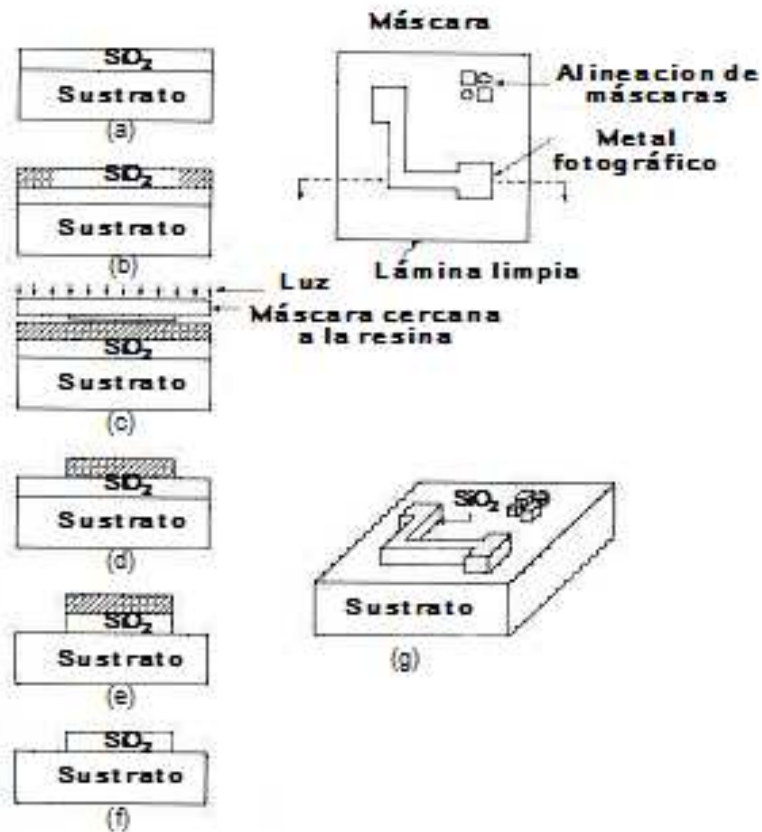


Fig. 1.1. En esta imagen se puede ver los procesos a seguir para la fotolitografía, en (a) se tiene que el sustrato es cubierto con SiO<sub>2</sub>; en (b) una fotoresina positiva aplicada a la superficie de la muestra; (c) la máscara con el diseño deseado sobre la superficie; (d) la muestra después de la irradiación y el revelado; (e) el sustrato después del ataque de la capa de SiO<sub>2</sub>; (f) barrera de sílice después de eliminar la resina; (g) la estructura final con el patrón de SiO<sub>2</sub> sobre la superficie de la muestra.

## I.3 Litografía por Nanoesferas

En 1981 Fischer y Zingsheim <sup>[13]</sup> propusieron el uso de monocapas de esferas con la idea de construir microestructuras a partir de patrones de superficie. Un año después, Deckman y Dunsmuir <sup>[14]</sup> mejoraron esta idea, en donde partículas coloidales esféricas son usadas para definir u obtener máscaras litográficas de áreas más grandes. Los depósitos pueden ser aleatorios o con arreglos ordenados sobre toda la superficie de un sustrato macroscópico <sup>[15]</sup>. A principios de los 90's, Van Duyne exploró la versatilidad de la técnica, que posteriormente fue conocida como litografía por nanoesferas <sup>[16,17]</sup>. El sustrato podía ser semiconductor, metal o aislante y también estudiaron los diversos tipos de materiales de depósito: metal, semiconductor orgánico, aislante. Por otro lado, ellos usaron dos procesos para depositar las nanoesferas: una por *spin coating* y la otra por *hand coating* (gota). La técnica (NSL) mejoró entre otras cosas en la forma de los arreglos periódicos de partículas <sup>[18]</sup>. Coloides con diámetros homogéneos son organizados en una capa simple o en doble capa, que servirán posteriormente como máscaras para obtener nanoestructuras. La técnica de litografía por nanoesferas es una de las técnicas que está empezando a ser más usada en la actualidad y algunas de sus ventajas respecto a otras es que es un proceso de muy bajo costo, y muy simple para la creación de arreglos periódicos nanoestructurados a partir de arreglos bien ordenados de nanoesferas.

Ahora se presenta una descripción de esta técnica (NSL) y esto se ejemplifica en la figura 1.2: Primero se prepara la muestra, esto es, se obtienen las partículas esféricas que pueden ser de sílice o de poliestireno, entre muchas otras. Sobre un sustrato que por lo general son vidrios u obleas de silicio. Estas partículas funcionan como nuestra mascarilla, para poder obtener posteriormente estructuras micro o nanométricas. Una vez que ya se tiene la muestra

lista se hace un depósito de algún material sobre las partículas ya sea por evaporación por cañón de electrones o por depósito vía “sputtering”. En general se tienen varias técnicas para recubrir la muestra, todo depende del material que se quiera utilizar. Una vez cubiertas las partículas con una delgada película del material de interés (por ejemplo plata, oro, etc.), se eliminan las partículas. En el caso de las partículas de sílice se puede hacer por varios métodos como sonicación en etanol, ataque por HF, entre otros. Finalmente sobre el sustrato queda el grabado deseado. Cabe decir que en general se puede utilizar resina sobre el sustrato para así obtener una mayor cantidad de estructuras o patrones que nos puedan ser útiles para alguna aplicación. En arreglos de nanoesferas en una capa simple <sup>[19,20]</sup> (Fig. 1.3) las estructuras finales son partículas de forma triangular, debido a que el ordenamiento de las partículas en una sola capa que son auto-ensambladas tiene un empaquetamiento de forma hexagonal. En la figura 1.3 se hace una representación donde se muestra primero la capa simple y los espacios que hay entre las partículas, donde se puede ver el ordenamiento. Al depositar algún material, como en nuestro caso plata (Ag) sobre el sustrato con las partículas de sílice, tenemos que el material pasa a través de los intersticios entre las partículas que funcionan como un molde. Y tenemos que las partículas resultantes de plata son de forma triangular <sup>[28,29]</sup>.

Es importante mencionar además que se esperan obtener teóricamente ciertos tamaños finales de partículas de plata en función del diámetro  $D$  de la sílice. Si consideramos la distancia entre partículas de plata  $d$  y el tamaño  $a$  (bisectriz) de dichas partículas (Fig. 1.4 donde se ve la estructura hexagonal). Tanto la  $d$  como la  $a$  se obtienen a partir de los diámetros de las esferas de sílice de acuerdo a las siguientes relaciones <sup>[18, 25,26]</sup>.

$$a = \frac{3}{2} \left( \sqrt{3} - 1 - \frac{1}{\sqrt{3}} \right) D, \quad d = \frac{1}{\sqrt{3}} D$$

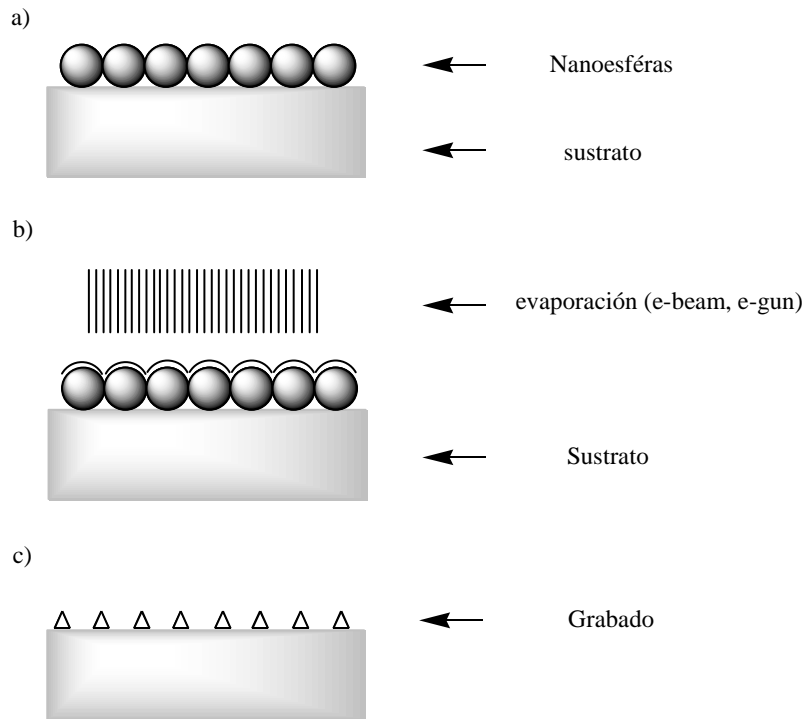


Fig. 1.2. En este esquema se puede ver los pasos a seguir para obtener un grabado sobre el sustrato a partir de una monocapa de partículas que funciona como máscara litográfica: a) se tiene el sustrato cubierto con partículas; b) se hace un depósito sobre la muestra, el cual cubre los espacios entre partículas, c) se tiene el grabado final del patrón deseado sobre la superficie del sustrato.

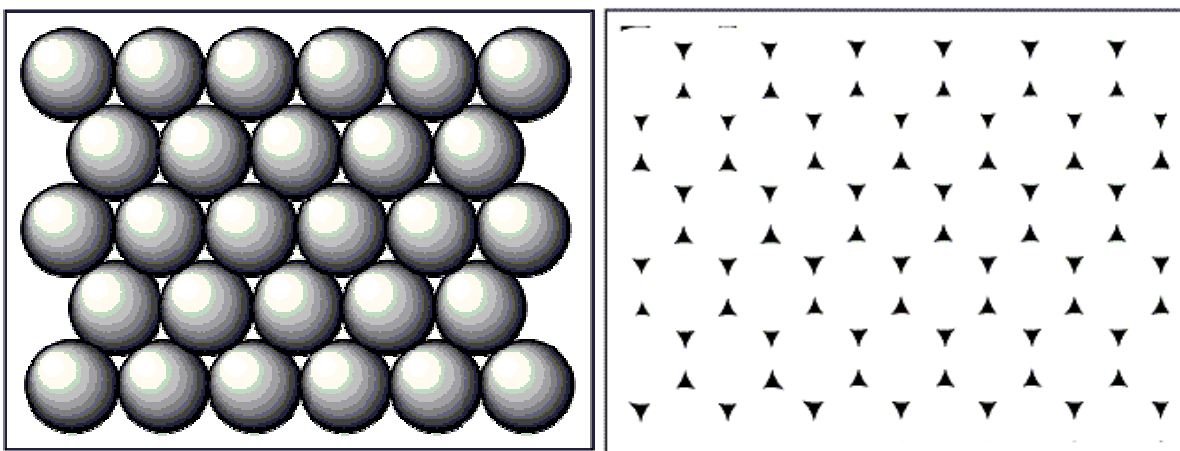


Figura 1.3. En la parte de la izquierda se muestra la capa simple, así como el ordenamiento de las partículas, en el lado derecho podemos ver los arreglos de los espacios entre partículas.

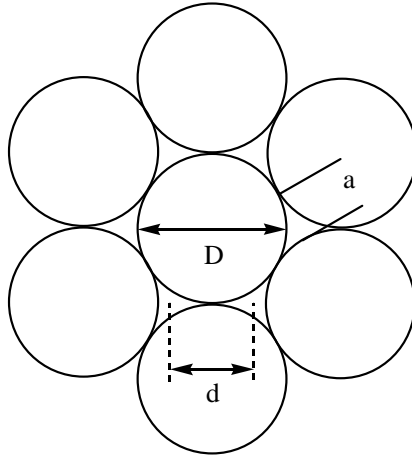


Figura 1.4. Estructura hexagonal de las partículas coloidales de sílice.

Por otro lado, en el caso de un ordenamiento en una doble capa de las esferas de sílice, el material depositado pasa a través de los intersticios de esta máscara y lo que queda es un arreglo de forma hexagonal <sup>[18]</sup>. En la parte izquierda en la figura 1.5 se hace una representación de una doble capa de esferas y a la derecha se muestra la proyección de las partículas depositadas que logran llegar a la superficie del sustrato. En años recientes ha surgido una nueva técnica para ajustar la forma de las partículas finales, conocida como *angle-resolved nanosphere lithography* <sup>[21]</sup>, la cual es una variante de la litografía de nanoesferas. Esto se logra al controlar los ángulos entre la normal a la superficie de la muestra y la dirección principal del depósito <sup>[21,22]</sup>. Así, una de las ventajas de esta técnica es que hace posible reducir las dimensiones de las partículas evaporadas. Existe un buen método para obtener la capa de partículas coloidales: esto es por “*hand coating*”, que es un método muy simple que permite obtener monocapas de partículas esféricas, con sólo depositar una gota de una suspensión coloidal sobre el sustrato a utilizar y controlar el tiempo de evaporación, así como la temperatura <sup>[23,24]</sup>. Métodos convencionales de auto-ensamblado pueden servir para producir arreglos bien ordenados de forma hexagonal en 2 y en 3 dimensiones.

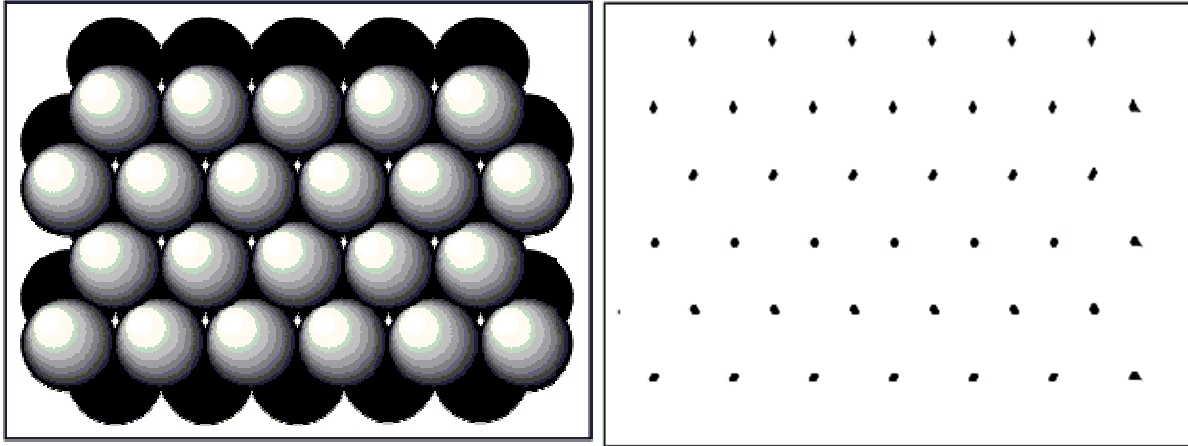


Figura 1.5. En el lado izquierdo presentamos la doble capa de las partículas y como se encuentran ordenadas, y en el lado derecho vemos el arreglo que existe entre los espacios que hay entre partículas de la doble capa una vez que estas son removidas.

