



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

Desarrollo de nanoestructuras metálicas
ordenadas a partir del uso de
monocapas de partículas coloidales de
sílice como máscaras

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

Física

F R E S E N T A:

Carmen Cecilia Salinas Fuentes



DIRECTOR DE TESIS:
Dr. Juan Carlos Cheang Wong

2014



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.

Desarrollo de nanoestructuras metálicas
ordenadas a partir del uso de monocapas de
partículas coloidales de sílice como
máscaras

Carmen Cecilia Salinas Fuentes

México, D.F. 26 de Agosto del 2014

Alumna

Salinas Fuentes Carmen Cecilia

Facultad de Ciencias, UNAM

Física

403068359

Tutor

Dr. Cheang Wong Juan Carlos

Instituto de Física, UNAM

Sinodales

Dra. Bizarro Sordo Monserrat

Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM.

Dr. Arenas Alatorre Jesús Ángel

Instituto de Física, UNAM.

Dra. Ortega Bernal María del Pilar

Facultad de Química, UNAM.

Dra. Fuentes Madariaga Beatriz Elizabeth

Facultad de Ciencias, UNAM.

A MIS PADRES.

UN ÁRBOL AL IGUAL QUE UN HOMBRE SOLO SE
MANTENDRÁ DE PIE SI SUS RAÍCES SON LO
SUFICIENTEMENTE FUERTES.

Agradecimientos

A mis padres y hermanos por el apoyo incondicional.

A la Facultad de Ciencias de la UNAM, por los estudios cursados en Física y por las experiencias aprendidas.

Al Dr. Juan Carlos Cheang Wong, por la gran ayuda ofrecida con su experiencia como investigador en la dirección de mi tesis. Por la paciencia y buenos consejos brindados para hacerme mejor.

Al Instituto de Física de la UNAM, por permitir el uso de sus instalaciones para la elaboración de este proyecto.

A los técnicos del acelerador Pelletron del IFUNAM; Sr. Karim Uriel López, Ing. Francisco Javier Jaimes Beristian e Ing. Mauricio Escobar Reyes.

Al técnico del Laboratorio de Preparación de Muestras, M.en C. Juan Gabriel Morales Morales.

A los técnicos del Laboratorio Central de Microscopía del IFUNAM; Dr. Carlos Magaña Zavala, M. en C. Jaqueline Cañetas Ortega e I.Q. Mario Monroy Escamilla.

Al Dr. Ulises Morales Muñoz, por enseñarme las técnicas de síntesis de partículas de sílice.

A mis sinodales: Dra. Monserrat Bizarro Sordo, Dr. Jesús Ángel Arenas Alatorre, Dra. María del Pilar Ortega Bernal y Dra. Beatriz Elizabeth Fuentes Madariaga, por haberse tomado su tiempo en revisar mi trabajo de tesis.

A los proyectos de CONACYT CB-2009/128274 y PAPIIT IN-107713, por el apoyo recibido para la realización de este trabajo.

Índice general

Agradecimientos	III
Resumen	1
Objetivo	2
1. Introducción	3
2. Conceptos básicos	5
2.1. Partículas Coloidales	5
2.1.1. Coloides	5
2.1.2. Método de condensación	6
2.2. Proceso Sol-gel	7
2.2.1. Proceso Stöber	9
2.3. Spin Coating	9
2.4. Nanoestructura	9
2.4.1. Litografía por Nanoesferas	10
2.4.2. Implantación de lones	12

2.5. Plasmón de superficie	13
3. Desarrollo Experimental	15
3.1. Preparación de las partículas coloidales de SiO ₂	15
3.1.1. Reactivos	16
3.1.2. Equipo utilizado	16
3.1.3. Síntesis de las partículas coloidales	16
3.2. Elaboración de la máscara litográfica con las partículas de SiO ₂	17
3.2.1. Reactivos	17
3.2.2. Equipo utilizado	17
3.2.3. Sustratos	18
3.2.4. Spin Coating	19
3.2.5. Implantación de lones	19
3.2.6. Eliminación de la máscara litográfica.	21
3.2.7. Tratamiento térmico	22
3.3. Caracterización de las muestras	22
3.3.1. SEM	23
3.3.2. Espectrometría por Absorción Óptica	24
3.3.3. RBS	25
4. Resultados y Análisis de Datos	27
4.1. Preparación de las muestras	27
4.2. Implantación de lones	30
4.3. Espectrometría por Absorción Óptica	31

4.3.1. Muestras en función al uso de la mascarilla y sin tratamiento térmico	34
4.3.2. Muestras en función del uso de la mascarilla y con tratamiento térmico	36
4.3.3. Muestras en función de la dosis y con tratamiento térmico	38
4.4. RBS	40
5. Conclusiones	42
Bibliografía	43

Resumen

Las nanopartículas coloidales hoy en día juegan un papel importante en aplicaciones tecnológicas tales como cristales fotónicos o para máscaras en nanolitografía. Es por ello que la elaboración de arreglos ordenados de éstas, para formar estructuras a escala nanométricas es de gran interés para estas aplicaciones sobre todo en nanoelectrónica o fotónica. En este sentido el objetivo de este trabajo, es el estudio de la fabricación de nanoestructuras metálicas ordenadas usando litografía por nanoesferas.

Se fabricaron las partículas coloidales de sílice (SiO_2) por el método químico conocido como proceso Stöber. A temperatura controlada se depositaron en sustratos de vidrio procurando que el acomodo fuera en monocapa. Estas muestras de arreglos ordenados en forma de monocapa de partículas de sílice sobre sustratos de vidrio son las que se utilizaron como máscaras litográficas. De las muestras fabricadas se seleccionaron las que presentaban mayor extensión en monocapa y en empaquetamiento hexagonal de las partículas coloidales. A esta selección de muestras se les hizo implantar iones de plata (Ag^{2+}) a energías de orden de MeV a diferentes afluencias en el acelerador Pelletron que al atravesar la mascarilla litográfica quedaron implantadas a aproximadamente media micra de profundidad. También se implantaron sustratos sin mascarilla litográfica en las mismas condiciones de trabajo que las anteriores, con el propósito de comparar posteriormente estos grupos de muestras e identificar cual de ellos da mejores arreglos en las nanoestructuras fabricadas. A ambos grupos de muestras se les dio tratamiento térmico.

Todas las muestras fabricadas se caracterizaron con la microscopía electrónica de barrido (SEM). A las estructuras de plata obtenidas se les analizó con las técnicas de absorción óptica y RBS.

Objetivos

El objetivo de este trabajo de tesis es la fabricación de nanoestructuras de plata ordenadas usando la técnica de litografía por nanoesferas.

Objetivos particulares

- Se aplicara tratamiento térmico a las nanoestructuras fabricadas, con el propósito de observar como cambia el arreglo de la estructura en comparación con las que no se les aplico el tratamiento térmico.
- Se analizaran por absorción óptica las nanoestructuras fabricadas con las mascarar litográficas y se compararan con las fabricadas sin el uso de éstas.
- Se analizaran las muestras con RBS para corroborar la presencia de plata en el interior de los sustratos.

Capítulo 1

Introducción

Nanociencia y Nanotecnología son sin duda conceptos que han tomado fuerza en los últimos años debido al interés que ha surgido en la ciencia para lograr la manipulación de la materia a escalas nanométricas y sobretodo al interés de transportar información en dispositivos electrónicos cada vez más pequeños. La nanociencia nos ha enseñado cómo las propiedades de la materia cambian a escalas nanométricas y con esta información la nanotecnología nos da la capacidad de manipular átomos a voluntad. Esta capacidad se ha venido desarrollando a gran velocidad en los últimos años y se espera que cada vez se tenga mayor precisión de manipulación para la construcción de nanoestructuras de unos cuantos átomos para aplicaciones que mejoren la vida cotidiana.

La manipulación y modificación de la materia es uno de los mayores retos de la ciencia para desarrollar estructuras o dispositivos funcionales para aplicaciones tecnológicas^[1]. Muchas de estas estructuras a nanoescala son fabricadas a partir de técnicas litográficas con diferentes tipos de radiación, sin embargo las dimensiones que han alcanzado aún son grandes comparadas con las que se necesitan para las aplicaciones tecnológicas. Por lo que la investigación en esta área tiene como objetivo el desarrollo de técnicas que permitan la fabricación de nanoestructuras con las dimensiones requeridas.

En el presente trabajo se hace uso de la litografía por nanoesferas (NSL)^[2] y se propone fabricar estructuras ordenadas a nanoescala, con el uso de mascarillas de partículas coloidales de sílice de tamaño micrométricas (SiO_2). Esta

técnica combina los enfoques bottom-up y top-down. Es decir que a partir de partículas simples se puedan construir estructuras complejas. Estas partículas coloidales se usarán como máscaras litográficas, ordenándolas en monocapas sobre los sustratos y en un arreglo hexagonal. La forma y tamaño de la nanoestructura metálica depende fuertemente de cómo estén las partículas coloidales de sílice ordenadas en la monocapa. Los espacios entre las partículas sirven como un patrón donde podemos introducir ordenadamente átomos del material deseado mediante la evaporación con cañón de electrones o por implantación de iones. Para este trabajo se hace uso exclusivamente de la implantación de iones de Ag^{2+} para la fabricación de las nanoestructuras.

La implantación de iones es una técnica limpia y precisa, además de ser muy eficiente pues solo los iones con la energía escogida serán los que interactúen con el material de la muestra, evitando así cualquier tipo de contaminación. Escogiendo la energía de implantación se puede determinar la profundidad a la que se desee o se necesite incrustar los iones que formarán la nanoestructura.

En la actualidad existe una amplia gama de aplicaciones para la litografía (almacenamiento de datos, fotónica). En particular en la construcción de nanoestructuras (Ag y Au) que presenten resonancia de plasmón de superficie. Por ejemplo, en dispositivos donde partículas metálicas son usadas como nanodetectores o sensores ópticos, ya que éstos se basan en la posición del pico de la resonancia del plasmón. Otra aplicación importante es la creación de guías de onda de luz para el confinamiento de la luz, esto podría hacer más eficiente la transmisión de información.

