



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLÁN

“Caracterización de nanoestructuras ordenadas de Ag
fabricadas por implantación de iones a través de
una máscara de partículas de sílice”

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

INGENIERO QUÍMICO

PRESENTA:

Octavio Graniel Tamayo

TUTOR: Dr. Juan Carlos Cheang Wong

MIEMBRO DEL COMITÉ TUTORAL: Dra. Ana Leticia Fernández Osorio

MIEMBRO DEL COMITÉ TUTORAL: Dr. José Franco Pérez Arévalo



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.

Para Octavio, Liliana, Mireya y Carlos. Los amo.

Para Mireya[†], Carlos, Hernán[†] y Pilar. Me enseñaron gran parte de lo que se.

Para Pilar y Gustavo. Estudiar Ingeniería Química no habría sido posible sin ustedes.

Agradecimientos

A la UNAM por haberme permitido estudiar lo que siempre quise: Ingeniería Química. Gracias por llenarme de experiencia y momentos alegres.

Al Dr. Juan Carlos Cheang Wong, mi director de tesis, por ayudarme a incursionar en el mundo de la investigación y por haber compartido su vasta experiencia en el ramo.

Al Instituto de Física de la UNAM, por haberme recibido con las puertas abiertas y brindarme todos los servicios que requerí para concluir esta tesis.

A los técnicos del Laboratorio Central de Microscopía del IFUNAM, M. en C. Juan Gabriel Morales Morales, Dr. Carlos Magaña Zavala, M. en C. Jacqueline Cañetas Ortega e I.Q. Mario Monroy Escamilla por pasar largas horas obteniendo las mejores imágenes para esta tesis.

A los técnicos del acelerador Pelletron del IFUNAM, Sr. Karim Uriel López Guzmán e Ing. Francisco Javier Jaimes Beristain que mantuvieron las mejores condiciones de trabajo durante la operación del Pelletron.

Al Dr. Ulises Morales Muñoz y al Dr. Héctor Gabriel Silva Pereyra por su apoyo en las técnicas de síntesis de partículas de sílice y espectrometría de extinción óptica, respectivamente.

A mis sinodales Dra. Ana Leticia Fernández Osorio, Dr. José Franco Pérez Arévalo, M. en C. María del Rosario Rodríguez Hidalgo y M. en C. Gilberto Atilano Amaya Ventura, les agradezco por haber revisado este trabajo y haberlo mejorado con sus comentarios y sugerencias.

A los proyectos PAPIIT IN-107713 y CONACYT 128274 por el apoyo recibido para la realización de este trabajo.

Resumen

Los circuitos electrónicos nos proveen la habilidad de controlar el transporte y almacenamiento de los electrones. Sin embargo, el desempeño de los circuitos electrónicos se ve limitado cuando la información digital tiene que ser transportada de un punto a otro. La fotónica ofrece una solución efectiva a este problema al implementar sistemas de comunicación ópticos basados en fibras ópticas y circuitos fotónicos. Desafortunadamente, la escala micrométrica de estos componentes tiene una integración limitada con los chips electrónicos, que ahora están en la escala de nanómetros. Los circuitos basados en la resonancia del plasmón de superficie, que unen la electrónica y la fotónica a la nanoescala, ofrecen una solución a este problema de incompatibilidad por tamaño. En este trabajo se empleó una técnica que mezcla dos enfoques diferentes (bottom-up y top-down) pero compatibles: la litografía por nanoesferas. Mediante esta técnica, es posible implantar iones de Ag^{2+} a través de una mascarilla de micropartículas de sílice ordenadas y empaquetadas en un arreglo hexagonal. Así es posible obtener arreglos de microestructuras metálicas que presentan el fenómeno de resonancia del plasmón de superficie. Hasta este momento, solamente se habían utilizado energías del orden de los keV (10^3 eV), las cuales dejan a las nanopartículas en la superficie del sustrato donde se encuentran desprotegidas. En este trabajo, se propone utilizar energías del orden de los MeV (10^6 eV), las cuales implantan los iones de Ag^{2+} a una profundidad considerable, permitiendo así que queden protegidos del ambiente por el mismo sustrato. Además, se realizan comparaciones entre el uso y no uso de la mascarilla, explicando cualitativamente las posibles razones que conllevan a diferentes propiedades plasmónicas de las nanoestructuras de Ag.

Índice

| | |
|--|----|
| Introducción | 1 |
| Objetivos..... | 4 |
| Capítulo 1: Antecedentes y conceptos básicos | 5 |
| 1.1 Coloides | 5 |
| 1.2 Sistemas liófilos y liófilos..... | 5 |
| 1.3 Métodos de preparación..... | 6 |
| 1.4 Procesos Sol-Gel | 7 |
| 1.4.1 Reacción y mecanismo de formación de partículas de SiO ₂ | 8 |
| 1.4.2 Hidrólisis..... | 9 |
| 1.4.3 Condensación..... | 10 |
| 1.5 Spin Coating | 13 |
| 1.6 Implantación de iones..... | 14 |
| 1.7 Litografía por nanoesferas | 17 |
| 1.7 Resonancia del plasmón..... | 21 |
| Capítulo 2: Desarrollo Experimental | 25 |
| 2.1 Síntesis y caracterización de las muestras..... | 25 |
| 2.2 Reactivos utilizados..... | 25 |
| 2.3 Equipos utilizados | 25 |
| 2.4 Preparación de partículas coloidales de SiO ₂ mediante el proceso Stöber..... | 26 |
| 2.4.1 Introducción..... | 26 |
| 2.4.2 Síntesis..... | 26 |
| 2.5 Tratamiento del sustrato | 27 |
| 2.6 Formación de la mascarilla mediante Spin Coating | 29 |
| 2.7 Implantación de iones..... | 30 |
| 2.8 Recocido | 32 |
| 2.9 Remoción de las partículas de sílice..... | 33 |
| 2.10 Caracterización de las muestras..... | 33 |
| 2.10.1 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) | 34 |
| 2.10.2 Espectrometría de Retrodispersión Rutherford | 35 |
| 2.10.3 Espectrometría de Extinción Óptica | 36 |

| | |
|--|----|
| Capítulo 3: Resultados y Análisis..... | 38 |
| 3.1 Preparación de las muestras..... | 38 |
| 3.2 Espectros de extinción óptica | 40 |
| 3.2.1 Comparación de los espectros de extinción óptica en función del uso de mascarilla para muestras con tratamiento térmico | 43 |
| 3.2.3 Comparación de los espectros de extinción óptica en función del tratamiento térmico..... | 45 |
| 3.2.3 Comparación de los espectros de extinción óptica con tratamiento térmico en función de la dosis empleada | 46 |
| 3.2.4 Determinación del tamaño de las nanoestructuras a partir de los espectros de extinción | 47 |
| 3.3 Espectros RBS..... | 48 |
| Capítulo 4: Conclusiones | 49 |
| Bibliografía | 50 |

Introducción

El origen etimológico del prefijo *nano* se puede rastrear al vocablo en latín *nanus* y mucho más atrás a la raíz griega *nan(n)os*, que significa enano o “pequeño hombre viejo”. Es así pues que la nanociencia es la encargada de estudiar fenómenos físicos y químicos a dimensiones extremadamente pequeñas; siendo su unidad de medición el nanómetro. Un nanómetro equivale a una milmillonésima parte de un metro (10^{-9} m).

La nanotecnología es la progresión natural hacia la miniaturización del mundo macroscópico (e.g., un reloj) al mundo milimétrico (e.g., el primer transistor) así como al mundo micrométrico (e.g., circuitos integrados) y, finalmente, al mundo nanométrico (e.g., nanopartículas de plata). Siendo ésta la aplicación directa de la nanociencia, especialmente al sector industrial. La agricultura, la industria química, los deportes, las telecomunicaciones, la computación, la construcción, la biotecnología y demás sectores, han sido beneficiados en los últimos 40 años por ella. Algunos ejemplos incluyen el pigmento de dióxido de titanio (TiO_2) utilizado en la pintura blanca, algunos componentes en los chips de las computadoras, biosensores, nanotubos de carbono en raquetas de tenis, tamices moleculares, recubrimientos antirreflejantes, catalizadores, etc.

Una desventaja que se ha encontrado en el desarrollo de esta tecnología han sido su alto costo y la dificultad para llevarse a la producción en masa. Es por eso que se ha optado por seguir el enfoque denominado “bottom-up”, el cual emula, de forma similar, a la naturaleza en la manera de construir nanomateriales al contrario del enfoque “top-down”. “Bottom-up” significa ir de abajo hacia arriba, o dicho de otra forma, partir de moléculas simples para construir estructuras más complejas que posteriormente conformarán un nuevo material. Este enfoque aprovecha el campo de la síntesis química clásica (inorgánica y orgánica) para crear componentes que se puedan organizar de manera automática en una forma útil. Mientras que “top-down” hace uso de técnicas físicas que modifican la materia desde arriba (como la fotolitografía, procesamiento por medio de láseres, técnicas mecánicas, etc.), partiendo de materiales en bulto y modificándolos hasta llegar a dimensiones nanométricas.

Una técnica prometedora en este campo, que combina ambos enfoques, es la llamada Litografía por Nanoesferas o Nanosphere Lithography (NSL)¹. La cual parte de esferas de tamaño micrométrico (ya sea de poliestireno o sílice) que se organizan de manera automática sobre un sustrato. Estas esferas se encuentran altamente empaquetadas en un arreglo hexagonal de dos dimensiones. Diferentes materiales pueden ser depositados a través de los huecos que existen entre las esferas, los cuales, después de remover las esferas,

mantienen la forma de los intersticios y el arreglo hexagonal. NSL ha sido aplicada principalmente con evaporación de metales y, recientemente en nuestro caso, con implantación de iones.

La implantación de iones es una técnica muy eficiente para la síntesis de nanopartículas metálicas², ya que permite introducir una gran variedad de elementos en una matriz dada fuera del equilibrio termodinámico (ya que trabaja en condiciones de no-equilibrio). Además es una técnica muy limpia y precisa, ya que solo los iones de tipo y energía deseados son dirigidos a la muestra, pudiendo así determinar la profundidad a la que se requieren las nanopartículas. Este no es el caso para métodos químicos en los cuales no se tiene un buen control sobre la agregación de las partículas y el tamaño final de éstas, pudiendo encontrar también muchas impurezas.

El gran interés que existe en nanopartículas plasmónicas, específicamente Ag y Au, es debido a sus potenciales aplicaciones. Los sensores ópticos, por ejemplo, se basan en la posición del pico de la resonancia del Plasmón de Superficie Localizado o LSPR (Localized Surface Plasmon Resonance, por sus siglas en inglés) y la intensidad de éste para detectar eventos en donde se genera un enlace con la superficie de Ag o Au³. Dado que las superficies de Ag y Au pueden ser conjugadas con ligantes biológicamente relevantes, se han desarrollado numerosas técnicas para estudiar biomoléculas con una alta sensibilidad y a un bajo costo. Además de dispersar y absorber la luz, las nanopartículas plasmónicas pueden crear campos eléctricos locales intensos sobre su pequeña superficie. Este efecto aumenta la dispersión Raman de sección transversal de moléculas adsorbidas en la superficie³, el cual se aprovecha en una técnica llamada Espectroscopía Raman Amplificada en Superficie o SERS (Surface Enhanced Raman Spectroscopy, por sus siglas en inglés). Por último, otra aplicación de interés para el desarrollo de nanoestructuras metálicas ordenadas es el nanoconfinamiento de la luz, o la creación de guías de onda ópticas. Estas guías de onda ópticas permiten el confinamiento de la luz a regiones en el orden de la longitud de onda de la luz. El tamaño reducido de éstas ofrece altas intensidades de luz aunque provengan de fuentes débiles. Posteriormente, los componentes basados en guías de onda ópticas podrán ser conectados con las fibras ópticas que se utilizan hoy día en la industria de la telecomunicación, haciendo más eficiente la transmisión de información.

Es así que, combinando la técnica de NSL e implantación de iones, se podrán obtener guías de onda ópticas con el propósito de desarrollar dispositivos opto-electrónicos, aprovechando las ventajas que ofrecen los enfoques bottom-up y top-down.

Como se mencionó anteriormente, estas nanoestructuras metálicas tienen potenciales aplicaciones técnicas muy interesantes en diversas áreas (sensores biológicos, SERS, guías de ondas, etc.). Sin embargo, el desarrollo de estas aplicaciones tecnológicas está fuera del alcance de esta tesis. Por lo tanto, el objetivo principal de esta tesis es determinar los parámetros experimentales necesarios para poder desarrollar nanoestructuras metálicas

ordenandas de Ag utilizando la técnica de litografía por nanoesferas así como la caracterización de éstas por medio de microscopía electrónica de barrido, espectrometría de extinción óptica y espectrometría de retrodispersión Rutherford.

Esta tesis se presenta de la siguiente manera. En el capítulo uno se introducen conceptos básicos acerca de los coloides y la formación de las micropartículas de sílice. De igual forma, se habla sobre las técnicas de Spin Coating, implantación de iones y litografía por nanoesferas. Por último se menciona el fenómeno de resonancia del plasmón. En el capítulo dos se presenta detalladamente el procedimiento experimental para la formación de las microestructuras de Ag y su posterior caracterización. El capítulo tres está dedicado al análisis de los resultados obtenidos y su discusión. Finalmente, en el capítulo cuatro se exponen las conclusiones y las perspectivas a futuro.

Objetivos

- **Objetivo general**

Caracterizar nanoestructuras ordenadas de Ag formadas por implantación de iones de Ag^{2+} a través de una mascarilla de micropartículas de sílice empaquetadas en un arreglo hexagonal mediante las técnicas de extinción óptica y RBS.

- **Objetivos específicos**

- Implantar iones de Ag^{2+} a través de una mascarilla de micropartículas de sílice empaquetadas en un arreglo hexagonal a energías del orden de los MeV utilizando el acelerador de partículas Pelletron.
- Sintetizar micropartículas de sílice mediante el proceso de Stöber modificado con una distribución de tamaño estrecha y homogeneidad en su forma (esférica).
- Formar una monocapa de micropartículas de sílice extensa y con la menor cantidad de defectos posibles.
- Comparar los espectros de extinción óptica para las nanoestructuras de Ag implantadas sin mascarilla y con mascarilla.

Capítulo 1: Antecedentes y conceptos básicos

1.1 Coloides

Un coloide es aquel sistema en donde uno o más de los componentes tiene por lo menos dimensiones que van desde 1 nm (10^{-9} m) a $1 \text{ }\mu\text{m}$ (10^{-6} m)⁴. Generalmente se conforman por una *fase continua* y una *fase dispersa*, las cuales hacen referencia al medio y a las partículas comprendidas en el intervalo de tamaños antes descrito. La Tabla 1.1 muestra algunos ejemplos de sistemas coloidales conformados por dos fases.

Se puede decir que las fuerzas gravitacionales son despreciables en el sistema coloidal, ya que las interacciones que predominan son de corto alcance, como las de van der Waals y las ocasionadas por cargas superficiales. La inercia de la fase dispersa es tan pequeña que exhibe movimiento browniano⁵.

Tabla 1.1 Resumen de algunos nombres descriptivos utilizados para designar sistemas coloidales de dos fases

| Fase continua | Fase dispersa | Nombre descriptivo |
|---------------|---------------|----------------------|
| Gas | Líquido | Niebla, bruma |
| Gas | Sólido | Humo, aerosol |
| Líquido | Gas | Espuma |
| Líquido | Líquido | Emulsión |
| Líquido | Sólido | Sol, suspensión |
| Sólido | Gas | Espuma sólida |
| Sólido | Líquido | Gel, emulsión sólida |
| Sólido | Sólido | Aleación |

Existe, además, una distinción entre las partículas coloidales con base a su afinidad por el fluido en el que están dispersas: liófilos y liófilos. Esta clasificación es útil cuando se considera el fenómeno de actividad superficial.

1.2 Sistemas liófilos y liófilos

Los términos liófilo (afín a los líquidos) y liófilo (aversión a los líquidos) son frecuentemente utilizados para describir la tendencia de una superficie o grupo funcional a ser mojado o solvatado⁶. Los sistemas liófilos se

caracterizan por no tener una “interfaz” verdadera entre las “partículas” y el medio, mientras que los sistemas liófilos son aquellos en donde la fase dispersa constituye una fase distinta. La estabilidad de los sistemas liófilos es gobernada por dos factores: la carga eléctrica de las partículas y la solvatación. Por otro lado, la estabilidad de los sistemas liófilos está gobernada solamente por un factor: la carga eléctrica.

Entre los coloides liófilos encontramos proteínas, ácidos nucleicos, almidones y otras macromoléculas, así como polímeros naturales y sintéticos. Algunos de los coloides liófilos (micelas y liposomas) pueden consistir en cúmulos de muchas moléculas que se ensamblan debido a diferentes razones. Estos coloides son llamados coloides de asociación. Las moléculas que forman estos cúmulos tienen una parte liófila (e.g. un grupo polar) y una parte liófila (e.g. una cadena de hidrocarburos)

Las superficies liófilas pueden hacerse liófilas y viceversa. Por ejemplo, una superficie de vidrio, que es hidrofílica, puede hacerse hidrofóbica aplicando una capa de cera; de manera contraria, las gotas en una emulsión de aceite y agua, que son hidrofóbicas, pueden hacerse hidrofílicas añadiendo alguna proteína a la emulsión, ocasionando que las proteínas se adsorban en la superficie de las gotas.

1.3 Métodos de preparación

Las técnicas de preparación de dispersiones coloidales dependen de las propiedades de los materiales. Las técnicas de preparación de soles son diferentes a las técnicas para obtener coloides de asociación o emulsiones.

