



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

FACULTAD DE CIENCIAS

**Síntesis de nanopartículas de Au por
irradiación láser**

**T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TÍTULO
DE:**

FÍSICA

P R E S E N T A :

ADRIANA IVONNE CANALES RAMOS



**DIRECTOR DE TESIS:
DRA. CITLALI SÁNCHEZ AKÉ
Ciudad Universitaria, Cd. Mx., 2016**



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.

1. Datos del alumno.
Canales
Ramos
Adriana Ivonne
55 40 02 26 17
Universidad Nacional Autónoma de México
Facultad de Ciencias
Física
309046725
2. Datos del Asesor.
Dra.
Citlali
Sánchez
Aké
3. Datos del sinodal 1.
Dr.
Rubén Gerardo
Barrera y
Pérez
4. Datos del sinodal 2.
Dra. Sandra Elizabeth
Rodil
Posada
5. Datos del sinodal 3.
Dr.
Augusto
García
Valenzuela
6. Datos del sinodal 4.
Dra.
Alejandra
López
Suárez
7. Datos del trabajo escrito.
Formación de nanopartículas de Au por irradiación láser
85 p
2016

Agradecimientos

Quisiera agradecer a todas las personas e instituciones que contribuyeron a la realización de este trabajo de tesis. En primer lugar a la Dra. Citlali Sánchez Aké, por abrirme las puertas al maravilloso mundo de la investigación, por motivarme a participar en congresos y escuelas de verano. También, por los momentos de desaliento, de risas, y de éxito en el laboratorio. Por sus consejos, paciencia y apoyo durante estos años. Por todo lo que me ha enseñado cada día, dentro y fuera del ámbito académico.

Al Dr. Rubén Barrera, la Dra. Sandra Rodil, la Dra. Alejandra López y el Dr. Augusto García por sus valiosos comentarios para mejorar el presente trabajo.

A Alejandro Esparza por el depósito de las películas delgadas utilizadas para esta tesis. A José Guadalupe Bañuelos por la caracterización de espesores de las películas delgadas en el Laboratorio Universitario de Caracterización Espectroscópica (LUCE). A la Dra. Gladis Labrada y a la M. en C. Ana Iris Peña del Laboratorio Nacional de Investigaciones en Nanociencias y Nanotecnología (LINAN) del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica (IPICyT), por su paciencia y excelente trabajo al realizar la microscopía electrónica de barrido de las muestras aquí presentadas. Así como al Dr. José Luis Sánchez Llamazares pues gracias a su colaboración se tuvo acceso al LINAN.

Al Dr. Tupak García por las largas horas de discusión y por sus múltiples ideas. A la Dra. Beatriz de la Mora por ser siempre optimista, fuerte y alegre, por sus consejos y sugerencias a esta tesis. Al Dr. Mayo Villagrán por ser siempre entusiasta al discutir mi trabajo y planes para el futuro. Así como a los demás miembros del grupo de Fotofísica: Jean, Óscar, Enrique, Alberto, Rosalba, Jimena, Francisco, Miguel, Andrés y Artemisa por su amistad y alegría contagiosa.

Al Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico (CCADET) por la beca otorgada y por brindarme un espacio de trabajo ameno y agradable.

A la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), por la excelente formación académica que me ha brindado desde el bachillerato, por ayudarme a desarrollar un pensamiento crítico. También, por el apoyo para realizar un intercambio académico en la Université de Montréal. Por fungir como segundo hogar para mí durante estos ocho años. Así como, por la beca otorgada a través del proyecto IG100415 del Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica (PAPIIT) durante la realización de la investigación aquí presentada.

Finalmente, agradezco a todas las personas que me han acompañado durante esta etapa de mi vida. A todos mis amigos de la Facultad de Ciencias, con quienes reí, me desvelé, trabajé, aprendí, viajé y crecí. Por hacer de la facultad un lugar encantador. A mis amigos de Montreal y del Jefferson Lab, por vivir conmigo experiencias maravillosas.

Al Dr. Carlos Hernández, por compartir su experiencia conmigo y por ser un excelente líder, investigador y persona. Al Dr. Shukui Zhang, por su guía durante mi estancia. Así como, a los miembros del grupo de inyectores del Jefferson Lab, por enseñarme a trabajar en grupos de investigación grandes.

A Rita del Río por ser una guía durante la licenciatura y por todas las aventuras juntas. A Louis Hanotel, por todas las lágrimas y risas compartidas. A Juan Carlos del Valle, por su paciencia y las conversaciones sobre la vida. A Maribel, Shaila, Evelyn, Víctor, Arturo y Darío, por su sincera amistad siempre.

A Allan, por el cariño, comprensión y apoyo incondicional que me ha brindado. Por ser la persona que ha revisado más veces esta tesis. Porque juntos hemos crecido y aprendido.

A mis padres Adrián y Paz, por ser un ejemplo e inspiración constante. Por su apoyo total en todas mis actividades, por impulsarme y ayudarme a cumplir mis sueños. Porque gran parte de la persona que soy es gracias a ellos.

Resumen

En este trabajo se estudia la formación de nanopartículas (NPs) al irradiar películas delgadas de Au con pulsos láser de *ns*. Este método posee características únicas sobre otras técnicas de síntesis de NPs metálicas. Por ejemplo, las NPs resultantes permanecen adheridas o incluso embebidas en el sustrato, se pueden generar en superficies de área extendida, su costo de fabricación es relativamente bajo, la síntesis es rápida y el método puede emplearse sobre sustratos flexibles, poliméricos y orgánicos. En este caso, el tamaño y homogeneidad de las NPs depende críticamente de las características de la película inicial, del sustrato que la soporta y de los pulsos láser con los que se irradia. En particular, en esta investigación se estudia la influencia del espesor de las películas y la fluencia del pulso en las características de las NPs resultantes. A fin de determinar el efecto del entorno se compararon experimentos realizados a presión atmosférica y en vacío. Por otra parte, con el objetivo de estudiar el proceso de formación en tiempo real se midieron dos señales ópticas usando láseres continuos He-Ne: (i) los cambios de la intensidad transmitida a través de la muestra, (ii) la deflexión de un haz paralelo y rasante a la muestra (deflectometría).

Las NPs fueron caracterizadas por microscopía electrónica de barrido (SEM) y por su espectro de absorbancia. Se obtuvieron NPs esféricas y se encontró que su diámetro promedio y distribución de tamaños es menor al realizar el tratamiento en vacío que al hacerlo en presión atmosférica. Por un lado, se observa que a presión atmosférica, el espesor de la película tiene mayor impacto que la fluencia sobre el tamaño promedio de las nanoesferas y en su frecuencia de resonancia plasmónica. Por otro lado, la influencia del espesor y la fluencia disminuye si el tratamiento es realizado en vacío. Se muestra evidencia de que hay pérdida de material simultánea a la formación de NPs, lo cual no ha sido reportado para películas de espesores menores a los utilizados en este trabajo. A partir de las señales ópticas se encontró que los mecanismos involucrados en la formación de las NPs ocurren en las primeras decenas de microsegundos después del pulso láser y que los cambios más importantes ocurren con el primer pulso.

Índice general

Índice general	2
Introducción	4
Capítulo 1 Marco teórico	8
1.1 Interacción láser – película delgada	8
1.2 Síntesis de nanopartículas por irradiación láser	10
1.2.1 Régimen de fusión: <i>dewetting</i> espinodal	11
1.2.2 Régimen de ablación	14
1.2.3 Influencia de las variables del láser	18
1.2.4 Efecto de las variables de la película	20
1.3 Plasmón de superficie	22
1.3.1 Significado físico del plasmón localizado	22
1.3.2 Fundamentos de los SP en NPs metálicas	24
1.3.3 Elementos que cambian la forma del plasmón	27
1.3.4 Información de las interbandas	28
1.3.5 Espectroscopia UV-Vis	29
1.4 Métodos ópticos <i>in situ</i>	30
1.4.1 Transmitancia	30
1.4.2 Deflectometría	31
Capítulo 2 Metodología	33
2.1 Depósito de películas delgadas	33
2.2 Tratamiento por irradiación láser	34
2.2.1 Montaje experimental	34
2.3 Técnicas de caracterización <i>ex situ</i>	38
2.3.1 Microscopía electrónica de barrido	38

2.3.2 Absorbancia (UV-Vis).....	40
2.4 Técnicas de caracterización <i>in situ</i>	40
Capítulo 3 Resultados y discusión	41
3.1 Caracterización del espesor de películas delgadas	41
3.2 Caracterización <i>ex situ</i> de las películas delgadas irradiadas.....	44
3.2.1 Efecto de la fluencia	45
3.2.2 Influencia del espesor inicial de la película	56
3.2.3 Efecto de la presión	61
3.3 Caracterización <i>in situ</i> de la irradiación de películas delgadas de Au.....	63
3.3.1 Señales ópticas durante tiempos cortos ($t < 1 \mu\text{s}$).....	65
3.3.2 Señales ópticas durante tiempos largos ($t > 1 \mu\text{s}$).....	67
Capítulo 4 Conclusiones	72
4.1 Síntesis de resultados	72
4.2 Proceso de formación de NPs	74
4.3 Trabajo futuro	75
Referencias	76

Introducción

Las nanopartículas (NPs) metálicas han cobrado gran importancia durante las últimas décadas por sus múltiples aplicaciones en catálisis, como sensores por sus propiedades de absorción y por sus propiedades fluorescentes, para Espectroscopia Raman Amplificada en Superficie (SERS), como guías de onda, en telecomunicaciones, en celdas solares, entre otros [1].