Los arreglos aleatorios de esferas son producidos porque las partículas se adhieren al sustrato después de una difusión a través de la suspensión coloidal que se encuentra sobre la superficie del sustrato. En efecto, un ordenamiento de partículas puede ser obtenido en una monocapa. La aleatoriedad de las interacciones iniciales de los coloides produce uniformidad sobre áreas superficiales muy grandes. Esto es una ventaja muy grande comparada con el arreglo de empaquetamiento cerrado hexagonal donde dislocaciones y defectos puntuales son comunes. En este caso, las esferas de sílice sobre el sustrato, así como la distancia entre coloides son controladas.

En el caso de doble capa, también se pueden obtener teóricamente los tamaños de las estructuras de plata en función del diámetro  $D$  de las partículas esféricas de sílice, donde se considera la distancia  $d$  entre partículas de plata y su tamaño  $a$ . Así tenemos un par de relaciones para  $d$  y  $a$ , a partir de los diámetros de las esferas de sílice <sup>[18]</sup>.

$$a = \left( \sqrt{3} - 1 - \frac{1}{\sqrt{3}} \right) D, \quad d = D$$

La técnica de litografía por nanoesferas (NSL), pero sobre todo la facilidad que nos brinda esta técnica para la obtención de nanoestructuras, así como poder controlar el tamaño de éstas fue la motivación principal para el actual trabajo, el cual se enfoca en desarrollar arreglos ordenados de nanoestructuras metálicas a partir de partículas esféricas sub-micrométricas de dióxido de silicio ( $\text{SiO}_2$ ), las cuales son usadas como máscaras para nanolitografía.



# CAPÍTULO II

## DESARROLLO EXPERIMENTAL

### II.1 Preparación de partículas coloidales de Sílice

#### II.1.1 Reactivos utilizados

#### II.1.2 Equipos utilizados

#### II.1.3 Preparación de muestras

### II.2 Tratamiento del sustrato

### II.3 Muestreo

### II.4 Caracterización

#### II.4.1 Microscopia electrónica de barrido

#### II.4.2 Medición de imágenes

### II.5 Deformación

#### II.5.1 Acelerador Pelletron

#### II.5.2 Irradiación

### II.6 Deposito de plata por cañón de electrones

### II.7 eliminación de partículas de sílice

### II.8 EDS

### II.9 RBS

# DESARROLLO EXPERIMENTAL

En el presente capítulo se da una descripción detallada de cómo se han preparado las muestras de sílice ( $\text{SiO}_2$ ), así como del tratamiento de limpieza del sustrato sobre el cual se depositaron las gotas de nuestra solución, y el protocolo de muestreo. Se describe la forma en que se irradiaron las muestras y el posterior depósito de la película delgada metálica por evaporación con cañón de electrones. Además se hace una breve descripción de las técnicas usadas para la caracterización y análisis de las muestras, como son la microscopía electrónica de barrido (SEM), además de la espectroscopia de energía dispersiva de los rayos X (EDS) y retrodispersión de Rutherford (RBS).

## II.1 Preparación de partículas coloidales de Sílice

Para la preparación de las partículas coloidales de sílice por medio de la técnica sol-gel se usaron los siguientes reactivos y equipos:

### II.1.1 Reactivos Utilizados

- TEOS:  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ , (tetraetoxisilano o tetraetilortosilicato), Fluka Chemica, pureza >99% (GC), peso molecular 208.33 g/mol, densidad =  $0.93 \text{ g/cm}^3$ , punto de ebullición 163-167°C.
- Hidróxido de Amonio,  $\text{NH}_3$ , 28-30%, Aldrich, reactivo analítico, peso molecular 35.05 g/mol, densidad =  $0.99 \text{ g/cm}^3$ .
- Agua Destilada, J.T. Baker, reactivo, peso molecular 18 g/mol.

- Alcohol etílico absoluto, Sigma-Aldrich, 99.5% reactivo analítico, peso molecular 46.07 g/mol, densidad = 0.79 g/cm<sup>3</sup>, punto de ebullición 78°C.

## **II.1.2 Equipos utilizados**

- Parrilla de agitación magnética con calentamiento, marca Cole-Parmer,
- Evaporadora por cañón de electrones con monitor de espesores.
- Acelerador Pelletron tipo tándem, modelo 9SDH-2 de la NEC.

## **II.1.3 Preparación de muestras**

Para la preparación de las muestras utilizamos las siguientes cantidades en mililitros (ml) de los reactivos (tabla 2.1) y los pasos fueron como se muestran a continuación. Primeramente se hace una disolución de TEOS en etanol en un matraz de reacción bajo agitación magnética. Luego se hace una mezcla de Hidróxido de Amonio en agua destilada y se vacía en una bureta. Finalmente se gotea la solución que se halla en la bureta, a la disolución que se encuentra bajo agitación, en un cierto intervalo de tiempo, todo esto se realiza a temperatura ambiente. Se considera como tiempo cero de la reacción cuando se ha goteado la totalidad de la mezcla de hidróxido de amonio y agua. Es importante hacer hincapié aquí que estas cantidades de reactivos utilizados fueron resultado de una serie de experimentos anteriormente realizados <sup>[38]</sup>, donde se variaron la cantidad de TEOS manteniendo los demás reactivos fijos; posteriormente se varió el hidróxido de amonio y los demás se mantuvieron constantes. De estos experimentos logramos las condiciones óptimas para la obtención de las partículas de sílice para los tamaños que nosotros deseamos.

Reactivos	Cantidad (ml)
TEOS	1.8
Etanol	20
Agua destilada	8
Hidróxido de amonio	6.5

Tabla 2.1. Se muestra la cantidad de los reactivos utilizados.

## II.2 Tratamiento del sustrato

El muestreo se realiza sobre sustratos monocristalinos de Silicio, llamados comúnmente obleas, que se cortan en trozos de forma regular con dimensiones aproximadas de 10×5 mm y posteriormente se tratan de la siguiente manera para su limpieza: Los sustratos se lavan en un vaso de precipitado que contiene jabón suave y agua; el vaso se coloca en un sistema de ultrasonido (limpiador ultrasónico) por un tiempo de 15 minutos. Terminado el ultrasonido se decanta el agua jabonosa y se realizan enjuagues con suficiente agua destilada hasta eliminar el jabón restante. Luego los sustratos se sumergen en etanol y se ponen bajo ultrasonido otros 5 minutos. Finalmente, terminada esta fase se retiran los sustratos, se secan con una pistola de aire (frío) y están listos para depositar la muestra.

## II.3 Muestreo

El muestreo se realiza usando una micropipeta de 3 microlitros (3  $\mu$ l); la punta de ésta se sumerge en el seno de la reacción, se acciona, y una vez tomada la muestra se deposita una gota en el sustrato, sin dejar que el capilar de la micropipeta toque la superficie del sustrato, para evitar dañar la muestra. Las muestras fueron tomadas al tiempo de hora y media de la reacción. Es importante mencionar que durante la reacción y la toma de la muestra se

monitoreó la temperatura la cual fue de 22°C, además de verificar que la agitación de 180 rpm fuera estable en todo momento durante la reacción.

## II.4 Caracterización

Una vez obtenidas las muestras, consistentes en partículas coloidales de sílice sobre un sustrato de silicio, se caracterizan por SEM. A partir de las micrografías hay dos principales características que nos interesa medir de nuestras partículas, que servirán como máscaras para litografía:

1) Homogeneidad en la distribución espacial de las partículas: esto se obtiene mediante un mapeo de la muestra, observando distintas áreas para comparar justamente la homogeneidad de la muestra.

2) Homogeneidad en el tamaño de las partículas: esto se obtiene mediante las mediciones de las partículas que se pueden realizar de manera limitada con el propio programa del SEM. Una vez obtenidas las micrografías se determina el tamaño de las partículas, es decir, el diámetro y la distribución de tamaños, y para esto utilizamos un programa llamado *Digital Micrograph*.

### II.4.1 Microscopio Electrónico de Barrido (SEM)

El microscopio electrónico de barrido (SEM) fue inventado en 1931 por Ernst Ruska. Permite obtener imágenes de gran resolución en materiales como por ejemplo los pétreos, metálicos y orgánicos. En el microscopio electrónico, a diferencia de un microscopio óptico, la luz se sustituye por un haz de electrones, las lentes por electroimanes, y las muestras se hacen conductoras agregándole una superficie metálica como oro o plata, para tener una

mejor calidad de imagen. Además puede aumentar 100 veces el poder de resolución del microscopio óptico. El SEM tiene una gran profundidad de campo, la cual permite que se enfoque a la vez una gran parte de la muestra, además produce imágenes de alta resolución, lo que significa que características espacialmente cercanas en la muestra pueden ser examinadas a una alta magnificación.

El microscopio electrónico de barrido explora la superficie de la muestra punto por punto, y su funcionamiento se basa en recorrer la muestra con un haz muy concentrado de electrones, de forma parecida al barrido de un haz de electrones por la pantalla de una televisión. Los electrones del haz pueden dispersarse sobre la muestra y provocar la aparición de electrones secundarios. Los electrones secundarios son recogidos y contados por un dispositivo electrónico situado a los lados. Cada punto leído de la muestra corresponde a un pixel en un monitor de televisión. En la figura 2.1 se presenta un esquema del microscopio electrónico. Se emplean ondas de electrones y campos magnéticos para producir la imagen. Básicamente en el SEM los electrones son acelerados en un campo eléctrico, para aprovechar de esta manera su comportamiento ondulatorio, lo cual se lleva a cabo en la columna del microscopio, donde se aceleran por una diferencia de potencial de 1 a 30 kV. Los electrones acelerados a un voltaje pequeño son utilizados para muestras muy sensibles, como podrían ser las muestras biológicas. Los voltajes más altos se utilizan para muestras metálicas, ya que éstas en general no sufren daños como las biológicas, y de esta manera se aprovecha la menor longitud de onda para tener una mejor resolución. Los electrones acelerados salen del cañón, y son enfocados por las lentes condensadora y objetiva, de manera que incida en la muestra un haz de electrones lo más pequeño posible (para así tener una mejor resolución). Con las bobinas deflectoras se barre este fino haz de electrones sobre la muestra, punto por punto y línea por línea. La microscopia electrónica de barrido es ampliamente utilizada en la biología

celular. Aunque tiene una menor capacidad de aumento que el microscopio electrónico de transmisión, este permite apreciar con mayor facilidad texturas y objetos en tres dimensiones que hayan sido pulverizados metálicamente antes de su observación. Por esta razón solamente pueden ser observados organismos muertos, y no se puede ir más allá de la textura externa que se quiera ver. Los microscopios electrónicos sólo pueden ofrecer imágenes en blanco y negro puesto que no utilizan la luz. Este instrumento permite la observación y caracterización superficial de materiales inorgánicos y orgánicos, entregando información morfológica del material analizado. A partir de éste se producen distintos tipos de señales que se generan desde la muestra y se utilizan para examinar muchas de sus características. Además se pueden realizar estudios de los aspectos morfológicos de zonas microscópicas de diversos materiales, además del procesamiento y análisis de las imágenes obtenidas.

### **Microscopio electrónico de barrido**

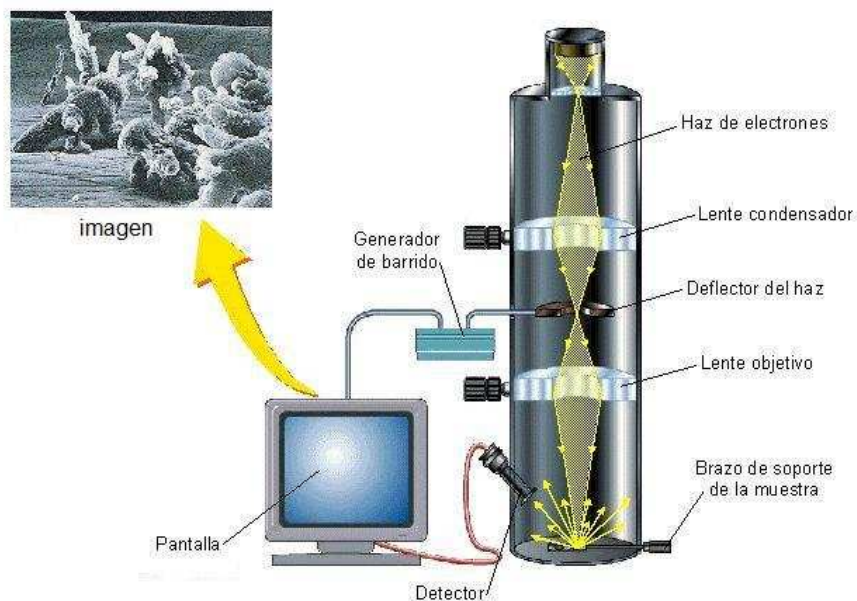


Figura 2.1. Esquema del microscopio electrónico de barrido.