La preparación de un sol involucra tres pasos⁷: 1) la sustancia es convertida al estado deseado de división fina en el medio, 2) se agregan agentes estabilizadores para mantener la estabilidad del sistema, a menos que estos agentes ya estén presentes en los reactivos utilizados para hacer la dispersión, y 3) purificación del coloide. Existen dos métodos para crear una fase dispersa en un medio: por condensación y por dispersión.

El método por condensación genera partículas coloidales *in situ* ya sea por medio de una reacción química o por cambios físicos bajo condiciones controladas. Las reacciones químicas pueden ser de varios tipos, como oxidación, reducción, hidrólisis y metátesis. Para que las partículas puedan generarse se deben controlar parámetros como la temperatura, la concentración de la solución y la velocidad de agitación.

En el método de dispersión, una sustancia es pulverizada hasta obtener un polvo fino por medio de un molino especial o por medios ultrasónicos. Sin embargo, llega un punto en donde el tamaño de las partículas no puede

ser reducido más, ya que las partículas más pequeñas vuelven a aglomerarse debido a las fuerzas mecánicas, o por fuerzas de atracción existentes entre las partículas.

Los soles producidos por ambos métodos tienen usualmente una distribución de tamaños de partícula muy ancha. Por lo que a estos soles se les llama polidispersos. Sin embargo, en términos de utilidad, se necesita que la distribución de tamaños de partícula sea pequeña, por lo que se prefieren los sistemas monodispersos. Por ejemplo, los soles de poliestireno monodispersos se utilizan como estándares para calibrar microscopios electrónicos. La sílice monodispersa se utiliza en recubrimientos (como es el caso de esta tesis) y lentes antirreflejantes.

1.4 Procesos Sol-Gel

Los procesos Sol-Gel representan un enfoque muy versátil para fabricar materiales. Los científicos han producido materiales muy ligeros y a la vez materiales cerámicos muy resistentes mediante esta ruta. Como su nombre lo dice, los procesos Sol-Gel involucran la formación de suspensiones coloidales (sol) y la gelación del sol para formar una red tridimensional continua que encierra una fase líquida (gel). Los geles pueden ser divididos en cuatro grupos principales⁵: 1) Estructuras lamelares bien ordenadas; 2) redes poliméricas covalentes, completamente desordenadas; 3) redes poliméricas formadas por agregación física, predominantemente desordenadas; 4) partículas, predominantemente desordenadas.

Los precursores consisten típicamente de un metal o metaloide rodeado de varios ligandos reactivos. En la mayoría de los casos, es una sal metálica inorgánica (e.g., acetato, cloruro, nitrato, sulfato, etc.) o una especie metálica orgánica (e.g., alcóxido metálico).

Los alcóxidos metálicos son miembros de la familia de compuestos organometálicos, que son los que poseen un ligando orgánico enlazado a un átomo metálico o metaloide. En los procesos Sol-Gel, los alcóxidos metálicos constituyen el tipo de precursor más utilizado (ya que reaccionan fácilmente con el agua) y su química está muy bien establecida⁸. Los alcóxidos más utilizados son los alcoxisilanos, como el tetrametil ortosilicato (TMOS) y el tetraetil ortosilicato (TEOS). Otros alcóxidos como los aluminatos, zirconatos, titanatos y boratos son también utilizados en los procesos Sol-Gel y frecuentemente están mezclados con TEOS. La Figura 1.1 muestra los diferentes productos que pueden formarse mediante la ruta Sol-Gel.

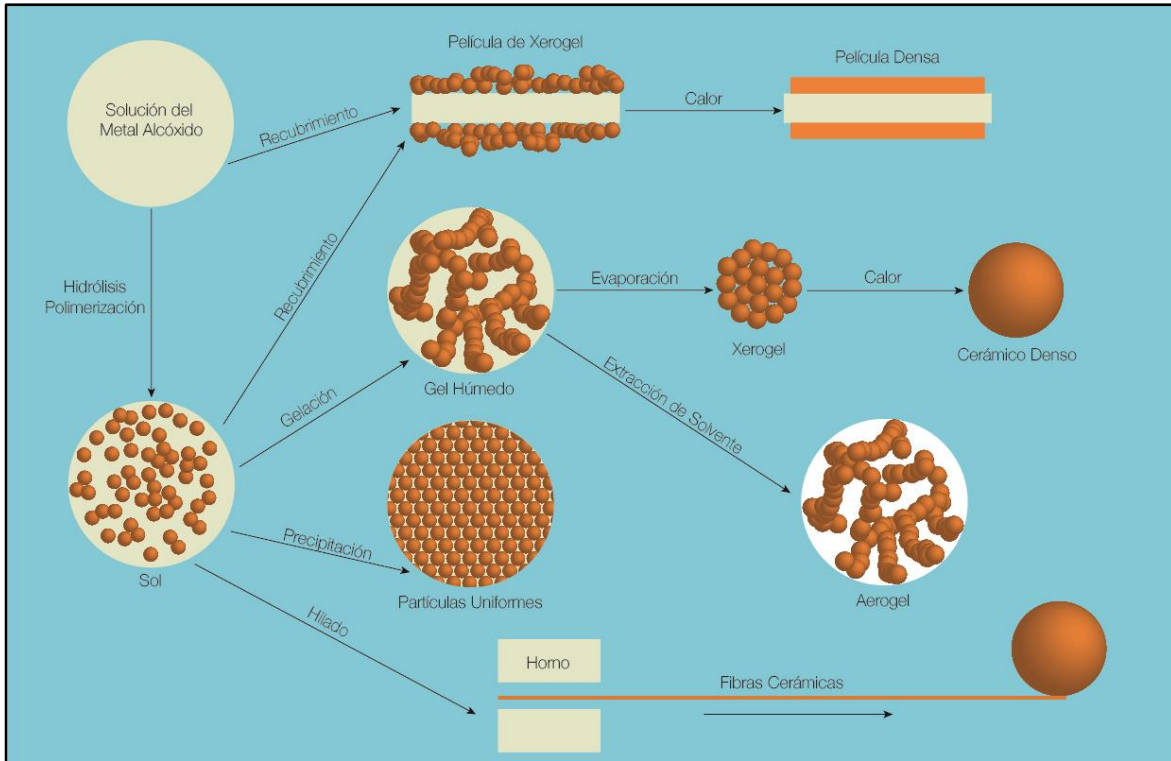


Figura 1.1 Diferentes productos formados mediante Sol-Gel.

1.4.1 Reacción y mecanismo de formación de partículas de SiO_2

El estado de oxidación +4 ($z = 4$) del silicio es el más importante en la naturaleza y, de igual forma, el número de coordinación del silicio, N , es 4⁹. Si lo comparamos con metales de transición, el silicio es menos electropositivo, e.g., la carga parcial positiva del silicio $\delta(\text{Si})$ en $\text{Si}(\text{OEt})_4$ es +0.32, mientras que $\delta(\text{Ti})$ es +0.63 y $\delta(\text{Zr})$ es +0.65 en $\text{Ti}(\text{OEt})_4$ y $\text{Zr}(\text{OEt})_4$, respectivamente; por lo que no es muy susceptible a un ataque nucleofílico. Esta característica del silicio hace que la cinética de la hidrólisis y la condensación sea mucho más lenta que la observada en los metales de transición o elementos del grupo III. De igual forma, confiere a los compuestos del silicio una estabilidad y facilidad de manejo. En la Figura 1.2 se muestran algunos compuestos de silicio involucrados en los procesos Sol-Gel.

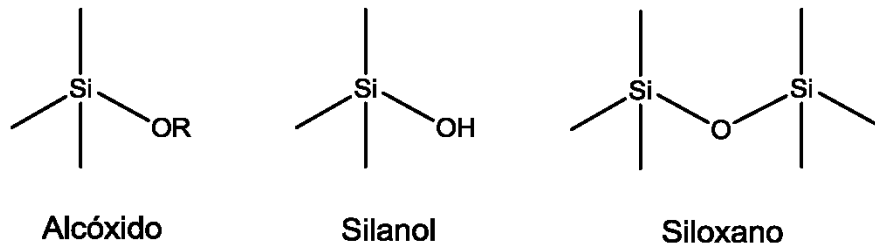
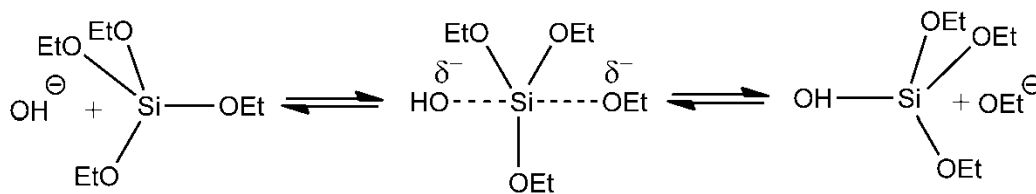


Figura 1.2 Grupos Silicio-Oxígeno relevantes a los procesos Sol-Gel

La formación de partículas de SiO_2 se lleva a cabo empleando ya sea un ácido mineral (e.g., HCL) o una base (e.g., NH_3) como catalizador; de igual forma, se necesita un solvente mutuo para el agua y los alcoxisilanos (debido a que son inmiscibles entre sí), el cual es comúnmente algún alcohol. La síntesis de partículas de SiO_2 se llevó a cabo en medio alcalino para esta tesis, por lo cual se describe a continuación los mecanismos de reacción.

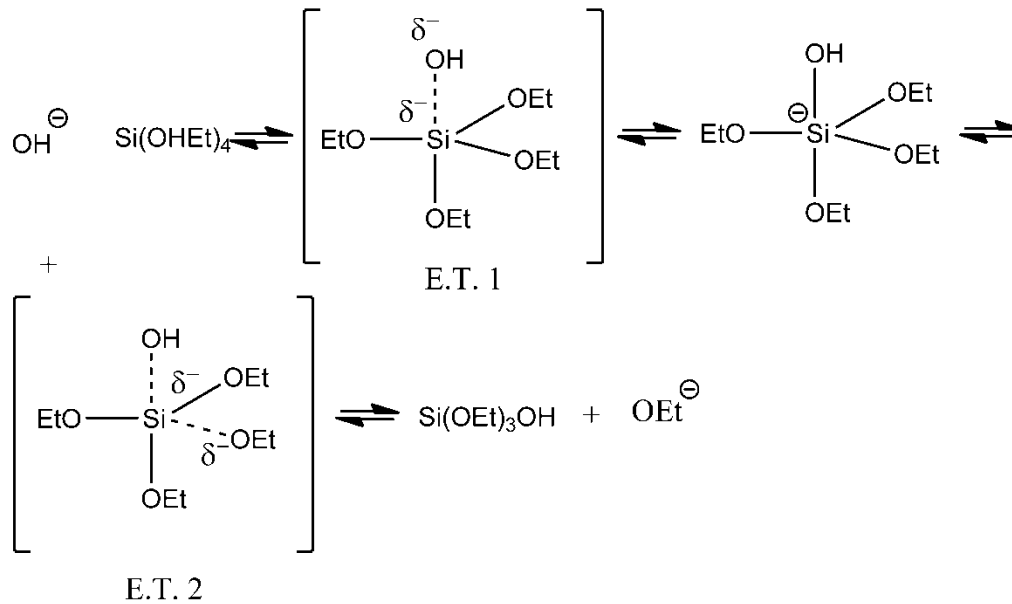
1.4.2 Hidrólisis

Bajo condiciones alcalinas, el agua se disocia rápidamente produciendo aniones hidroxilo, los cuales tienen un carácter nucleofílico. Enseguida, el anión hidroxilo ataca al átomo de silicio. Iler⁹ y Keefer¹⁰ proponen un mecanismo $\text{S}_\text{N}2$ (i.e., sustitución nucleofílica bimolecular) en donde el anión hidroxilo desplaza al grupo alcóxido con la inversión del tetraedro de silicio:



Los factores estéricos que afectan el mecanismo toman importancia ya que el silicio adquiere una pequeña carga en el estado de transición.

Pohl y Osterholtz¹¹ proponen un mecanismo $\text{S}_\text{N}2$ que involucra un estado de transición con un pentacoordinado estable. El pentacoordinado pasa a un segundo estado de transición en donde cualquiera de los ligantes adquiere una carga parcial negativa:



Dado que el silicio adquiere una carga formal negativa en el estado de transición, este mecanismo es sumamente sensible a efectos estéricos e inductivos. Sustituyentes electroattractores como $-\text{OH}$ u $-\text{OSi}$ estabilizan la carga negativa del silicio, ocasionando que la hidrólisis incremente con el grado de sustitución de OH , mientras que los sustituyentes electrodonadores ocasionan que la hidrólisis sea más lenta.

La cinética de los dos mecanismos de reacción anteriores son de primer orden con respecto a $[\text{OH}^-]$ y de segundo orden con respecto al agua y al silicato⁵.

1.4.3 Condensación

La polimerización para formar enlaces siloxano ocurre ya sea produciendo un alcohol o agua:



Condensación alcohólica (alcoxolación)



Condensación acuosa (oxolación)

Engelhardt¹² utilizó ²⁹Si NMR para investigar la condensación de silicatos acuosos a valores altos de pH. Sus resultados indican que la secuencia típica de productos de condensación es monómero, dímero, trímero lineal, trímero cíclico, tetrámero cíclico y anillos de más alto orden. Estos anillos conforman la estructura básica de las partículas coloidales observadas en sistemas acuosos. Esta secuencia de condensación requiere la apertura de los anillos y disponibilidad de monómeros, que están en equilibrio dentro de la solución con especies oligoméricas y/o son generadas por la depolimerización de las reacciones 1.1 y 1.2.

El mecanismo de reacción más aceptado para la condensación involucra el ataque de un silanol nucleofílico deprotonado a un silicato neutro, como ocurre en la siguiente reacción propuesta por Iler⁹:



Esta reacción ocurre arriba del punto isoelectrico de la sílice (pH > 2-4.5), donde los silanoles que se encuentran en la superficie pueden ser deprotonados dependiendo de su acidez. Cuando grupos OR y OH son reemplazados por OSi, la densidad electrónica reducida del Si incrementa la acidez de los protones en los silanoles restantes. Por lo que el mecanismo propuesto por Iler favorece la reacción entre especies más condensadas, que contienen más silanoles ácidos, y pequeñas especies con menor grado de ramificación. El grado de condensación se maximiza cerca del pH neutro, donde concentraciones significativas de silanoles protonados y deprotonados existen.

Iler⁹ propone que la condensación maximiza el número de enlaces Si-O-Si y minimiza el número de grupos hidroxilo terminales mediante una condensación interna. Gracias a esto, los anillos se forman rápidamente y los monómeros se agregan, creando partículas tridimensionales. En la Figura 1.3 se esquematiza una partícula de sílice

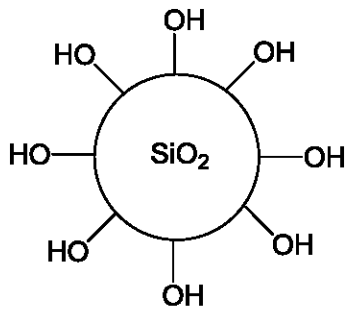
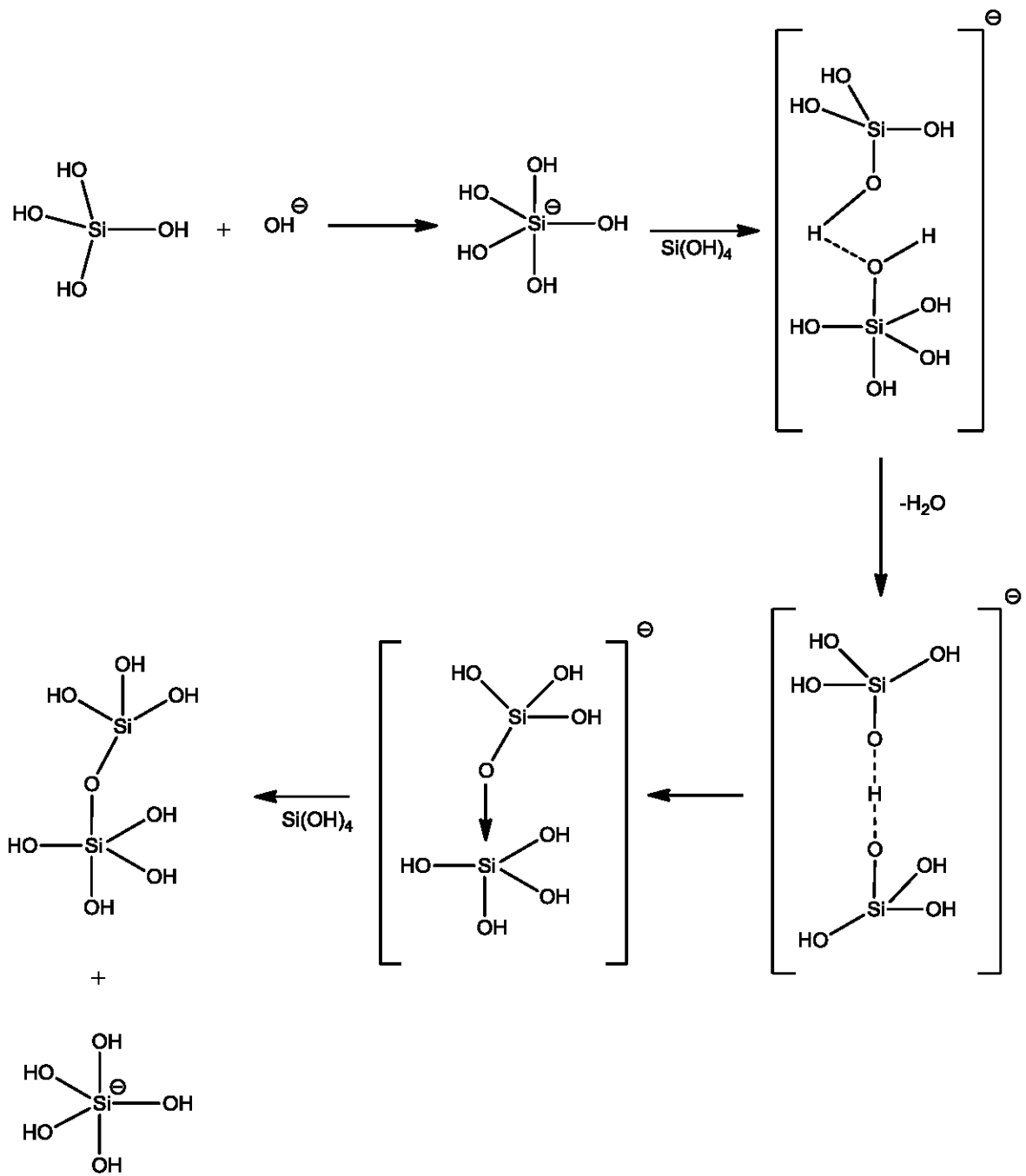


Figura 1.3 Esquema de una partícula de sílice

Johnson *et al.*¹³ proponen un mecanismo de condensación que involucra un intermediario enlazado mediante un hidrógeno y que contiene una especie aniónica pentacoordinada Si(OH)₅⁻.