Es posible sintetizar NPs de oro (Au) por varias técnicas, como reducción química, ablación láser, evaporación térmica, enmascarado, implantación de iones, litografía y recocido (*thermal annealing*), entre otras [1, 2]. Sin embargo, algunas técnicas suelen ser lentas (recocido y evaporación térmica), de costos elevados (litografía e implantación de iones) o generan residuos químicos no deseados en las NPs (reducción química). Por ello se ha buscado una manera más rápida, químicamente limpia y más económica para sintetizar NPs metálicas. Una de las opciones que cumple con estas características es el tratamiento de películas delgadas por irradiación láser.

La síntesis de NPs metálicas por tratamiento láser consiste en irradiar una película delgada compuesta por un metal noble, con pulsos láser de *ns* con la densidad de energía adecuada (también es posible generarlas con pulsos *fs*, pero el mecanismo de formación es diferente pues la interacción de la película delgada con pulsos tan cortos es distinta). La película delgada, típicamente con espesor máximo de decenas de nm, se deposita previamente, por ejemplo por evaporación catódica (*sputtering*) o por *depósito por láser pulsado* (PLD por sus siglas en inglés: *pulsed laser deposition*) [3]. Las NPs generadas dependen de las características del láser, del espesor y material de la película, del sustrato, etc. En particular es muy importante que la adherencia entre la película y el sustrato sea pobre, ya que esto permite la formación de islas al incrementar la temperatura de la película. Además, utilizando patrones de interferencia para irradiar las películas es posible conseguir distintos patrones periódicos de NPs [4, 5].

Las NPs obtenidas por este método son nanoesferas o semi-nanoesferas, ya que se encuentran depositadas sobre el sustrato, que se forman por la minimización de la energía superficial del material. Dado que el proceso de síntesis aquí estudiado se basa en la adherencia pobre entre el metal y el sustrato, las NPs se pueden remover fácilmente. Sin embargo, también se ha reportado la implantación de las NPs dentro del sustrato cuando se utilizan fluencias altas (suficientes para fundir el sustrato) [6], de este modo es más difícil alterar las NPs generadas.

Por otro lado, el uso del láser para procesar materiales se ha expandido rápidamente por la capacidad de inducir cambios de temperatura grandes en poco tiempo [7]. Las principales ventajas de procesar materiales con láser incluyen la posibilidad de escanear áreas muy pequeñas o muy grandes, superficies no necesariamente planas, el corto tiempo de procesamiento, la minimización del daño al sustrato y regiones adyacentes. También es atractivo porque se puede combinar con otras técnicas, por ejemplo con el tratamiento químico de la superficie [8].

Entre las principales desventajas que presenta la síntesis de NPs por irradiación con láser se encuentra la gran dispersión de tamaños de las NPs en comparación con otros métodos de síntesis. Sin embargo, es posible conseguir patrones de luz que generan arreglos de NPs ordenadas que pueden competir con aquellos conseguidos por litografía [4]. Otro problema de la técnica es que los procesos que dan lugar a la formación de las NPs dependen de los defectos en la película y el sustrato, lo cual complica el control en las características de las NPs finales. Sin embargo, una vez controladas, se trata de una técnica de síntesis poderosa.

Dado el gran interés por las NPs de oro (por su afinidad biológica, características ópticas y metálicas, así como su lenta oxidación) y la facilidad relativa de sintetizarlas con pulsos láser, hay diversos trabajos publicados en el tema. Sin embargo, la mayor parte de los grupos de investigación trabajando en la síntesis de NPs por irradiación láser se centran en espesores menores que la longitud de absorción óptica, α^{-1} de la película ($\alpha^{-1} \approx 19 \text{ nm}$ para $\lambda = 355 \text{ nm}$) [5-7, 9-12]. En este caso se ha desarrollado un modelo para explicar el proceso que ocurre, el *dewetting* [13]. En este rango de espesores, también se ha estudiado la influencia de las variables del láser y de la película en las NPs resultantes. Se ha llegado a la conclusión de que la variable más influyente es el espesor de la película delgada inicial, de manera tal que al aumentar el espesor, el diámetro promedio de las NPs también se incrementa [7, 13]. Aunque, también es importante tomar en cuenta las propiedades térmicas de la película y el sustrato. Así

como la duración del pulso, la cantidad de pulsos, la longitud de onda y otras características del pulso láser.

En el caso de espesores mayores que α^{-1} y para determinados valores de la fluencia [14], se ha observado eyección de material al generar NPs por irradiación láser. Por ello se ha intentado acoplar la teoría del *dewetting* añadiendo un término dado por la evaporación del material [15, 16]. Sin embargo, la gran mayoría de los trabajos ignoran la pérdida de material y sólo toman en cuenta la fusión de la película delgada. Aquellos en que se incluye el análisis de la evaporación de material al irradiar películas metálicas tienen como objetivo estudiar otros procesos producidos por láser, por ejemplo para limpieza de superficies [17-20], o para depositar el material en otro sustrato por transferencia hacia delante inducida por láser (*LIFT* por sus siglas en inglés: *laser induced forward transfer*) [21, 22]. Cabe señalar que en estos casos las películas delgadas tienen espesores mucho mayores que los utilizados para producir NPs por irradiación láser, llegando a ser del orden de $\sim 500 \mu m$.

Por lo anterior, el objetivo de esta investigación es estudiar la formación de NPs por irradiación láser para películas con espesores tales que $d > \alpha^{-1}$. En particular, estudiar el impacto de la fluencia del láser y el espesor de las películas. Para estudiar la pérdida de material durante el proceso, se compara el proceso de síntesis de NPs en vacío y en presión atmosférica.

Este trabajo se encuentra dividido en cuatro capítulos. El primero consiste en una revisión a los conceptos relacionados con el proceso de formación de NPs por irradiación láser y las técnicas de caracterización utilizadas, empezando por la interacción entre el pulso láser y la película delgada. Luego, se resume el proceso de *dewetting* que rige la formación de NPs metálicas por irradiación láser para espesores por debajo de α^{-1} (este valor depende de la longitud de onda que se utilice para irradiar las muestras, en el caso de este trabajo es $\approx 20 nm$). Asimismo, se describen los procesos de ablación del material. Respecto a los métodos de caracterización se revisan los conceptos y la investigación alrededor de la absorbancia óptica y los métodos ópticos de estudio *in situ* utilizados en este trabajo: transmitancia y deflectometría.

En el segundo capítulo se menciona la metodología seguida para llevar a cabo la investigación. Se describe el procedimiento y las condiciones de los depósitos de las películas delgadas. Después se detalla el montaje experimental para el tratamiento de

las mismas y se mencionan las técnicas de caracterización utilizadas con sus respectivas especificaciones.

Los resultados del trabajo se analizan en el tercer capítulo. Empezando por la caracterización de las películas delgadas, siguiendo con los de la caracterización *ex situ* y finalmente, con la caracterización *in situ*. En este capítulo se hace énfasis en la influencia de la variación de la fluencia, el espesor y la presión del tratamiento.

En el cuarto y último capítulo, se presenta una síntesis de los resultados importantes y algunas observaciones al respecto. También, se propone una descripción cualitativa del proceso de formación que siguen las NPs, para los espesores y fluencias estudiadas en este trabajo. Finalmente, se menciona el trabajo futuro de esta investigación.

Parte de los resultados de esta investigación fueron presentados en el congreso internacional de la *European Materials Research Society* (E-MRS) llevado a cabo en Lille, Francia, en mayo de 2016. Este congreso fue una gran oportunidad para intercambiar ideas con investigadores de los grupos principales que trabajan en la formación de NPs metálicas por irradiación láser.

El trabajo de investigación aquí presentado fue apoyado por el Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica (PAPIIT) de la UNAM, mediante el proyecto IG100415 “Síntesis de nanopartículas y nanoestructuras mediante técnicas láser y su caracterización por métodos no convencionales”.

Capítulo 1 Marco teórico

En este capítulo se revisan los conceptos necesarios para entender el proceso de formación de NPs por irradiación láser. Así como algunos modelos previos que se han desarrollado para explicarlo.