## II.4.2 Medición de Imágenes

El programa utilizado para medir el diámetro de las partículas es el *Digital Micrograph* <sup>[30]</sup>. Este programa no sólo ayuda a determinar los diámetros promedios de las partículas sino también puede medir entre otras cosas área, perímetro, y a partículas con formas elipsoidales se les puede medir el eje mayor y el eje menor, entre otras cosas más. A continuación haré una descripción de cómo utilizar este programa que es una gran herramienta para obtener las mediciones que se requieren. En primer lugar pedimos que el programa detecte las partículas que están solas o aisladas y en ese caso lo que necesitamos son los diámetros. Cuando las partículas están en grupo, es decir, en contacto unas con otras, le pedimos al programa que las separe lo más que pueda, esto es, donde se unen dos partículas las divide, para que las tome por separadas y no como una sola, posteriormente las identifique, las cuente, finalmente las mida, para que nos informe de cuantas partículas detectó y cuales fueron sus respectivos diámetros. Como ejemplo se presenta la figura 2.2.

Las micrografías que se obtuvieron por SEM, son como las mostradas en la parte de resultados (ver cap. III, figuras 3.1, imagen del lado derecho). Estos tipos de micrografías nos ayudan a determinar los diámetros debido a que las partículas se encuentran en un fondo prácticamente homogéneo donde las partículas contrastan mucho con el fondo y tienden a estar separadas. Pero también se obtienen micrografías (figuras 3.3, 3.4) donde se ve que el fondo no se contrasta con las partículas o el fondo no es homogéneo o las partículas suelen estar pegadas unas con otras. Para que el programa pueda detectar y medir las partículas tenemos que corregir estos problemas y para esto podemos hacer lo siguiente: un primer problema que se suele presentar en algunas imágenes es que el fondo no sea homogéneo e impida una buena obtención de datos. Para resolver el problema se hace una corrección que



sombrea la imagen para compensar el gradiente de la iluminación. Antes de seleccionar un umbral único para separar las partículas del fondo, se sombrea una corrección usando una imagen de fondo, y esta corrección es realizada restando o dividiendo una “imagen de fondo” de la imagen original. La imagen de fondo se obtiene tomando una imagen bajo las mismas condiciones de iluminación. El resultado de una corrección sombreada: en la imagen que resulta, la codificación de un color falso indica que el nivel del fondo ahora es casi constante. Se debe ajustar el umbral para detectar las partículas individuales, y en este caso los umbrales se pueden ajustar automáticamente. Después de ajustar el umbral, las esferas son separadas claramente del fondo, sin embargo, a veces siguen conectadas en las zonas donde se tocan. Por lo tanto, serían detectadas como una sola partícula con forma compleja. Entonces, para detectar las partículas individualmente, tienen que ser separadas a través de los filtros morfológicos. El primer paso es “erosionar”, esto significa que se debe disminuir ligeramente el tamaño de las partículas esféricas hasta que se separen totalmente una de otra. Entonces se puede hacer una “operación esquelética” que proporciona la línea de separación entre las partículas. El segundo paso es aplicar otra operación morfológica, un filtro esquelético que reduce el fondo oscuro de las líneas. El programa separa las partículas y quedan listas para ser medidas, entonces la imagen esquelética es combinada con la original usando una operación que da una imagen final. Al ajustar un marco para la detección se evitan artefactos en las fronteras de la imagen, y un marco de medida se fija. Así, todas las partículas fuera de este marco se excluyen de la detección. Esto evita contar o medir partículas incompletas. Cuando el programa ha acabado con las medidas de las partículas, la hoja de salida muestra los parámetros medidos de las partículas detectadas tales como área, perímetro o, como en nuestro caso, diámetro de las partículas.

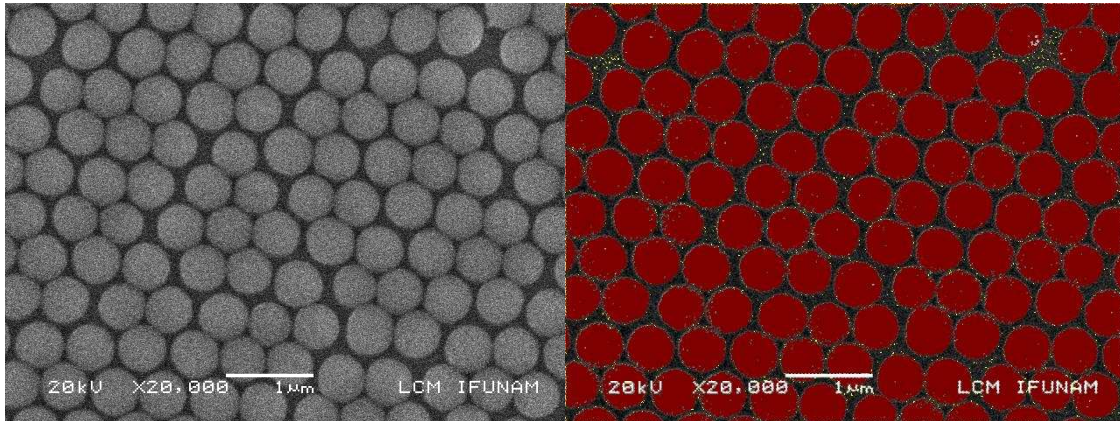


Figura 2.2. Aquí se presenta un ejemplo de la manera en que se obtienen los diámetros promedios de las partículas de sílice, en la izquierda se ve la micrografía original y en la derecha tenemos la imagen final, que con el programa nos da los valores deseados.

## II.5 Deformación

Una vez caracterizadas las muestras pasamos a la etapa de la deformación de las partículas coloidales de sílice mediante la irradiación con iones de Si para poder disminuir y controlar los espacios que separan a las partículas entre sí. Esto es debido a que el haz iones, con energía de MeV deforma a la sílice, que incrementa su tamaño en la dirección perpendicular al haz y disminuye en la dirección paralela a dicho haz <sup>[9,33]</sup>. A continuación se presenta una breve descripción del acelerador Pelletron del Instituto de Física de la UNAM, así como la forma en que se lleva a cabo la irradiación de las muestras.

### II.5.1 Acelerador Pelletron

Este acelerador de partículas es un acelerador electrostático tipo tándem de 3 MV, modelo 9SDH-2 de la NEC (National Electrostatics Corporation), que funciona con un proceso de doble aceleración de iones (figura 2.3). El Pelletron es capaz de acelerar una gran

variedad de iones en un amplio intervalo de energías. Generalmente estos iones son empleados en muchos tipos de experimentos que involucran el uso de diversas técnicas tanto de caracterización como de modificación de materiales: la implantación de iones, RBS (Retrodispersión de Rutherford), PIXE (Particle Induced X-ray Emission), canalización de iones y otras más.

Los iones negativos producidos en la fuente son acelerados hasta el orden de 50 kV de energía antes de ser inyectados al acelerador. Este haz de iones se acelera nuevamente cuando es atraído hacia la terminal positiva de alto voltaje. Al llegar a la zona de la terminal los iones atraviesan una atmósfera de gas nitrógeno, conocida como “stripper”, donde pierden electrones y se vuelven iones positivos. Siendo ahora un haz positivo, sufre una nueva etapa de aceleración que dependerá del estado de carga de los iones positivos. A la salida del tanque del acelerador el haz de iones es dirigido hacia la línea de experimentación gracias al imán selector. Todo el sistema, desde la generación, aceleración y las distintas etapas de enfoque, hasta la utilización del haz en una línea específica, se encuentra a un vacío del orden de  $10^{-6}$  a  $10^{-8}$  Torr, para ello se emplean bombas mecánicas y turbomoleculares.

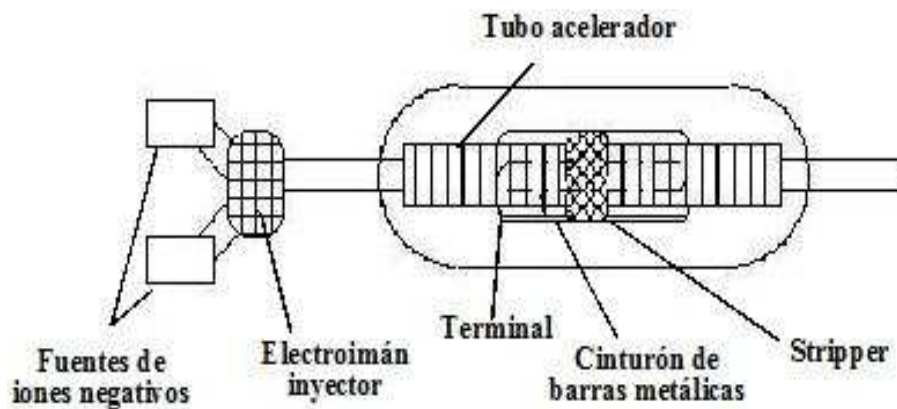


Figura 2.3. Diagrama del acelerador Pelletron.

## II.5.2 Irradiación

Recordando lo antes mencionado, las muestras (partículas de dióxido de silicio sobre un sustrato de silicio) se irradian de manera perpendicular, es decir, a  $0^\circ$  respecto de la normal de la muestra. Estas fueron puestas sobre un soporte y sujetadas con papel aluminio por dos razones: además de sostener las muestras, el papel aluminio evita que una mitad de la muestra sea irradiada y así al final podemos comparar la parte irradiada y la no irradiada. Esta comparación la hacemos a partir de la caracterización de las muestras con el microscopio electrónico de barrido. Las muestras son irradiadas con iones de  $\text{Si}^{2+}$  a 4 y 6 MeV de energía, a las afluencias de 1, 2, 3, 4 y  $5 \times 10^{15}$  ion/cm<sup>2</sup>.

## II.6 Depósito de plata por cañón de electrones

Una de las partes importantes del presente trabajo es el depósito de una película delgada de plata sobre las muestras formadas por partículas coloidales de sílice sobre un sustrato de Si. Para esto se usa el método de evaporación por cañón de electrones (electron gun). Las muestras se colocan dentro de la cámara al vacío de la evaporadora y una vez que se tiene el vacío adecuado ( $10^{-6}$  torr), la evaporadora comienza a trabajar. Dentro de la cámara existen crisoles donde se colocan los materiales o metales a evaporar, en nuestro caso la plata. El haz de electrones generados es acelerado con una energía cinética alta y es enfocado en la dirección de los crisoles. Cuando el voltaje de aceleración es cercano a 4 kV y la corriente del haz entre 0.15 y 0.2 mA, un alto porcentaje de la energía cinética de los electrones es convertida en energía térmica. Así, al irradiar la superficie del material en el crisol, la temperatura de éste se incrementa, dando como resultado la formación del metal fundido, el cual se evapora y se deposita sobre nuestras muestras. El depósito por cañón de electrones

permite alcanzar espesores a tasas de depósito que pueden ir de 2.4 nm/min a 6 nm/min. El diagrama de esta técnica se muestra en la figura 2.4. El depósito de películas es un proceso muy aplicado en la industria de los semiconductores, de los materiales electrónicos, y en la industria aeroespacial para formar barreras recubiertas química y térmicamente para proteger la superficie contra el ambiente corrosivo y para modificar superficies para tener las propiedades deseadas.

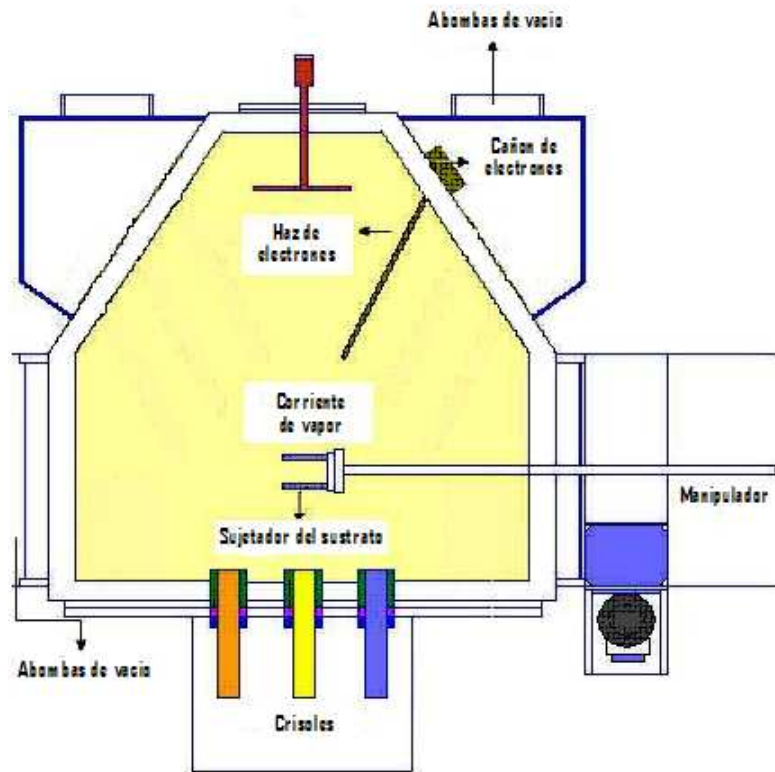


Figura 2.4. Diagrama de una evaporadora por cañón de electrones.

## II.7 Eliminación de las partículas de sílice

Una vez depositada la película delgada de plata, debemos eliminar las partículas coloidales de sílice ( $\text{SiO}_2$ ) para poder determinar qué tipo de nanoestructuras de plata lograron formarse al atravesar la capa de partículas de sílice. Exploramos 2 maneras de eliminar las

partículas: una es por ataque con ácido hidrofúorhídrico (HF), y la otra fue por sonicación, esto es, un baño en etanol en ultrasonido.

Para empezar tenemos que nuestras muestras están constituidas por partículas coloidales de sílice sobre sustratos de silicio, y lo que queremos es arrancar o eliminar estas partículas de nuestros sustratos. Para esto se hacen pruebas con el ácido antes mencionado a diferentes tiempos a una misma concentración del HF, la cual es 0.5%, y esto es para ver la tasa de ataque de este ácido. Hay que mencionar que el HF sólo ataca a la sílice, y deja intactos al metal evaporado y al sustrato de Si. Este ácido se debe manejar con las debidas precauciones, ya que puede ser dañino a la salud.