1.5 Spin Coating

Desde los primeros estudios realizados por Emslie *et al.*¹⁴, quienes consideraron la distribución de una película axisimétrica de un líquido newtoniano sobre un sustrato que rotaba a una velocidad angular constante, hace ya más de 50 años, la técnica de Spin Coating ha tomado importancia en la industria y la ciencia en general. Esta técnica se utiliza ampliamente en la fabricación de circuitos integrados, espejos ópticos, pantallas, películas antirreflejantes y discos magnéticos para almacenar información¹⁵.

Spin Coating es un proceso simple para depositar rápidamente películas delgadas en superficies relativamente planas. El sustrato que va a ser cubierto es colocado en una montura (la cual normalmente sujeta al sustrato por medio de succión por vacío) y, posteriormente, se distribuye la solución que formará la película. Al hacer girar la montura, la solución se extiende radialmente por el sustrato y da como resultado una película delgada.

El proceso puede ser dividido en cuatro etapas predominantes: depósito, “spin-up”, “spin-off” y evaporación. La etapa “spin-off” (donde predomina el flujo y la viscosidad) y la etapa de evaporación son las etapas que tienen el mayor impacto en el grosor final de la película depositada. Claramente, estas dos etapas ocurren simultáneamente a lo largo de todo el proceso; sin embargo, desde un enfoque ingenieril, los efectos de la viscosidad predominan al comienzo y la evaporación domina al final. Las variables involucradas en el proceso son muchas: volumen de la solución depositada, velocidad final, grosor de la película final, viscosidad de la solución, concentración de la solución, tiempo de giro, etc. La Figura 1.4 muestra las cuatro etapas del proceso.

- Depósito: Aquí se deposita el material que cubrirá al sustrato. El depósito se puede realizar de distintas formas a) como una lluvia continua de gotas que mojan todo el sustrato; b) depositando el volumen deseado justo en el centro del sustrato; c) proveyendo un flujo continuo de la solución mediante una jeringuilla en el centro. Independientemente del método utilizado, esta etapa concluye cuando se deja de proveer la solución de interés. En esta etapa es importante constatar que la solución “moje” (o cubra) completamente el sustrato, ya que, de lo contrario, la película presentará defectos.
- Spin-up: En esta etapa el sustrato es acelerado a la velocidad de rotación deseada y parte de la solución depositada es expulsada agresivamente debido a la fuerza centrífuga. Ya que la solución y el sustrato no giran a la misma velocidad, se generan pequeños vórtices, los cuales son causados por la inercia que ejerce la película sobre el sustrato que tiene debajo. Eventualmente, la película es lo suficientemente delgada como para girar a la misma velocidad del sustrato.

- Spin-off: El sustrato gira a una velocidad constante y el adelgazamiento de la película ocurre de forma gradual. La solución que alcanza el borde del sustrato se elimina en forma de gotas; teniendo que, cuanto más delgada es la película, su resistencia a fluir es mayor, ya que la concentración de partículas no volátiles aumenta y, por ende, su viscosidad.
- Evaporación: En este punto, la evaporación de cualquier solvente volátil será el proceso dominante ocurriendo en la película. Obteniéndose así la gelación de la película.

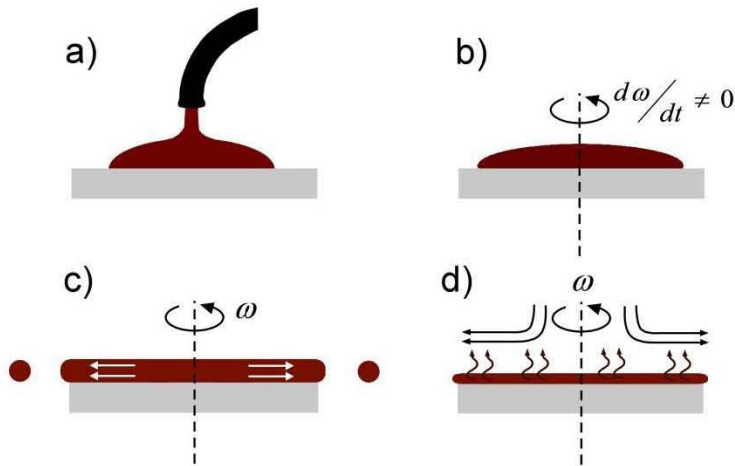


Figura 1.4 Etapas de Spin Coating. a) Depósito, b) Spin-Up, c) Spin-Off, d) Evaporación

1.6 Implantación de iones

La implantación de iones es una técnica que permite introducir átomos ionizados en un sustrato con suficiente energía para penetrar más allá de la superficie¹⁶. La aplicación más común es el dopaje de materiales. Estos átomos se introducen en la matriz, colisionan con los átomos del sustrato, pierden energía y finalmente se posicionan a una profundidad determinada en el sustrato. La profundidad a la cual se introducen los átomos está determinada por el tipo de átomo dopante, el tipo de sustrato y la energía de aceleración. La energía con la cual se aceleran los átomos va desde varias decenas de keV (10^3 eV) hasta MeV (10^6 eV). Cuando se implanta a energías mayores a 1 MeV, la mayoría de los iones penetran dentro de la matriz y no quedan en la superficie. De esta forma, los nanocúmulos quedan protegidos del medio ambiente por la propia matriz. La concentración de los iones dentro de la matriz obedece una función gaussiana, como podemos ver en la Figura 1.5.

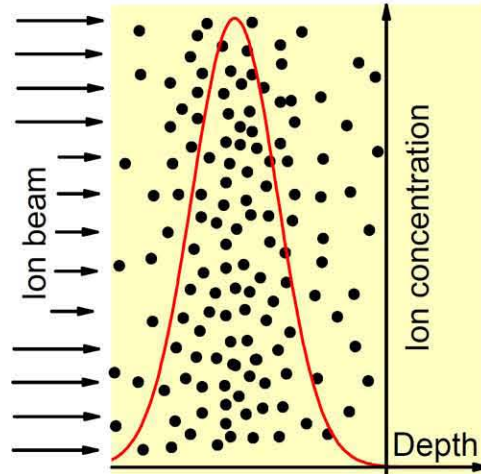


Figura 1.5 Representación esquemática de la implantación de iones en un sólido y perfil de implantación.

Cuando el ion acelerado entra en la matriz ocurren dos efectos que provocan la pérdida de energía: colisiones elásticas con los núcleos del sustrato y colisiones inelásticas con los electrones de sustrato¹⁶. Las colisiones con los electrones predominan a altas energías, mientras que las colisiones con los núcleos de los átomos que constituyen el sustrato dominan a bajas energías. Los iones van perdiendo electrones conforme avanzan a través del material, quedando una partícula fuertemente cargada. Esta partícula interactúa electrodinámicamente con las nubes electrónicas y los núcleos del material. Las interacciones con los electrones son más propensas a ocurrir debido a que los electrones se encuentran distribuidos en todo el volumen del material, mientras que los núcleos están localizados. La energía del ión que incide se transfiere al material a través de ionización y excitación de los electrones de la matriz. La pérdida de energía del ión es gradual debido a la pequeña masa de los electrones comparada con la de los iones.

En la Figura 1.6 se muestra la gráfica del frenamiento electrónico y de frenamiento nuclear con respecto a la velocidad del ión.

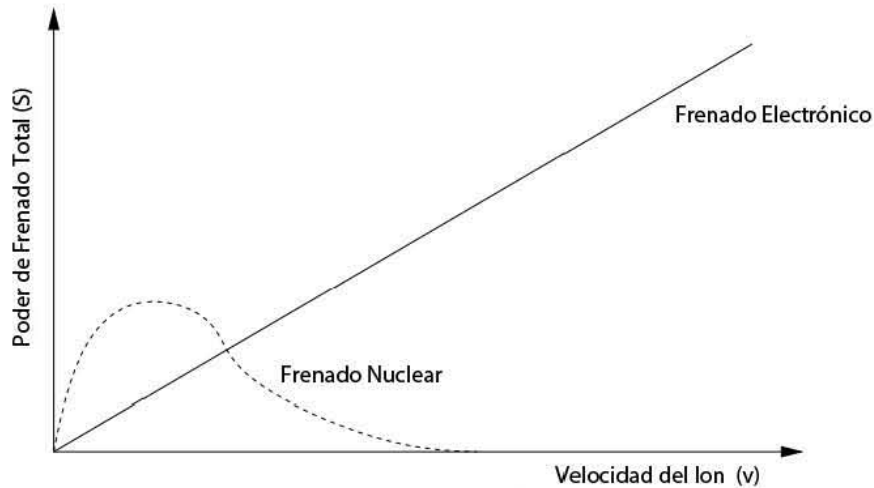


Figura 1.6 Frenado del ión con respecto a su velocidad.

En su trayecto a través de la matriz, el ión va expulsando átomos del material, lo que produce vacancias y generación de nuevos proyectiles, es decir los átomos expulsados repiten el proceso de desplazar átomos del material. Estos desplazamientos se identifican como daño al material, los cuales son de gran interés ya que, por una parte, introducen niveles permitidos dentro de la banda prohibida del SiO_2 ¹⁷ y por otra parte, tienen un papel relevante como centros de nucleación y contribuyen a la formación de nanocúmulos durante los tratamientos térmicos¹⁸.

La implantación de iones tiene varias ventajas sobre los métodos convencionales (como la difusión térmica) para dopar o incorporar elementos en una matriz:

1. Permite dopar un material con otra clase de átomos fuera del equilibrio termodinámico.
2. Permite una mayor variedad de elementos químicos como dopantes.
3. Permite rebasar el límite de solubilidad de un elemento impureza en cualquier matriz.
4. Los perfiles de concentración de los elementos implantados pueden controlarse y variarse en un intervalo más grande de profundidades.
5. Bajo una mascarilla es posible incorporar a los iones en las zonas permitidas sin que se difundan en las regiones bloqueadas por esta.

1.7 Litografía por nanoesferas

R.P. Van Duyne y su grupo de la Universidad de Northwestern, desarrolló en 1994 la litografía por nanoesferas. Este es un proceso muy versátil y sencillo que ofrece resolución nanométrica. Comparado con otros métodos, la litografía por nanoesferas es rápida y económica. Las nanoesferas pueden ser de poliestireno, sílice (SiO_2), polidimetilsiloxano, etc.

El paso decisivo en la litografía por nanoesferas es conformar la monocapa sobre el sustrato deseado. Normalmente las nanoesferas se acomodan por sí solas debido a que éstas buscan su estado de menor energía, como ocurre en la técnica de "drop-coating", en donde se deposita una gota que contiene las nanoesferas sobre un sustrato y se deja evaporar el solvente que las acompaña, dejando atrás una monocapa de nanoesferas. Esta monocapa de nanoesferas auto-ensambladas trae consigo defectos de vacancias, defectos de línea (dislocaciones), regiones policristalinas, etc., que surgen debido a las diferencias en el tamaño de las nanoesferas. Estos defectos permanecen a lo largo del procedimiento y degradan las propiedades de las nanoestructuras ordenadas. Por lo tanto, es necesario mantener un cierto rigor al momento de sintetizar las nanoesferas y, posteriormente, la monocapa.

Debido a la simetría P_{6mm} (Fig. 1.7) que presentan las nanoesferas al acomodarse, se obtienen intersticios de forma triangular Δ° , por los cuales se hace pasar el material que quiere ser depositado, permitiendo un acomodo preferencial y de largo alcance. Cálculos geométricos simples permiten conocer la distancia entre partículas, d_p , y la altura del triángulo equilátero más grande inscrito dentro del intersticio que forman las nanoesferas, a (Fig. 1.8).

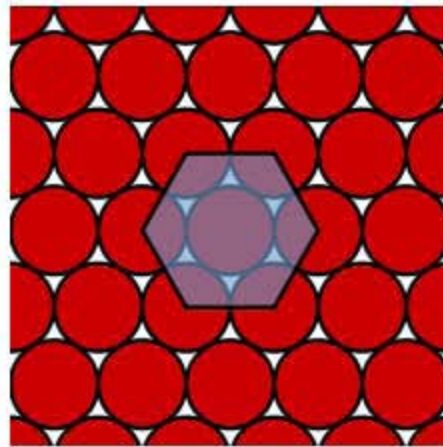


Figura 1.7 Empaquetamiento hexagonal de nanoesferas con simetría P_{6mm} .

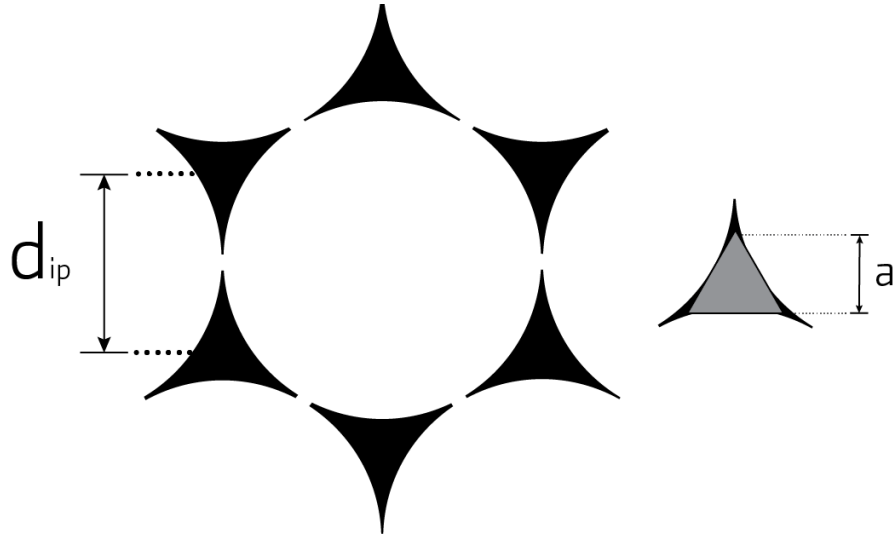


Figura 1.8 Proyección de los intersticios creados por una monocapa de nanoesferas con simetría P_{6mm} .

Para obtener estas relaciones, se debe trazar un esquema como el de la Fig. 1.9. Tomando como punto de partida el lado superior del hexágono de la Figura 1.7, encontramos que la distancia de A a B en la Fig. 1.9 es igual al diámetro de las circunferencias (las nanoesferas vistas desde arriba). C representa el centro de la circunferencia que se encuentra al centro del hexágono. DE, DF y EF son las respectivas tangentes a las circunferencias. AH y CG son el radio de la circunferencia. DEF es el triángulo equilátero inscrito en el intersticio.