Primero se aborda la interacción entre el pulso láser y la película delgada. Se revisa el modelo del *dewetting* que explica la formación de NPs al irradiar películas de Au con espesores por debajo de los 20 nm . Asimismo, se mencionan los efectos termomecánicos que se pueden dar al irradiar películas de espesores mayores y la evaporación de material que se puede dar en el proceso.

Del mismo modo, se da una revisión del espectro de extinción, de la absorbancia y del plasmón de superficie de las NPs de Au. Finalmente, se revisan los métodos de caracterización *in situ* utilizados en este trabajo: transmitancia y deflectometría.

1.1 Interacción láser – película delgada

Los láseres pulsados pueden producir cambios de temperatura considerables en un sólido en un intervalo de tiempo muy corto (desde los μs hasta los fs). El calentamiento tan rápido y las transiciones de fase durante la irradiación pulsada pueden ser muy complicados y se han investigado tanto teórica como experimentalmente.

La luz láser es absorbida por los electrones libres en las películas metálicas y luego la energía absorbida es transferida a la red del metal a través de colisiones electrón-red. El tiempo de relajación de esta termalización es del orden de 10^{-13} s y puede ser ignorado para interacciones con pulsos de ns . Por ello, el calor generado en el material puede ser descrito por la ecuación de conducción con una fuente de calor. Además, podemos considerarla unidimensional (z) cuando el diámetro del *spot* del láser es mucho mayor

que la longitud de penetración térmica, en este caso se tiene la ecuación (1) [7, 8, 13, 23-25].

$$c\rho \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left(\kappa \frac{\partial T(z, t)}{\partial z} \right) + \alpha I(z, t). \quad (1)$$

En este caso ρ, c, T, t, z, κ y α son la densidad, el calor específico, la temperatura, el tiempo, la profundidad, la conductividad térmica y el coeficiente de absorción, respectivamente. La intensidad del láser en la película, a una profundidad z , está dada por $I(z, t) = I_0(t)(1 - R)\exp(-\alpha z)$ si consideramos un perfil rectangular (*top-hat*) del pulso láser (este perfil se utiliza en la mayor parte de las simulaciones para encontrar la temperatura [7, 15]). Pero si se considera el perfil gaussiano se tiene que [8, 17, 23]:

$$I(z, t) = F \frac{2\sqrt{2}}{\tau\sqrt{\pi}} \exp\left(-2\frac{\left(t - \frac{\tau}{2}\right)^2}{\left(\frac{\tau}{2}\right)^2}\right) (1 - R) \exp(-\alpha z). \quad (2)$$

Donde F es la fluencia o densidad de energía, τ la duración del pulso y R la reflexión (la manera de calcularla se muestra en la ecuación (19)).

El calor transferido por unidad de área en la película delgada de espesor d , por la irradiación por un pulso *top-hat* de duración τ se puede modelar por [7],

$$Q = I\tau(1 - R)[1 - \exp(-\alpha d)]. \quad (3)$$

Con las ecuaciones (1) y (3) se han realizado múltiples simulaciones de la temperatura que alcanzan las películas delgadas de Au de distintos espesores al interactuar con un pulso láser (de distintas duraciones y longitudes de onda), tomando en cuenta las transiciones de fase [6, 7, 23] y sin considerarlas [14, 26].

Usualmente, las simulaciones en la literatura utilizan las constantes térmicas de los materiales en bulto y además las consideran independientes de la temperatura. Esto no es necesariamente cierto, pues se ha documentado que para películas delgadas la temperatura de fusión es menor que para el material en bulto [25].

Una vez que el láser calienta la red se generan esfuerzos térmicos. Si se calienta lo suficiente se pueden dar cambios de fase. Los cambios de fase y la tensión térmica pueden generar cambios en la estructura de las películas delgadas [21, 25]. Esto permite la modificación de las películas metálicas y la formación de NPs por irradiación láser.

Una vez que se tienen NPs, los pulsos subsecuentes no interactúan de la misma forma que con la película completa inicial. Algunos cambios incluyen la variación de R y del punto de fusión y evaporación del material. El punto de fusión de las NPs depende de su tamaño por el efecto de la razón superficie-volumen. Experimentalmente se ha encontrado que el punto de fusión de las NPs de $\sim 38 \text{ nm}$ de diámetro se encuentra cerca de 1067 K ($\sim 830 \text{ }^\circ\text{C}$) que es 200 K por debajo del punto de fusión del material en bulto [27].

1.2 Síntesis de nanopartículas por irradiación láser

La generación de NPs por irradiación con pulsos láser es una técnica de síntesis que consiste en depositar una película delgada e irradiarla con pulsos láser de corta duración (ns) o pulsos ultra-cortos (fs) (Figura 1.2.1).

Las NPs resultantes dependen de las características del láser (duración del pulso, longitud de onda, número de pulsos, frecuencia de disparo y fluencia) y de la muestra irradiada (interacción entre película y sustrato, propiedades térmicas de la película y del sustrato, espesor inicial de la película, etc.) [7].

A pesar de que se tienen muchas variables en el sistema, los principales parámetros que controlan la síntesis de NPs son la fluencia del láser (que determina la temperatura a la que llega el material), el número de pulsos aplicados y el espesor de la película [28]. Es un proceso altamente caótico, donde la influencia de cada variable en las NPs finales depende de los otros parámetros. Por ejemplo, para espesores muy grandes la variación en la fluencia deja de tener un impacto significativo en el tamaño y distribución de las NPs finales [24, 28].

Existen dos regímenes, cada uno con su respectivo modelo:

- **Régimen de fusión:** la película sólo se funde, no hay pérdida de material.
- **Régimen de evaporación-ablación:** la película se despega del sustrato por tensiones internas (ablación en fase sólida) o la temperatura de la película llega al punto de evaporación del material.

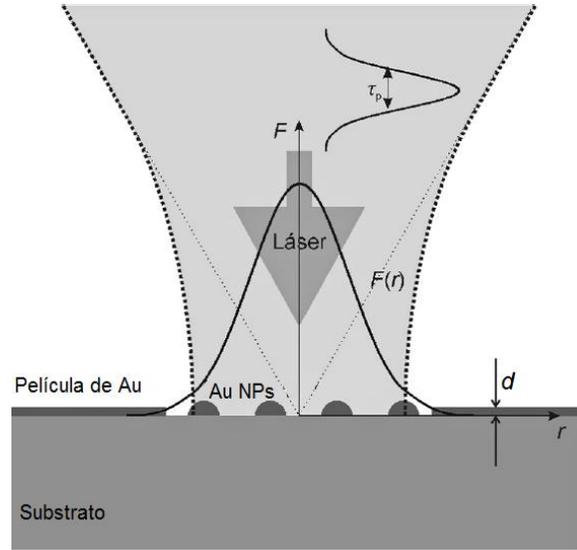


Figura 1.2.1. Proceso de formación de NPs por irradiación de un pulso láser de duración τ_p y fluencia $F(r)$. Imagen de [15].

Solamente el modelo de régimen de fusión ha sido estudiado para el proceso de formación de NPs, la teoría más aceptada en este caso se explica a continuación.

Por otro lado, el caso del régimen de ablación y evaporación no ha sido estudiado para el caso específico de formación de NPs. En general, se ha estudiado para otras técnicas de procesamiento con láser, como limpieza de sustratos [17, 18] y *Laser Induced Forward Transfer* (LIFT) [19-22], los cuales típicamente se aplican en películas más gruesas que las utilizadas para formación de NPs.

1.2.1 Régimen de fusión: *dewetting* espinodal

El modelo más estudiado y aceptado para la formación de NPs metálicas sobre sustratos dieléctricos por irradiación láser es el *dewetting*, que se da por la metaestabilidad de las películas delgadas al ser depositadas [11, 13, 28-30]. Esta teoría consiste en un proceso de auto-organización espontáneo y concuerda con los datos experimentales para películas con espesores menores que la longitud de absorción óptica, $d \leq \alpha^{-1}$ [7, 11, 13, 26]. Esto último tiene sentido, pues el límite de los espesores para los cuales puede darse el *dewetting* es precisamente, $d \leq \alpha^{-1}$ [13]. Para estos espesores se considera que no se tiene pérdida de material por evaporación.

Dos mecanismos pueden dar lugar al *dewetting* [13, 31]. El primero consiste en la formación de agujeros en la película, al azar o por defectos durante el crecimiento de la misma, la posterior formación de tiras de metal líquido y su rompimiento en gotas por la inestabilidad de Rayleigh [30]. El segundo se refiere al *dewetting espinodal*, el cual se debe a inestabilidades en la película por la competencia entre dos términos de energía: la tensión superficial y las fuerzas intermoleculares de dispersión entre las interfases película-substrato y película-ambiente (por ejemplo, las fuerzas de Van der Waals).