En general existe una amplia gama de aplicaciones para la litografía. Es por ello que el objetivo de esta tesis es lograr experimentalmente la formación de nanoestructuras metálicas ordenadas, y en el proceso distinguir los parámetros necesarios para que esta técnica de fabricación de nanoestructuras sea reproducible y eficiente.

Después de esta breve introducción, en el segundo capítulo se da una explicación de los conceptos y las técnicas analíticas usadas. En el Tercer capítulo se explica detalladamente el desarrollo experimental. En el cuarto capítulo se exponen los resultados encontrados y finalmente en el último capítulo se describen los resultados a los que se llegaron con este trabajo de investigación.

Capítulo 2

Conceptos básicos

En este capítulo abordaremos los conceptos básicos utilizados, así como una explicación sobre el método usado para la síntesis de las partículas de sílice y la formación de la monocapa. También se discuten la formación de las nanoestructuras y las técnicas utilizadas para caracterizar las muestras obtenidas.

2.1. Partículas Coloidales

2.1.1. Coloides

Un coloide es un sistema formado por dos fases (suspensión), una en forma continua que es la fase líquida y la otra dispersa conformada por las partículas. Para que una suspensión pueda considerarse un coloide, las partículas contenidas deben tener una dimensión de 1 nm a 10 μm [3].

Una característica importante de los coloides es su estabilidad, es decir, que el coloide pueda mantener un estado en el que las partículas que lo forman no se peguen entre sí. En contra de la estabilidad está la aceleración de la gravedad, que tiende a depositar las partículas coloidales en el fondo del recipiente que contiene al coloide, y la tendencia que tienen las partículas a agregarse debido a las interacciones entre ellas (las fuerzas de Van der

Waals y electrostáticas). Aunque esto puede evitarse introduciendo al coloide algún tratamiento que haga que las partículas no se agreguen. A favor de la estabilidad está el llamado movimiento Browniano.

Son sistemas ubicuos en la naturaleza y de gran aplicación tecnológica.

Existen dos métodos por los que se pueden obtener coloides:

- Condensación.
- Dispersión.

En este trabajo se utilizó la condensación como método para obtener los coloides.

2.1.2. Método de condensación

El principio esencial de este método consiste en unir pequeñas partículas para conseguir partículas de tamaño coloidal. La forma de obtener esto es promoviendo la agregación de una solución homogénea, teniendo como resultado una solución sobresaturada^[4].

Esto se puede obtener por:

1. Condensación del vapor
2. Disolución y precipitación
3. Reacción química para producir un producto insoluble

En la solución sobresaturada se forman nuevos núcleos (nucleación), estos núcleos se unen para formar partículas que se condensan en forma compacta.

Al dejar madurar esta solución las partículas de mayor tamaño crecen a partir de las más pequeñas (mecanismo de Ostwald Ripening^[5], Fig. 2.1), hasta que la diferencia entre tamaños es despreciable, de tal forma que lo que

se obtiene son partículas de tamaño coloidal e insolubles en el disolvente usado^[6].

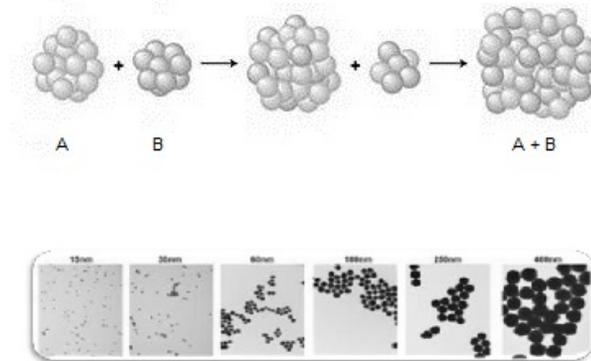


Figura 2.1: Mecanismo de envejecimiento de Ostwald-Ripening. Las partículas de mayor tamaño (A) van absorbiendo a las de menor diámetro (B) hasta que las partículas en la suspensión se encuentran con diámetros parecidos.

2.2. Proceso Sol-gel

Es una técnica de química húmeda utilizada para sintetizar óxidos de metal.

El proceso consiste en la formación de una red sólida tridimensional, a partir de una disolución alcohólica en la que se mezclan los reactivos (alcóxidos metálicos y H_2O) a temperatura ambiente. Esto da inicio con la formación del **Sol** (suspensión coloidal de partículas sólidas discretas de 1-100 nm), cuando los grupos alcóxidos se hidrolizan en presencia de agua y se condensan formando enlaces catión metálico - O - catión metálico. La denominación sol-gel se debe a los estados inicial y final del proceso^[7].

Una vez que el sol continúa condensándose e incrementando su viscosidad, se obtiene un **Gel** (también denominado xerogel), formado por una red

rígida de cadenas poliméricas de una longitud aproximada de un micrómetro y que están interconectadas a través de poros de dimensiones submicrométricas, siendo ésta una de las principales características de los xerogeles. Fig. 2.2.

Los alcóxidos metálicos más utilizados pertenecen a la familia de los compuestos metal-orgánicos, destacando aquellos en los que el metal es silicio, aluminio, titanio o circonio. Por esta técnica es posible desarrollar (con un control adecuado de las condiciones de síntesis) nuevos materiales difícilmente accesibles por otras vías.

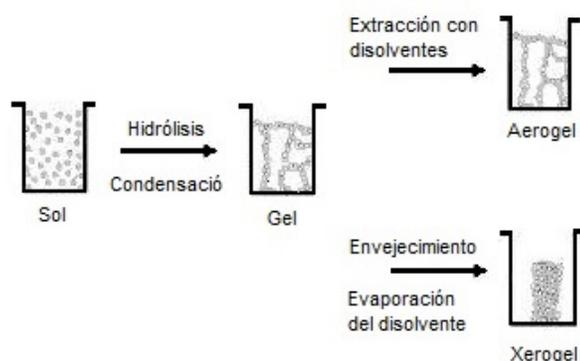


Figura 2.2: Representación esquemática del proceso sol-gel.

Por último, cabría mencionar las diferentes posibilidades de procesado que esta técnica permite en función de la composición y el posterior tratamiento de la disolución inicial.

1. Preparación de partículas y fibras.
2. Preparación de piezas monolíticas.

2.2.1. Proceso Stöber

Para el procesado de las partículas, se emplea el método de microemulsiones o el método de Stöber.

El proceso Stöber, comprende una serie de reacciones químicas que permiten el crecimiento de partículas esféricas de sílice. Se utiliza una gran cantidad de etanol, como disolvente, para mezclar el silicato de tetraetilo (TEOS, que es el precursor) y el hidróxido de amonio (NH_4OH , catalizador de la reacción)^[8]. En función de las proporciones relativas de los reactivos utilizados en la disolución inicial, el tamaño de las partículas puede ser controlado, obteniéndose distribuciones de tamaño esencialmente monodispersas.

2.3. Spin Coating

El método de Spin coating es un proceso que es utilizado para depositar películas delgadas uniformes en sustratos planos^[9]. Consiste en aplicar una pequeña cantidad de la solución en el centro del sustrato. Se hace girar al sustrato a alta velocidad con el fin de difundir el material de recubrimiento por fuerza centrífuga. La rotación se debe mantener hasta que el exceso de la disolución rebasa los bordes del sustrato, obteniendo así una película delgada homogénea. Finalmente ya obtenido el recubrimiento homogéneo se le permite seguir en giro para que se evapore, a una temperatura de 19°C , el disolvente que se le haya aplicado a la disolución. Fig. 2.3.

Cuanto mayor es la velocidad angular de giro, más delgada será la película, aunque el espesor también dependerá de la viscosidad y la concentración de la solución y el disolvente.

2.4. Nanoestructura

Estructura en la que sus dimensiones se encuentran en el orden nanométrico, dimensiones características de los átomos y las moléculas.

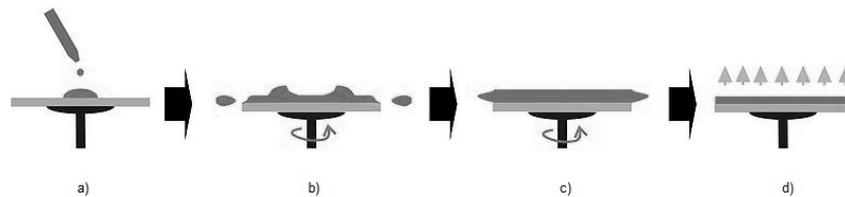


Figura 2.3: Proceso de Spin Coating. Etapas que sufre la solución para obtener la película delgada, a) Se deposita la solución que cubrirá al sustrato, b) Se elimina el exceso de solución, c) Formación de película delgada y d) evaporación del disolvente.

2.4.1. Litografía por Nanoesferas

Fischer y Zingsheim fueron los pioneros en el uso de monocapas de esferas para la construcción de microestructuras^[10]. Sin embargo fue un año después que Deckman y Dunsmuir mejoraron esta técnica usando partículas coloidales esféricas para obtener máscaras litográficas^[11]. Aunque fue hasta principio de los 90's que esta técnica fue llamada litografía por Nanoesferas por Hulteen y Van Duyne que exploraron la versatilidad de la técnica^[12] usando diferentes tipos de materiales de depósito como metales, semiconductores o aislantes. También usaron dos procesos para depositar las nanoesferas, por Spin coating y por Hand coating. Con esto la técnica mejoró en el arreglo periódico de las partículas coloidales organizadas en una monocapa para obtener las nanoestructuras.

Una vez obtenida la máscara litográfica se le deposita algún material a través de los espacios entre las esferas o como en nuestro caso en particular que decidimos implantar iones de plata a través de la monocapa. Posteriormente, se eliminan las partículas coloidales de sílice por sonicación, obteniendo así una estructura nanométrica superficial o incrustada en el interior del sustrato respectivamente. Fig 2.4.

Las nanoestructuras finales son partículas en forma triangular, debido a que las partículas tienden a un empaquetamiento de forma hexagonal^[13]. Fig 2.5.