Sabemos que la altura de un triángulo equilátero se obtiene de la siguiente forma:

$$h = \frac{\sqrt{3}}{2} \text{ lado} \quad (1.4)$$

Entonces, podemos conocer la altura del triángulo ABC:

$$h_{ABC} = CJ = \frac{\sqrt{3}}{2} D \quad (2.5)$$

El radio de una circunferencia inscrita dentro de un triángulo equilátero es:

$$r = \frac{\sqrt{3}}{6} \text{ lado} \quad (1.6)$$

De manera que podemos calcular el segmento OJ:

$$r=OJ= \frac{\sqrt{3}}{6} D \quad (1.7)$$

Para conocer CO solamente debemos restar la altura de triángulo equilátero mayor menos el radio de la circunferencia inscrita:

$$CO=CJ-OJ= \frac{\sqrt{3}}{2} D - \frac{\sqrt{3}}{6} D \quad (1.8)$$

Conociendo CO podemos conocer OG:

$$OG=CO-CG= \frac{\sqrt{3}}{2} D - \frac{\sqrt{3}}{6} D - \frac{D}{2} \quad (1.10)$$

$$OG= \frac{D}{2} \left(\sqrt{3} - \frac{\sqrt{3}}{3} - 1 \right)$$

$$OG= \frac{D}{2} \left(\sqrt{3} - \frac{1}{\sqrt{3}} - 1 \right) \quad (1.11)$$

OG es el radio de la circunferencia inscrita dentro del triángulo equilátero menor. Por lo que podemos conocer el lado del triángulo despejando de la Ecuación 1.6:

$$\frac{\sqrt{3}}{6} x = \frac{D}{2} \left(\sqrt{3} - \frac{1}{\sqrt{3}} - 1 \right)$$

$$x = \frac{6}{\sqrt{3}} \left(\frac{D}{2} \right) \left(\sqrt{3} - \frac{1}{\sqrt{3}} - 1 \right)$$

$$x = \frac{3D}{\sqrt{3}} \left(\sqrt{3} - \frac{1}{\sqrt{3}} - 1 \right) \quad (1.12)$$

Conociendo el lado del triángulo equilátero menor, podemos conocer la altura de éste sustituyendo en la Ecuación 1.4:

$$h_{DEF} = \frac{\sqrt{3}}{2} \left(\frac{3D}{\sqrt{3}} \right) \left(\sqrt{3} - \frac{1}{\sqrt{3}} - 1 \right)$$

$$h_{DEF} = \frac{3D}{2} \left(\sqrt{3} - \frac{1}{\sqrt{3}} - 1 \right) \quad (1.13)$$

Para obtener d_{ij} simplemente multiplicamos O_1 por dos:

$$d_{ij} = 2(O_1) = 2\left(\frac{\sqrt{3}}{6} D\right)$$

$$d_{ij} = \frac{\sqrt{3}}{3} D \quad (1.14)$$

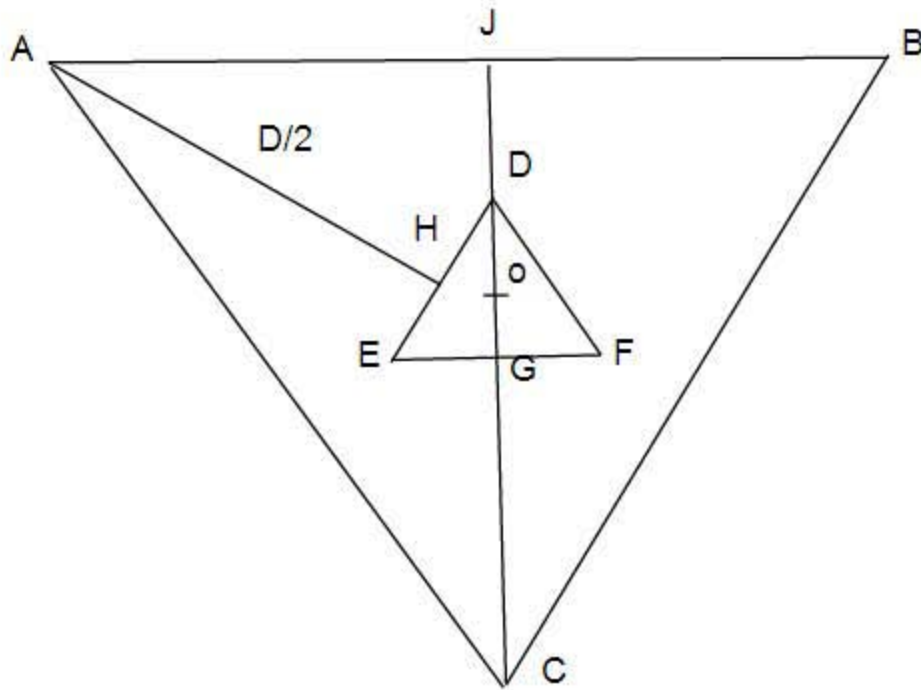


Fig. 1.9 Amplificación de la sección superior en el hexágono formado en la Fig. 1.7.

Una de las aplicaciones de la litografía por nanoesferas es la de implantar un material a través de los espacios libres que existen entre las esferas que forman el arreglo, como puede apreciarse en la Figura 1.10. Otra aplicación se da a través de grabado iónico reactivo (Reactive Ion Etching o RIE, por sus siglas en inglés), con la cual se pueden obtener pilares nanométricos de un material deseado.

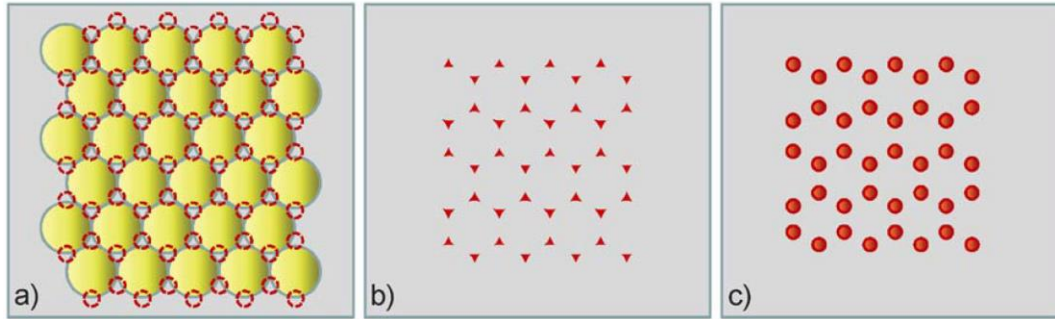


Figura 1.10 Esquema de la litografía por nanoesferas (visto desde arriba). a) La mascarilla compuesta por microesferas se auto-ensambla sobre el sustrato a ser implantado. Los círculos representan las zonas sin mascarilla; b) Después de la implantación la mascarilla es removida, dejando atrás regiones triangulares con implantación; c) Nanopartículas metálicas son formadas mediante un tratamiento térmico adecuado, con lo que se obtiene un arreglo ordenado en 2D.

1.7 Resonancia del plasmón

La resonancia del plasmón es un fenómeno óptico que surge de la oscilación colectiva de los electrones de conducción en un metal cuando los electrones son perturbados en su posición de equilibrio³. Esta perturbación puede ser inducida por una onda electromagnética (luz), en donde los electrones libres del metal son llevados, por el campo eléctrico alternante, a oscilar a una frecuencia resonante relativa a los iones positivos de la red, es decir, el comportamiento de las cargas negativas y positivas alcanza una simetría.

Para un metal en bulto (bulk) de tamaño infinito, la frecuencia de oscilación ω_p solo depende de su densidad de electrones libres. La frecuencia del plasmón de superficie de la mayoría de los metales ocurre en la región ultravioleta (UV), mientras que los metales alcalinos y algunos metales de transición como Cu, Ag y Au exhiben frecuencias en la región visible.

Dado que la penetración de una onda electromagnética en una superficie metálica es limitada (<50 nm para Ag y Au), solo los plasmones causados por electrones superficiales son significativos¹⁸ y son comúnmente llamados plasmones de superficie. La Figura 1.11 ilustra tal plasmón, el cual causa cargas negativas y positivas alternantes a lo largo de la superficie metálica, con la propagación de ondas de densidad electrónica del material.

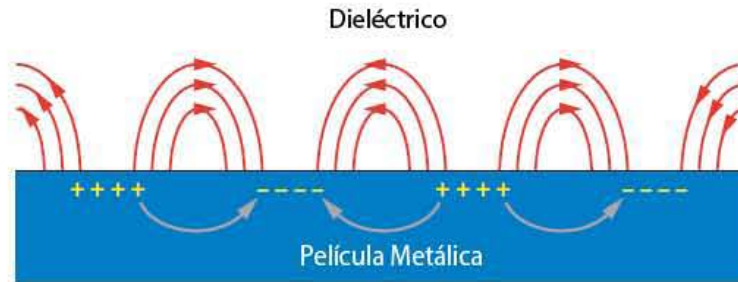


Figura 1.11 Plasmón que se transmite en una superficie metálica.

Si la oscilación colectiva de los electrones libres está confinada a un volumen finito, como en una nanopartícula metálica, el plasmón de superficie es llamado plasmón de superficie localizado. La Figura 1.12 muestra la interacción entre el campo eléctrico de la luz incidente y los electrones libres de una esfera metálica cuyo tamaño es más pequeño que la longitud de onda de la luz. El campo eléctrico puede causar que los electrones libres de la nanopartícula metálica se muevan en una dirección, creando un dipolo que puede cambiar de dirección con el cambio en el campo eléctrico. Cuando la frecuencia del plasmón en el dipolo es aproximadamente la misma que la frecuencia de la luz incidente, una condición de resonancia se alcanza, lo que conlleva a una interferencia constructiva y la señal más fuerte del plasmón.

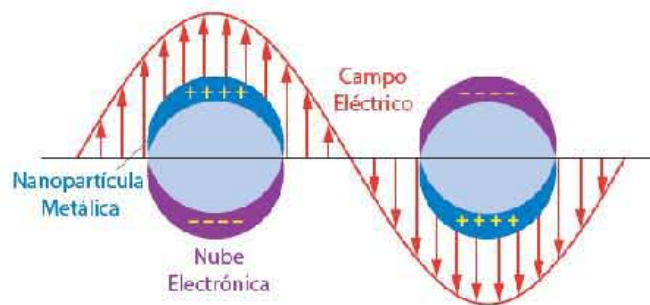


Figura 1.12 Plasmón dipolar producido por interacción entre el campo eléctrico y una nanopartícula metálica.

La frecuencia e intensidad del plasmón de resonancia están determinadas principalmente por a) la propiedad dieléctrica intrínseca de un metal dado, b) la constante dieléctrica del medio en contacto con el metal, y c) el patrón de la polarización de superficie. Por lo que cualquier variación en la forma o tamaño de la nanopartícula metálica que altere la polarización de la superficie, causa un cambio en la resonancia del plasmón.

El espectro de extinción medido por la densidad óptica, el cuál se describe con mayor detalle más adelante, representa la superposición de los plasmones de superficie locales de cada nanopartícula de Ag contenida en el nanocompuesto. El espectro de extinción, al ser una representación estadística de los plasmones de superficie de

todas las nanopartículas¹⁸, proporciona una información general acerca de los tamaños y formas de estas últimas.

El modelo teórico más simple y exacto fue postulado por Gustav Mie²⁰ en su artículo de 1908 publicado en la revista *Annalen der Physik*. En él propone estudiar las propiedades ópticas de partículas de oro con tamaños menores al límite de resolución de los microscopios ópticos y describe el efecto de la luz en partículas esféricas embebidas en un medio dieléctrico.

La teoría de Mie consiste en resolver las ecuaciones electromagnéticas clásicas para la interacción de la luz con una esfera metálica. Estas ecuaciones tienen una solución exacta²¹ y una deducción cuidadosa por parte de *Born et al.* El método consiste en encontrar las soluciones a las ecuaciones de Maxwell para coordenadas polares esféricas para una onda electromagnética plana incidente sobre una esfera metálica con radio r embebida en un medio con índice de refracción n . La interacción de la luz con la esfera produce la dispersión y absorción de la onda electromagnética plana.

De acuerdo a Mie, encontramos que la extinción está dada por la siguiente ecuación²²:

$$E = \frac{24\pi^2 N_A a^3 \epsilon_m^{3/2}}{\lambda \ln(10)} \left[\frac{\epsilon_i}{(\epsilon_r + 2\epsilon_m)^2 + \epsilon_i^2} \right] \quad (1.15)$$

E es la extinción óptica, la cual es la suma de la absorción y la dispersión de Rayleigh, N_A es el número de nanopartículas metálicas por unidad de área, ϵ_m es la constante dieléctrica del medio que rodea las nanopartículas metálicas, λ es la longitud de onda de la onda electromagnética incidente, ϵ_i es la porción imaginaria de la función dieléctrica de la nanopartícula metálica y ϵ_r es la parte real de la función dieléctrica de la nanopartícula metálica. A través de este modelo, es sumamente claro que el espectro de extinción de una muestra que contiene nanopartículas metálicas dependerá fuertemente del radio a , el material de la nanopartícula (ϵ_i y ϵ_r) y la constante dieléctrica del medio en donde se encuentran embebidas las nanopartículas (ϵ_m).

La respuesta de los electrones a una onda electromagnética en un medio metálico es descrita por el modelo de Drude²², el cual considera que los electrones se mueven de acuerdo a un campo eléctrico que oscila bajo una fuerza de amortiguamiento. La solución a la ecuación del movimiento de los electrones correspondiente es utilizada para calcular la función dieléctrica del medio. La frecuencia de amortiguamiento involucrada en la solución está relacionada con la interacción de los electrones de conducción con el medio que los rodea y se puede expresar de la siguiente manera:

$$\omega_{\gamma} = \frac{v_f}{\Gamma} \quad (1.16)$$

Donde v_f es la velocidad de los electrones con energía de Fermi (1.39×10^6 m/s para Ag) y Γ es el camino libre medio de los electrones.

Introduciendo la constante dieléctrica obtenida por el modelo de Drude en la teoría de Mie y considerando partículas metálicas muy pequeñas, es posible aproximar la anchura de la resonancia de la extinción por la frecuencia de amortiguamiento con $\Gamma = r^{-23,24}$. De esta forma, la anchura del pico a media altura de la resonancia del plasmón de superficie está relacionado con el radio de la esfera como:

$$\Delta_{\omega} = \frac{v_f}{r} \quad (1.17)$$

Esta expresión ha sido utilizada exitosamente para determinar el tamaño de nanopartículas metálicas en una matriz de sílice^{25,26}.

La anchura del pico a media altura se calcula de la siguiente forma:

$$\Delta_{\omega} = 2\pi c \left(\frac{1}{\lambda_1} - \frac{1}{\lambda_2} \right) \quad (1.18)$$

Donde c es la velocidad de la luz en el vacío (3×10^8 m/s) y λ_1 y λ_2 son las longitudes de onda de la anchura del pico a media altura.

Capítulo 2: Desarrollo Experimental

2.1 Síntesis y caracterización de las muestras

En este capítulo se describe la síntesis de partículas coloidales de sílice (SiO_2) mediante el proceso Stöber modificado, así como el tratamiento de los sustratos de vidrio en donde se deposita la solución coloidal. De igual forma, se explica el proceso denominado Spin Coating para la formación de la mascarilla. Posteriormente, se habla de la técnica de implantación de iones de Ag^{2+} por medio del acelerador de partículas *Pelletron* y el tratamiento térmico que conlleva a la consolidación de las nanopartículas de Ag dentro del vidrio. Por último, se presentan las técnicas de caracterización utilizadas, como son la Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), la Espectrometría de Retrodispersión Rutherford (RBS) y Espectrometría de Extinción Óptica.

2.2 Reactivos utilizados

- Tetraetil ortosilicato (TEOS), $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, Sigma-Aldrich, pureza >99%, peso molecular 208.33 g/mol, densidad 0.93 g/cm³, punto de ebullición 163-167°C.
- Hidróxido de amonio, NH_4OH , 28-30%, Sigma-Aldrich, reactivo analítico, peso molecular 35.05 g/mol, densidad 0.99 g/cm³.
- Alcohol etílico absoluto, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, J.T. Baker, pureza $\geq 99.5\%$, peso molecular 46.07 g/mol, densidad 0.79 g/cm³, punto de ebullición 78°C.
- Agua destilada, J.T. Baker, reactivo, peso molecular 18 g/mol.
- Ácido sulfúrico, H_2SO_4 , Sigma-Aldrich, pureza 95-98%, peso molecular 98.08 g/mol, densidad 1.84 g/cm³, punto de ebullición 290°C.
- Peróxido de hidrógeno, H_2O_2 , Sigma-Aldrich, 30% (p/p), peso molecular 34.01 g/mol

2.3 Equipos utilizados

- Parrilla con agitación magnética y calentamiento
- Limpiador ultrasónico, modelo 8890 de Cole-Parmer
- Cortadora, modelo 1000 de Isomet

- Spin Coater, modelo G3 de Specialty Coating Systems
- Acelerador Pelletron tipo tandem, modelo 9SDH-2 de NEC
- Espectrofotómetro, modelo USB SD2000 de Ocean Optics

2.4 Preparación de partículas coloidales de SiO₂ mediante el proceso Stöber

2.4.1 Introducción

El proceso Stöber involucra la hidrólisis de alquil silicatos y una subsecuente condensación de ácido silícico en una solución alcohólica utilizando hidróxido de amonio como catalizador⁵. Las reacciones de hidrólisis y condensación proveen especies precursoras y la sobresaturación necesaria para la formación de las partículas. La reacción de hidrólisis reemplaza grupos alcóxidos (OR) con grupos hidroxilo (OH), mientras que la condensación, que involucra grupos silano, produce enlaces siloxano (Si-O-Si) y los productos secundarios agua o alcohol (ROH).

Experimentalmente, una disolución de etanol (EtOH), hidróxido de amonio (NH₄OH) y agua, se lleva a un matraz de reacción con agitación magnética o baño ultrasónico. Después, se agrega el TEOS y la reacción de condensación inicia después de 10 minutos aproximadamente. Esto se observa fácilmente, ya que, después de una reacción de hidrólisis invisible que forma ácido silícico, la condensación del ácido silícico sobresaturado presenta una opalescencia creciente, la cual culmina en una suspensión blanca turbia.

Contrario al procedimiento original²⁷, en este trabajo se hizo reaccionar una disolución homogénea de hidróxido de amonio en agua con una disolución de TEOS y etanol (la cual está bajo agitación); esto para obtener una mayor homogeneidad en el tamaño de partícula y un mejor acomodo al momento de depositar la solución en el sustrato.

2.4.2 Síntesis

Las cantidades de los reactivos utilizados en la síntesis se muestran en la Tabla 3.1. Primero se hace una disolución de TEOS y etanol en un matraz de reacción y se somete a agitación magnética. Después, se hace una disolución de hidróxido de amonio en agua destilada. Esta última disolución se añade poco a poco en la disolución que se encuentra bajo agitación (TEOS y etanol). La reacción se lleva a cabo a temperatura ambiente (aproximadamente 17°C) y en medio alcalino; obteniendo un pH inicial de 11.72. En la tabla 3.2 se muestra la

variación del pH a distintos tiempos de la reacción. El tiempo cero de la reacción se toma cuando se termina de añadir la disolución de hidróxido de amonio y agua. La reacción se sigue desarrollando por 2.5 horas. Después de este tiempo, se procede a depositar las partículas en los sustratos.

| Reactivo | Volumen (ml) |
|--------------------|--------------|
| TEOS | 1.8 |
| EtOH | 20 |
| NH ₄ OH | 8 |
| H ₂ O | 5.5 |

Tabla 3.1. Cantidad de reactivos utilizados en la síntesis de partículas coloidales de SiO₂.

| Tiempo (min) | pH |
|--------------|-------|
| 0 | 11.72 |
| 60 | 11.88 |
| 120 | 11.64 |
| 150 | 11.30 |

Tabla 3.2. Concentración de iones hidronio (pH) a distintos tiempos de reacción.