Esta inestabilidad puede ser descrita desde dos puntos de vista: desde el termodinámico y desde la dinámica de fluidos. Sin embargo, la dinámica de fluidos para películas delgadas, inclusive en el caso más sencillo, es altamente no lineal y es necesario estudiarla con métodos numéricos.

El estudio del *dewetting* desde el punto de vista termodinámico inició formalmente con Vrij [32, 33], quien consideró que las fuerzas de Van der Waals siempre intentan mover las moléculas de las partes delgadas de la película a las de mayor espesor. Para su estudio consideró una serie de Fourier que representa la topografía superficial de la película. Cada componente de la serie con una longitud de onda, Λ . Además, consideró la diferencia en la energía de Gibbs, ΔG , entre la película rugosa real (dada por la serie de Fourier) y una película completamente lisa de espesor d_0 . Esto lo calculó considerando ΔG como

$$\Delta G = \text{área extra} \times \gamma + \text{energía extra por interacciones}. \quad (4)$$

Donde γ es la tensión superficial. Considerando esto encontró que la energía total de Gibbs del sistema es negativa y que las fluctuaciones aumentan cuando el sistema se encuentra en una fase espinodal, esto es cuando $\frac{\partial^2 \Delta G}{\partial d^2} < 0$. También, encontró las componentes de la serie de Fourier, con longitudes de onda Λ , para las cuales las inestabilidades crecen con $\frac{\partial^2 \Delta G}{\partial d^2}$. De esta manera se tiene una longitud de onda de la serie, Λ_c , para la cual las inestabilidades crecen más rápido. Esta es la longitud característica del *dewetting* que depende del espesor de la película y está dada por,

$$\Lambda_c(d) = \sqrt{-\frac{2\pi^2\gamma}{\frac{\partial^2 \Delta G}{\partial d^2}}} = \sqrt{\frac{16\pi^3\gamma}{A_H}} d^2. \quad (5)$$

La segunda igualdad es válida si las interacciones intermoleculares están dadas principalmente por fuerzas de Van der Waals, en este caso A_H (en J) es el coeficiente de Hamaker, el cual describe la fuerza de dispersión atractiva entre las interfases metal-substrato y substrato-ambiente. Además, Vrij encontró una relación para la duración del proceso, τ_D , tal que

$$\tau_D(d) = \frac{24\gamma\eta}{d_0^3 \left(\frac{\partial^2 \Delta G}{\partial d^2}\right)^2} = \frac{96\pi^3\gamma\eta d^5}{A_H^2}. \quad (6)$$

En este caso η (en $Pa \cdot s$) es la viscosidad del líquido metálico. De esto se espera que la longitud de escala del dewetting, Λ_C , sea proporcional al cuadrado del espesor de la película, d^2 y que el tiempo de difusión térmica relevante sea proporcional a d^5 . Estas ecuaciones también se han obtenido por medio del modelo de la inestabilidad hidrodinámica de una película delgada [13].

Esta teoría permite estimar burdamente el diámetro promedio de las NPs [13]. Si suponemos que el volumen de una sección de la película, aproximada por el de un cilindro de radio R y espesor d , contribuye directamente a la formación de una nanopartícula de diámetro D y, además suponemos la conservación del volumen, se tiene que:

$$\frac{\pi}{4} R^2 d = \frac{4\pi}{3} f(\theta) \left(\frac{D^3}{8}\right). \quad (7)$$

Donde $f(\theta)$ es el factor geométrico dado por el ángulo de contacto θ de la partícula con el substrato. Si asumimos que $\theta = 180^\circ$, entonces $f(\theta) = 1$. Si se toma la longitud característica del *dewetting* como radio del cilindro de material que formará a la nanopartícula se obtiene que:

$$D = \left(\frac{24\pi^3\gamma}{A_H f(\theta)}\right)^{1/3} d^{5/3}. \quad (8)$$

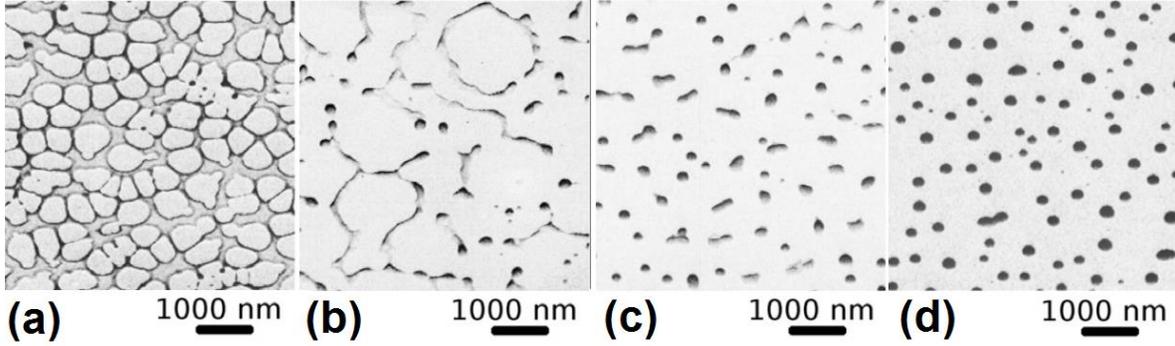


Figura 1.2.2. Proceso de dewetting para una película de 3.8nm de Co para tratamiento con (a) 10 pulsos, (b) 500 pulsos, (c) 3,000 pulsos y (d) 10,500 pulsos. Imagen tomada de [11].

El factor $f(\theta)$ se puede determinar experimentalmente; depende del material y el substrato. Dado que se tienen muchas aproximaciones, el diámetro calculado puede variar hasta un 30% del diámetro promedio experimental.

Del mismo modo, se puede definir la densidad superficial de las NPs como sigue [24]:

$$N(d) = (\Lambda^2)^{-1} = \frac{A_H}{16\pi^3\gamma} d^{-4}. \quad (9)$$

Las ecuaciones (8) y (9) reproducen los resultados experimentales para espesores de películas por debajo de los ~ 20 nm [11, 13, 15, 34]. Pero se ha reportado que el modelo de *dewetting* ya no coincide con los datos experimentales para películas con espesores mayores [15, 26]. Esto probablemente se debe a que la pérdida del material por evaporación empieza a ser importante.

También, se asocia el número de pulsos con la cantidad de tiempo que el material permanece en estado líquido. De tal manera que se tiene un efecto acumulativo en la cantidad de pulsos utilizados. En la Figura 1.2.2 se muestra el proceso de *dewetting* para diferente número de pulsos.

1.2.2 Régimen de ablación

En general, los modelos de la formación de NPs por irradiación láser ignoran la posible pérdida del material durante el proceso. Al ignorar la evidencia de evaporación, el *dewetting* es el principal causante de la síntesis de NPs [7, 13].

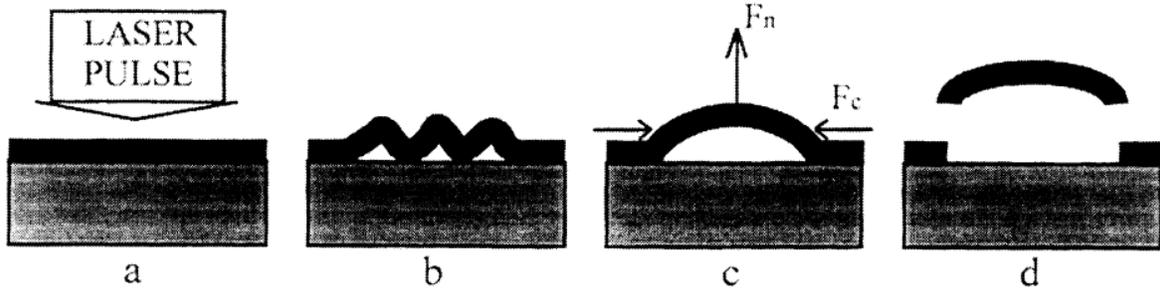


Figura 1.2.3. Mecanismo de ablación de una película delgada por debajo de la temperatura de fusión (T_m). (a) Llegada del pulso láser, (b) la película se expande y se deforma por el calor absorbido, (c) aparecen las fuerzas internas normales y longitudinales, (d) desprendimiento de una sección sólida de película. Esquema tomado de [21].

Existen pocas referencias en el campo de la síntesis de NPs por irradiación láser que consideren en su modelo teórico la evaporación o la ablación del material. Sin embargo, se ha observado que arriba de una fluencia crítica es posible extraer material con pulsos de ns, en particular se ha detectado cúmulos de iones al irradiar películas de Au sobre vidrio de 10 – 100 nm [16, 35].

La ablación del material se refiere a la extracción de material desde la superficie irradiada. Existen distintos procesos que pueden dar lugar a la misma: esfuerzos mecánicos, calentamiento y cambios de fase (evaporación).