El método de sonicación se basa únicamente en ubicar las muestras dentro de un medio que es el etanol y el cual está bajo agitación con ultrasonido. Observamos que las partículas no se van reduciendo de tamaño y que simplemente son eliminadas después de cierto tiempo.

## **II.8 EDS (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy)**

La espectroscopia de dispersión de energía de rayos X (Energy Dispersive X Ray Spectroscopy o EDS) es una técnica de microanálisis asociada conjuntamente con un microscopio electrónico. La técnica utiliza los rayos X que son emitidos por los elementos de la muestra durante el bombardeo por un haz electrónico y permiten caracterizar su composición elemental. Cuando el blanco es bombardeado por el haz electrónico del SEM, hay electrones que son expulsados de los átomos que constituyen la muestra, lo que significa básicamente que el electrón expulsado deja una vacancia en capas electrónicas internas y el átomo queda ionizado. Al no poder el átomo permanecer en un estado excitado, un electrón de

una capa más externa debe llenar la vacancia y entonces se emite un rayo X con energía característica para cada elemento químico, asociada a la diferencia de energía entre las 2 capas electrónicas involucradas. Un detector de rayos X determina el número de rayos X emitidos en función de su energía, con lo cual podemos identificar los elementos presentes en la muestra. y cuantificar su concentración.

## **II.9 RBS (Rutherford Backscattering Spectrometry)**

La espectrometría de retrodispersión de Rutherford es una técnica analítica usada con gran frecuencia en ciencia de materiales para determinar la composición elemental de muy diversas muestras. Primeramente empezamos mencionando que la técnica RBS se basa en una colisión elástica entre una partícula con energía cinética grande (el proyectil) y una partícula en reposo (o núcleo) localizada en la muestra, la cual podemos considerar como el blanco. Colisión elástica en este contexto significa que no hay pérdida de energía cinética durante la colisión. Entonces tenemos que proyectiles de iones ligeros pueden ser fácilmente retrodispersados por los átomos dentro de la muestra y, si la geometría es correcta, son expulsados y detectados. Así, tenemos que la técnica de RBS es una técnica muy importante para la investigación de nuevos materiales y ha sido usada ampliamente para determinar composiciones y estructuras de capas delgadas para intereses tecnológicos. Usualmente se utilizan partículas alfas (iones de  $\text{He}^{2+}$ ), pero podrían ser también protones, con energías del orden del MeV.

# **CAPÍTULO III**

## **RESULTADOS Y ANALISIS**

III.1 Partículas coloidales de sílice

III.2 Deformación de partículas

III.3 Eliminación de las partículas de sílice

III.4 Evaporación de la plata

III.5 RBS

III.6 EDS

III.7 Obtención de partículas de Plata



# RESULTADOS Y ANÁLISIS

En este capítulo se presentan y se analizan los resultados obtenidos sobre las muestras, consistentes en partículas coloidales de sílice sobre obleas de silicio, antes y después de ser irradiadas con iones de Si usando el acelerador Pelletron. Además se ejemplifica su uso como mascarillas para litografía mediante la evaporación de una película delgada de plata. Las muestras se caracterizaron esencialmente por microscopía electrónica de barrido (SEM), y además se presenta la caracterización de las muestras por las técnicas de EDS y RBS.

## III.1 Partículas coloidales de sílice

Se sintetizaron partículas coloidales de sílice ( $\text{SiO}_2$ ) haciendo una variación del proceso Stober <sup>[31]</sup>, recordando del capítulo anterior que los valores para los reactivos utilizados son los siguientes: TEOS: 1.8 ml, Etanol: 20 ml, Agua destilada: 8 ml, hidróxido de amonio: 6.5 ml. Las reacciones se llevaron a cabo a temperatura ambiente, con agitación magnética de 180 rpm, tomándose el muestreo de la disolución a un tiempo de reacción 90 minutos. Las muestras se observaron por SEM y a partir de las micrografías obtenidas (Fig. 3.1) podemos ver que se logran depósitos en forma de monocapa bastante homogéneos. Cabe decir que estas micrografías son representativas de todas las muestras sin irradiar. Además de formar un cierto arreglo ordenado, las partículas son de manera general muy homogéneas en cuanto al tamaño. Con estas micrografías se obtuvo un histograma de tamaños y se determinó

el diámetro promedio de las partículas, que es de 500 nm, con desviación estándar de 13 nm (fig. 3.2).

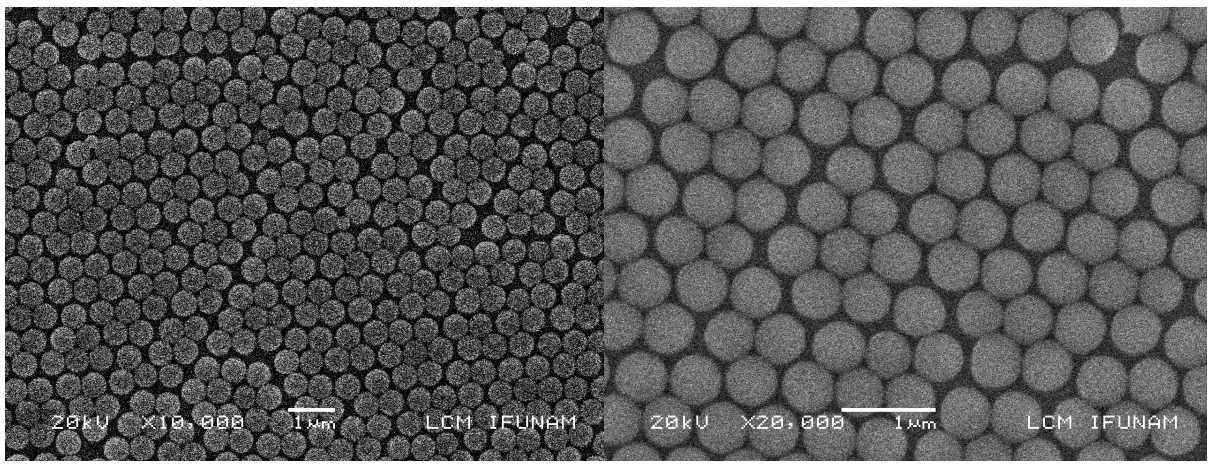


Fig. 3.1. Micrografías de las partículas de sílice sobre silicio a diferentes magnificaciones.

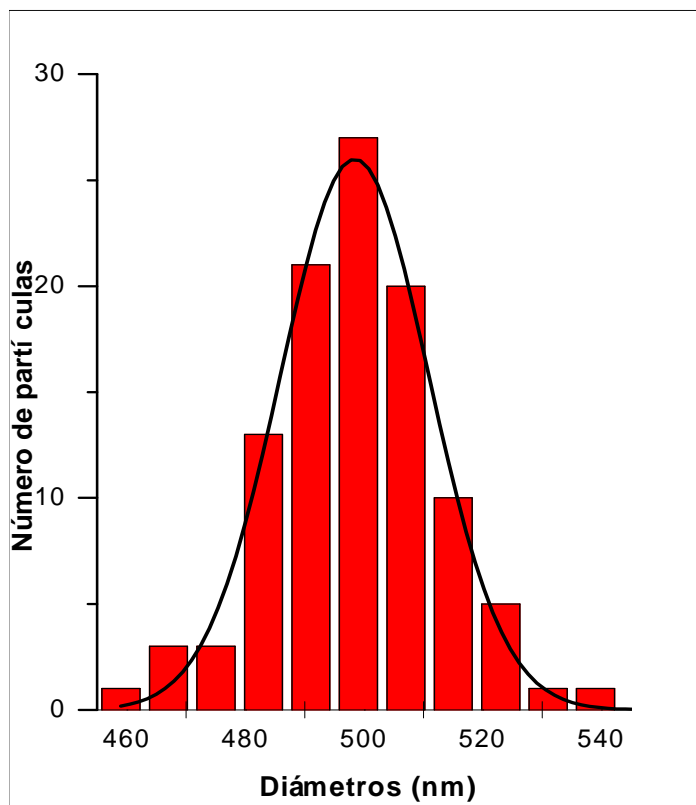


Fig. 3.2 Distribución de tamaños de las partículas de sílice con diámetro promedio de 500 nm y una desviación estándar de 13 nm.

## III.2 Deformación de Partículas

Con el fin de modificar el espaciamiento que presentan las partículas de sílice entre sí, las muestras se irradiaron con iones de silicio  $\text{Si}^{2+}$  a 4 y 6 MeV de energía, con afluencias de 1, 2, 3, 4 y  $5 \times 10^{15}$  ion/cm<sup>2</sup>, usando el acelerador Pelletron del Instituto de Física de la Universidad Nacional Autónoma de México (IFUNAM). Una vez depositadas las partículas coloidales de sílice sobre sustratos de silicio, se irradian con iones de  $\text{Si}^{2+}$  siguiendo un ángulo de 90° respecto a la superficie de la muestra. Luego son analizadas por microscopia electrónica de barrido, donde podemos notar que las partículas han sufrido una expansión a lo largo de su diámetro, esto es, una deformación perpendicular a la dirección del haz incidente. Y lo podemos ver en las micrografías de las figuras 3.3 y 3.4, donde además presento los respectivos histogramas que nos muestran los tamaños promedio de las partículas irradiadas.

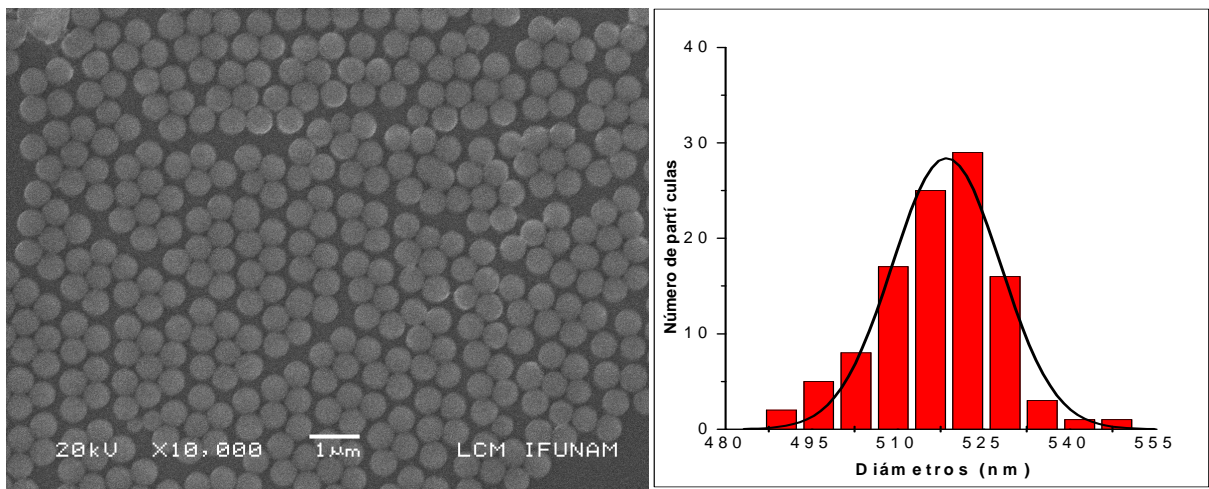


Figura. 3.3. Micrografía de la muestra irradiada a 4 MeV con  $1 \times 10^{15}$  ion/cm<sup>2</sup> y su histograma de tamaños, con un diámetro promedio de 519 nm y una desviación estándar de 10 nm.

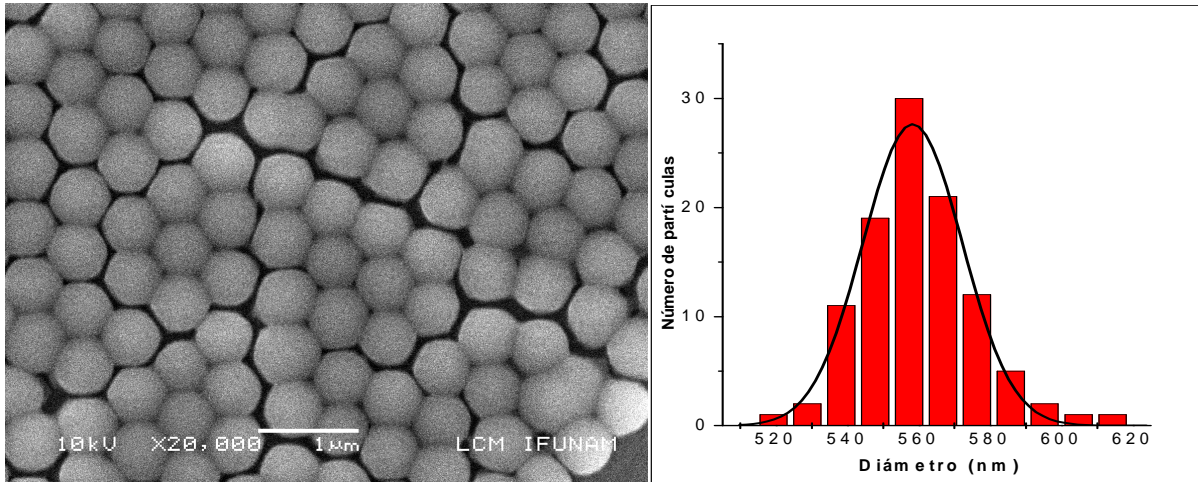


Figura 3.4. Micrografía de la muestra irradiada a 6 MeV con  $2 \times 10^{15}$  ion/cm<sup>2</sup> y su histograma de tamaños con el diámetro promedio de 557 nm y una desviación estándar de 14 nm.

Como se mencionó en el capítulo anterior, uno de los principales intereses de la deformación de las partículas coloidales de sílice para el presente trabajo, es disminuir o modificar los espacios que hay entre las partículas. Se trata de hacerlos cada vez más pequeños, controlando los espacios (aberturas) entre las partículas de sílice y esto se hace en función tanto de la energía como de la afluencia del haz de irradiación.