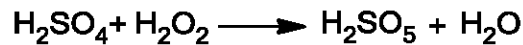
La proporción de los reactivos aquí utilizados es resultado de experimentos realizados con anterioridad²⁸, donde se varió la cantidad de TEOS, así como la cantidad de hidróxido de amonio manteniendo los otros reactivos fijos en ambos casos.

2.5 Tratamiento del sustrato

Dado que el sustrato utilizado en la experimentación presenta poco carácter hidrofílico (la solución no moja completamente la superficie de este) e impurezas orgánicas, se le dio el siguiente tratamiento.

Primero se cortaron porta-objetos de vidrio común, con un espesor de 1 mm, a una medida de 1.5×1.5 cm². Se preparó una solución de ácido sulfúrico (H₂SO₄) y peróxido de hidrógeno (H₂O₂) comúnmente llamada "solución piraña", con una proporción 3:1. La solución se calentó a unos 110°C mientras se agitaba magnéticamente en un matraz de reacción. Los sustratos se introdujeron con cuidado a la solución y se les dejó ahí por 30 min. Una vez transcurrido este tiempo, se decantó la solución piraña del matraz de reacción y se procedió a enjuagar los sustratos varias veces con agua destilada y posteriormente con etanol. Finalmente, los sustratos se secaron con una pistola de aire con lo cual están listos para ser depositados con las partículas de SiO₂.

La efectividad de la solución piraña para remover residuos orgánicos se debe a dos distintos procesos que ocurren a diferentes velocidades. La primera reacción (y la más rápida) ocurre mediante la remoción de hidrógeno y oxígeno en forma de H₂O por el H₂SO₄. Es esta propiedad de deshidratación, más que la acidez misma, es lo que hace al H₂SO₄, y a la solución piraña, muy peligrosos de manejar²⁹.

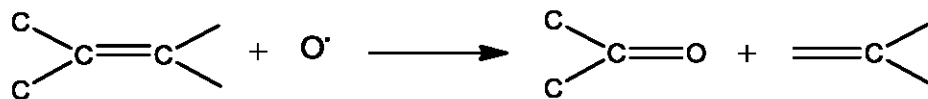


El proceso de deshidratación se manifiesta como la carbonización de materiales orgánicos (especialmente carbohidratos), cuando son sumergidos en la solución piraña.

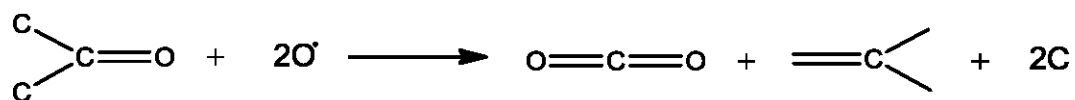
La segunda reacción ocurre mediante la conversión del H₂O₂ mediante el H₂SO₄ en un agente oxidante lo suficientemente agresivo como para disolver carbón elemental, el cual es resistente a reacciones acuosas a temperatura ambiente:



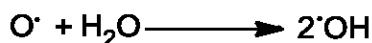
Uno de los productos es oxígeno atómico (un radical libre), el cual es altamente reactivo y es la especie que permite disolver el carbón elemental. Esto ocurre mediante la adición del oxígeno a un carbón superficial para formar un grupo carbonilo:



Mientras la reacción avanza, el oxígeno se adiciona al grupo carbonilo para formar CO₂ y crear un nuevo grupo carbonilo a partir del carbón vecino:



Por otra parte, la hidroxilación de la superficie se lleva a cabo mediante la generación de radicales hidroxilo a través de la siguiente reacción:



Los radicales hidroxilo a su vez atacan a la sílice y desencadenan una reacción que genera enlaces silanol en la superficie.

2.6 Formación de la mascarilla mediante Spin Coating

Los parámetros de rampa, velocidad de giro y tiempo de giro se muestran en la Tabla 3.2. Estos valores fueron seleccionados después de múltiples experimentaciones, ya que, a pesar de que existe algo de teoría en la literatura³⁰, los factores que gobiernan el Spin Coating son difíciles de controlar y predecir.

La temperatura de trabajo se fijó en 17°C y la humedad en 50%. El sustrato se colocó sobre el porta-muestras, procurando que quedara centrado. Utilizando una micropipeta, se tomaron 9 µl de la solución que contiene las partículas de SiO₂. La solución se depositó sobre el sustrato sin dejar que la punta de la micropipeta tocara a éste. Se procedió a iniciar la primera rampa de velocidad, con la cual la película se adelgaza debido al equilibrio entre la fuerza centrífuga y la viscosidad de corte (cizalla). La segunda rampa inició justo cuando acabó la primera y es aquí donde se da la evaporación del disolvente, permitiendo así que el grosor de la película se adelgace hasta ser del orden del tamaño de las partículas, en donde éstas se agregan debido a fuerzas capilares.

| Muestra | RPM ₁ | t ₁ (s) | RPM ₂ | t ₂ (s) |
|---------|------------------|--------------------|------------------|--------------------|
| V90 | 200 | 60 | 1600 | 120 |
| V134 | 90 | 60 | 1600 | 120 |
| V135 | 500 | 30 | 1000 | 200 |
| V136 | 200 | 90 | 1000 | 120 |
| V139 | 500 | 20 | 1000 | 200 |
| V146 | 200 | 90 | 1600 | 120 |
| V170#2 | 500 | 30 | 1000 | 200 |
| V170#4 | 500 | 30 | 1000 | 200 |
| V175 | 500 | 30 | 1000 | 200 |
| V177 | 200 | 90 | 1600 | 120 |

Tabla 3.2 Parámetros de rampa, velocidad de giro y tiempo de giro de los sustratos depositados con partículas de sílice

2.7 Implantación de iones

La implantación de iones de plata se lleva a cabo con el acelerador Pelletron de 3 MV del Instituto de Física de la UNAM, el cual es electrostático de tipo tándem (Figura 3.1).

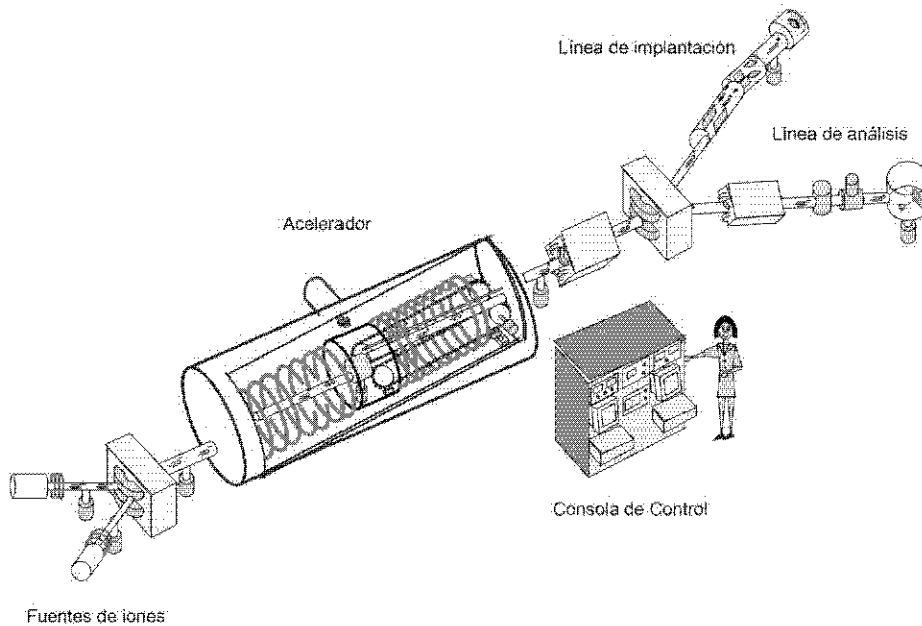


Figura 3.1 Esquema del acelerador Pelletron.

En la fuente de iones se encuentra un depósito con cesio, el cual se calienta a aproximadamente 90 °C para formar vapor de cesio. Una parte del vapor se condensa en la parte frontal del cátodo y otra parte es ionizada por la superficie caliente del ionizador. El cesio ionizado se acelera hacia el cátodo y pulveriza parte del material que quiere ser acelerado. Una parte de este material pulverizado gana un electrón al pasar a través de la capa de cesio depositada en el cátodo y forma un haz de iones negativos. La figura 3.2 muestra un esquema de la fuente de iones.

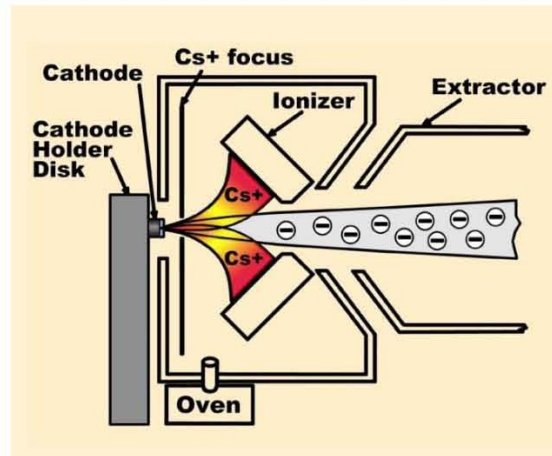


Figura 3.2 Esquema de la fuente de iones por pulverización (sputtering) de cesio.

Una de las líneas del acelerador cuenta con un sistema capaz de barrer el haz iónico, con el cual, se irradia uniformemente blancos de hasta 25 cm² que se encuentran en una cámara al vacío. En la Figura 3.2 se muestra un esquema de la cámara de irradiación y el sistema de barrido.

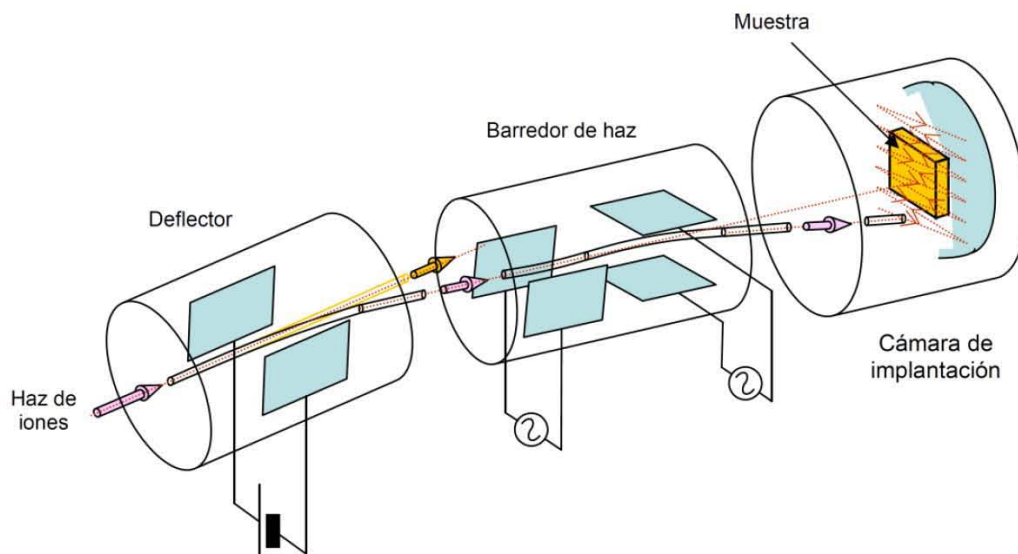


Figura 3.2 Esquema del sistema implantador del acelerador Pelletron.

La implantación de plata se realizó con iones de Ag^{2+} a diferentes energías sobre los sustratos de vidrio previamente depositados con las partículas de SiO_2 . Estos se colocaron en un soporte y se sujetaron con papel aluminio. En cada sesión se ingresaron sustratos de vidrio sin mascarilla con el fin de comparar posteriormente la respuesta del plasmón de superficie. La Tabla 3.3 muestra la energía y afluencia iónica utilizada para cada muestra.

| Muestra | Afluencia iónica (iones/cm ²) | Energía (MeV) |
|------------|--|---------------|
| V90 | 3.5×10^{16} | 2 |
| V90(sm) | 3.5×10^{16} | 2 |
| V134 | 2.0×10^{16} | 1 |
| V135 | 2.1×10^{16} | 1 |
| V136 | 2.0×10^{16} | 1 |
| V139 | 2.1×10^{16} | 1 |
| V146 | 2.3×10^{16} | 1 |
| V170#2 | 3.3×10^{16} | 1 |
| V170#4(sm) | 3.3×10^{16} | 1 |
| V175 | 1.6×10^{16} | 1 |
| V177 | 1.6×10^{16} | 1 |
| V180(sm) | 2.3×10^{16} | 1 |
| V181(sm) | 1.6×10^{16} | 1 |

sm: sin mascarilla

Tabla 3.3 Energía y afluencia iónica utilizadas para cada una de las muestras.

2.8 Recocido

Una vez implantadas, las muestras se llevan a una mufla para ser recocidas bajo una atmósfera reductora ($50\% \text{N}_2 + 50\% \text{H}_2$) a 400°C durante una hora. Este tratamiento permite que las nanopartículas de plata se consoliden dentro de la matriz de sílice. Las condiciones de trabajo aquí descritas son las más adecuadas de acuerdo con trabajos previos²⁶. Las muestras se introducen en un tubo de cuarzo de manera cuidadosa y se llevan hacia el centro de la mufla. La Figura 3.3 muestra un esquema de la mufla.

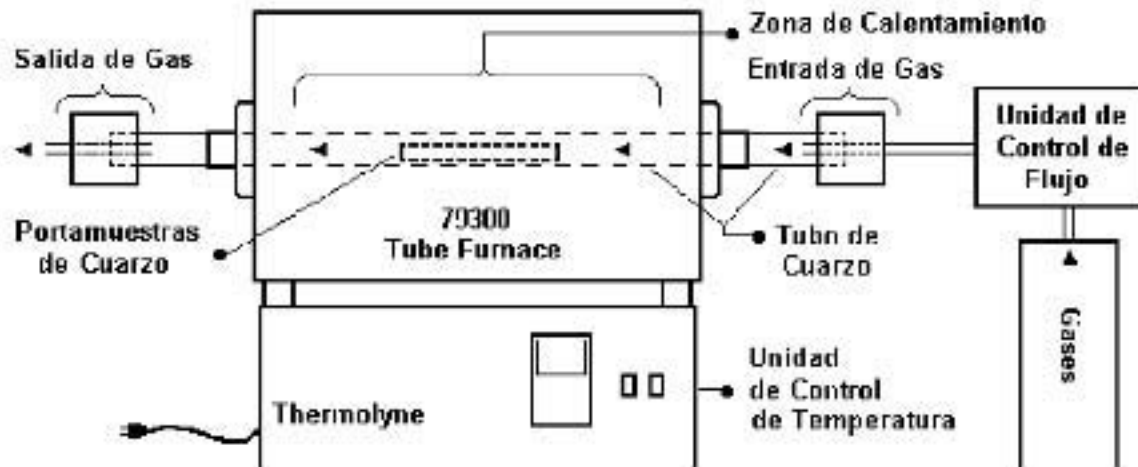


Figura 2.3 Esquema del horno de calentamiento.

2.9 Remoción de las partículas de sílice

Una vez recibidas y cortadas, tenemos una serie de muestras implantadas (con y sin mascarilla de partículas de sílice) y otra sin implantar (que sirve de referencia). Luego se procedió a remover las partículas sílice de las muestras que fueron implantadas. Con la ayuda de un imbrador ultrasónico, las muestras se introdujeron en un vaso de precipitado con etanol y se las dejó allí durante 20 min. Este tiempo es el mínimo necesario para que todas las partículas (especialmente las que están en la superficie) sean removidas eficazmente de la superficie. La remoción de las partículas es necesaria y que, durante las pruebas de estimación óptica, se necesita que el sustrato esté libre de interferencias.

2.10 Caracterización de las muestras

En general, las muestras se caracterizan antes y después de la implantación por las siguientes técnicas.

2.10.1 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

Los principales componentes del microscopio electrónico de barrido se muestran en la Figura 3.4. El cañón de electrones, que se encuentra en la parte superior de la columna, produce el haz de electrones. El haz se enfoca a un diámetro de $\sim 50 \text{ \AA}$ al pie de la columna mediante una serie de lentes magnéticas y es escaneado en un área cuadrada (como una televisión) a lo largo de la superficie de la muestra.

Generalmente, existen dos tipos de materiales utilizados para producir electrones: filamentos compuestos de tungsteno (W) o hexaboruro de lantano (LaB_6). Así como los microscopios ópticos, los microscopios electrónicos están equipados con lentes condensadoras y objetivas, aunque estas no están hechas de un material sólido sino que están controladas por un campo magnético. El haz de electrones que sale a través de la placa anódica del microscopio es divergente. Una lente condensadora se encarga de colimar este haz divergente, enfocándolo hacia la parte baja de la columna y regulando la corriente. La mayoría de los SEMs tienen dos lentes condensadoras. La lente objetiva se encuentra cerca de la muestra.