Se ha realizado una corrección al modelo del *dewetting* que considera la pérdida de material durante el proceso si se tiene evaporación [15]. El modelo considera el material perdido en términos del flujo de vaporización, el cual depende de la temperatura y se expresa como,

$$\Gamma_e = \sqrt{\frac{M}{2\pi RT}} P_e. \quad (10)$$

En este caso, M es la masa molar del oro, R es la constante universal de los gases, T es la temperatura y P_e es la presión de vapor en equilibrio del Au a la temperatura T dada. En general la variable $P_e(T)$ se expresa como una variable de la temperatura.

Ahora, si se quiere determinar el número de partículas evaporadas, entonces se debe estimar el volumen de material evaporado y debe ser dividido entre el volumen de todas las NPs. De este modo, es posible calcular el coeficiente de corrección para la ecuación (9).

$$K_l = \int_0^t \sqrt{\frac{M}{2\pi RT} \frac{P(T)}{\pi\rho D(d)^2}} dt. \quad (11)$$

Finalmente, la densidad superficial de NPs queda dada por,

$$N(d, t) = \frac{A_H}{16\pi^3\gamma} d^{-4} - K_l. \quad (12)$$

Típicamente, los pulsos de *ns* con energía moderada generan procesos de ablación menos vigorosos y el material eyectado consiste de cúmulos grandes, a diferencia de ablación más fuerte que consiste prácticamente de átomos [26].

Por otro lado, para ablacionar la película delgada no es necesario que la temperatura sea suficientemente alta como para evaporar el material, en este caso la película se “desprende” del sustrato, por lo que se conoce como ablación en fase sólida. A bajas fluencias existen procesos termomecánicos que generan la ablación de la película. Lo anterior se da porque al calentar la película se generan esfuerzos internos que pueden romper y ablacionar la película, esto depende de la adherencia entre el sustrato y la película [21]. Si se aumenta la fluencia y la temperatura de la película alcanza la temperatura de fusión del material, la cantidad de material ablacionado en fase sólida disminuye, pues los esfuerzos termomecánicos que la generan disminuyen [22, 36]. Se ha reportado que la ablación de películas delgadas inicia con algunas decenas de mJ/cm^2 [36].

Uno de los mecanismos para explicar el desprendimiento toma en cuenta que al calentarse, la película se expande y se deforma. Como consecuencia se forman cavidades entre el sustrato y la película que generan fuerzas longitudinales, F_c , y transversales, F_n (Figura 1.2.3). Si se desprecia la expansión del sustrato, la película se despega del mismo si la componente normal de la fuerza generada, F_n , es mayor que la fuerza de adhesión, A , entre el sustrato y la película. Es decir, se tiene desprendimiento de material si [21],

$$A \leq F_n = \frac{Ed}{l} (\alpha_f \Delta T)^{3/2}. \quad (13)$$

En este caso, ΔT es el aumento de temperatura de la película, E es el módulo de elasticidad, α_f es el coeficiente de expansión térmica, l es la longitud de la zona irradiada y d el espesor de la película.

Si se tiene esta fuerza aplicada, un fragmento de película puede salir disparado del substrato, antes de fundirse, con una velocidad dada por [19],

$$V = \frac{\alpha_f F}{\rho c d} \sqrt{\frac{E}{\rho}}. \quad (14)$$

Donde F es la fluencia del láser, ρ es la densidad de la película delgada y c es la capacidad calorífica de la película. La velocidad de los fragmentos expulsados disminuye si parte de la película se funde [21].

Además, la película se expande con cierta aceleración, la cual da lugar a una fuerza inercial por unidad de área,

$$p_{in} = \frac{\alpha_f \Delta T}{\tau_m^2} \rho d^2. \quad (15)$$

Con τ_m el tiempo que le toma a la película calentarse al punto de fusión. Si p_{in} es mayor que la fuerza de adhesión, también se tiene pérdida de material de la película.

Otro mecanismo considera el calentamiento del substrato y el gas atrapado entre la película y el substrato, por defectos durante el crecimiento de las películas. El calentamiento del substrato puede generar deformaciones en el mismo, éstas ocasionan una fuerza normal a la superficie de la película que también puede fomentar la expulsión del material. Además, cuando el pulso láser calienta el sistema, el gas atrapado entre la película y el substrato se expande produciendo una explosión que arranca la película sobre el defecto en la interfase [19].

Una vez que se tiene la temperatura suficiente para fundir la película, las fuerzas mecánicas prácticamente desaparecen. En este caso la ablación se puede dar por los defectos en la interfase del metal y el substrato, como se mencionó en el párrafo anterior.

En general, si la fluencia aumenta la temperatura lo suficiente para evaporar el material, se tiene simultáneamente material sólido ablacionado por efectos termomecánicos, gotas líquidas (ablacionadas por defectos en la interfase) y material evaporado [19, 21].

1.2.3 Influencia de las variables del láser

Para generar NPs a partir de películas delgadas es necesario que la fluencia sea suficiente para que el material llegue a su punto de fusión, F_m . Esta fluencia depende del espesor inicial de la película delgada [13, 15, 28].

En el caso de películas delgadas, la fluencia umbral (F_T) para fundir o evaporar la película depende fuertemente de la profundidad de penetración térmica, l_{th} [22, 37]. En el caso de pulsos de ns , l_{th} depende de la conductividad térmica y de la duración del pulso láser,

$$l_{th} = \sqrt{2\kappa\tau}. \quad (16)$$

Para espesores tales que $d \leq l_{th}$ la fluencia umbral aumenta linealmente con el espesor de la película y una vez que $d > l_{th}$ la fluencia umbral requerida para fundir o ablacionar la película es constante [37]. Es importante distinguir entre la densidad de energía crítica $\epsilon_T = F_T/l_{th}$, requerida para fundir o evaporar y, la densidad de energía en el volumen $\epsilon_\alpha = F_T\alpha$ dada por la longitud de absorción óptica. Esto es porque sólo una parte de la energía dada por la absorción óptica es utilizada para fundir o ablacionar la película.

En [37] proponen un modelo térmico para calcular la fluencia umbral de fusión y evaporación de películas delgadas metálicas con espesores tales que $\alpha^{-1} < d < l_{th}$, que es consistente con los datos experimentales. Para ello utilizan que el pulso láser genera un cambio de temperatura uniforme en la película dado por,

$$\Delta T = \Delta Q/C_p. \quad (17)$$

En este caso ΔQ es la energía absorbida del pulso (que está dada por la ecuación (3)) y C_p la capacidad calorífica a presión constante.

Para películas metálicas depositadas sobre malos conductores térmicos, como el vidrio, se ha encontrado que [37]:

$$F_T = K \left\{ \left[\rho_f c_f - \frac{l_{th,s}}{l_{th,f}} \rho_s c_s \right] d + l_{th} \rho_s c_s \right\} \quad \text{si } d \leq l_{th,f}, \quad (18)$$

$$F_T = K \rho_f c_f l_{th,f} \quad \text{si } d > l_{th,f}.$$

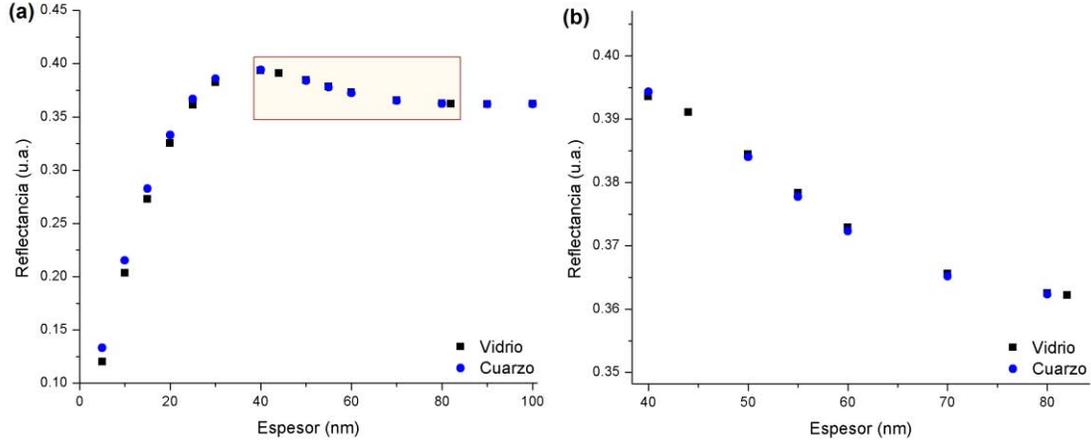


Figura 1.2.4. (a) Valores de la reflectancia para $\lambda = 355\text{nm}$ dependiendo del espesor para Au sobre vidrio y sobre cuarzo. (b) Se muestran los datos para los espesores que se manejan en este trabajo, los cuales se muestran en el recuadro de (a). Datos obtenidos de [38].