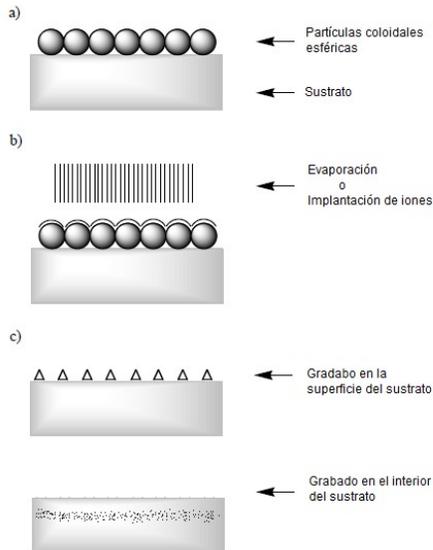


Figura 2.4: Litografía por Nanoesferas. a) Se obtiene la máscara litográfica con las partículas ordenadas en monocapa. b) Se hace la evaporación o la implantación de iones. c) Se eliminan las partículas coloidales y se obtiene el patrón deseado.

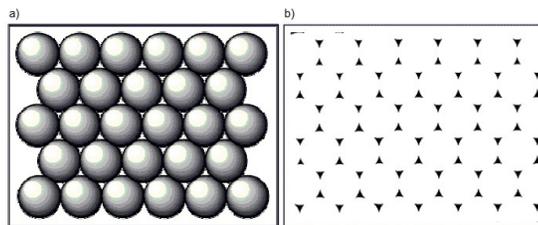


Figura 2.5: Litografía por Nanoesferas. a) La máscara vista desde arriba. b) Arreglo de los espacios entre las partículas coloidales que forman las máscara.

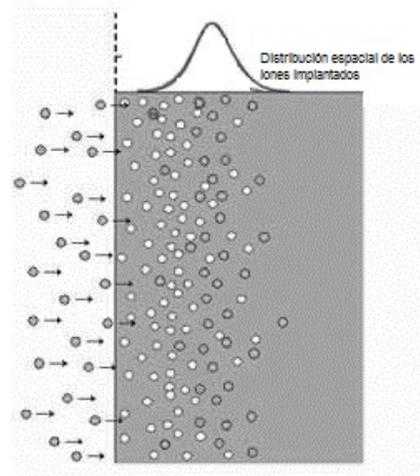


Figura 2.6: Implantación de Iones. Representación esquemática de cómo los iones quedan implantados a una cierta profundidad respecto a la superficie de la muestra.

2.4.2. Implantación de Iones

Técnica que consiste en introducir iones en un material con energías de unas cuantas decenas de keV (10^3) hasta MeV (10^6 eV)^[14].

La interacción de la radiación con la materia son fenómenos que ocurren a diario y las consecuencias de estas interacciones dependerán de las propiedades físicas del material usado como blanco^[15]. Al hacer incidir un haz de iones contra un blanco, parte de la energía del haz de iones se le trasfiere a éste, lo que provoca excitación o ionización dentro del material así como cambios en la estructura, llegando a dejar trazas por su paso en el material y provocando defectos en el blanco. Fig.2.6.

Unas de las aplicaciones de la implantación de iones, es introducir iones en el material del blanco como impurezas, esto se conoce como dopaje de los materiales, y se produce debido a que al colisionar los iones con los átomos del material, éstos van perdiendo su energía cinética y finalmente quedan atrapados en el interior del material. El dopaje crea nuevos materiales con propiedades físicas distintas al original.

Esta pérdida de energía cinética se produce por el choque de los iones con los electrones y con los núcleos del material del blanco. Los iones primeramen-

te interactúan con los electrones (colisiones inelásticas) del material ya que éstos están distribuidos por todo su volumen y provoca parte de la pérdida de su velocidad (frenado electrónico). Posteriormente pueden llegar a interactuar con los núcleos atómicos (colisiones elásticas) provocando que átomos completos se desplacen, lo cual produce daños estructurales. Estas colisiones a lo largo de su trayectoria hacen que vaya cediendo su energía al material ya sea por ionización o excitación de los electrones, provocando la pérdida gradual de su velocidad hasta que finalmente los iones quedan estáticos (implantados)^[16]. Las colisiones con los electrones se producen a altas energías y con los núcleos a bajas energías.

La profundidad de penetración dependerá del tipo de ion usado como dopante, la energía con la que son acelerados y del material usado como blanco.

2.5. Plasmón de superficie

Los plasmones son oscilaciones colectivas de los electrones libres en un metal (gas de Fermi), usualmente a frecuencias ópticas. Una forma sencilla de entender este fenómeno es usando el modelo de Drude de los metales. Aquí se aproxima el interior del metal (bulk) como un plasma sólido en el que los átomos son considerados como puntos fijos con carga positiva rodeados por una nube de electrones libres que se mueven en esta red.

Las oscilaciones son producidas cuando una gran cantidad de electrones son perturbados, por una radiación electromagnética, de sus posiciones de equilibrio y vibran a una frecuencia característica del metal dado^[17].

En la mayoría de los metales la frecuencia del plasma está en el ultravioleta (10^{16} Hz). Cuando la frecuencia de la radiación es menor a la del plasmón, la luz es reflejada totalmente debido a que los electrones tienen tiempo de seguir las oscilaciones del campo eléctrico oscilante de la radiación. Cuando la frecuencia de la radiación es mayor a la del plasmón, la luz es transmitida ya que los electrones son incapaces de seguir las oscilaciones del campo eléctrico.

Los plasmones de superficie son plasmones asociados a la superficie de los metales. Se producen en la interfaz del dieléctrico y el metal. Sus frecuencias

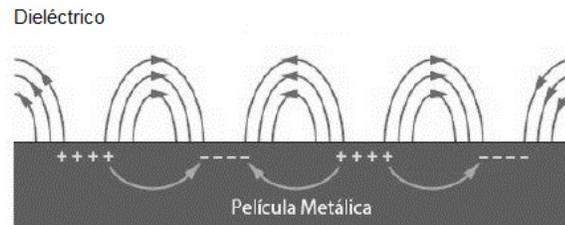


Figura 2.7: Plasmón de Superficie.

son menores a los plasmones de bulto. Cuando los plasmones de superficie se restringen a un volumen finito o en una partícula metálica, se les conoce como plasmones de superficie localizados. Esto ocurre cuando la partícula es mucho menor a la longitud de onda de la luz incidente, provocando que el campo eléctrico oscilante de la luz incidente, Fig.2.7, induzca a un dipolo eléctrico en la partícula.

En la partícula, parte de los electrones libres son desplazados en una dirección lejos del resto de la partícula, generando una carga negativa de un lado de la partícula y como el resto de los núcleos y los electrones internos no se desplazan generan una carga positiva. Esta separación de cargas actúa como un dipolo eléctrico. Fig.2.8.

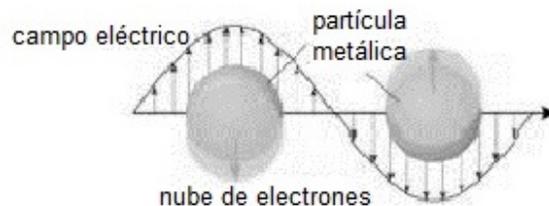


Figura 2.8: Plasmón de superficie localizado.

Capítulo 3

Desarrollo Experimental

En este capítulo se dará una descripción detallada de la preparación de las partículas coloidales de sílice (SiO_2), del tratamiento químico que se le da a los sustratos (vidrios) donde se deposita la disolución coloidal, así como el método usado para elaborar los arreglos en monocapa de las partículas coloidales y obtener las máscaras litográficas. Se describe también como se fabrican las nanoestructuras a partir de la implantación de iones (Ag^{2+}) en el acelerador Pelletron y posteriormente el tratamiento térmico al que son sometidas las muestras, para finalmente obtener las nanopartículas de plata, así como las técnicas usadas para la caracterización de las muestras.

3.1. Preparación de las partículas coloidales de SiO_2

Para la preparación de las partículas coloidales de SiO_2 por el proceso Stöber, se utilizaron los siguientes reactivos mostrados en la tabla 3.1.

Reactivo	Volumen (ml)±0.05
TEOS	1.8
EtOH	20.0
NH ₄ OH	8.0
H ₂ O	5.5

Tabla 3.1: Cantidad usada de cada reactivo para la preparación de la síntesis.

3.1.1. Reactivos

1. Tetraetil ortosilicato (TEOS), Si(OC₂H₅)₄, Sigma-Aldrich, pureza >99%, peso molecular 208.33 g/mol, densidad 0.93 g/cm³, punto de ebullición 163-167°C.
2. Hidróxido de amonio, NH₄OH, 28-30%, Sigma-Aldrich, peso molecular 35.05 g/mol, densidad 0.99 g/cm³.
3. Alcohol etílico absoluto, CH₃CH₂OH, J.T. Baker, pureza ≥99.5%, peso molecular 46.07 g/mol, densidad 0.79 g/cm³, punto de ebullición 78°C.
4. Agua destilada, J.T. Baker, peso molecular 18 g/mol.

El volumen utilizado de cada reactivo se muestra en la tabla 3.1.

3.1.2. Equipo utilizado

- Parrilla con agitación magnética.

3.1.3. Síntesis de las partículas coloidales

Para la preparación de las partículas coloidales de sílice utilizamos los reactivos y cantidades especificadas en la Tabla 3.1. Primeramente se hace una

disolución de TEOS en etanol bajo agitación magnética. Por separado, se hace una mezcla de hidróxido de amonio en agua destilada. Se agrega esta última mezcla a la que se tiene bajo agitación magnética (TEOS-etanol) por goteo. Todo el proceso se realiza a temperatura ambiente. Una vez mezcladas ambas disoluciones se deja reposar esta reacción por 1.5 horas, siempre bajo agitación magnética, con el propósito de obtener mayor homogeneidad en el tamaño de las partículas. Las cantidades utilizadas se tomaron de datos obtenidos en experimentos anteriores que dieron el mejor resultado para la obtención de las partículas coloidales de sílice^[18].

3.2. Elaboración de la máscara litográfica con las partículas de SiO₂

Antes de depositar las partículas de sílice sobre los sustratos de vidrio para la elaboración de las mascarillas se les da un tratamiento químico para eliminar las impurezas de la superficie de estos.

3.2.1. Reactivos

1. Ácido sulfúrico, H₂SO₄, Sigma-Aldrich, pureza 95-98 %, peso molecular 98.08 g/mol, densidad 1.84 g/cm³, punto de ebullición 290°C.
2. Peróxido de hidrógeno, H₂O₂, Sigma-Aldrich, 30 %, peso molecular 34.01 g/mol.