Las muestras se caracterizaron por microscopía electrónica de barrido y las micrografías se analizaron para cada afluencia y energía. Los tamaños promedio de las partículas de sílice deformadas se determinan con un programa especial (Digital Micrograph), y los resultados se muestran en la tabla 3.1. Y en la figura 3.5. Podemos observar que existe una estrecha relación entre el tamaño de las partículas deformadas y la afluencia de irradiación, para las dos energías. Con ayuda de la figura 3.5 junto con las micrografías anteriores y todas las obtenidas para las distintas afluencias podemos notar dos cosas importantes: 1) conforme aumentamos la energía, y sobre todo la afluencia, los diámetros promedio de las partículas aumentan; 2) los espacios entre partículas se hacen cada vez más

pequeños, lo cual es muy importante para el presente trabajo y sus posibles aplicaciones, ya que con esto podemos ser capaces de controlar las aberturas en función de la afluencia, así como de la energía.

Afluencia $\times 10^{15}$ ion/cm <sup>2</sup>	Diámetro D (nm)	
	4 MeV	6 MeV
0	500	500
1	519	538
2	538	557
3	576	594
4	627	620
5	646	663

Tabla 3.1. Se presentan los valores promedio de los diámetros deformados D de las partículas coloidales de Sílice, para las diferentes afluencias y energías.

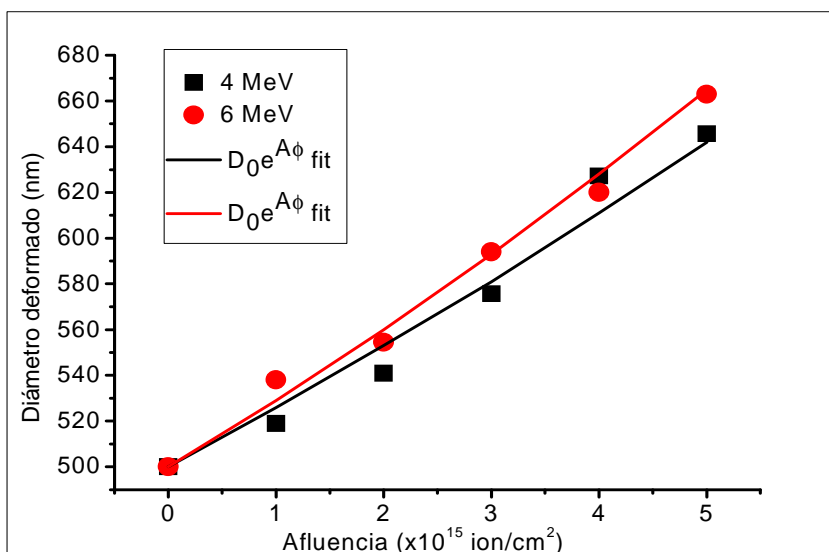


Figura 3.5. Deformación de las partículas coloidales de sílice en función de la afluencia para irradiaciones con iones de Si de 4 y 6 MeV.

La figura (3.5) nos muestra que el diámetro perpendicular a la dirección de irradiación sufre un incremento que depende tanto de la energía como de la fluencia <sup>[8, 32-36]</sup>. Puesto que el cambio relativo del diámetro es  $\Delta D = (D-D_0)/D_0$ , tenemos que la tasa de deformación se define como  $A = (D-D_0)/\phi D_0$ , donde  $D$  es el diámetro posterior a la irradiación (diámetro deformado),  $D_0$  es el diámetro antes de la deformación (diámetro inicial) y  $\phi$  es la fluencia. Si  $A$  es independiente de la fluencia, el diámetro deformado debe aumentar exponencialmente con la fluencia de acuerdo a la ecuación:  $D = D_0 e^{A\phi}$  <sup>[8]</sup>. Los datos experimentales se ajustaron con dicha función exponencial (línea continua en la Fig. 3.5), dando como resultado una tasa de deformación de  $5.0 \times 10^{-17}$  cm<sup>2</sup>/ion para 4 MeV y  $5.7 \times 10^{-17}$  cm<sup>2</sup>/ion para 6 MeV. Comparando estos valores con irradiaciones efectuadas con otros iones y energías reportados en la literatura tenemos que nuestra tasa de deformación es del mismo orden de magnitud. Por ejemplo, con iones de Si<sup>2+</sup> de 4 y 6 MeV a 45° de irradiación respecto a la superficie de la muestra, a temperatura ambiente, se tienen tasas de deformación de  $5.5 \times 10^{-17}$  cm<sup>2</sup>/ion para 4 MeV y  $6.5 \times 10^{-17}$  cm<sup>2</sup>/ion para 6 MeV <sup>[8]</sup>. Usando iones de Au<sup>3+</sup> a 8 MeV bajo un ángulo de 45° respecto a la superficie de la muestra a una temperatura 77 K (en partículas de 1 μm de diámetro), se tiene una tasa de deformación de  $3.6 \times 10^{-16}$  cm<sup>2</sup>/ion <sup>[9]</sup>.

Para las energías de irradiación a 4 y 6 MeV, la pérdida de energía electrónica  $S_e$  es dos órdenes de magnitud más grande que la pérdida de energía nuclear  $S_n$ . Así, es posible despreciar la contribución de  $S_n$  al mecanismo de deformación de las partículas de sílice. Esto nos lleva a concluir que la deformación de las partículas se debe principalmente al proceso de pérdida de energía electrónica <sup>[32-34]</sup>.



### III.3 Eliminación de las partículas de sílice

Como se comentó en el capítulo anterior las partículas coloidales de sílice se removieron de dos maneras distintas del sustrato: la primera atacándolas con ácido hidrofúorhídrico y la segunda eliminándolas bajo una agitación ultrasónica en etanol.

Primeramente se presentan los resultados de las pruebas de ataque de la sílice con ácido HF al 0.5% en peso, a diferentes tiempos de 1, 3, 5 y 10 minutos. En la figura 3.6 se pueden ver las micrografías para el caso de 1 y 3 minutos de ataque, donde podemos observar que las partículas coloidales van reduciendo su tamaño en función del tiempo de ataque. Los resultados obtenidos para los diferentes tiempos se presentan en la tabla 3.2 y estos datos se grafican en la figura 3.7. A partir de las micrografías se observa una disminución gradual del tamaño de las partículas de sílice y que para un tiempo de ataque de 10 minutos éstas son íntegramente eliminadas del sustrato. Con este resultado establecemos durante qué tiempo debemos de atacar la sílice una vez que han sido cubiertas con una película delgada de plata, de tal manera que sólo las elimine sin remover la plata depositada en los espacios entre las partículas de sílice. Recordando que nuestro objetivo es obtener estructuras de plata usando las partículas coloidales de sílice como máscaras.

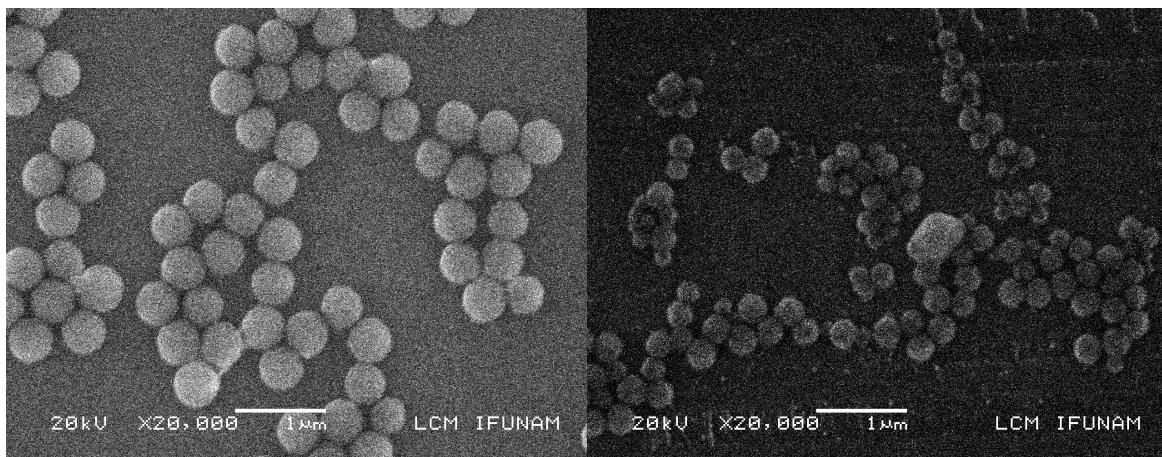


Figura 3.6 Micrografías correspondientes a 1 y 3 minutos de ataque de la sílice con HF.

Tiempo de ataque (min)	tamaño (nm)
0	500
1	460
2	390
3	290
5	135
10	0

Tabla 3.2. Tamaño de las partículas coloidales de sílice en función del tiempo de ataque con el ácido hidrofúorhídrico a 0.5%.

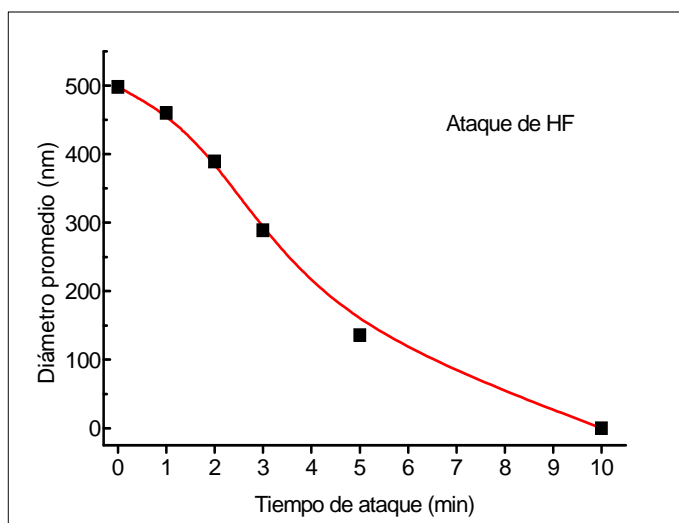


Figura 3.7. Tamaño de las partículas coloidales de sílice en función del tiempo de ataque.

Por la técnica de sonicación las partículas son básicamente removidas del sustrato por agitación ultrasónica en etanol, a diferencia del ataque con el ácido hidrofúorhídrico, donde las partículas coloidales de sílice van disminuyendo de tamaño hasta ser completamente eliminadas. Para ver más claramente lo que se obtiene con el método de sonicación en la figura 3.8 se presentan dos microfografías para dos tiempos (5 y 10 min.). Por un lado tenemos que en la microfografía de la izquierda, que fue tomada a 5 minutos de sonicación, se puede ver que aun hay partes donde se tiene sílice. En la microfografía de la derecha, correspondiente a 10



minutos bajo el ultrasonido con etanol, podemos ver que las partículas de sílice simplemente son arrancadas o eliminadas del sustrato, y quedan únicamente indicados los espacios donde éstas se encontraban situadas. Esto nos demuestra que realmente por esta técnica las partículas de sílice son completamente removidas del sustrato, después de 10 minutos.

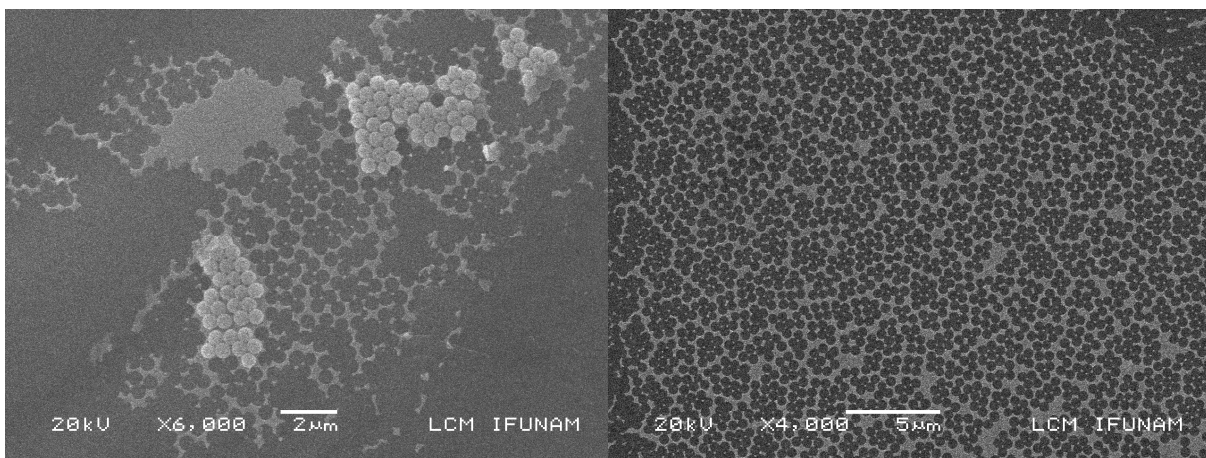


Figura 3.8 Micrografías correspondientes a las muestras de 5 y 10 min de sonicación.

Cabe decir que los dos métodos mencionados, son buenos para la eliminación de las partículas coloidales de sílice. Sin embargo, por el método de sonicación se obtienen mayores zonas con estructuras de plata.

### III.4 Evaporación de la plata

Una vez irradiadas a las energías de 4 y 6 MeV a las distintas afluencias (1, 2, 3, 4,  $5 \times 10^{15}$  ion/cm<sup>2</sup>), las muestras se recubrieron con una película delgada de plata de aproximadamente 50 nm de espesor, tanto en la parte irradiada como la parte no irradiada, y con el fin de obtener las estructuras de plata a partir de las máscaras de partículas de sílice. En la micrografía de la figura 3.9.a se observan las partículas de sílice cubiertas con la película de

plata formando un arreglo homogéneo hexagonal y ordenado de tipo monocapa. De aquí podemos ver que la plata evaporada se deposita no solamente sobre las partículas, sino también en los espacios entre éstas. En la micrografía 3.9.b se observan dos regiones: la parte izquierda donde hay plata y la derecha donde no la hay. Cabe recordar que el interés principal de evaporar o recubrir con plata nuestras muestras es para llenar justamente los espacios que existen entre las partículas. Esto es válido tanto para las partículas deformadas como para las no irradiadas, para así poder obtener arreglos ordenados de nanoestructuras metálicas, tomando a las partículas coloidales de sílice como máscaras.