En este caso $K = \frac{\Delta T}{(1-e^{-\alpha z})(1-R)}$, R es la reflectancia, ρ es la densidad y c el calor específico de la película y del sustrato (subíndice f y s , respectivamente). ΔT es el incremento en la temperatura requerido para fundir o evaporar el material y es constante para cada material [22].

Por otro lado la reflectancia, R , de la película delgada también depende del espesor [15]. El coeficiente R , se puede calcular con la ecuación de Fresnel de reflexión para una película delgada con incidencia normal:

$$R = \frac{r_{12} + r_{23}e^{2i\beta}}{(1 + r_{12} + r_{23}e^{2i\beta})^2}. \quad (19)$$

Donde $\beta = \frac{2\pi d}{\lambda}n_g$, en este caso r_{12} y r_{23} son los coeficientes de reflexión entre la interfase aire-oro y oro-sustrato respectivamente, d es el espesor de la película delgada, λ la longitud de onda del pulso y n_g el índice de refracción del oro. Además, como el pulso incidente es normal a la superficie,

$$r_{ij} = \frac{N_i - N_j}{N_i + N_j}. \quad (20)$$

En la Figura 1.2.4 se muestra la variación de R para el caso de una película de Au sobre vidrio y sobre cuarzo, cuando la longitud de onda incidente es $\lambda = 355 \text{ nm}$. Para los espesores utilizados en este trabajo R se encuentra en el rango de ~ 0.39 a 0.36 .

La dependencia de la fluencia umbral con el espesor no es necesariamente monótona. En [15] encontraron experimentalmente un mínimo en la fluencia umbral para películas de 20 nm al irradiar con pulsos de 10 ns con $\lambda = 532 \text{ nm}$.

Una vez que la fluencia umbral ha sido alcanzada se tienen nanopartículas. Al aumentar la fluencia se ha observado que el tamaño promedio de las NPs disminuye levemente (para espesores menores a 20 nm y considerando que no tienen evaporación), sin embargo el efecto es muy pequeño y se considera de bajo impacto [7, 15, 34]. En contraste, también se ha reportado un leve aumento del diámetro promedio con la fluencia [16], pero ha sido atribuido a la evaporación de las NPs chicas, aumentando el diámetro promedio. En general, podemos considerar que la influencia de la variación de la fluencia en el diámetro es pequeña [24]. Para fluencias aún más altas se ha reportado afectación del sustrato, por ejemplo en forma de agujeros [39].

Otra variable del láser que debe ser tomada en cuenta es el número de pulsos aplicados. Dado que el tiempo de enfriamiento de la película después de un pulso es del orden de $\sim 100 \text{ ns}$, cada pulso se puede considerar térmicamente independiente del siguiente. La única diferencia que encuentra el siguiente pulso es la superficie.

Existen varios estudios que realizan el tratamiento desde un pulso hasta más de 1000 pulsos [11]. De esto se ha reportado que para generar NPs con un pulso es necesario aumentar mucho más la fluencia, entonces, irradiar con múltiples pulsos puede generar nanopartículas a fluencias más bajas [6]. El número de pulsos ha sido asociado al tiempo, τ_D , que dura el *dewetting*, de tal manera que a mayor número de pulsos τ_D es mayor. No se ha reportado gran influencia de la variación del número de pulsos en las NPs finales [15].

1.2.4 Efecto de las variables de la película

Las propiedades del sustrato y el material de la película delgada pueden cambiar las características finales de las NPs (las constantes físicas, ópticas y térmicas de los materiales utilizados en este trabajo se muestran en la Tabla 1). La formación de NPs

por este método se da cuando la adherencia entre la película y el sustrato es pobre. Una adherencia pobre quiere decir que el ángulo de contacto entre el metal y el sustrato es mayor a 90° (el metal no moja al sustrato). En Au sobre SiO_2 se ha medido un ángulo de contacto de $\sim 120^\circ$ [7], por lo tanto, se pueden generar NPs a través del *dewetting*.

Las variables de la película son muy importantes en la generación de NPs, ya que la influencia de la irradiación incidente depende de las características ópticas y térmicas de la película, esto se puede ver en las ecuaciones de I , Q , F_T y R (ecuaciones (2), (3), (18) y (19) respectivamente).

Una de las características más estudiadas ha sido la variación del espesor inicial de la película delgada. Se ha reportado el aumento del diámetro con el espesor de la película para espesores por debajo de 15 nm [7, 14, 15, 30] e inclusive, como ya se vio, algunos reproducen bien la dependencia dada por la ecuación (8).

Por otro lado, también se ha reportado que para espesores más grandes decrece el diámetro de las NPs más grandes [16, 26]. Puede ser por varias razones, como la pérdida de calor en el medio, el aumento de la reflectancia del pulso en la película e inclusive la evaporación de la película.

Tabla 1. Constantes térmicas, ópticas y físicas del Au, el vidrio y el cuarzo.

	Au	Vidrio (Soda-lime Glass)	Cuarzo (FusedSilica)
Densidad (g/cm^3)	19.3[40]	2.47[40]	2.2[40]
Temperatura de fusión $T_m(K)$	1338[40]	-	-
Temperatura de ebullición $T_b(K)$	3080[40]	-	-
Capacidad calorífica $C_P (J/gK)$	0.13[40]		-
Conductividad térmica $\kappa(W/cmK)$	3.17[40]	0.93×10^{-2} [40]	3.7×10^{-3} [40]
Coefficiente de absorción (m^{-1}) en $355nm$	5.3×10^7 [40]	-	-

Constante Hamaker $A_H(10^{-21}J)$	310[40]	~65[40]	~65[40]
Índice de refracción (en 355nm)	1.74 + 1.85i [40]	-	1.477[40]

1.3 Plasmón de superficie

La resonancia del plasmón de superficie (SP, por sus siglas en inglés) es la propiedad óptica más impresionante de las NPs metálicas. Consiste en una oscilación colectiva de los electrones de conducción que son excitados por el campo electromagnético de la luz. Dado que los electrones en una nanopartícula están confinados en las 3 dimensiones, las oscilaciones de los electrones inducen un campo eléctrico alrededor de la NP que puede ser mucho mayor que el incidente [41].

Las NPs no son las únicas estructuras metálicas en nanoescala que exhiben plasmones de superficie, pero el confinamiento de los electrones genera un SP localizado. En otras estructuras con dimensiones más grandes comparadas con la longitud de onda incidente, se generan SP extendidos que se propagan por la interfase entre el metal y el medio dieléctrico. El tipo de SP que se genera depende del tamaño del sistema (L) y de la longitud de onda incidente (λ) [41].

- $\lambda > L$: SP localizado.
- $\lambda < L$: SP extendido que se propaga por la interfase entre el metal y el dieléctrico.
- $\lambda \sim L$: algunos modos del SP pueden ser excitados.

1.3.1 Significado físico del plasmón localizado

Dado que nos interesan las NPs, consideraremos sólo los SP localizados. Para entender mejor la formación del SP se hacen algunas analogías con los osciladores de mecánica clásica. Recordemos que las NPs metálicas pueden ser descritas como una red de núcleos de iones con electrones de conducción moviéndose casi libremente. De este modo, cuando la partícula es iluminada, el campo electromagnético de la luz incidente

ejerce una fuerza sobre los electrones, moviéndolos hacia la superficie de la nanopartícula.

Estando en la superficie, la carga negativa se concentra en un lado y la positiva en el lado contrario, generando un dipolo (Figura 1.3.1). El dipolo genera un campo eléctrico contrario al incidente (E_{RES}), generando una fuerza que regresa a los electrones a su posición original. Si los electrones se separan más, el dipolo genera un campo más grande, entonces se tiene una fuerza restauradora mayor, como un resorte cuya fuerza restauradora depende del desplazamiento desde la posición de equilibrio.

Haciendo una analogía con un resorte, si los electrones se mueven de la posición de equilibrio y retiramos el campo que ejerce la fuerza sobre ellas, éstas se quedarán oscilando con una frecuencia dada, llamada frecuencia de resonancia. En el caso de los plasmones se llama *frecuencia plasmónica* (ω_p).

Si se aplica una fuerza externa, la amplitud de oscilación será máxima (mayor absorbancia) para la frecuencia de resonancia. Por ello, al iluminar con todas las longitudes de onda, el espectro de absorbancia tendrá un máximo en la frecuencia plasmónica (o varios máximos dependiendo de la geometría de las NPs, como se verá más adelante). La frecuencia plasmónica en el caso de NPs metálicas se encuentra en el UV y en el visible (Figura 1.3.3) [27, 41], en particular el de oro se encuentra entre 520 nm y 580 nm [27].