3.2.2. Equipo utilizado

- Cortadora, modelo 1000 de Isomet.
- Parrilla con agitación magnética y calentamiento.
- Campana de extracción.
- Spin Coater, modelo G3 de Specialty Coating Systems.

- Acelerador Pelletron tipo tandem, modelo 9SDH-2 de NEC.
- Limpiador ultrasónico, modelo 8890 de Cole-Parmer.

3.2.3. Sustratos

Para los sustratos se usaron porta-objetos de vidrio común que se cortaron en dimensiones de 1.5 x 1.5 cm. A éstos se les dio un tratamiento químico llamado comúnmente "Piraña".

La piraña consiste en una mezcla de ácido sulfúrico y peróxido de hidrógeno en una proporción de 3:1. Para nuestro caso en particular se hizo una mezcla con las siguientes cantidades.

Reactivo	Volumen (ml)±0.05
H ₂ SO ₄	15.0
H ₂ O ₂	5.0

Tabla 3.2: Reactivos. Cantidad usada de cada reactivo para la preparación de la piraña.

Esta reacción se prepara dentro de una campana de extracción en un matraz de reacción, por los gases que se llegan a liberar al mezclar estas dos sustancias, bajo agitación magnética y a temperatura de 110°C. Una vez hecha la mezcla, los sustratos se introducen en la disolución y se les dejó por 30 min. Después los sustratos son extraídos de esta mezcla, se les coloca en un nuevo matraz y se enjuagan primero con agua destilada y por último con etanol. Se secan con una pistola de aire.

El propósito de esto es eliminar toda contaminación de la superficie de los vidrios.

3.2.4. Spin Coating

Teniendo listos los sustratos se puede empezar con la elaboración de las mascarillas. En el interior del Spin Coating, en su portamuestras, se coloca alguno de los sustratos que permanecerá anclado a éste por succión al vacío. La forma de obtener los arreglos en monocapa de las partículas coloidales sobre los sustratos se hace en dos etapas. Es decir, se usan dos velocidades y dos tiempos de giro. En la primera etapa, en el momento en que el sustrato comienza a girar se le deposita la suspensión coloidal con una micropipeta que se introduce por una abertura que tiene el Spin Coating en su tapa y la suspensión se dispersa por el sustrato por fuerza centrífuga. En la segunda etapa, el giro que se le da al sustrato es para hacer que se evapore el disolvente quedando así solo las partículas de sílice sobre el sustrato. Todo esto se hace con una temperatura no mayor a 19°C y humedad de 55%.

Las velocidades y tiempos de giro para cada etapa se muestran en el siguiente capítulo para cada una de las mascarillas fabricadas. Estos valores se obtuvieron después de realizar una serie de pruebas, tomando los valores que fueron los más óptimos para la obtención de los arreglos en monocapa de las partículas de sílice.

3.2.5. Implantación de Iones

Una vez elaboradas las máscaras litográficas, éstas son utilizadas para la implantación de iones de plata. La implantación de iones, como ya se explicó anteriormente, consiste en introducir átomos en la estructura de un material para modificar sus propiedades físicas. Para ello se necesita de un acelerador de partículas.

Un acelerador de partículas es un equipo que, como su nombre lo indica, nos permite acelerar iones por una diferencia de potencial y al mismo tiempo manipular el flujo de éstos para hacerlos interactuar con el material del blanco. Para este trabajo se utilizó el acelerador Pelletron de 3 MV tipo tándem electrostático del Instituto de Física de la UNAM. Fig.3.1^[19].

Acelerador Pelletron

El acelerador Pelletron tipo tándem funciona con un proceso de doble aceleración de iones. Primeramente se tiene a la fuente de iones, donde se generan las partículas que serán aceleradas, que se encuentran en el exterior del acelerador y producen iones negativos. Estos iones negativos de 50 kV de energía sufren su primera aceleración cuando son atraídos hacia la terminal positiva de alto voltaje. En la terminal estos iones pasan por una atmósfera de gas N₂, conocida como stripper, de tal manera que pierden electrones para quedar cargados positivamente. Estos iones positivos sufren una segunda aceleración por la repulsión eléctrica con la terminal.

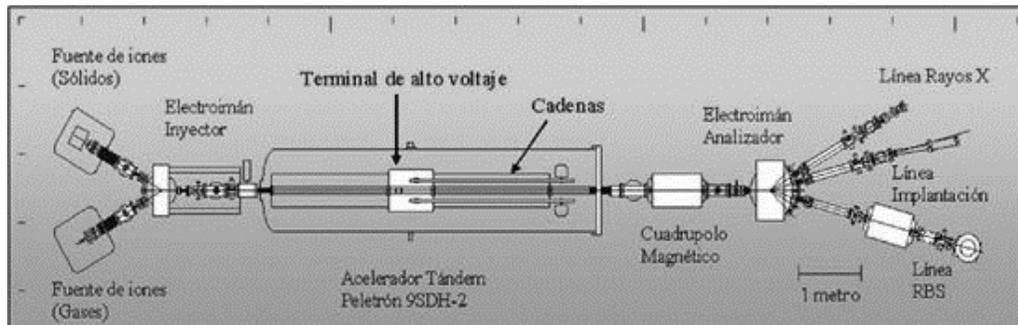


Figura 3.1: Esquema del acelerador Pelletron, IF-UNAM.

A la salida del tanque del acelerador el haz de iones es dirigido por un imán selector hacia la línea de experimentación, todo a un vacío de 10^{-6} a 10^{-8} Torr. Finalmente llegan a la cámara de irradiación, que cuenta con un sistema de placas eléctricas que generan un barrido del haz sobre el blanco para una implantación uniforme de los iones. Fig.3.2.

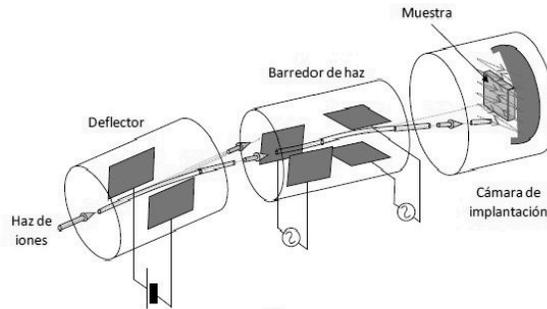


Figura 3.2: Cámara de irradiación y sistema de barrido de un haz de iones para la implantación.

Las muestras (sustrato de vidrio con la máscara litográfica) fueron montadas en la cámara de irradiación perpendiculares al haz de iones, los iones utilizados fueron de Ag^{2+} con energías de 1 MeV y 2 MeV. Al montar las muestras se montaron también sustratos sin mascarilla (a las que se les llamo muestra de referencia), con el propósito de poder comparar posteriormente las propiedades ópticas de las muestras obtenidas con y sin mascarilla.

3.2.6. Eliminación de la máscara litográfica.

Una vez hecha la implantación de iones sobre las muestras se procede a remover la mascarilla. Es decir, se eliminan todas las partículas de sílice de la superficie de los sustratos. Para ello se hace uso de un limpiador ultrasónico que utiliza agua destilada.

Antes de realizar eso, todas las muestras que fueron implantadas se cortan por la mitad. Se toma entonces una sección de cada una y se colocan en un vaso de precipitado con etanol. El vaso se introduce en el ultrasonido durante 20 min. Este es el tiempo mínimo de ultrasonido que se experimentó para eliminar las partículas de sílice de la superficie de los sustratos. Esto se hace para que los sustratos estén limpios cuando se hacen las pruebas de absorción óptica y para evitar que se contamine la cámara de la mufla (horno para el recocido de las muestras) cuando se realiza el tratamiento térmico.

3.2.7. Tratamiento térmico

Con las muestras recortadas y sonicadas, una sección de cada una de ellas se toma para el tratamiento térmico. Las muestras son recocidas a 400°C dentro de la mufla una atmósfera reductora (50% N₂ + 50% H₂) por una hora. Estas condiciones dadas a la mufla se tomaron de trabajos previos^[20]. El recocido permite la formación de los nanoclusters de plata.

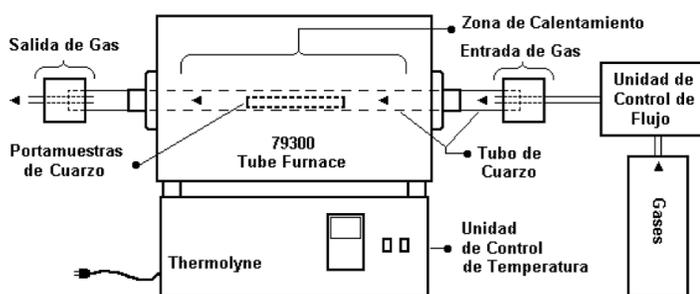


Figura 3.3: Esquema del horno usado para el tratamiento térmico.

3.3. Caracterización de las muestras

Obtenidas las muestras, sustratos con el depósito de partículas coloidales de sílice, se observaron con el microscopio electrónico de barrido (SEM) JSM 5600-LV. Con las micrografías tomadas se analizó la homogeneidad en la distribución de las partículas, así como el diámetro promedio de éstas. Las micrografías se obtienen haciendo un mapeo de la muestra. De esta forma se seleccionaron las muestras que sirvieron como máscaras litográficas.

Cuando se les ha hecho el recocido a las muestras, éstas se regresan al acelerador Pelletron para ser analizadas por una técnica llamada espectrometría de retrodispersión de Rutherford (RBS). Esta técnica analítica se usa para determinar la composición elemental de las muestras, dándonos la cantidad de plata incrustada en el sustrato de vidrio.

Finalmente, se les hace absorción óptica para observar la resonancia del plasmón de superficie provocado por la presencia de las nanopartículas de

plata en la muestra.

A continuación se dará una breve descripción de las técnicas mencionadas.

3.3.1. SEM

La microscopía electrónica de barrido (SEM) proporciona imágenes bidimensionales que se producen al capturar electrones dispersados por un objeto. Este equipo puede operar con electrones de 20 keV y tiene una resolución que puede llegar a ser hasta de 0.5 nm en equipos de emisión de campo y llegar a una amplificación hasta de 1×10^6 aumentos. Tiene una gran profundidad de campo, lo que permite enfocar una gran parte de la muestra a la vez. Fig. 3.4.