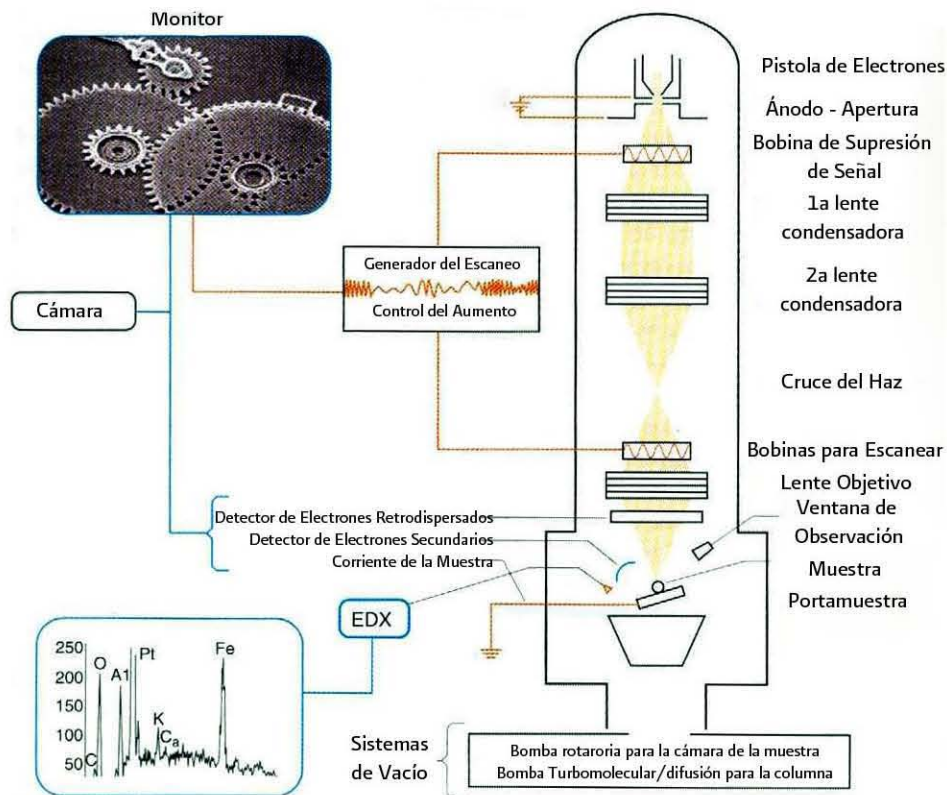


Figura 3.4 Esquema de un Microscopio Electrónico de Barrido (SEM)

Los electrones secundarios son colectados y examinados por un detector de tipo centellador-fotomultiplicador Everhart-Thornley. Los electrones secundarios son colimados por una rejilla con un potencial aplicado y luego se impactan en la superficie del detector. El número de electrones que llegan al detector está en función de la topografía de la superficie.

Además de obtención de imágenes, los SEMs se utilizan para detectar y analizar fracturas en la superficie de materiales, proveyendo información en microestructuras, examinando la contaminación en superficies, revelando variaciones espaciales en composiciones químicas (Espectroscopía de dispersión de energía de rayos X o EDS) e identificando estructuras cristalinas. Siendo así una herramienta esencial en campos como la biología, medicina, metalurgia, ciencia forense, microelectrónica.

Para el estudio de las partículas de SiO_2 se utilizó un microscopio marca JEOL modelo JSM 5600-LV, el cual cuenta además con un espectrómetro de dispersión de energía de rayos X (EDS). El microscopio se utilizó en el modo de alto vacío a una diferencia de potencial de 4 kV (debido a la presencia del efecto de carga a valores más altos). A partir del análisis de las imágenes se determinó la forma y el tamaño de las partículas.

2.10.2 Espectrometría de Retrodispersión Rutherford

Esta técnica analítica hace uso de aceleradores de partículas. Es una herramienta importante para el análisis de materiales y provee un método poderoso para obtener la distribución de impurezas en ppm contenidas en la superficie de una muestra³¹. RBS se basa en la detección de partículas cargadas elásticamente dispersadas por el núcleo de los átomos que constituyen la muestra y generalmente se mide la energía de las partículas incidentes (usualmente α) que son retrodispersadas (180° en la geometría de dispersión) de la muestra. La pérdida de energía durante la colisión con los átomos que constituyen la muestra depende del número atómico Z de cada elemento.

Los espectros de RBS se analizan utilizando programas de cómputo que simulan cómo debe ser el espectro bajo ciertas condiciones experimentales y de composición de la muestra. Los programas analizan el factor cinemático, la sección eficaz de retrodispersión y la pérdida de energía de la muestra. Luego, se compara el espectro experimental con el simulado y se determina la distribución de los elementos en el interior de la muestra. El esquema experimental de la técnica RBS se muestra en la Figura 3.5.

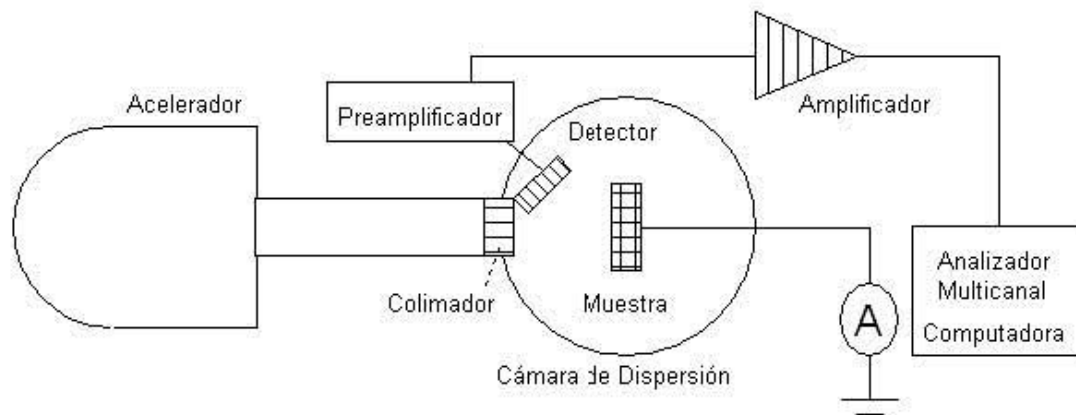


Figura 3.5 Diagrama del dispositivo experimental para RBS.

Por medio de la técnica RBS podemos conocer la cantidad exacta de plata implantada en la matriz de sílice y la profundidad a la que se encuentra. Las mediciones se realizaron en el acelerador Pellettron del IFUNAM mediante partículas α (${}^4\text{He}^{2+}$), a una energía de 3 MeV, que inciden perpendicularmente sobre las muestras.

2.10.3 Espectrometría de Extinción Óptica

En esta técnica, se hace incidir un haz de luz monocromática con intensidad I_{inc} sobre una muestra con espesor L . Una vez que interactúan, parte de la radiación incidente se absorbe y emerge una intensidad I_{ext} que por lo general es menor a la del haz²⁶. En la Figura 3.6 se muestra un esquema del montaje experimental para medir la extinción óptica.

Cuando la reflexión es baja, se encuentra la siguiente relación entre las intensidades:

$$I_{ext} = I_{inc} e^{-\alpha L}$$

donde α es el coeficiente de extinción óptica y L es el espesor de la muestra. Este coeficiente depende de los parámetros de interacción entre el haz y la muestra, que son la longitud de onda de la radiación y la estructura electrónica de la muestra. Así pues, al analizar el coeficiente de extinción en función de la energía de haz incidente se obtiene información relevante sobre la estructura electrónica de la muestra. Este coeficiente se asocia con la sección eficaz de extinción:

$$\alpha = C \sigma_{ext} = C (\sigma_{abs} + \sigma_{dis})$$

en donde C es una constante que depende de la densidad de cúmulos en la muestra.

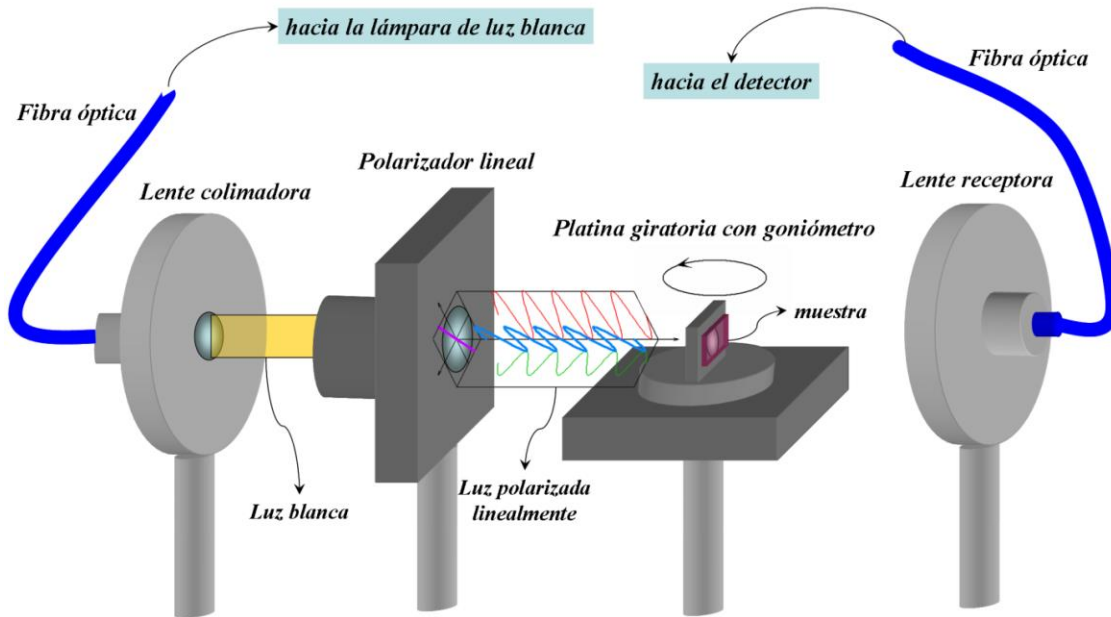


Figura 3.6 Esquema del montaje experimental para medir extinción óptica

En este tipo de espectrometría, lo que suele medirse es la densidad óptica. La cual está dada por la siguiente ecuación:

$$DO = \log \left(\frac{I_{inc}}{I_{ext}} \right)$$

Donde encontramos que la densidad óptica no tiene unidades.

Como sabemos, la sílice es casi transparente a la luz, por lo que la respuesta óptica que se obtiene en los espectros de extinción, solamente puede deberse al material metálico que se tiene dentro de la matriz.

Por medio de esta técnica podemos constatar la presencia de nanopartículas de plata en nuestra muestra por medio de las resonancias del plasmón de superficie. Esto nos permite saber si el uso de la mascarilla de partículas de sílice representa una mejora en la distribución de las nanopartículas de plata en la matriz. Con el espectrómetro podemos medir la densidad óptica en función de la longitud de onda.

Capítulo 3: Resultados y Análisis

3.1 Preparación de las muestras

Las partículas coloidales de SiO_2 se sintetizaron de acuerdo al proceso Stöber modificado²⁸ y se depositaron en sustratos de vidrio por medio de Spin Coating. Las muestras caracterizadas mediante SEM arrojaron como resultado monocapas con arreglos de tipo hexagonal sobre el sustrato de vidrio. A partir de las micrografías, se determinaron las distribuciones de tamaño de las partículas en todas las muestras. La Figura 3.1 es un ejemplo de las partículas obtenidas, con un diámetro promedio de 540 nm. En la Figura 3.2 podemos apreciar la extensión de la monocapa. Además de estar ordenadas, las partículas presentan una homogeneidad respecto al tamaño y forma (esférica). A su vez, la monocapa presenta una buena calidad en términos de orden de largo alcance y tiene una pequeña cantidad de defectos estructurales (principalmente defectos de punto como vacancias de partículas). La Figura 3.3 es un caso típico de las distribuciones obtenidas con desviaciones estándar relativamente estrechas.

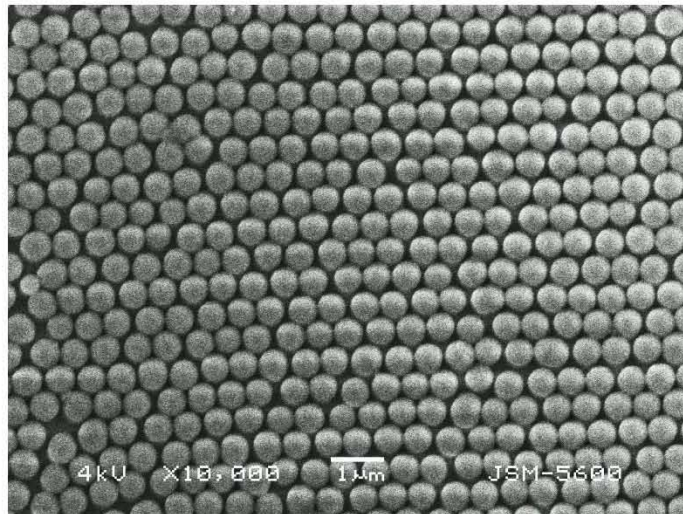


Figura 3.1 Micrografía de SEM representativa de partículas de sílice con diámetro promedio de 540 nm. Se aprecia la forma esférica de éstas y el arreglo hexagonal.

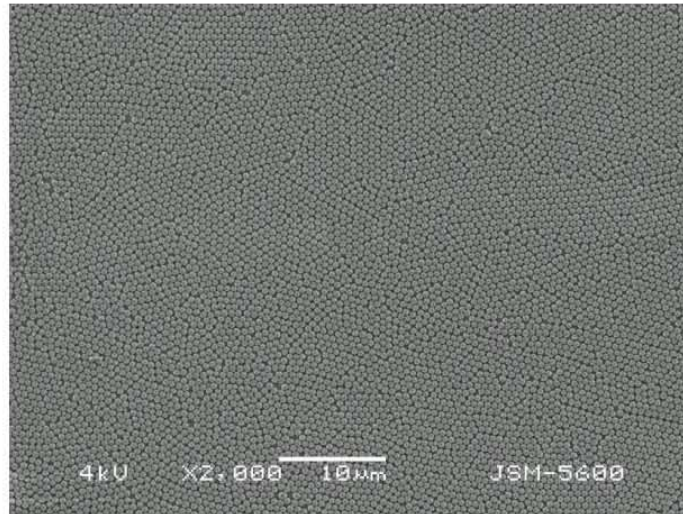


Figura 3.2 Micrografía de SEM representativa de partículas de sílice con homogeneidad en tamaño, forma y acomodo de tipo hexagonal. El tamaño de partícula es de 540 nm. Se aprecia la extensión de la monocapa.

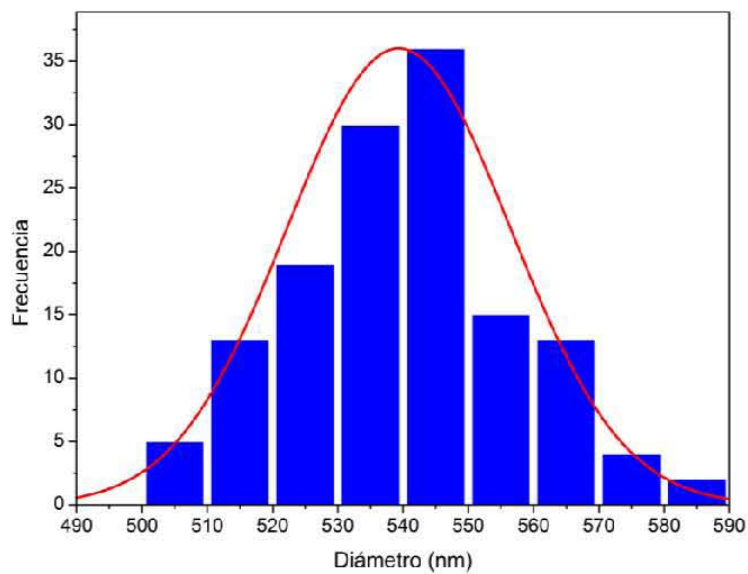


Figura 3.3 Distribución de tamaños típica para las muestras con partículas de sílice esféricas. Tienen un tamaño promedio de 540 nm y una desviación estándar de ± 40 nm.

Para corroborar el orden y extensión de la monocapa, se realizó una transformada de Fourier sobre varias de las imágenes obtenidas. El programa utilizado fue DigitalMicrograph. Los picos intensos confirman la presencia de un orden hexagonal que abarca toda el área de la imagen, la cual a su vez se extiende a un área mucho más grande (aproximadamente $1 \text{ mm} \times 1 \text{ mm}$).

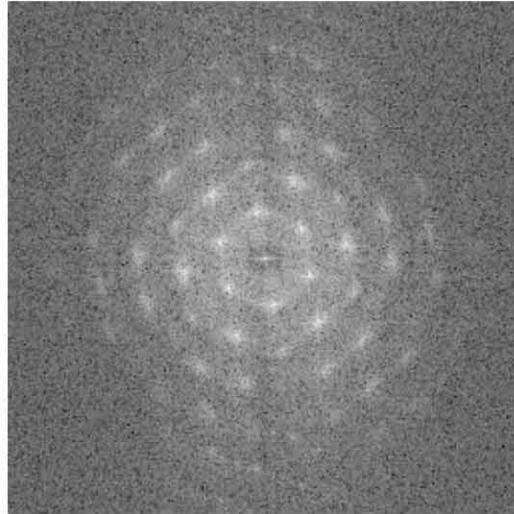


Figura 3.4 Transformada de Fourier calculada a partir de la Figura 3.2.

3.2 Espectros de extinción óptica

Utilizando la descripción del montaje experimental descrito anteriormente, obtuvimos las mediciones de los espectros de densidad óptica para cada una de las muestras implantadas. En las Figuras 3.5 y 3.6 se muestran los espectros medidos para la muestra V90, implantada a 2 MeV con 3.5×10^{16} Ag/cm², los cuales son representativos para todas las muestras.

Para hacer las comparaciones pertinentes, se determinaron la posición del plasmón de superficie y la altura y anchura de los picos para todas las muestras, usando el programa OriginLab. En la Tabla 3.1 se muestran los resultados de posición del plasmón, altura y anchura del pico para las muestras que recibieron tratamiento térmico y en la Tabla 3.2 para las que no recibieron.