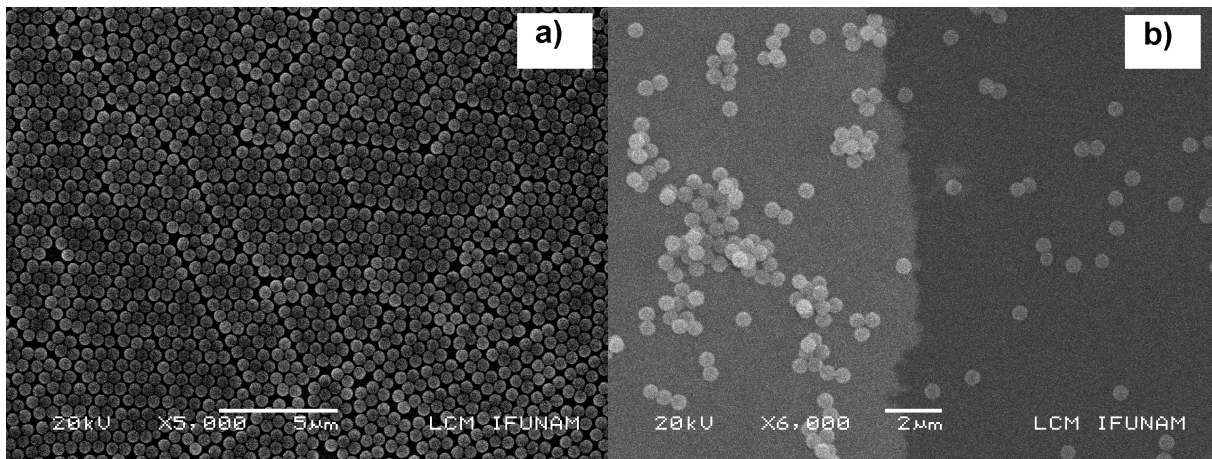


Figura 3.9. Micrografías de partículas de sílice cubiertas con una película de plata: a) tomada a poca magnificación, b) con dos regiones: izquierda con plata depositada y derecha sin plata.

### III.5 RBS

Algunas de nuestras muestras se analizaron por la técnica de RBS básicamente para determinar o corroborar el espesor de la película de plata depositada sobre las partículas coloidales de sílice. Estas pruebas se hicieron en las muestras después de eliminar las partículas de sílice. En la figura 3.10 se presenta el espectro RBS correspondiente, a partir del cual y con el programa “RUMP” obtuvimos el espesor para nuestra película de plata: 50 nm.

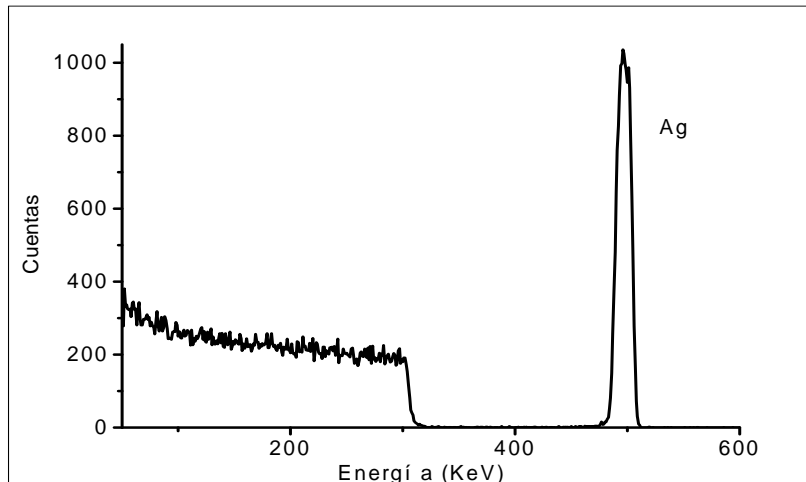


Figura 3.10. Espectro RBS para la muestra de partículas de sílice sobre sustrato de Si, con plata depositada.

### III.6 EDS

Como ya se mencionó la técnica EDS nos ayuda a determinar qué elementos están presentes en una muestra, al medir los rayos X emitidos por la muestra en función de su energía al ser irradiada por el haz de electrones del microscopio electrónico de barrido. En la figura 3.11 se muestra el espectro de energía típico que se obtiene por EDS de una de nuestras muestras de partículas de sílice sobre el sustrato de silicio, previo al depósito de plata. En esta figura es claro que los únicos elementos presentes en la muestra de partículas coloidales son justamente el silicio y el oxígeno, lo que corrobora que por este método de síntesis únicamente obtenemos partículas de sílice. La figura 3.12 corresponde a la muestra una vez depositada la película de plata y habiendo eliminado las partículas de sílice. Se observa básicamente la presencia de plata, además del silicio del sustrato. Las energías de los rayos X correspondientes son: 1.7 keV para el silicio, 0.53 keV para el oxígeno y 3.3 keV (capa L) para la plata.

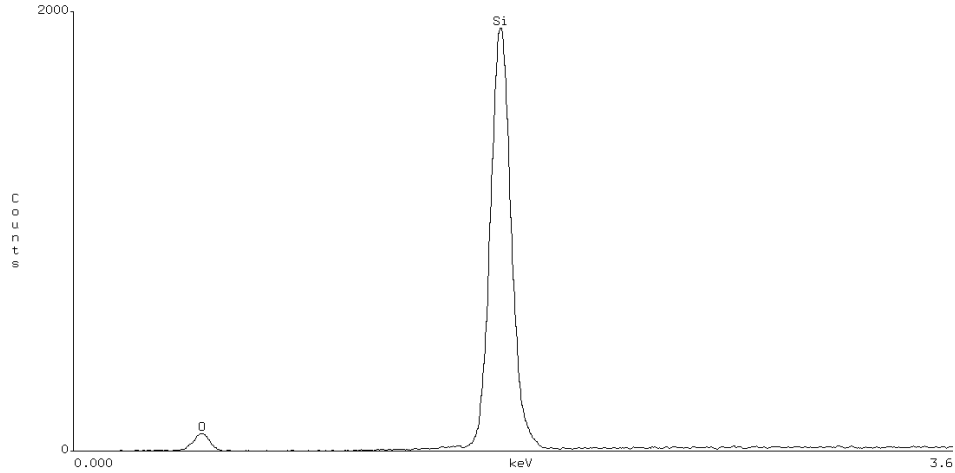


Figura 3.11. Espectro de rayos X emitidos por los elementos presentes en las partículas de sílice.

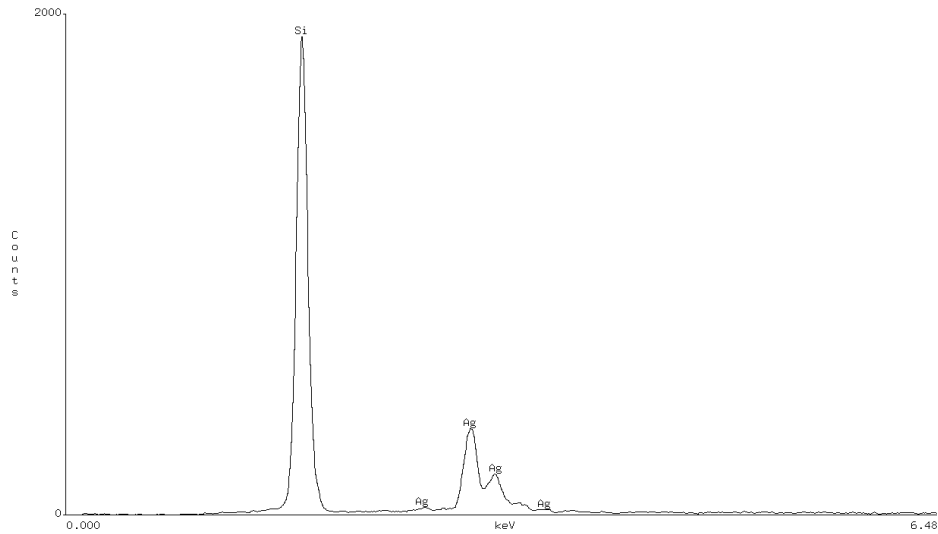


Figura 3.12. Espectro EDS para las muestras con el depósito de plata y donde la sílice ya ha sido eliminada.

### III.7 Obtención de partículas de Plata

Finalmente y después de la eliminación de las partículas coloidales de sílice, lo que queda sobre el sustrato de silicio son estructuras de plata, como se muestran en las micrografías de la figura 3.13. Podemos apreciar claramente las posiciones que ocupaban previamente las partículas coloidales de sílice sobre el sustrato de Si. Lo que es más

importante aun es que además logramos observar arreglos de partículas triangulares de plata en un ordenamiento hexagonal. Estas partículas de plata se depositaron por evaporación con cañón de electrones y ocuparon los espacios vacíos ordenados en la monocapa de partículas de sílice. De esta manera obtenemos un arreglo ordenado hexagonal de partículas triangulares de plata sobre el sustrato de silicio.

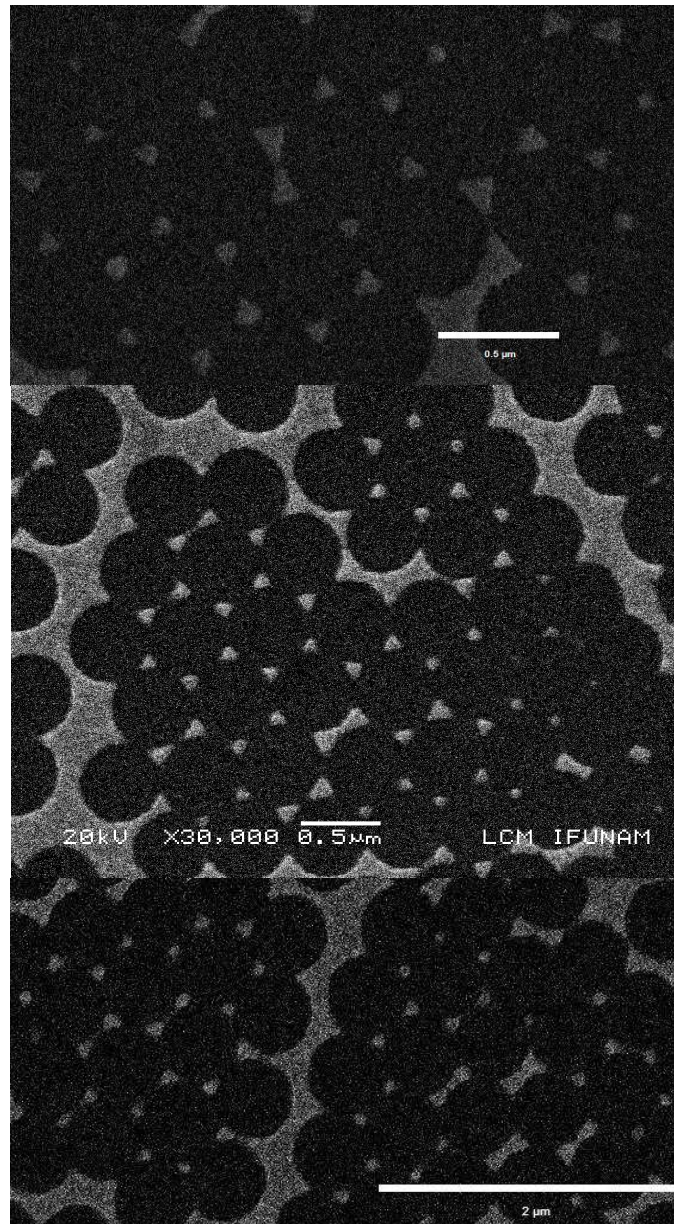


Figura 3.13. Nanoestructuras de partículas triangulares de plata formando un arreglo ordenado hexagonal (para una monocapa simple de partículas de sílice).

Con ayuda de las micrografías de la figura 3.13 se determinan los tamaños tanto de los huecos que ocupaban las partículas de sílice antes de su eliminación, así como la distancia  $d$  entre las partículas de plata, el tamaño  $a$  (la bisectriz), y la longitud promedio de los lados de las estructuras triangulares de plata. Este análisis nos permite encontrar una correlación entre el arreglo de las partículas de sílice iniciales (así como para las esferas de sílice deformadas) con sus espaciamentos y el ordenamiento y distribución de las nanoestructuras de plata depositadas. Esto es importante porque con ello podemos controlar los tamaños de las nanopartículas metálicas, que son importantes en la actualidad por sus posibles aplicaciones como biosensores, en transistores electrónicos <sup>[37]</sup>, etc., que dependen de las dimensiones de sus estructuras. Las partículas de plata tienen una forma triangular y se encuentran ordenadas formando un arreglo hexagonal, y este resultado corresponde exactamente a partículas de plata que se sintetizaron por evaporación a través de una monocapa de partículas de sílice. Recordemos que en el capítulo I sección I.3 se hizo mención sobre las formas de las partículas coloidales, así como el tipo de arreglo que se podía obtener para las estructuras metálicas por la técnica de litografía por nanoesferas a partir de un ordenamiento en monocapas de partículas de sílice. Después de analizar las micrografías para cada afluencia para las dos energías, se obtuvieron los tamaños tanto de los huecos dejados por las partículas de sílice, así como los tamaños promedio de las estructuras de plata obtenida (Tabla 3.3). Estos valores se grafican también en las figuras 3.14 y 3.15, donde se puede observar primeramente que el tamaño de los huecos dejados por las partículas de sílice aumenta en función de la afluencia. Esto significa que los huecos se comportan siguiendo la misma tendencia que las partículas coloidales deformadas (sección III.2), lo cual era de esperarse. De igual manera podemos notar que el tamaño de las estructuras de plata que se logran sintetizar por evaporación disminuye en función de la afluencia, es decir, los espacios entre partículas de sílice se van

cerrando conforme aumenta la afluencia de irradiación de las partículas coloidales, lo cual también esperábamos, para ambas energías. Esto es muy importante para el presente trabajo porque de esta manera podemos controlar los tamaños de los espacios entre las partículas coloidales.