El SEM explora la superficie de la muestra punto por punto. Un haz de electrones muy concentrado se enfoca sobre la muestra y luego se explora su superficie, de forma parecida al barrido de un haz de electrones por la pantalla de una televisión. El haz primario de alta energía se dispersa sobre la muestra y provoca la aparición de electrones secundarios de baja energía y retrodispersados de alta energía, que dependen de la composición química de la muestra. Los electrones secundarios proporcionan información de la topografía superficial y son detectados por un dispositivo electrónico y la señal enviada a una computadora.

Su funcionamiento se basa en la aceleración de electrones por un campo eléctrico, aprovechando su comportamiento ondulatorio, que se lleva a cabo en la columna del microscopio a una diferencia de potencial de 1 a 30 kV. Los electrones acelerados a un voltaje pequeño se utilizan para muestras muy sensibles, y los de alto voltaje son para muestras metálicas^[21].

El SEM utilizado en este trabajo fue un JEOL modelo JSM 5600-LV, bajo vacío y con una diferencia de potencial de 4 kV. Con las micrografías tomadas con este equipo se obtuvieron los diámetros promedios de las partículas de sílice.

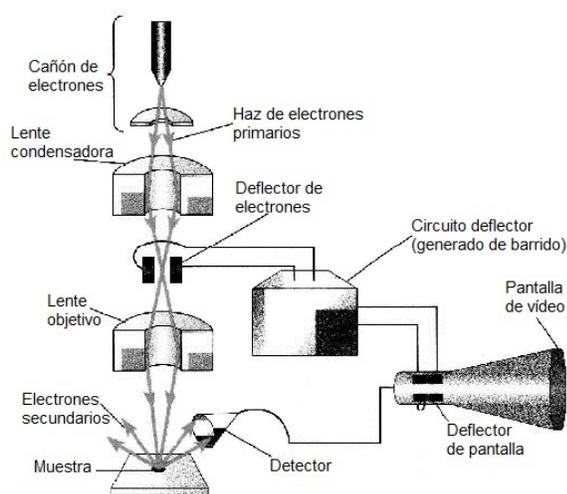


Figura 3.4: Esquema del microscopio electrónico de barrido.

3.3.2. Espectrometría por Absorción Óptica

La espectrometría de absorción óptica consiste en hacer incidir un haz de luz monocromática sobre una muestra, la interacción de la onda electromagnética con la estructura electrónica del material de la muestra provoca que ésta se disperse o se absorba, por lo que la luz que se detecta al otro lado de la muestra tendrá una pérdida de potencia debido a estos fenómenos. Esta luz detectada nos da un espectro que contiene información de la muestra.

Cuando se hace un experimento de absorción óptica, la luz monocromática de intensidad I_{inc} incidente sobre la muestra de espesor L interactúan, parte de la radiación de entrada se habrá absorbido, y la radiación de salida I_{ext} será distinta, Fig. 3.5. Si la muestra tiene una reflectividad baja, la relación entre ambas intensidades estará dada como:

$$I_{ext} = I_{inc} \exp^{-\alpha L} \quad (3.1)$$

donde α recibe el nombre de coeficiente de absorción. Dicho coeficiente depende tanto de la longitud de onda de la radiación como de la estructura electrónica de la muestra. Por tanto, analizando el coeficiente de absorción en función de la energía del haz incidente se puede obtener información rele-

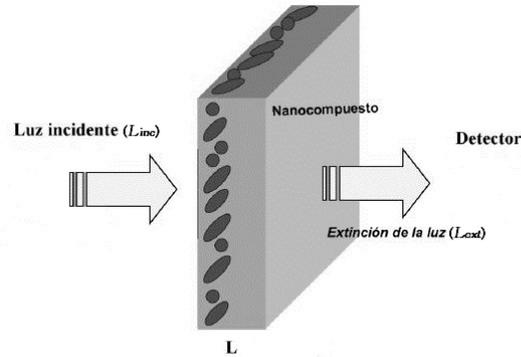


Figura 3.5: Esquema del montaje experimental para la Absorción Óptica.

vante sobre la estructura electrónica de la muestra.

Con la espectrometría de absorción óptica, se puede medir la densidad óptica. Que está dada como:

$$DO = \log\left(\frac{I_{inc}}{I_{ext}}\right) \quad (3.2)$$

Como la sílice es casi transparente a la luz, la respuesta óptica que se obtiene en los espectros de absorción solo se debe al material metálico presente dentro de la matriz. Por lo tanto se puede constatar la presencia de las nanopartículas de plata en las muestras.

3.3.3. RBS

La espectrometría de retrodispersión de Rutherford (RBS) es una técnica de análisis de materiales. Consiste en hacer incidir un haz monoenergético de iones ligeros contra el material de un blanco. Como resultado de esta interacción se producen iones retrodispersados del blanco que son detectados por dispositivos electrónicos^[22].

Esta técnica es un método no destructivo para la determinación precisa de la estequiometría y de la distribución de impurezas en la superficie de los sólidos.

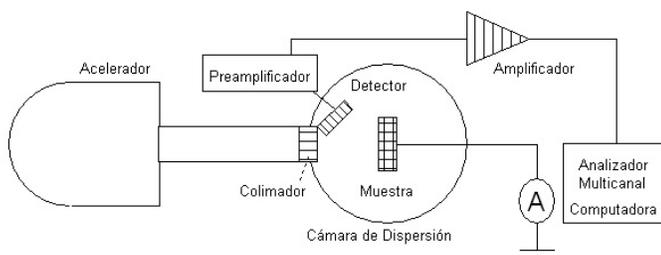


Figura 3.6: Esquema del montaje experimental para el RBS.

dos. En el RBS un haz de partículas de energías del orden de MeV, hidrógeno o helio, es dirigido a una muestra. Las partículas que chocan elásticamente con los átomos del material del blanco son dispersados con una energía característica de la masa del núcleo atómico en cuestión, a mayor masa de un átomo mayor la energía de los iones después de la retrodispersión. Contando estos iones dispersados en función de la energía y masa, el número de átomos presentes de cada elemento en la muestra pueden ser determinados, Fig.3.6. Además, en su trayectoria de vuelo a través del material de la muestra los iones pierden energía y esta pérdida de energía por unidad de distancia nos da información de la distribución en profundidad de los elementos presentes en la muestra. Con toda esta información obtenida de los detectores se procesa un espectro de energía que muestra la composición de la muestra analizada^[23].

Capítulo 4

Resultados y Análisis de Datos

En este capítulo se presentan y analizan los datos obtenidos de las muestras, sustratos de vidrio con la máscara litográfica, antes y después de hacer la implantación de iones de plata usando el acelerador Pelletron. Las muestras se caracterizaron esencialmente por microscopia electrónica de barrido (SEM), y por las técnicas de RBS y Absorción Óptica.

4.1. Preparación de las muestras

Se sintetizaron las partículas coloidales de sílice (SiO_2) siguiendo una variación del proceso Stöber, a temperatura ambiente y agitación magnética constante. Se depositaron en sustratos de vidrio usando el Spin Coating, tomándose el muestreo a 90 minutos de tiempo de reacción. Obteniendo así las máscaras litográficas, que fueron caracterizadas por SEM.

A partir de las micrografías, Fig.4.1, tomadas en el SEM se estudian las diferentes regiones en monocapa, que como se observa en las imágenes son bastante extensas y homogéneas, presentando arreglos de tipo hexagonal.

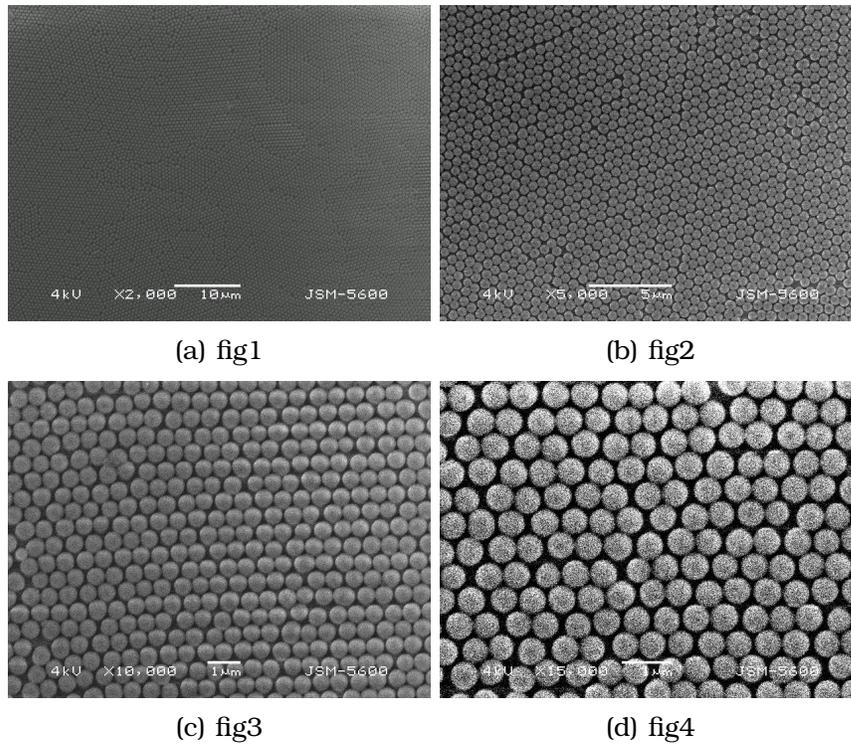


Figura 4.1: Micrografías de las máscaras litográficas a diferentes magnificaciones.

Se observa también cómo las partículas no solo se encuentran ordenadas sino que además muestran homogeneidad tanto de tamaño (diámetro) como de forma (esférica). Con el mismo programa que contiene el SEM para obtener las micrografías, se pueden marcar los diámetros de las partículas. Esto nos permitió tener una estadística de diámetros y obtener así una distribución de tamaños. El valor encontrado^a para el diámetro promedio es de 550 nm , con una desviación estándar de 27 nm . En la Fig. 4.2 se muestra la distribución obtenida. Por muestra se obtuvieron varias micrografías con los diámetros marcados para una mejor estadística.