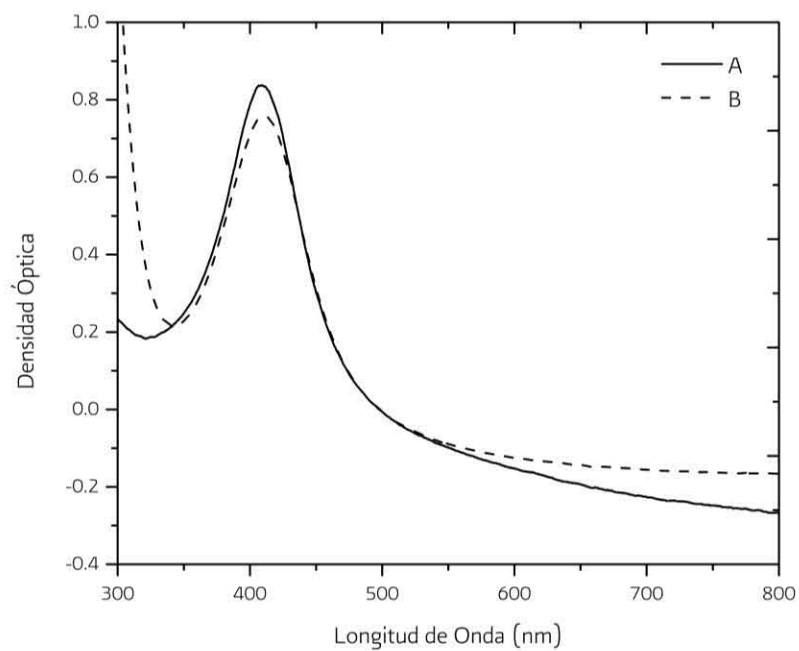


Figura 3.5 Espectros de extinción óptica para la muestra V90 antes del *tratamiento térmico*. (A) *Con mascarilla*, (B) *Sin mascarilla*.

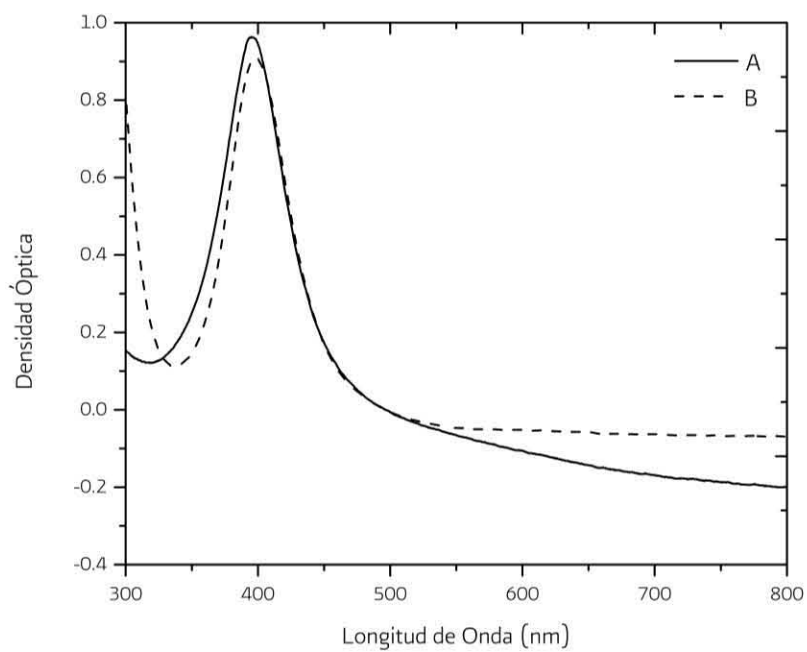


Figura 3.6 Espectros de extinción óptica para la muestra V90 *después del tratamiento térmico a 400°C*. (A) *Con mascarilla*, (B) *Sin mascarilla*.

| Muestra | Afluencia iónica (iones/cm ²) | Posición del plasmón (nm) | Altura | Anchura (nm) |
|-------------|--|------------------------------|--------|-----------------|
| V90 | 3.5×10 ¹⁶ | 395 | 0.792 | 48.05 |
| V90 (sm) | 3.5×10 ¹⁶ | 397 | 0.788 | 49.22 |
| V134 | 2.0×10 ¹⁶ | 391 | 0.620 | 53.05 |
| V135 | 2.1×10 ¹⁶ | 393 | 0.580 | 42.31 |
| V136 | 2.0×10 ¹⁶ | 391 | 0.377 | 49.88 |
| V139 | 2.1×10 ¹⁶ | 391 | 0.447 | 50.30 |
| V146 | 2.3×10 ¹⁶ | 395 | 0.363 | 44.16 |
| V170#2 | 3.3×10 ¹⁶ | 388 | 0.650 | 45.98 |
| V170#4 (sm) | 3.3×10 ¹⁶ | 389 | 0.648 | 42.31 |
| V175 | 1.6×10 ¹⁶ | 392 | 0.520 | 50.87 |
| V177 | 1.6×10 ¹⁶ | 391 | 0.475 | 52.97 |
| V180 (sm) | 2.3×10 ¹⁶ | 399 | 0.542 | 63.19 |
| V181 (sm) | 1.6×10 ¹⁶ | 394 | 0.423 | 54.94 |

sm: sin mascarilla

Tabla 3.1 Valores de Afluencia Iónica, Posición, altura y anchura del plasmón para las muestras que recibieron tratamiento térmico.

| Muestra | Afluencia iónica (iones/cm ²) | Posición del plasmón (nm) | Altura | Anchura (nm) |
|-------------|--|------------------------------|--------|--------------|
| V90 | 3.5×10 ¹⁶ | 411 | 0.720 | 60.08 |
| V90 (sm) | 3.5×10 ¹⁶ | 411 | 0.640 | 63.37 |
| V134 | 2.0×10 ¹⁶ | 403 | 0.222 | 89.76 |
| V135 | 2.1×10 ¹⁶ | 403 | 0.161 | 83.54 |
| V136 | 2.0×10 ¹⁶ | 404 | 0.282 | 75.34 |
| V139 | 2.1×10 ¹⁶ | 409 | 0.166 | 86.74 |
| V146 | 2.3×10 ¹⁶ | 404 | 0.055 | 55.18 |
| V170#2 | 3.3×10 ¹⁶ | 397 | 0.423 | 49.01 |
| V170#4 (sm) | 3.3×10 ¹⁶ | 397 | 0.502 | 51.17 |
| V181 (sm) | 1.6×10 ¹⁶ | 413 | 0.030 | 70.410 |

sm: sin mascarilla

Tabla 3.2 Valores de Afluencia Iónica, Posición, altura y anchura del plasmón para las muestras que no recibieron tratamiento térmico.

Analizando las gráficas de extinción óptica vs longitud de onda, se observa que la posición del plasmón de superficie para las muestras que recibieron tratamiento térmico es de 393±6 nm y para las que no recibieron de 405±8 nm. Esta resonancia de plasmón es característica para nanopartículas de plata, como ha sido demostrado

teóricamente (Figura 3.7) y experimentalmente (Figura 3.8). Lo que confirma la presencia de nanoestructuras de Ag dentro del vidrio.

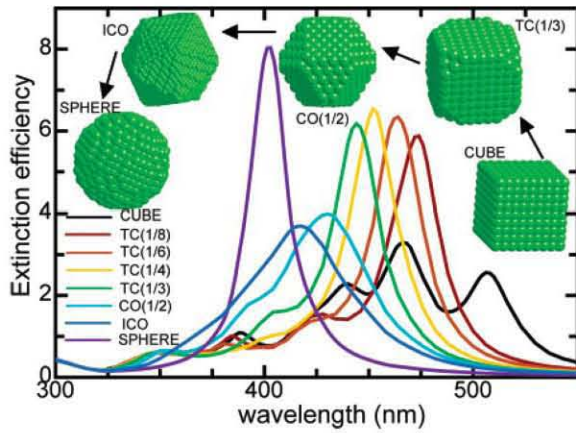


Figura 3.7 Espectro de extinción óptica simulado para nanopartículas de Ag con diferentes formas.

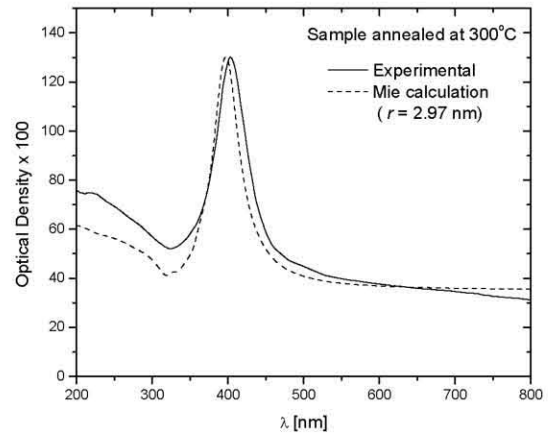


Figura 3.8 Espectro de extinción óptica experimental para un sustrato de vidrio implantado con Ag.

3.2.1 Comparación de los espectros de extinción óptica en función del uso de mascarilla para muestras con tratamiento térmico

De acuerdo a trabajos realizados anteriormente^{26,32,33}, la forma, tamaño y arreglo de las nanoestructuras son las que determinan la posición de la resonancia del plasmón de superficie. Por lo cual, en este trabajo de tesis, se decidió utilizar una mascarilla de micropartículas de sílice durante la implantación de iones de Ag^{2+} con el fin de obtener un cierto orden y homogeneidad en cuanto a tamaño y forma de las microestructuras de plata. Ya que, para la mayoría de aplicaciones biológicas (diagnóstico médico, inmunoensayo, tratamientos terapéuticos, etc) y químicas (catálisis, SERS, fluorescencia, etc) que necesitan detectar moléculas de interés, la resonancia del plasmón de superficie debe recorrer su posición una vez que ocurre un enlace entre la nanopartícula metálica y estas últimas.

Esta habilidad de mover la posición de plasmón a lo largo del espectro electromagnético solo ha sido posible mediante la fabricación de nanocompositos³⁴ que contienen nanocúmulos bimetálicos o cambiando de forma drástica la forma de las nanopartículas monometálicas. En la Figura 3.9 se muestran algunas resonancias de plasmón para una variedad de morfologías de partícula.

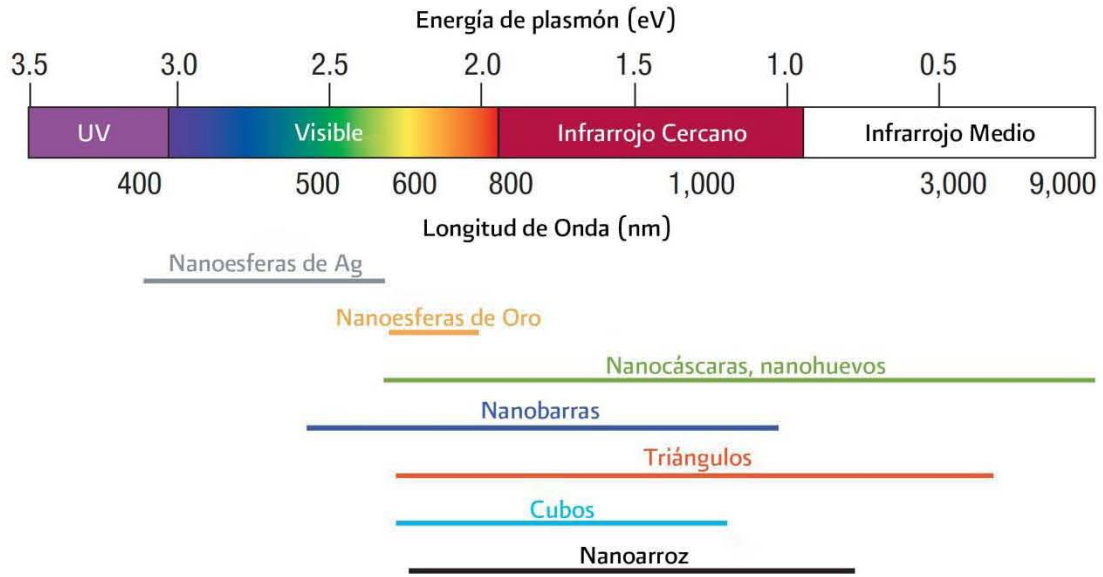


Figura 3.9 Resonancias de nanopartículas. Rango de plasmones de resonancia para una variedad de morfologías de partícula.

En las Figuras 3.5 y 3.6 observamos que prácticamente el plasmón de resonancia se encuentra en la misma posición para la muestras implantadas con mascarilla y la que no tiene mascarilla. En cuanto a la intensidad del pico, observamos que la muestra que tiene mascarilla presenta una mayor intensidad respecto a la que no tiene mascarilla. Esto indica que existe una mayor población de microestructuras de plata con las mismas características (tamaño/forma), ya que, como se mencionó en el marco teórico, el plasmón de superficie es la superposición de los plasmones de superficie locales de cada nanopartícula de Ag contenida en el nanocompuesto. Esta tendencia se respeta en la mayor parte de las muestras (V90, V134, V135, V170#2 y V175). El ancho de pico también nos habla sobre la población de las microestructuras, encontrando que una mayor anchura representa una mayor diversidad en cuanto a formas y tamaños de partícula. En el caso de las Figuras 3.5 y 3.6, podemos observar que la muestra que presenta mascarilla tiene una anchura muy parecida a la que no presenta mascarilla. Analizando las demás muestras con mascarilla, se encontró que varias de estas (V134, V135, V136, V139, V146 y V175) presentan una menor anchura respecto a las que no tienen mascarilla. Esto indica que el uso de la mascarilla ayuda a mantener una población de microestructuras de Ag más homogénea en cuanto a forma y tamaño.

3.2.3 Comparación de los espectros de extinción óptica en función del tratamiento térmico

De acuerdo a trabajos previos^{26,35}, el tratamiento térmico ayuda a consolidar la formación de las nanoestructuras de Ag, permitiendo así que la población de estas últimas sea más homogénea. La temperatura, atmósfera y tiempo de tratamiento térmico empleados, con los cuales se obtienen la mayor cantidad de nanoestructuras metálicas, fueron determinados en trabajos anteriores²⁶. Encontrándose que, a estas condiciones, es donde se obtiene una mejor definición de la resonancia del plasmón. En la Figura 3.10 se esquematizan los efectos producidos por los iones al entrar a la matriz de vidrio en función de la energía de los iones y la cantidad de iones implantados por unidad de área.

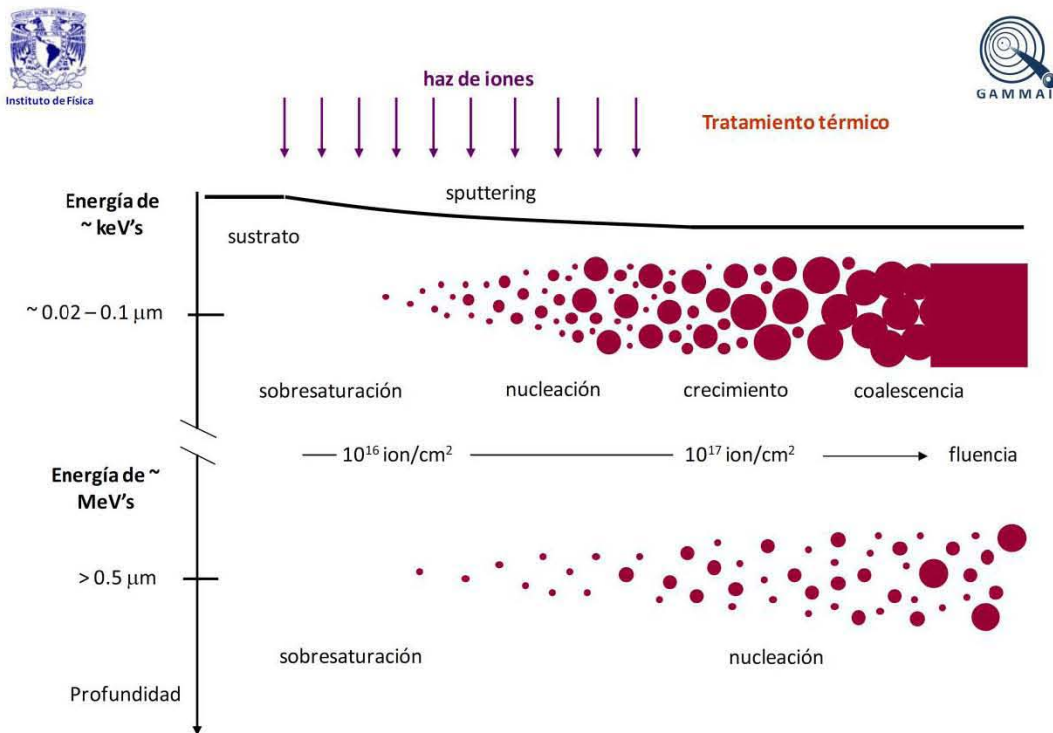


Figura 3.10 Esquema de los efectos producidos por iones incidentes sobre una matriz donde quedan implantados en función de la energía de los iones (eje y) y de la fluencia o cantidad de iones implantados por unidad de área (eje x).

Comparando los valores de la Tabla 3.2 para las muestras sin tratamiento térmico con los valores de la Tabla 3.1 para las muestras con tratamiento térmico, se encuentra que la altura es mucho menor en los primeros, lo que nos habla de una menor población de nanoestructuras de Ag antes del recocido. Con el recocido se favorece la nucleación y crecimiento de un mayor número de nanopartículas de plata y por lo tanto aumenta la intensidad de la resonancia del plasmón. De igual forma, se observa que los valores de anchura son mucho mayores en las

muestras que no recibieron tratamiento térmico, lo cual se debe a una mayor distribución en la población de tamaños de partícula. Por último, la posición del plasmón de resonancia también se ve afectada. Por ejemplo, en el caso de la muestra V90 la posición se desplaza de un valor de 411 nm (antes del recocido) a 395 nm (después del recocido). Este desplazamiento en la posición del plasmón de superficie indica que existe una diferencia en los tamaños de partícula de las nanoestructuras de Ag, así como de la cantidad de éstas en fase metálica. Por lo tanto, existe una mayor cantidad de plata en fase metálica después del tratamiento térmico, ya que solo éstas presentan el fenómeno de resonancia del plasmón de superficie²⁶.