<b>Afluencia ion/cm<sup>2</sup></b>	<b>Huecos (nm) 4 MeV</b>	<b>Huecos (nm) 6 MeV</b>	<b>Triángulos de plata (nm) 4 MeV</b>	<b>Triángulos de plata (nm) 6 MeV</b>
$1 \times 10^{15}$	510	516	140	141
$2 \times 10^{15}$	517	523	135	124
$3 \times 10^{15}$	528	530	118	113
$4 \times 10^{15}$	529	533	111	104
$5 \times 10^{15}$	536	541	100	96

Tabla 3.3. Tamaños de los huecos dejados por las partículas de sílice y de las partículas triangulares de plata, para las distintas afluencias de irradiación con iones de Si a las energías de 4 y 6 MeV.

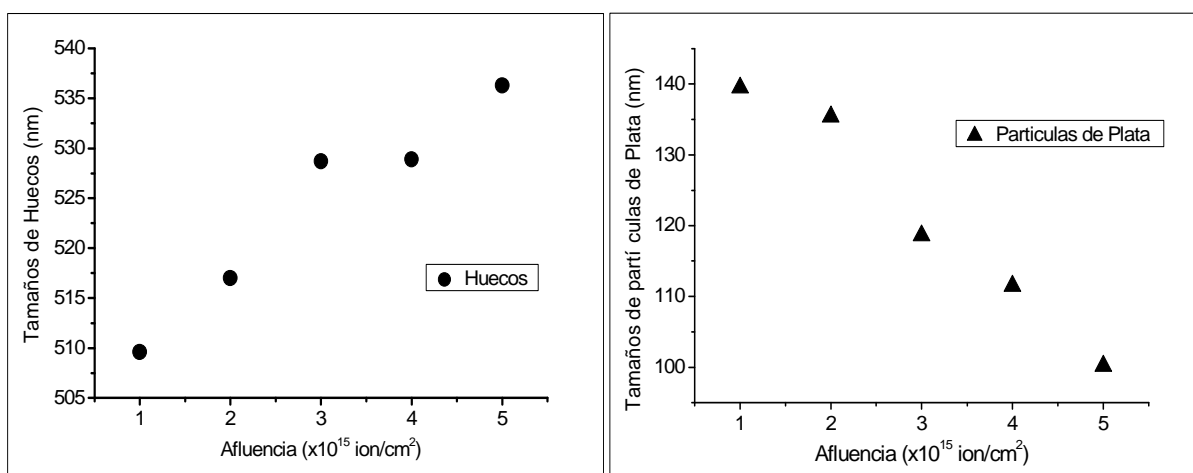


Figura 3.14. Tamaños de los huecos y de las partículas de plata en función de la afluencia de irradiación a 4 MeV de energía.

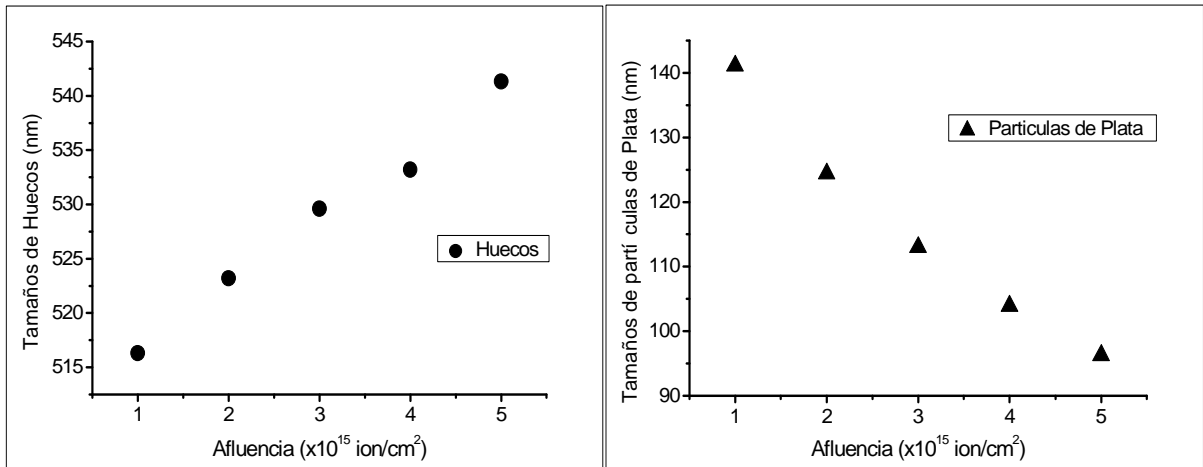


Figura 3.15. Tamaños de los huecos y de las partículas de plata en función de la afluencia de irradiación a 6 MeV de energía.

Para ver justamente como varían los tamaños (longitud promedio de los lados) de las partículas de plata como una relación con el tamaño de los huecos, esto es, los espacios donde estuvieron las partículas de sílice, se normaliza el tamaño del hueco dejado por la partícula de sílice deformada respecto al tamaño original de la partícula esférica, para ambas energías. Por otro lado, calculamos un cociente similar para el tamaño de las partículas de plata obtenidas usando las mascarillas irradiadas a diferentes afluencias y energías respecto a la partícula de plata obtenida a afluencia cero (mascarilla sin irradiar). Estos cocientes  $L/L_0$  se presentan en la figura 3.16. Podemos ver la estrecha relación que hay entre los huecos dejados por las partículas de sílice irradiadas y las partículas de plata resultantes de los espacios de entre aquéllas: mientras más grandes son los huecos dejados por las partículas de sílice, menores serán los tamaños de las partículas de plata. Viéndolo de otra manera, a mayor deformación de las partículas coloidales de sílice los espacios entre ellas se van cerrando y por lo tanto los espacios accesibles para el paso del material evaporado son más pequeños, presentando claramente una relación entre las distintas afluencias y energías.



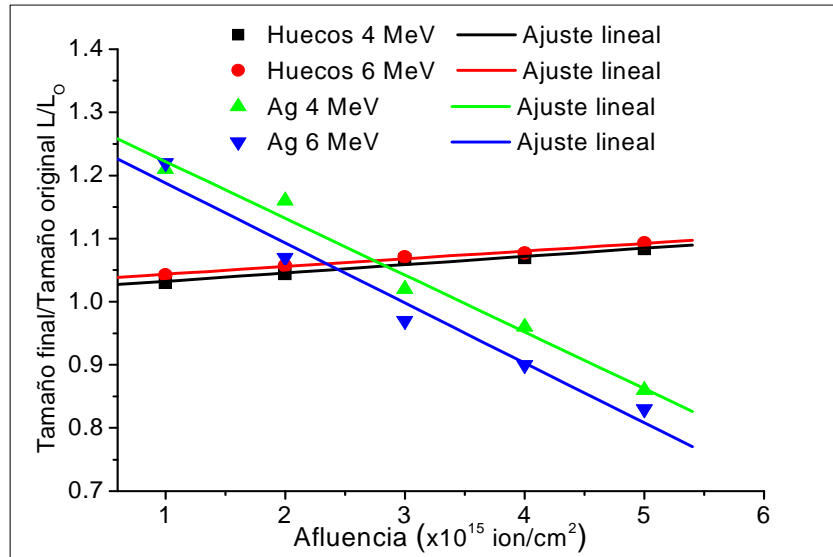


Figura 3.16. Cambio relativo en el tamaño de los huecos dejados por la sílice y las partículas de Ag en función de la fluencia de irradiación para 4 y 6 MeV de energía.

De la gráfica anterior vemos que se tiene un incremento lineal en el tamaño relativo de los huecos respecto a la fluencia, así como una disminución prácticamente lineal en el tamaño relativo de las partículas triangulares de plata. Si calculamos la pendiente asociada a estos comportamientos lineales para cada energía, tenemos que para el caso de los huecos las pendientes son 0.012 y 0.013 ( $10^{15}$  ion/cm $^2$ ) $^{-1}$  para 4 y 6 MeV, respectivamente. En el caso de las partículas triangulares de plata se tienen pendientes de -0.090 y -0.095 ( $10^{15}$  ion/cm $^2$ ) $^{-1}$  correspondientes a 4 y 6 MeV. Lo que estas pendientes nos dicen es que hay un aumento en el tamaño de los huecos y las partículas triangulares de plata se vuelven cada vez más pequeñas en función de la fluencia.

Por otro lado también se obtuvo la distancia  $d$  entre las partículas de plata, la cual nos da información de cómo cambia dicha distancia en función de la fluencia para las energías ya mencionadas. Estos datos experimentales se muestran en la tabla 3.4 y en la figura 3.17. Además se presentan los datos teóricos calculados para  $d$  a partir del diámetro  $D$  para las

cinco afluencias, recordando de la sección I.3 que este valor viene dado por  $d = \frac{1}{\sqrt{3}}D$ , donde tenemos que la distancia inicial entre las partículas triangulares de plata es  $d_0$  con un valor promedio de 300 nm antes de la deformación y la D es el diámetro deformado y está dada por la tabla 3.1.

Afluencia $\times 10^{15}$ ion/cm <sup>2</sup>	Distancia d (nm)		Valor teórico d (nm)	
	4 MeV	6 MeV	4 MeV	6 MeV
0	300	300	288	288
1	299	301	300	310
2	307	304	310	320
3	302	308	332	343
4	312	313	362	358
5	314	322	373	383

Tabla 3.4. Distancia  $d$  entre partículas triangulares de plata obtenidas experimentalmente por análisis SEM para las distintas afluencias y energías, y los valores esperados o teóricos.

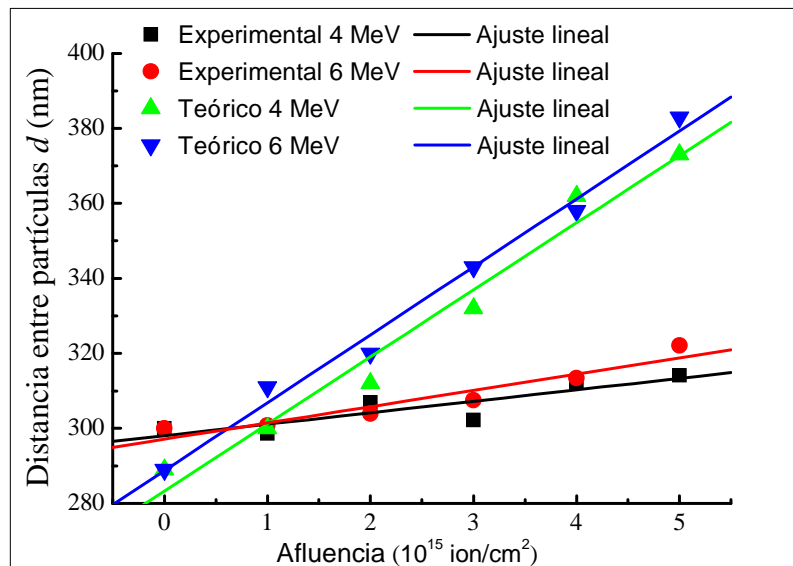


Figura 3.17. Distancia entre partículas de plata  $d$  en función de la afluencia para las dos energías.

Analizando la gráfica anterior vemos que esta distancia  $d$  también crece en función de la afluencia para las dos energías, esto es algo que podríamos esperar ya que la distancia teórica como se ha mencionado viene dada por la relación  $d = \frac{1}{\sqrt{3}}D$ . De esta ecuación vemos que la distancia entre las partículas de plata aumenta conforme crece el diámetro deformado  $D$  de las partículas coloidales de sílice. Recordemos que la manera en que controlamos los espacios entre las partículas coloidales de sílice es deformando el diámetro inicial, y el diámetro deformado se presentó en la tabla 3.1 (sección III.2). Para corroborarlo obtenemos las pendientes correspondientes: 3.05 y 4.34 nm/( $10^{15}$  ion/cm<sup>2</sup>) para 4 y 6 MeV de energía, respectivamente, para los datos experimentales y para los datos teóricos tenemos que las pendientes son 17.9 y 18.1 nm/( $10^{15}$  ion/cm<sup>2</sup>) para 4 y 6 MeV. Estos valores de  $d$  nos dicen que conforme más grande sean las partículas de sílice mayor será la distancia de separación entre éstas, sin embargo, las pendientes de los datos teóricos son mucho mayores a los datos experimentales. Esto puede deberse a que la ecuación nos da la información para esferas rígidas y que solo hacen contacto en un solo punto, mientras que nuestras partículas de sílice han sido irradiadas y deformadas, y esto hace que las áreas de contacto entre las partículas oblatas de sílice sean mayores. Aunque es pertinente mencionar que nuestros arreglos de sílice no son del todo perfectos como quisiéramos debido a que tenemos distribución de tamaños en diferentes zonas, y esto puede influir en la obtención de nuestras nanoestructuras de plata.

Por otro lado, tenemos que la distancia  $a$  viene dada por la ecuación:

$$a = \frac{3}{2} \left( \sqrt{3} - 1 - \frac{1}{\sqrt{3}} \right) D, \text{ ver sección I.3. Cabe aclarar que la distancia } a \text{ no es otra cosa que la}$$

bisectriz de las partículas triangulares de plata, y la  $D$  es el diámetro deformado de las

partículas de sílice irradiadas (tabla 3.1). Los valores experimentales de esta distancia, así como los valores esperados (o teóricos), se dan en la tabla 3.5 y la gráfica se muestra en la figura 3.18.