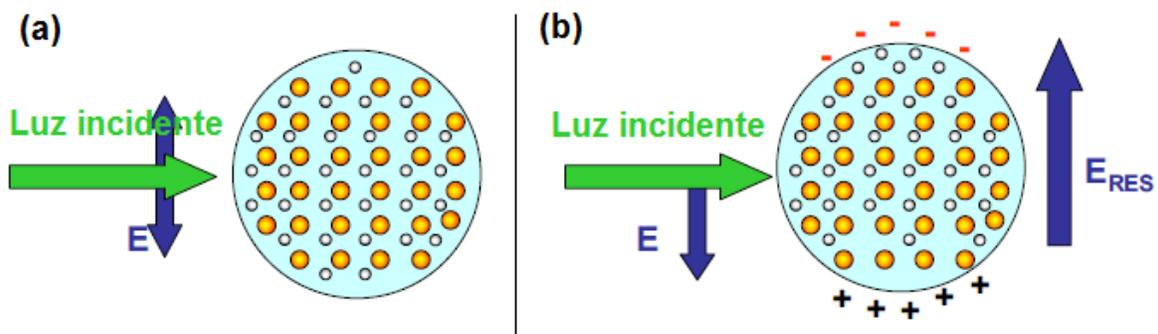


Figura 1.3.1. (a) Campo E de la luz antes de incidir en una nanopartícula metálica. (b) Los iones y electrones se alinean con el campo incidente, generando un campo eléctrico de restauración E_{RES} . Imagen tomada de [41].

1.3.2 Fundamentos de los SP en NPs metálicas

Cuando la luz interactúa con un medio puede ser absorbida. En este caso se puede expresar la absorción de la luz con un coeficiente de absorción $\alpha = 4\pi k/\lambda_0$ donde k es la componente compleja del índice de refracción y λ_0 es la longitud de onda de la luz antes de tocar el material. Al ser absorbida, la intensidad de la luz, I , decrece con la profundidad del material, x , como dicta la ley de Beer-Lambert [42].

$$I = I_0 e^{-\alpha x}. \quad (21)$$

La longitud de penetración de la luz en el material está íntimamente relacionada con el coeficiente de absorción: $\delta = \alpha^{-1}$. El valor de k , para el Au, es de 1.49. Considerando $\lambda_0 = 355 \text{ nm}$ se tiene $\alpha \sim 5.3 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$, por tanto $\delta \sim 19 \text{ nm}$ [8].

Sin embargo, cuando la luz interactúa con un medio con NPs, la luz puede ser absorbida o dispersada. A la suma de ambos procesos se le conoce como extinción. Análogo a la ecuación (21), al pasar por un medio con NPs la intensidad de la luz decae como

$$I(x) = I_0 e^{-C\sigma x}. \quad (22)$$

Donde I_0 es la intensidad inicial, C es la concentración de NPs por unidad de volumen y σ es su sección transversal de extinción.

Cuando aplicamos un campo electromagnético externo la polarización del metal queda dada por $\mathbf{P} = \epsilon_0 \chi(\omega) \mathbf{E}$, donde $\chi(\omega)$ es la susceptibilidad dieléctrica. Además $\epsilon(\omega) = 1 + \chi(\omega)$ denota la función dieléctrica del metal. Esta función contiene toda la información de la respuesta óptica y está íntimamente relacionada con la estructura de bandas. Recordemos que $\epsilon = \epsilon_1 + i\epsilon_2$ es tal que $N = n + ik = \sqrt{\epsilon}$ es su relación con el índice de refracción del material.

Para conocer $\epsilon(\omega)$ en un metal noble podemos usar el modelo de Drude, el cual asume que no hay interacciones entre los electrones y la red de iones, en este caso $E_n(\mathbf{k}) = \frac{\hbar k^2}{2m_e}$ [40]. Los valores para $\epsilon(\omega)$ del Au (Figura 1.3.2) fueron medidos por Johnson y Christy [43].

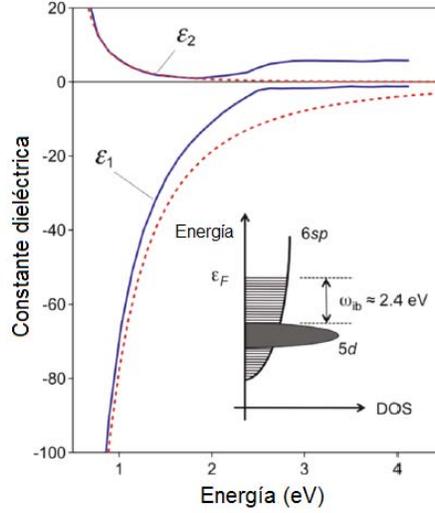


Figura 1.3.2. Parte real e imaginaria de la constante dieléctrica del Au. La línea punteada es el cálculo con el modelo de Drude. El recuadro muestra una representación de la estructura de bandas del Au, ϵ_F es la energía de Fermi y ω_{ib} la frecuencia de las transiciones interbanda. Tomada de [44].

En los metales nobles (cuyo estado base tiene configuración $(n-1)d^{10}ns^1$), los electrones de conducción se encuentran en una banda de energía híbrida $s-p$. Además, la última banda de valencia (que corresponde a la superposición de varios niveles de energía de los niveles $(n-1)d$) está muy cerca del nivel de Fermi (Figura 1.3.2). Por esto, la función dieléctrica del oro se puede considerar como la suma de un término interbanda $\epsilon_{IB}(\omega)$ y el término de Drude $\epsilon_D(\omega)$, que considera electrones de conducción libres (pensando en que ambos términos son independientes). La importancia del término $\epsilon_{IB}(\omega)$ depende del material ya que las transiciones interbanda sólo pueden darse a energías mayores que la energía umbral $\hbar\omega_{ib}$, característica del metal. En particular, para el Au este término es importante pues el inicio de las transiciones interbanda es a los $\sim 2.4 \text{ eV}$ ($\sim 517 \text{ nm}$), que se encuentra en el visible [27, 45-47]. De este modo, la función dieléctrica está dada por,

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_{IB}(\omega) + \epsilon_D(\omega). \quad (23)$$

Esto es porque $\epsilon_{IB}(\omega)$ se asocia a las transiciones entre la banda $s-p$ (transiciones intrabanda) y $\epsilon_D(\omega)$ a las transiciones entre las bandas d y $s-p$ (interbandas) [48]. En el modelo de Drude se tiene que,

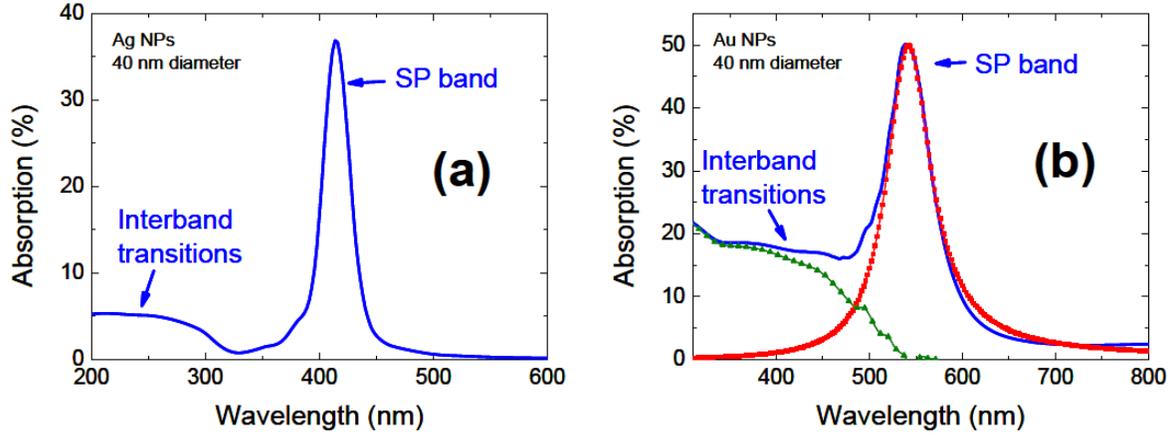


Figura 1.3.3. Espectro de absorbancia para (a) Ag y (b) Au. Se muestran las contribuciones de las transiciones interbanda. Imagen tomada de [41].

$$\epsilon_D(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i\gamma_b)}. \quad (24)$$

Donde $\omega_p = \left(\frac{ne^2}{\epsilon_0 m_e}\right)^{1/2}$ es la frecuencia del plasma, con la densidad de electrones, m_e la masa efectiva de los electrones y γ_b es la constante de amortiguamiento que se relaciona con el camino libre medio de los electrones, l , por $\gamma_b = v_F/l$. En este caso v_F es la velocidad de Fermi. En el caso del Au se tiene que $v_F = 1.4 \times 10^6$ m/s y $\gamma_b = (15 \text{ fs})^{-1}$ [44]. El camino libre medio a temperatura ambiente del Au en bulto es de 38 nm [49].