^aTodos los valores numéricos reportados en este trabajo de tesis como resultados fueron procesados en Origin

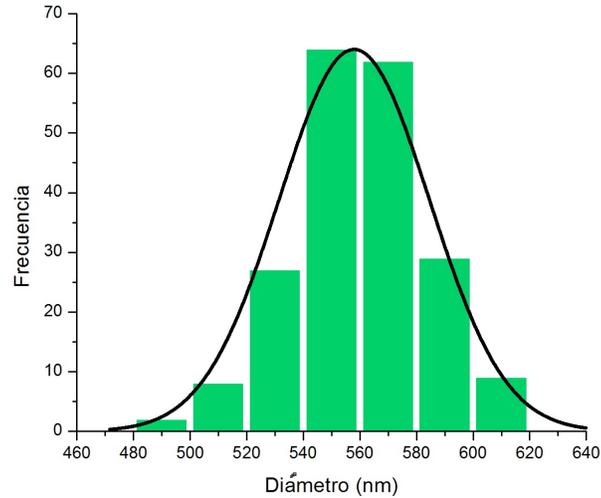


Figura 4.2: Distribución de tamaños de las partículas de sílice que forma las máscaras litográficas.

A continuación, en la Tabla 4.1 se indican los diámetros obtenidos por muestra. Aquí es importante resaltar que en la tabla no se incluyen todas las muestras con que se trabajó, sino únicamente las más representativas.

Muestra	Diámetro de partícula (nm)
V135	561 ± 19
V136	544 ± 26
V139	559 ± 12
V146	578 ± 22
V170	577 ± 28
V175	568 ± 28
V177	569 ± 26
V179	517 ± 27

Tabla 4.1: Diámetros de Partículas por muestra.

4.2. Implantación de Iones

Una vez caracterizadas las máscaras litográficas, fueron tratadas en el acelerador Pelletron para la implantación de iones. Por lo que en esta sección se muestran (Tabla 4.2) los resultados de las dosis obtenidas para cada muestra con energía de implantación de 1 MeV.

Muestra	Dosis (Ag/cm ²)
V90[c/m]	3.5 x 10 ¹⁶
V90[s/m]	3.5 x 10 ¹⁶
V135[c/m]	2.1 x 10 ¹⁶
V136[c/m]	2.0 x 10 ¹⁶
V139[c/m]	2.1 x 10 ¹⁶
V146[c/m]	2.3 x 10 ¹⁶
V146[s/m]	2.3 x 10 ¹⁶
V170[c/m]	3.4 x 10 ¹⁶
V170[s/m]	3.4 x 10 ¹⁶
V175[c/m]	1.7 x 10 ¹⁶
V177[c/m]	1.7 x 10 ¹⁶
V177[s/m]	1.7 x 10 ¹⁶

Tabla 4.2: Dosis de la implantación de iones de Ag por muestra.

A algunas de las muestras con máscara litográfica, [c/m], se les introdujo junto con un sustrato sin máscara, [s/m], en la cámara de implantación para después comparar las diferencias que la máscara litográfica provoca con la implantación de iones de plata.

Todas las muestras implantadas ([c/m] y [s/m]) fueron divididas en dos partes y una sección de cada muestra se le dio tratamiento térmico a 400°C por una hora, para lograr que los iones de plata formen los nanoclusters de tamaños homogéneos dentro del sustrato. También fueron comparadas con sus partes sin tratamiento térmico.

Otro de los métodos que existen para obtener una estructura nanométrica

es depositar algún material entre los espacios entre las esferas que forma la máscara litográfica. Estas partículas se depositan por evaporación de cañón de electrones. En la figura 4.3 se observa el patrón que deja sobre el sustrato la mascarilla al evaporar sobre ella plata y posteriormente ser removida. Es el mismo patrón que siguen los iones al depositarse dentro del sustrato.

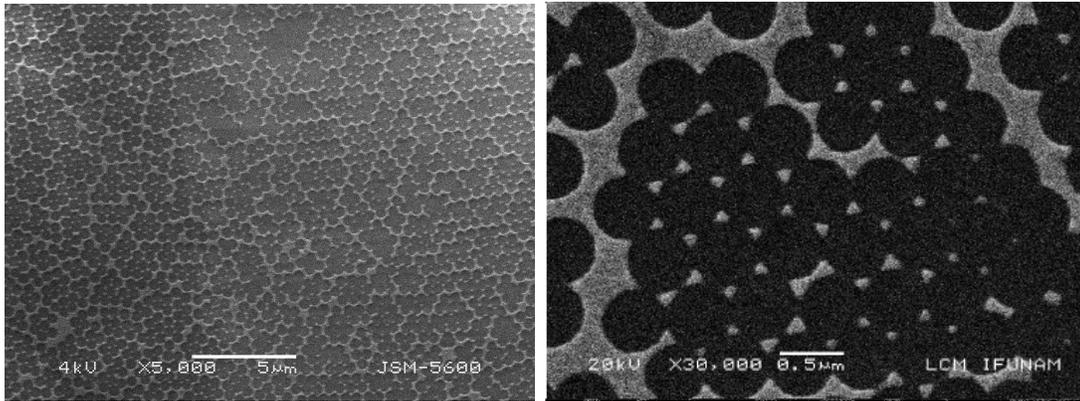


Figura 4.3: Nanoestructuras de partículas triangulares de plata.

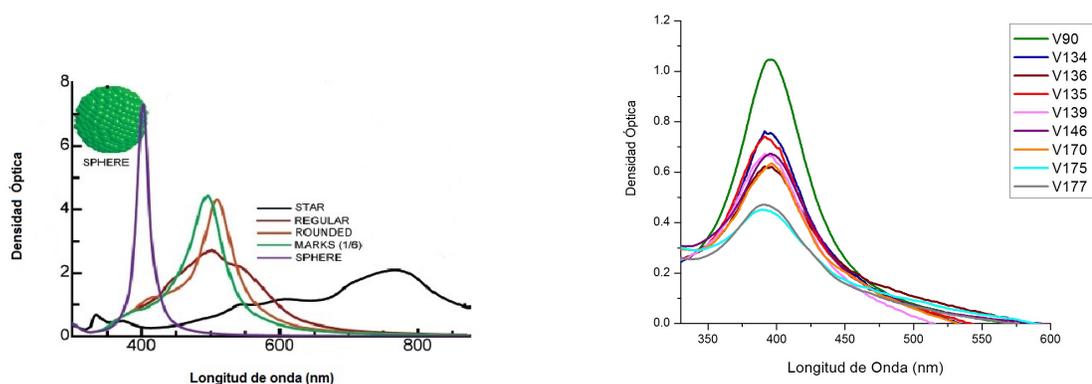
4.3. Espectrometría por Absorción Óptica

Para realizar la absorción óptica se organizaron las muestras en cuatro grupos. Muestras (c/m) sin tratamiento térmico, muestras (c/m) con tratamiento térmico, muestras (s/m) sin tratamiento térmico y muestras (s/m) con tratamiento térmico.

Los espectros de absorción óptica obtenidos corresponden esencialmente a los esperados teóricamente para partículas esféricas^[24], hechos en simulaciones^b, para asegurar así que lo que se observó eran los patrones de los plasmones de superficie característicos de las nanopartículas de plata. En la Fig.4.4 se muestra esta comparación con los espectros obtenidos de nuestras muestras. Como se puede observar, el patrón de nuestros espectros es similar al que las simulaciones indican para nanopartículas esféricas.

^bDDSCAT, Discrete Dipole Approximation

Además estas simulaciones muestran también la posición (400 nm) alrededor del cual el plasmón de superficie es localizado para este tipo de nanopartículas, posición que es muy similar al encontrado en nuestros espectros de absorción óptica, Fig. 4.5. Teniendo como promedio de posición del plasmón de 394 ± 1 nm para las muestras con tratamiento térmico y de 406 ± 1 nm para las que no se les aplicó el tratamiento térmico.



(a) Espectro de Absorción óptica simulado para nanopartículas de Ag. (b) Espectro de Absorción óptica experimental para nanopartículas de Ag.

Figura 4.4: Espectros de absorción óptica.

Todos los espectros de absorción óptica obtenidos fueron procesados de igual forma como se muestra en la figura 4.5 para obtener información sobre el plasmón de superficie.

A continuación se representan los datos obtenidos de absorción óptica para cada muestra. En la tabla 4.3 se enlistan las muestras que no recibieron tratamiento térmico y en la tabla 4.4 las muestras que recibieron el tratamiento térmico.

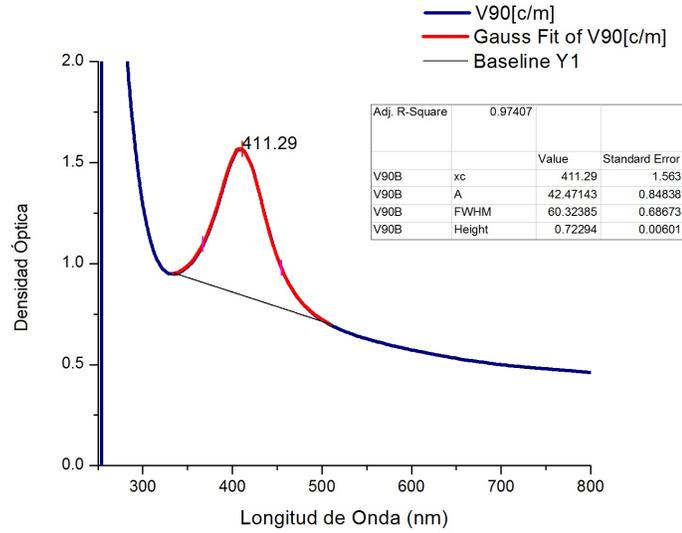


Figura 4.5: Espectro de absorción óptica indicando la posición del plasmón de superficie.