Afluencia $\times 10^{15}$ ion/cm <sup>2</sup>	Tamaño <i>a</i> (nm) 4 MeV	Tamaño <i>a</i> (nm) 6 MeV	Valor teórico <i>a</i> (nm) 4 MeV	Valor teórico <i>a</i> (nm) 6 MeV
0	109	109	116	116
1	121	122	120	125
2	107	117	125	129
3	98	102	133	138
4	90	96	146	144
5	83	87	150	154

Tabla 3.5. Tamaño *a* de las partículas de plata obtenidas experimentalmente para las distintas afluencias para 4 y 6 MeV y los valores teóricos.

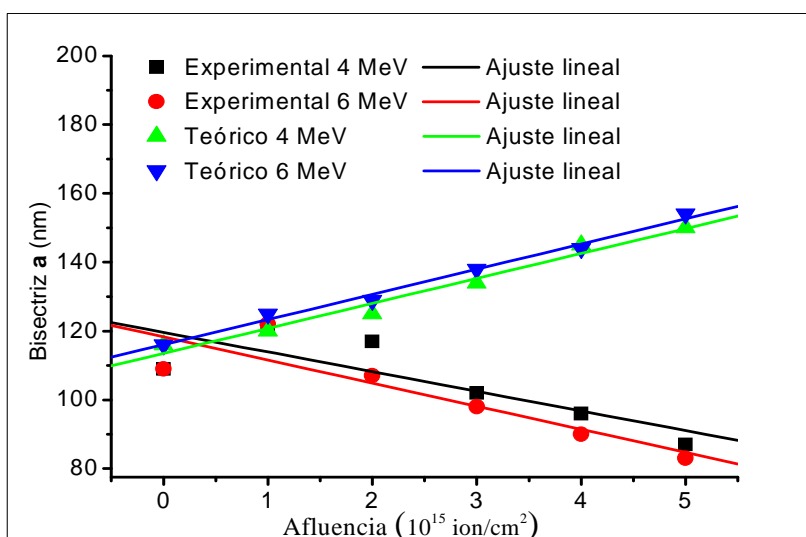


Figura 3.18. Tamaño *a* (bisectriz) de las partículas de plata en función de la afluencia para las dos energías, se muestran los datos teóricos y experimentales.

En este caso tenemos que la bisectriz *a* sigue un comportamiento distinto para los datos teóricos y experimentales. Para el caso experimental se tienen pendientes negativas: -5.7

y  $-6.7 \text{ nm}(10^{15} \text{ ion/cm}^2)^{-1}$  para 4 y 6 MeV, respectivamente, y positivas para los valores teóricos: 7.26 y  $7.31 \text{ nm}(10^{15} \text{ ion/cm}^2)^{-1}$  correspondientes a 4 y 6 MeV. La discrepancia en estos valores se debe como en el caso anterior, a que los valores son calculados para el caso de interacción de esferas rígidas y no para partículas plásticas deformables, como en nuestro caso que tenemos partículas oblatas. Al ser deformadas, hay mayor superficie de contacto entre ellas y por lo mismo se reduce en el espaciamiento entre esferas de sílice, esto es, la distancia inter-partículas. Esto afortunadamente es beneficioso para nuestros intereses, ya que podemos fabricar estructuras de plata cada vez más pequeñas. Es pertinente hacer hincapié en esta parte, por la importancia que tienen este tipo de estructuras, así como los tamaños de las partículas de plata  $a$  y la distancia entre estas  $d$ , ya que tienen aplicaciones muy interesantes como sensores, celdas solares, nanomateriales magnéticos, donde el control de las distancias y tamaños anteriores dan mayor o mejor eficiencia. Un ejemplo de las distancias  $d$  y tamaños  $a$  puede verse en sensores. Donde tenemos que si dos partículas están cerca una de la otra la conducción de la oscilación electrónica de cada partícula metálica puede ser afectada por su pareja, causando un cambio en la resonancia del plasmón superficial localizado (LSPR). Siendo sustancial o importante cuando la distancia entre partículas metálicas está dentro de los 50 nm <sup>[18]</sup>.

El tamaño y la separación de nuestras nanoestructuras de plata coinciden con los valores esperados a partir de consideraciones geométricas de la muestra. Así los tamaños esperados para las esferas de sílice de 500 nm son del orden de 116 nm para las partículas de plata, con separación entre éstas de 290 nm. En el caso de nuestros resultados experimentales tenemos que el tamaño de las partículas de plata está en el orden de 125 nm y la separación entre ellas de 300 nm. Lo cual está dentro del intervalo esperado, para el caso de las partículas

coloidales de sílice no irradiadas. Para el caso de las irradiadas tenemos que los tamaños de éstas están entre los 520 a 660 nm. Las partículas de plata de forma triangular debido a la geometría del ordenamiento de la sílice deformada, están en el orden de los 140 nm y pueden llegar a menos de 100 nm en función de la afluencia de irradiación. Esto es muy importante para las posibles aplicaciones tecnológicas, ya que como se dijo, uno de los objetivos principales es disminuir los tamaños de las estructuras de plata en función de la afluencia para ambas energías. Entonces podemos concluir que se tienen muy buenos valores experimentales por esta técnica de litografía por nanoesferas y que efectivamente podemos controlar el tamaño de las partículas metálicas.

Finalmente podemos decir que con este método de litografía por nanoesferas se pueden obtener arreglos ordenados de estructuras de diferentes materiales con dimensiones del orden de nanómetros. Asimismo, se puede ir reduciendo cada vez más los tamaños de las estructuras con el hecho de controlar tanto los tamaños de las partículas de sílice, como los espacios que hay entre ellas. En el presente trabajo controlamos estos parámetros mediante la irradiación con iones de silicio, variando tanto la afluencia como la energía.

# CONCLUSIONES

En el presente trabajo de tesis se obtuvieron partículas coloidales esféricas sub-micrométricas de sílice en forma de monocapa, organizadas en arreglos hexagonales. Estas partículas de sílice esféricas se irradiaron con iones de silicio variando la energía y la afluencia para modificar su forma. Después de la irradiación, las partículas esféricas sufren una expansión o crecimiento a lo largo de la dirección perpendicular al haz de irradiación y una contracción en la dirección paralela a dicho haz. De esta manera obtenemos un elipsoide oblato, donde el crecimiento del diámetro mayor es función tanto de la energía como de la afluencia de irradiación. Este efecto de expansión del diámetro de las partículas coloidales de sílice lo aprovechamos para cerrar o disminuir los espacios entre éstas. Por lo tanto, podemos variar dicha separación en función de la afluencia de irradiación. Esto es importante porque así podemos controlar las dimensiones de las estructuras metálicas, depositadas posteriormente, así como la separación entre ellas. Este fino control de estos parámetros es muy importante hoy en día para aplicaciones tecnológicas en diversos campos.

Una vez que han sido deformadas las partículas de sílice, son cubiertas con una película delgada de plata y después se eliminan mediante sonicación y por ataque con ácido hidrofúorhídrico, removiendo así las partículas coloidales de sílice. Finalmente se obtienen arreglos hexagonales de nanoestructuras de plata de forma triangular. Esto es importante ya que presentan una muy buena distribución y ordenamiento. Podemos decir que por la técnica

de litografía por nanoesferas logramos obtener arreglos hexagonales de estructuras de tamaño nanométrico controlado, para desarrollar diversas aplicaciones.

Por lo ya mencionado se tiene una correlación entre la energía y afluencia de irradiación (deformación de las partículas de sílice y disminución de los espacios alrededor de éstas) con los tamaños de las nanoestructuras de plata. Por todo esto se espera poder controlar de manera muy precisa las dimensiones de arreglos ordenados de estructuras de plata o cualquier otro metal que pueda depositarse a través de la máscara de partículas coloidales.

Para finalizar, quisiera mencionar que las presentes investigaciones nos pueden servir como motivación para seguir trabajando en estas áreas ya que hay mucho todavía que se puede investigar. Como trabajo a futuro aun se puede irradiar con diferentes iones a diferentes energías, y hasta variar los ángulos para ver que estructuras se pueden obtener, es decir, ver qué tipo de máscaras se pueden crear a partir de partículas coloidales de sílice. Todo lo anterior abriría la puerta a nuevas aplicaciones tecnológicas las cuales nos podrían servir para las distintas áreas de la industria. Es así que, el presente trabajo sólo representa el inicio de un campo de investigación que puede ser explorado todavía con mayor detalle.



# REFERENCIAS

- [1] J.P. Hoogenboom, C. Retif, E. de Bres, M.V. de Boer, A.K. van Langen-Suurling, J. Romijn, A. van Blaaderen, *Nano Lett.* 4 (2004) 205
- [2] L.P. Li, Y.P. Lu, D.W. Doerr, D.R. Alexander, J. Shi, J.C. Li, *Nanotechnology* 15 (2004) 333-336
- [3] F. Gonella, P. Mazzoldi, *Handbook of Nanostructured Materials and Nanotechnology*, Edited by H. S. Nalwa, Academic Press, vol 4 (2000)
- [4] V. Canpean, S. Astilean, *Materials Letters* 63 (2009) 2520-2522
- [5] C.L. Cheung, R.P. Nikolic, C.E. Reinhardt, T.F. Wang, *Nanotechnology* 17 (2006) 1339-1343
- [6] M. Skupinski, R. Sanz, J. Jensen, *Nuclear Instr. and Meth. B* 257 (2007) 777-781
- [7] J. Jensen, M. Skupinski, K. Hjort, R. Sanz, *Nuclear Instr. and Meth. B* 266 (2008) 3113-3119
- [8] J.C. Cheang-Wong, U. Morales, E. Resendiz, A. Oliver, L. Rodríguez-Fernandez, *J. Non-Cryst. Solids* 353 (2007) 1925
- [9] T. van Dillen, A. Polman, W. Fukarek, A. van Blaaderen, *Appl. Phys. Lett.* 78 (2001) 910
- [10] J.I. Martin, J. Nogués, K. Liu, J.L. Vicent, I.K. Schuller, *J. Magnetism and Magnetic Materials*, 256 (2003) 449
- [11] H.I. Smith, *Physica E* (2001) 104
- [12] B. Michel, A. Bernard, A. Bietsch, E. Delamrche, M. Geisser, D. Junker, H. Kind, P. Renault, H. Rothuizen, H. Schmid, P. Schmid-Winkel, R. Stutz, H. Wolf, *IBM J. Res. Dev.* 45 (2001) 697
- [13] U.C. Fischer, H.P. Zingsheim, *J. Vac. Sci. Technol.* 19 (1981) 881
- [14] H.W. Deckman, J.H. Dunsmuir, *Appl. Phys. Lett.*, 41 (1982) 377
- [15] H.W. Deckman, J.H. Dunsmuir, *J. Vac. Sci. Technol. B* 4 (1983) 1109
- [16] J.C. Hulteen, R.P. Van Duyne, *J. Vac. Sci. Technol. A* 13 (1995) 1553
- [17] J.C. Hulteen, D.A. Treichel, M.T. Smith, M.L. Duval, T.R. Jensen, R.P. Van Duyne, *J. Phys. Chem. B* 103 (1999) 3854
- [18] C.L. Haynes, R.P. Van Duyne, *J. Phys. Chem. B* 105 (2001) 5599
- [19] D. Ingert, *The Open Physical Chemistry Journal* 1 (2007) 10-17

- [20] F. Burmeister, W. Badowsky, T. Braun, S. Wieprich, J. Boneberg, P. Leiderer, *Appl. Surf. Sci.* 144-145 (1999) 461-466
- [21] C.L. Haynes, A.D. McFarland, M.T. Smith, J.C. Hulteen, R.P. Van Duyne, *J. Phys ChemB*, 106 (2002) 1898
- [22] A. Kosiorek, W. Kandulsky, P. Chudzinski, K. Kempa, M. Giersig, *Nanolett.* 4 (2004) 1359
- [23] R. Micheletto, H. Fukuda, M. Ohtsu, *Langmuir*, 11 (1995) 3333
- [24] P.A. Kralchevsky, K. Nagayama, *Langmuir*, 10 (1994) 23
- [25] W. Li, W. Zhao, P. Sun, *Physica E* 41 (2009) 1600
- [26] T. Xu, J. Miao, M. Ashraf, N. Lin, F. Chollet, *Materials Letters* 63 (2009) 867
- [27] J. E. E. Baglin, A. J. Kellock, J. E. Frommer, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 1020* (2007) 1020-GG02-03
- [28] K. Zarbout, G. Moya, A. Kallel, *Nucl. Inst. and Meth. B* 234 (2005) 261-268
- [29] J.S. Greeneich, in: G.R. Brewer (Ed.), *Electron-beam Technology in Microelectronic Fab.* Academic Press, chapter 2 (1980)
- [30] Digital Micrograph (TM) version 3.7.0 para GMS 1.2 por el equipo Gatan software.
- [31] W. Stober, A. Fink, E. J. Bohn, *Colloid Interface Sci.* 26 (1968) 62-69
- [32] T. van Dillen, A. Polman, C.M. van Kats, A. van Blaaderen, *Appl. Phys. Letters* 83 (2003) 4315
- [33] T. van Dillen, E. Snoeks, W. Fukarek, C. M. van Kats, K.P. Velikov, A. van Blaaderen, A. Polman, *Nucl. Instr. Meth. B* 175-177 (2001) 350-356
- [34] J.C. Cheang-Wong, U. Morales, A. Oliver, L. Rodríguez-Fernández, J. Rickards, *Nucl. Instr. Meth. B* 242 (2006) 452
- [35] S. Klaumunzer, *Nucl. Instr. Meth. B* 215 (2004) 345-352
- [36] S. Klaumunzer, *Nucl. Instr. Meth. B* 244 (2006) 1-7
- [37] S. Carrara, D. Ricci, E. di Zitti, E. Di Farizio, M. Altissimo, M. Tormen, *Materials Letters* 60 (2006) 3682-3685
- [38] Síntesis de nanopartículas coloidales de sílice y su caracterización por microscopía electrónica de barrido y de fuerza atómica, U. Morales Muñoz, Tesis de licenciatura en Química, Fac. de Química, UNAM, México, D.F. (2005)