3.2.3 Comparación de los espectros de extinción óptica con tratamiento térmico en función de la dosis empleada

Al aumentar la dosis implantada en los sustratos de vidrio se espera obtener una mayor intensidad en la resonancia del plasmón de superficie debido a que hay una mayor cantidad de plata disponible para formar nanoestructuras. Al comparar los valores de la Tabla 3.1 observamos que, efectivamente, al aumentar la dosis la altura de los picos aumenta mientras que su anchura disminuye, lo que se traduce en picos más definidos e intensos. La Figura 3.11 demuestra gráficamente este aumento en la intensidad.

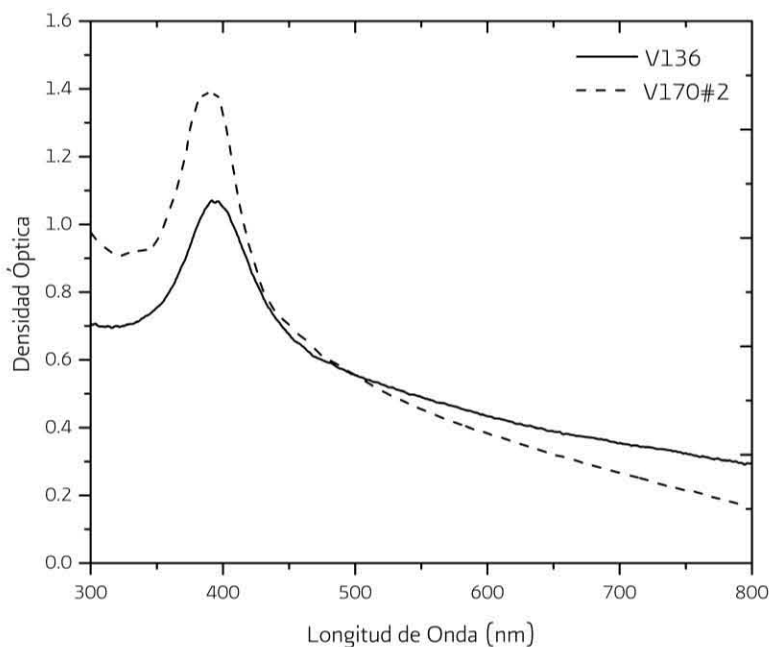


Figura 3.11 Espectros de extinción óptica para las muestras V136 y V170#2, con dosis de 2.0×10^{16} y 3.3×10^{16} iones/cm², respectivamente.

3.2.4 Determinación del tamaño de las nanoestructuras a partir de los espectros de extinción

Para determinar el diámetro teórico de las nanoestructuras de Ag dentro de los sustratos de vidrio después de que recibieron el tratamiento térmico, retomamos las ecuaciones 1.17 y 1.18. La Tabla 3.3 muestra los valores obtenidos para cada una de las muestras. El diámetro promedio para las nanoestructuras de Ag embebidas en las muestras es de 5.23 ± 0.77 nm.

| Muestra | Diámetro (nm) |
|-------------|---------------|
| V90 | 5.02 |
| V90 (sm) | 4.62 |
| V134 | 4.58 |
| V135 | 4.73 |
| V136 | 4.56 |
| V139 | 4.54 |
| V146 | 5.21 |
| V170#2 | 6.00 |
| V170#4 (sm) | 5.13 |
| V175 | 5.62 |
| V177 | 5.24 |
| V180 (sm) | 3.71 |
| V181 (sm) | 4.46 |

sm: *sín mascarilla*

Tabla 3.3 Diámetros obtenidos teóricamente para las nanoestructuras que recibieron tratamiento térmico a partir de los espectros de extinción óptica.

Comparando los valores obtenidos para la muestra V90, observamos que el uso de mascarilla induce un menor diámetro en las nanoestructuras de Ag después del tratamiento térmico. Esta tendencia se observa en las demás muestras implantadas.

3.3 Espectros RBS

Todas las muestras fueron analizadas por RBS para corroborar que la cantidad de iones de plata implantados en ellas corresponde a la suministrada por el equipo (la cantidad nominal). En la Figura 3.12 se muestra el espectro RBS para la muestra V134 con mascarilla y sin tratamiento térmico.

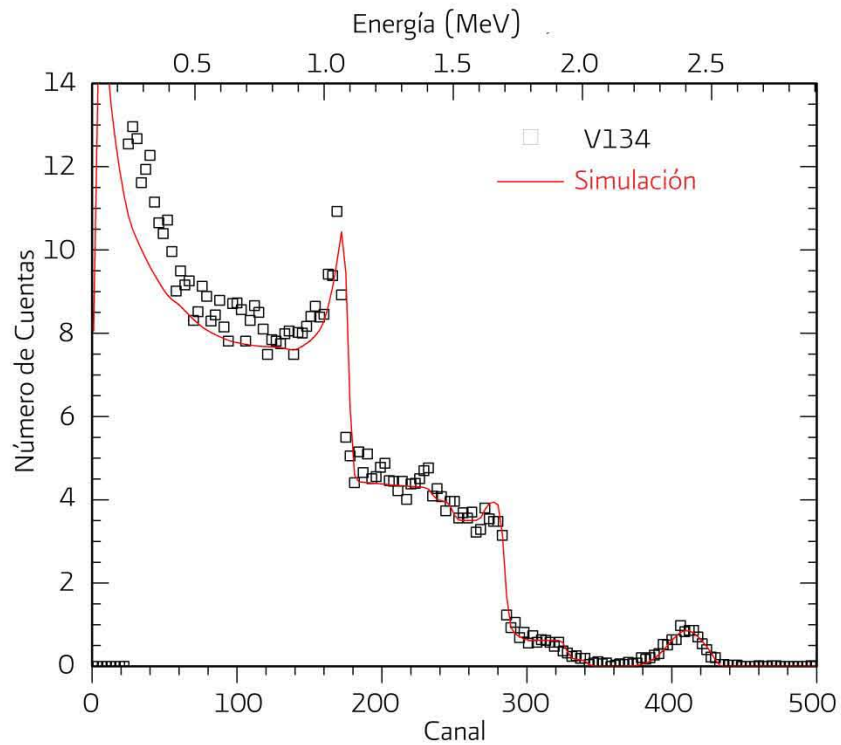


Figura 3.12 Espectro RBS experimental obtenido antes del tratamiento térmico de la muestra V134 implantada nominalmente con iones de Ag^{2-} de 1 MeV a una fluencia de $2.0 \times 10^{16} \text{ Ag/cm}^2$. También se incluye la simulación hecha con el programa RUMP, con el cual se determinó una fluencia de $1.8 \pm 0.1 \times 10^{16} \text{ Ag/cm}^2$.

Utilizando el programa RUMP (el cual realiza una serie de simulaciones del proceso de retrodispersión de Rutherford a partir de los parámetros experimentales) se encontró que la cantidad de iones de plata implantados nominal corresponde a la cantidad real dentro de la muestra (con la incertidumbre de la medición). Esto ocurre de forma indiscriminada para las muestras que tienen mascarilla y las que no tienen; ya que podría pensarse que la mascarilla, al ser una barrera que impide el ingreso de los iones de plata al sustrato, disminuye de forma considerable la cantidad de estos a comparación de las muestras que no presentan mascarilla.

Capítulo 4: Conclusiones

A partir de las micrográficas de SEM comprobamos la obtención de partículas coloidales de sílice con la forma esférica deseada y se logró un control preciso para obtener una distribución de tamaños estrecha. Además, se implementó la técnica denominada Spin Coating de manera exitosa, obteniéndose monocapas de micropartículas de sílice de gran uniformidad, extensión y con la menor cantidad de defectos posible.

Se lograron implantar iones de Ag^{2+} a través de la mascarilla de micropartículas de sílice a diferentes energías y afluencias iónicas. La presencia de las nanoestructuras de Ag en los sustratos de vidrio se confirmó por medio de espectrometría de extinción óptica y RBS. Encontrando que, para extinción óptica, la resonancia del plasmón de superficie se encuentra a una longitud de onda alrededor de 400 nm.

A partir del análisis de los espectros de extinción óptica, podemos decir que el uso de la mascarilla intensifica la señal de la resonancia del plasmón de superficie. Lo cual es causado por el orden que se obtiene al dejar pasar iones de Ag^{2+} solamente por los intersticios que existen entre las micropartículas de sílice. De igual forma, existe una distribución de tamaños y formas más estrecha que se confirma con la altura y anchura estrechas de los picos. El tratamiento térmico de las muestras una vez implantadas también mejora la intensidad de la resonancia del plasmón de superficie, ya que ayuda a consolidar las nanoestructuras de Ag dentro de la matriz de sílice. Respecto al aumento de la dosis de Ag^{2+} implantada, se observó un aumento en la altura de los picos, lo cual indica que existe una mayor cantidad de nanoestructuras de Ag presentes en el vidrio.

Es importante aclarar que, a pesar de no haber observado la forma y tamaño de las partículas por medio de la Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM), la espectrometría de extinción óptica arroja información importante sobre la homogeneidad de éstas y permite realizar un cálculo teórico para obtener los diámetros. En este caso, el diámetro promedio fue de 5.23 ± 0.77 nm. El uso de la mascarilla promovió la nucleación de nanoestructuras de Ag de menor tamaño en comparación a las que no tuvieron esta última.

Se espera que en trabajos futuros se puedan caracterizar las nanoestructuras por medio de TEM para tener una imagen más clara del acomodo que estas presentan al interior de la muestra, así como del tamaño y forma que predomina entre las nanoestructuras. De igual forma, se espera modificar el tamaño de los intersticios de la mascarilla para obtener nanoestructuras más pequeñas y con espaciamientos más pequeños, ya que el efecto del plasmón de resonancia se ve afectado por la separación de estas últimas.

Bibliografia

- (1) Hornyak, G. L.; Dutta, J.; Tibbals, H. F.; Rao, A. *Introduction to Nanoscience*; CRC Press, 2008; p. 856.
- (2) Mattei, G.; Mazzoldi, P.; Bernas, H. *Materials Science with Ion Beams*; Bernas, H., Ed.; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 2010; Vol. 116, pp. 287–316.
- (3) Lu, X.; Rycenga, M.; Skrabalak, S. E.; Wiley, B.; Xia, Y. Chemical Synthesis of Novel Plasmonic Nanoparticles. *Annu. Rev. Phys. Chem.* 2009, 60, 167–92.
- (4) Hiemenz, P. C.; Rajagopalan, R. *Principles of Colloid and Surface Chemistry*; Lagowski, L. J., Ed.; Marcel Dekker, 1997; Vol. 70, p. 650.
- (5) Brinker, C. J.; Scherer, G. W. *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*; Gulf Professional Publishing, 1990; p. 908.
- (6) Shaw, D. *Introduction to Colloid and Surface Chemistry, Fourth Edition (Colloid & Surface Engineering)*; Butterworth-Heinemann, 1992; p. 320.
- (7) Ghosh, P. *Colloid and Interface Science*; PHI Learning, 2009; p. 520.
- (8) Iller, R. K. *The Chemistry of Silica*; Wiley, 1979; Vol. 4, p. 126.
- (9) Iller, R. K. *The Chemistry of Silica: Solubility, Polymerization, Colloid and Surface Properties, and Biochemistry*; John Wiley & Sons, 1979; p. 892 pp.
- (10) Keefer, K. D. Better Ceramics through Chemistry. In *Material Research Society Symposium Proceedings*; Brinker, C. J.; Clark, D. E.; Ulrich, D. R., Eds.; North Holland: Amsterdam, 1984; Vol. 32, p. 15.
- (11) Pohl, E. R.; Osterholtz, F. D. *Molecular Characterization of Composite Interfaces (Polymer Science and Technology Series)*; Ishida, H.; Kumarr, G., Eds.; Springer: New York, 1985; p. 454.
- (12) Engelhardt, G.; Altenburg, W.; Hoebbel, D.; Wieker, W. ²⁹Si-NMR-Spektroskopie an Silicatlösungen. IV. Untersuchungen Zur Kondensation Der Monokieselsäure. *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie* 1977, 428, 43–52.
- (13) Johnson, S. E.; Deiters, J. A.; Day, R. O.; Holmes, R. R. Pentacoordinated Molecules. 76. Novel Hydrolysis Pathways of Dimethylsilyldifluorosilane via an Anionic Five-Coordinated Silicate and a Hydrogen-Bonded Bisilicate. Model Intermediates in the Sol-Gel Process. *J. Am. Chem. Soc.* 1989, 111, 3250–3258.
- (14) Emslie, A. G.; Bonner, F. T.; Peck, L. G. Flow of a Viscous Liquid on a Rotating Disk. *J. Appl. Phys.* 1958, 29, 858.
- (15) Yonkoski, R. K.; Soane, D. S. Model for Spin Coating in Microelectronic Applications. *J. Appl. Phys.* 1992, 72, 725.

- (16) Nastasi, M.; Mayer, J. W. *Ion Implantation and Synthesis of Materials (Springer Series in Materials Science)*; Springer, 2006; p. 277.
- (17) Green, R. J.; Zatssepin, D. a.; Hunt, a.; Kurmaev, E. Z.; Gavrilov, N. V.; Moewes, a. The Formation of Ti–O Tetrahedra and Band Gap Reduction in SiO₂ via Pulsed Ion Implantation. *J. Appl. Phys.* 2013, 113, 103704.
- (18) Silva Pereyra, H. G. Estudio de Los Mecanismos de Deformación de Nanoparticulas de Oro Embebidas En Sílice Producida Por Irradiación Con Iones, Universidad Nacional Autónoma de México, 2011, p. 190.
- (19) Hultheen, J. C.; Treichel, D. a.; Smith, M. T.; Duval, M. L.; Jensen, T. R.; Van Duyne, R. P. Nanosphere Lithography: Size-Tunable Silver Nanoparticle and Surface Cluster Arrays. *J. Phys. Chem. B* 1999, 103, 3854–3863.
- (20) Mie, G. Beiträge Zur Optik Trüber Medien, Speziell Kolloidaler Metallösungen. *Ann. Phys.* 1908, 330, 377–445.
- (21) Born, M.; Wolf, E. *Principles of Optics: Electromagnetic Theory of Propagation, Interference and Diffraction of Light*; 7th ed.; Cambridge University Press, 1999; Vol. 1, p. 952.
- (22) Kreibig, U.; Vollmer, M. *Optical Properties of Metal Clusters*; Springer, 1995; Vol. 25, p. 117.
- (23) Arnold, G. W. Near-Surface Nucleation and Crystallization of an Ion-Implanted Lithia-Alumina-Silica Glass. *J. Appl. Phys.* 1975, 46, 4466.
- (24) Doyle, W. Absorption of Light by Colloids in Alkali Halide Crystals. *Phys. Rev.* 1958, 982.
- (25) Ila, D.; Williams, E. ; Sarkisov, S.; Smith, C. .; Poker, D. .; Hensley, D. . Formation of Metallic Nanoclusters in Silica by Ion Implantation. *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms* 1998, 141, 289–293.
- (26) Peña, O.; Rodríguez-Fernández, L.; Roiz, J.; Cheang-Wong, J. C.; Arenas-Alatorre, J.; Crespo-Sosa, A.; Oliver, A. Average Size of Ag Nanoclusters in Silica Determined by Optical Light Absorption Measurements. *Rev. Mex. Física S* 2007, 53, 62 – 62.
- (27) Stöber, W.; Fink, A.; Bohn, E. Controlled Growth of Monodisperse Silica Spheres in the Micron Size Range. *J. Colloid Interface Sci.* 1968, 69, 62–69.
- (28) Morales Muñoz, U. Deformación de Nanoparticulas Coloidales de Sílice Por Medio de La Irradiación Con Iones Pesados Usando El Acelerador Peletrón, Universidad Nacional Autónoma de México, 2011, p. 83.
- (29) Cremer, T. *Ionic Liquid Bulk and Interface Properties: Electronic Interaction, Molecular Orientation and Growth Characteristics*, Springer Science & Business, 2013, p. 182.
- (30) Nandiyanto, A. B. D.; Ogi, T.; Iskandar, F.; Okuyama, K. Highly Ordered Porous Monolayer Generation by Dual-Speed Spin-Coating with Colloidal Templates. *Chem. Eng. J.* 2011, 167, 409–415.

- (31) Verma, H. R. *Atomic and Nuclear Analytical Methods: XRF, Mössbauer, XPS, NAA and Ion-Beam Spectroscopic Techniques*; Springer, 2007; p. 376.
- (32) Lal, S.; Link, S.; Halas, N. J. Nano-Optics from Sensing to Waveguiding. *Nat. Photonics* 2007, 1, 641–648.
- (33) Kelly, K. L.; Coronado, E.; Zhao, L. L.; Schatz, G. C. The Optical Properties of Metal Nanoparticles: The Influence of Size, Shape and Dielectric Environment. *J. Phys. Chem. B* 2003, 107, 668–677.
- (34) Toderas, F.; Baia, M.; Maniu, D.; Astilean, S. Tuning the Plasmon Resonances of Gold Nanoparticles by Controlling Their Size and Shape. *J. Optoelectron. Adv. Mater.* 2008, 2282–2284.
- (35) Oliver, A.; Cheang-Wong, J. C.; Roiz, J.; Rodríguez-Fernandez, L.; Hernández, J. M.; Crespo-Sosa, A.; Muñoz, E. Metallic Nanoparticle Formation in Ion-Implanted Silica after Thermal Annealing in Reducing or Oxidizing Atmospheres. *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms* 2002, 191, 333–336.