Muestra	Posición del plasmón (nm)	Altura	Ancho (nm)
V90[c/m]	411 ±2	0.73	60.3 ±0.7
V90[s/m]	412 ±1	0.64	63.5 ±0.5
V135[c/m]	403 ±1	0.16	143.4 ±1.7
V136[c/m]	404 ±1	0.30	79.6 ±0.5
V139[c/m]	409 ±1	0.18	92.1 ±1.2
V146[c/m]	408 ±1	0.13	58.7 ±0.6
V146[s/m]	426 ±1	0.06	75.0 ±0.5
V170[c/m]	396 ±2	0.53	49.2 ±0.4
V170[s/m]	397 ±1	0.43	53.3 ±0.2
V175[c/m]	386 ±1	0.23	52.6 ±0.4
V177[c/m]	401 ±1	0.07	58.6 ±0.5
V177[s/m]	426 ±1	0.04	68.6 ±0.2

Tabla 4.3: Absorción óptica para cada muestra sin tratamiento térmico.

Muestra	Posición del plasmon (nm)	Altura	Ancho (nm)
V90[c/m]	397 ±2	0.85	50.6 ±0.3
V90[s/m]	398 ±1	0.83	51.6 ±0.2
V135[c/m]	391 ±1	0.56	53.0 ±0.3
V136[c/m]	397 ±1	0.43	55.4 ±0.4
V139[c/m]	392 ±1	0.53	58.2 ±0.4
V146[c/m]	397 ±1	0.55	52.7 ±0.6
V146[s/m]	399 ±1	0.45	64.1 ±0.3
V170[c/m]	394 ±2	0.65	42.4 ±0.3
V170[s/m]	391 ±1	0.60	45.5 ±0.3
V175[c/m]	392 ±1	0.25	32.4 ±0.4
V177[c/m]	391 ±1	0.43	53.6 ±0.3
V177[s/m]	396 ±1	0.33	55.9 ±0.2

Tabla 4.4: Absorción óptica para cada muestra con tratamiento térmico.

4.3.1. Muestras en función al uso de la mascarilla y sin tratamiento térmico

En esta sección compararemos los resultados de la absorción óptica para las muestras con mascarilla y sin ella, antes del tratamiento térmico. En la tabla 4.5 se enlistan las muestras con sus respectivas compañeras sin máscara. Cabe mencionar que cada pareja de muestras se elaboró bajo las mismas condiciones de trabajo y que por tanto la variación que se encontró entre ellas fue por el uso o no de la mascarilla.

Se sabe por trabajos realizados anteriormente^[20], que la posición de la resonancia del plasmón de superficie depende de la forma, tamaño y del arreglo ordenado de las nanoestructuras. Por esta razón se planteó el uso de las máscaras litográficas durante la implantación, así los iones de plata al incrustarse en el sustrato seguirían el patrón dejado por los espacios entre las partículas

coloidales de sílice, de esta forma se puede obtener una nanoestructura de plata con un cierto orden y homogeneidad.

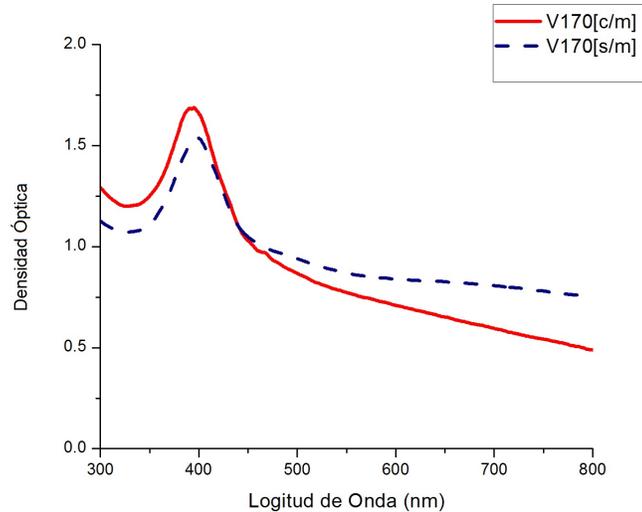


Figura 4.6: Absorción óptica representativa de las muestras sin el tratamiento térmico.

En la figuras 4.6 se observa uno de los espectros de absorción óptica sin tratamiento térmico representativo de las muestras de la tabla 4.5. Se observa cómo la intensidad de pico, altura de pico, es mayor para la muestra con mascarilla. Ésto nos indica que una gran parte de las nanopartículas de plata en el interior del sustrato, tienen la misma forma y tamaño. También podemos observar que el ancho del pico de la muestra sin mascarilla es ligeramente mayor que de la muestra con mascarilla, lo que nos indica que en las primeras, se tiene una mayor diversidad en el tamaños de las nanopartículas. Es decir, se encuentran partículas más homogéneas en las muestras con mascarilla. Los picos que observamos, son la superposición de los plasmones de superficie locales de cada nanopartícula de Ag que forma la muestra. Este patrón se encontró en todas las muestras que fueron comparadas con sus parejas sin mascarilla. Por lo tanto el uso de la mascarilla nos proporciona una ventaja para la obtención de nanoestructuras más homogéneas.

Muestra	Posición del plasmon (nm)	Altura	Ancho (nm)
V90[c/m]	411 ±2	0.73	60.3 ±0.7
V90[s/m]	412 ±1	0.64	63.5 ±0.5
V146[c/m]	408 ±1	0.13	58.7 ±0.6
V146[s/m]	426 ±1	0.06	75.0 ±0.5
V170[c/m]	397 ±2	0.53	49.2 ±0.4
V170[s/m]	397 ±1	0.43	53.3 ±0.2
V177[c/m]	401 ±1	0.07	58.6 ±0.5
V177[s/m]	426 ±1	0.04	68.6 ±0.2

Tabla 4.5: Absorción óptica para muestras [c/m] y [s/m], sin tratamiento térmico.

4.3.2. Muestras en función del uso de la mascarilla y con tratamiento térmico

En esta sección compararemos los resultados de la absorción óptica para las muestras con mascarilla y sin ella, después del tratamiento térmico. En la tabla 4.6 se enlista algunas de las muestras con sus respectivas compañeras sin máscara. Como se mencionó anteriormente, cada pareja de muestra se elabora bajo las mismas condiciones de trabajo.

En trabajos anteriores^[26] se ha observado que el tratamiento térmico ayuda a la formación de las nanoestructuras, haciendo que éstas sean más homogéneas. Las muestras se sometieron a 400°C por una hora en atmósfera reductora (50% N₂ + 50% H₂). Condiciones obtenidas en trabajos previos^[20].

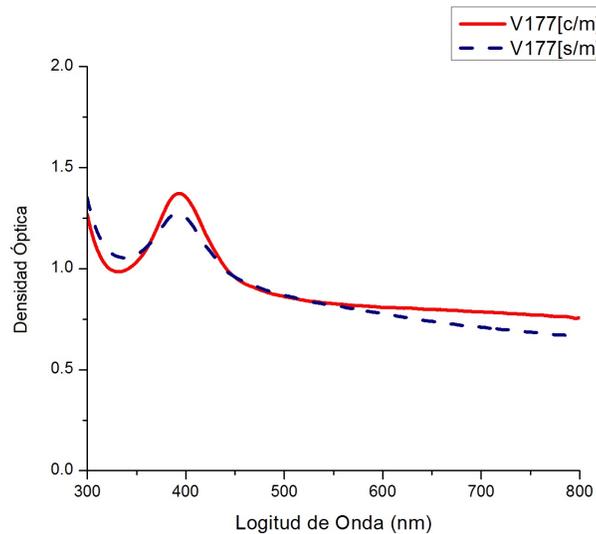


Figura 4.7: Absorción óptica representativa de las muestras con el tratamiento térmico.

En la figura 4.7 se muestra uno de los espectros de absorción óptica después del tratamiento térmico de una de las muestras de la tabla 4.6. Observamos que el patrón tanto de la altura como de ancho de pico se sigue conservando, para las muestras con mascarilla la altura de pico es mayor y menor el ancho. Aunque en ambos casos, la altura de pico aumentó y el ancho disminuyó. Esto indica que antes del recocido, la cantidad de nanoestructuras de Ag era menor. Por lo tanto el recocido favoreció al crecimiento y nucleación de un mayor número de nanopartículas, dando como resultado una mayor intensidad, mayor altura de pico, en la resonancia del plasmón de superficie. Pues como ya he mencionado, el pico que se observa en los espectros es el resultado de la suma de los plasmones de superficie locales de cada nanopartícula de Ag. En cuanto a la disminución del ancho de pico, nos indica que con el recocido, la dispersión de tamaño se reduce. Teniendo ahora una mayor homogeneidad en tamaño de nanopartículas de Ag. Todos estos cambios provocados por el recocido, hicieron que la posición del plasmón se modificara. Por ejemplo, para la muestra V90(c/m) la posición del plasmón de superficie se desplazó de 411 nm a 397 nm. Este cambio en la posición del plasmón nos indica cambio en tamaño de partícula que forman la nanoestructura de plata en el interior del sustrato, así como un mayor porcentaje de la plata presente en fase metálica (sólo las partículas en fase metálica presentan resonancia

de plasmón de superficie).

Muestra	Posición del plasmón (nm)	Altura	Ancho (nm)
V90[c/m]	397 ±2	0.85	50.6 ±0.3
V90[s/m]	398 ±1	0.83	51.6 ±0.2
V146[c/m]	397 ±1	0.55	52.7 ±0.6
V146[s/m]	399 ±1	0.45	64.1 ±0.3
V170[c/m]	394 ±2	0.65	42.4 ±0.3
V170[s/m]	391 ±1	0.60	45.5 ±0.3
V177[c/m]	391 ±1	0.43	53.6 ±0.3
V177[s/m]	396 ±1	0.33	55.9 ±0.2

Tabla 4.6: Absorción óptica para muestras [c/m] y [s/m], con tratamiento térmico.

4.3.3. Muestras en función de la dosis y con tratamiento térmico

En esta sección compararemos los resultados de la absorción óptica para las muestras con diferentes dosis de implantación.

En la figura 4.8, se observa que la muestra con mayor dosis de implantación presenta una mayor intensidad de pico, mayor altura de pico, que indica una mayor resonancia del plasmón de superficie. Esto es de esperarse, dado que la intensidad del plasmón depende de la cantidad de partículas metálicas presentes en la muestra. Por lo tanto, aumentando la dosis implantación, aumentamos el número de nanopartículas de Ag presentes en la muestra y obtenemos así, un plasmón de superficie más definido.

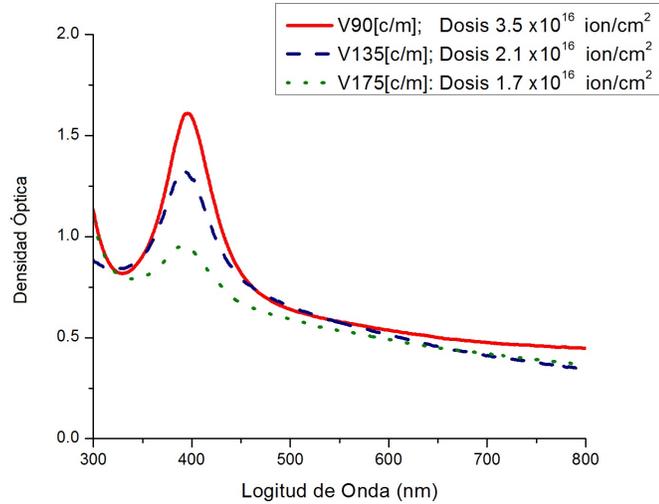


Figura 4.8: Espectros de Absorción óptica a diferentes dosis de implantación.

Diámetro de las nanopartículas de plata

El radio promedio de las nanopartículas incrustadas se puede determinar por la siguiente ecuación:

$$r = V_F / \Delta\omega_{1/2} \quad (4.1)$$

V_F es la velocidad de Fermi (para la plata $V_F = 1.39 \times 10^6$ m/s) y $\Delta\omega_{1/2}$ es el FWHM [25] y se determina asumiendo el pico de absorción como una distribución gaussiana. Los valores calculados se muestran en la tabla 4.7.

Muestra	FWHM (nm)	Radio (nm)
Sin mascarilla	54.23 ± 0.25	2.56 ± 0.32
Con mascarilla	49.79 ± 0.38	2.79 ± 0.21

Tabla 4.7: Radio de las nanopartículas para las muestras con tratamiento térmico.

Las nanopartículas obtenidas tienen un diámetro promedio de 5.6 ± 0.4 nm con el uso de la mascarilla y 5.2 ± 0.3 nm sin la mascarilla.

4.4. RBS

Los análisis de RBS se realizaron sólo para corroborar la dosis de implantación en las muestras. Los espectros obtenidos de RBS fueron procesados en RUMP. En la figura 4.9 se muestra un ejemplo de una de las muestras procesadas en RUMP.

Para encontrar posición correcta y dosis de la plata en los espectros de RBS obtenidos experimentalmente, primero se realizó una calibración energía/canal y posteriormente se obtuvo la simulación del sustrato. Hecho esto, podemos pedirle al programa que nos muestra la posición de la plata en el espectro.

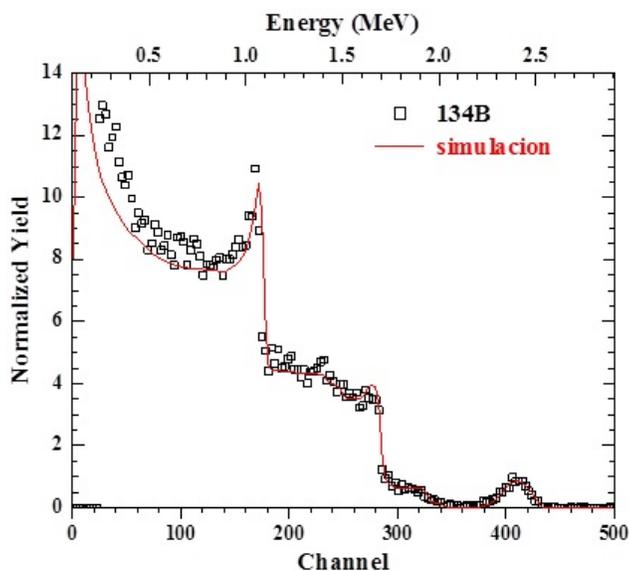


Figura 4.9: Espectro RBS experimental obtenido de la muestra V134[c/m]. También se incluye la simulación hecha con el programa RUMP.

Para el ejemplo mostrado, Fig. 4.9, de la muestra V134(c/m) con dosis experimental de 2.0×10^{16} Ag/cm² se encontró una dosis de $1.8 \times 10^{16} \pm 0.1016 \times 10^{16}$ Ag/cm². En la posición cercana al canal 400 se puede apreciar el pico que representa la plata presente en la muestra. En el canal 174 y 284 se aprecian los picos que representan al oxígeno y calcio, elementos presentes en el material de la muestra.

Capítulo 5

Conclusiones

Se fabricaron partículas coloidales de sílice esféricas con un diámetro promedio de 550 ± 27 nm que se depositaron en sustratos de vidrio en monocapa y en arreglos hexagonales para obtener las máscaras litográficas. Estas muestras fueron implantadas con iones de plata con energía de 1 MeV a diferentes fluencias. Muestras sin el uso de mascarillas fueron también implantadas en las mismas condiciones. Después del recocido adecuado se obtuvieron así las nanoestructuras de plata.

El análisis de RBS, corrobora la presencia de la plata en el sustrato y la dosis en la que se encuentra. Con el análisis de absorción óptica se determinó que el uso de la mascarilla da un mejor resultado en la fabricación de las nanoestructuras. Es decir, obtenemos nanopartículas más homogéneas en cuanto a tamaño y forma, con un diámetro de 5.6 ± 0.4 nm. Los espectros obtenidos de las muestras con tratamiento térmico, muestran también, una mejora en la homogeneidad de las nanopartículas y por ende una nanoestructura más homogénea. La resonancia del plasmón de superficie se encontró en una longitud de onda cercana los 400 nm, información que la teoría corrobora para nanopartículas de plata esféricas.

Para trabajos futuros se espera optimizar la fabricación de las máscaras litográficas, modificando las partículas coloidales de sílice, probando tal vez para diámetros menores. También se necesita hacer análisis de TEM (microscopía electrónica de transmisión) para ver de manera directa las nanoestructuras.

Bibliografía

[1] F. Gonella, P. Mazzoldi; *Handbook of Nanostructured Materials and Nanotechnology.*; Edited by H.S. Nalwa, Academic Press Vol 4; 2000.

[2] G. L. Hornyak, J. Dutta. H. F. Tibbals; *Introduction to Nanoscience.*; CRC Press; 2008.

[3] R. Chang; *Química 1.*; Mc Graw Hill.; Séptima Edición ; 2002; p. 493.

[4] M.T. Toral.; *Fisicoquímica de superficies y sistemas dispersos*; Ed. URMO; España; 1973.

[5] I.M. Lifshitz, V.V. Slyozov; *The Kinetics of Precipitation from Supersaturated Solid Solutions*; Journal of Physics and Chemistry of Solids 19; 1961; p. 35–50.

[6] Ratke, Lorenz; Voorhees, Peter W; *Growth and Coarsening: Ostwald Ripening in Material Processing*; Springer; 2002; p. 117–118.

[7] C. J. Brinker, G. W. Scherer, *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel processing*; Academic Press; 1990.

[8] W. Stöber, A. Fink ,J.; *Colloid and Interface Science* ; 1968.

[9] L.E. Scriven; "Physics and applications of dip coating and spin coating". MRS proceedings 121; 1988.

[10] U.C. Fischer, H.P. Zingsheim; J. Vac. Sci. Technol. 19; 1981.

[11] H.W. Deckman, J.H. Dunsmuir; Appl. Phys. Lett. 41; 1982.

[12] J.C. Hulteen, R.P. Van Duyne; J. Vac. Sci. Technol. A 13; 1995.

[13] F. Burmeister, W. Badowsky, T. Braun, S. Wieprich, J. Boneberg, P. Leiderer; *Appl. Surf. Sci.* 144-145; 1999.

[14] M. Nastasi, J. W. Mayer; *Ion Implantation and Synthesis of Materials*; Springer; 2006.

[15] J. Rickards Campbell; *La Física de las Radiaciones en Materiales*; Editado por la Dirección de Divulgación de la Ciencia, UNAM; 2001.

[16] F. Komarov; *Ion beam modifications of metals*; Gordon and Breach Science Publishers S.A.; 1992.

[17] S. A. Maier; *Plasmonics: Fundamentals and applications*; Springer; 2007.

[18] U. Morales Muñoz; *Síntesis de nanopartículas coloidales de sílice y sus caracterización por microscopía electrónica de barrido y fuerza atómica*; Tesis de licenciatura en Química, Fac. de Química, UNAM, México, D.F.; 2005.

[19] L. Rodríguez Fernández; *Aceleradores de partículas: Irradiación con iones y electrones*; Notas 6^a Escuela Mexicana de Física Nuclear; Instituto de Física, UNAM; 2009.

[20] O. Peña, L. Rodríguez Fernández, J. Roiz, J.C. Cheang Wong, J. Arenas Alatorre, A. Crespo Sosa, A. Oliver; *Average size of Ag nanoclusters in silica determined by Optical light absorption measurements*; *Rev. Mex. Física*, 53, 62-66; 2007.

[21] M.J. Yacamán, J. Reyes Gasga; *Microscopía electrónica, Una visión del microcosmos.*; Fondo de cultura económica; 1995.

[22] Instituto de Física, UNAM. fisica.unam./laboratorios/peletron/investigacion/tecnicaRBS.

[23] Centro Nacional de Aceleradores. <http://acdc.sav.us.es/cna/index.php/es/tandem3mv/tecnicas/65-espectrometria-de-retrodispersion-rutherford-rbs-y-canalizacion-ionica>.

[24] C. Noguez; *J. Phys. Chem.* 111, 3806-3819; 2007.

[25] G. W. Arnold; *J. Appl. Phys.* 46, 4466; 1975.

[26] A. Oliver, J.C. Cheang-Wong, J. Roiz, L. Rodríguez-Fernández, J. M. Hernández, A. Crespo-Sosa, E. Muñoz; *Metallic Nanoparticle Formation in Ion-*

Implanted Silica after Thermal Annealing in Reducing or Oxidizing Atmospheres; Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms; 191, 333-336; 2002.