Si se tienen partículas de tamaño menor al camino libre medio la constante de amortiguamiento cambia por $\gamma(l_{eff}) = \gamma_b + Av_F/l_{eff}$. Donde l_{eff} es el camino libre medio de los electrones y A es una constante que depende de la interacción electrón-superficie [44].

Por lo anterior, los espectros de absorbancia en el UV y el visible del Au son la suma de las excitaciones interbandas e intrabandas (Figura 1.3.3).

Dado que los plasmones son producto de la interacción luz-materia, para conocer exactamente el SP se deben resolver las ecuaciones de Maxwell con las condiciones a la frontera determinadas por el problema en cada caso. La teoría de Mie da una solución exacta para NPs esféricas en un medio homogéneo, asumiendo que no interactúan entre ellas o con el potencial dado por los iones [50].

Existen otros modelos para calcular el SP dependiendo del tamaño de las NPs, el medio en el cual se encuentran, su forma e interacciones, una revisión de ellos se encuentra en [41, 47].

1.3.3 Elementos que cambian la forma del plasmón

Generalmente se miden los espectros de absorbancia en lugar de los espectros de extinción, ya que suelen utilizarse espectrofotómetros que miden la cantidad de luz transmitida y la relacionan con la absorbancia. La relación exacta entre ambos se menciona con detalle más adelante.

La forma de los espectros de absorbancia depende de muchas variables, como son: el tamaño de las NPs, la dispersión de tamaños, la constante dieléctrica del medio en el cual se encuentran inmersas, la forma de las NPs, si se encuentran aglomeradas, etc. Por ello, se presenta una lista resumida de la influencia de cada variable en el SP.

- **Tamaño de las NPs:** se tienen dos regímenes para este caso. Si las NPs son mucho menores que la longitud de onda utilizada ($< 50 \text{ nm}$) o si son del orden de la longitud de onda que se utiliza ($> 50 \text{ nm}$). Para las partículas pequeñas, a mayor tamaño mayor intensidad y menor ancho de la banda de resonancia. Además se tiene un corrimiento al rojo al aumentar el tamaño. Si se tienen NPs grandes ya no pueden ser modeladas como un dipolo, así que aparecen más picos en el espectro de absorbancia [41]. Asimismo, para partículas más grandes se espera un aumento en la absorbancia, ya que pueden dispersar más [27].
- **Dispersión de tamaños:** por la manera experimental de obtener el espectro de absorbancia, se tiene un promedio ponderado de todas las NPs presentes. Una mayor dispersión de tamaños generan un ensanchamiento de la banda de absorción (generalmente medido en FWHM). Sin embargo, no es posible determinar el tamaño de las NPs sólo por el FWHM, ya que depende del tamaño promedio y de la anchura de la distribución de tamaños.
- **Forma de las NPs:** la forma se relaciona con la cantidad de carga acumulada en la superficie de la nanopartícula que cambia la fuerza restauradora de la que se habló en un principio. Para nanoesferas se tiene un pico en el espectro de

absorbancia [27]. En general, cualquier desviación de la forma esférica cambia el pico de resonancia a longitudes de onda más grandes [41]. Si se tienen nanobarras, por ejemplo, se tienen dos direcciones de oscilación, una longitudinal y una transversal. Esto genera dos picos de resonancia en el espectro, se pueden separar los picos usando luz polarizada.

- **Medio que las rodea:** durante la excitación del SP la carga acumulada genera un campo en la vecindad de la nanopartícula, como el dieléctrico se polariza el campo genera una acumulación de carga en la interfase entre el dieléctrico y la nanopartícula. Esto hace que la carga neta en la nanopartícula sea menor, entonces la fuerza de restauración disminuye y, por tanto, la frecuencia de resonancia disminuye. La intensidad de la resonancia también aumenta al aumentar la función dieléctrica del medio. En resumen, aumentar la constante dieléctrica del medio desplaza el SP a longitudes de onda más grandes [41].
- **Interacción entre NPs:** si las NPs están suficientemente cerca, la luz incidente y el campo de las NPs vecinas afectan las condiciones de resonancia. En general, la interacción entre NPs genera un corrimiento al rojo y aumenta el FWHM [41, 51]. Para ciertos arreglos es posible generar interferencias controladas que permiten controlar la frecuencia de resonancia del SP [41]. Puesto que el campo creado por una nanopartícula decrece rápidamente, sólo las partículas adyacentes tienen un impacto grande.

1.3.4 Información de las interbandas

Como ya se ha mencionado, las transiciones interbanda del Au son transiciones entre el nivel d (estados completamente llenos, bajo la energía de Fermi) y $s - p$ semi-llenos (estados en la banda de conducción). En el caso de bajas energías (de 0.5 a 1.5 eV, generalmente) las propiedades ópticas se deben principalmente a transiciones intrabanda [49].

Con frecuencia se han tomado los valores de la absorbancia en la zona de interbandas para relacionarlos con valores relativos a la cantidad del metal presente [46, 52-56]. Esto porque el espectro de absorbancia en esta zona no cambia con el tamaño de las NPs (para NPs con diámetros mayores a 2.5 nm). Se ha reportado que la zona entre

300 *nm* y 400 *nm* no cambia con las características de las NPs [57]. Sin embargo, las interbandas pueden ser más prominentes en la zona de UV si las NPs tienen diámetros menores que 2.5 *nm*, ya que para un número reducido de átomos las bandas de energía no están bien formadas [41, 58].

Por otro lado, los cambios en las concentraciones generan cambios proporcionales en los valores de absorbancia. Incluso se ha verificado la relación lineal entre la absorbancia en las interbandas y la concentración de plata medida por espectroscopia de absorción atómica (AAS por sus siglas en inglés) en NPs de plata [59].

Para el caso de $\lambda = 400 \text{ nm}$ se ha comprobado por dispersión de rayos X para ángulos pequeños (SAXS por sus siglas en inglés) es posible determinar la concentración de Au con un margen del 30% de error [46]. En oro es recomendable tomar transiciones por debajo $\lambda = 400 \text{ nm}$ pues sobre esta longitud de onda la influencia del plasmón es grande. Se debe tener en cuenta que los materiales orgánicos contribuyen al espectro de absorbancia por debajo de los 400 *nm* [46, 60, 61].

Para coloides, es aceptado utilizar la absorbancia en 400 *nm* para encontrar el número de átomos de Au [60, 61]. En el caso de NPs de Au sobre vidrio se han utilizado longitudes de onda por debajo de 450 *nm* [62, 63]. En resumen, se ha reportado que es posible utilizar las interbandas, por debajo de 450 *nm* en oro, como una medida relativa de la cantidad de oro presente. Esto es muy útil, ya que realizar medidas de espectros de absorbancia es mucho más sencillo y barato que AAS o SAXS, y no es destructivo.

1.3.5 Espectroscopia UV-Vis

Dado que la frecuencia de resonancia plasmónica de las NPs metálicas se encuentra en el UV y en el visible, la técnica utilizada para medirla es espectroscopia UV-Vis. En este caso se miden las transiciones electrónicas del material al interactuar con luz de longitud de onda entre 190 *nm* y 800 *nm*.

La fracción de la intensidad de la luz incidente que atraviesa una muestra es definida como transmitancia óptica:

$$T = I/I_0, \quad (25)$$

En este caso I_0 es la intensidad de la luz incidente, de una longitud de onda dada, e I es la intensidad de la luz que atraviesa la muestra. Por otro lado, la absorbancia es una medida de la atenuación causada por la combinación de múltiples procesos como absorción, reflexión y dispersión de la luz, entre otros. A diferencia de la extinción, la absorbancia incluye la atenuación por la reflexión de la luz. La absorbancia se relaciona con la transmitancia como sigue:

$$A = -\log T. \quad (26)$$

1.4 Métodos ópticos *in situ*

El estudio *in situ* del cambio en la morfología de las películas delgadas al ser irradiadas por pulsos láser es de gran interés para determinar la escala temporal de los procesos involucrados y entender el fenómeno. Para ello se ha realizado este tipo de estudios por distintas técnicas, como son microscopía electrónica de barrido (SEM) [64], deflectometría [65], reflectividad [14, 31, 66], y transmitancia [14, 67].

Los métodos ópticos se utilizan para estudiar y caracterizar procesos de manera no destructiva. Uno de los métodos ópticos más usados es la espectroscopia, como es el caso del estudio del espectro de absorbancia. En el caso de ablación láser, la espectroscopia de emisión es muy usada cuando la energía es suficiente para generar un plasma. Si la fluencia es baja se pueden usar otros métodos, entre ellos se encuentran la transmitancia, reflectancia y deflectometría de un haz láser. En este trabajo se utiliza la deflectometría y la transmitancia de láseres He-Ne para el estudio *in situ* del proceso.

1.4.1 Transmitancia

La transmitancia estudia los cambios de la intensidad de la luz transmitida a través de la zona tratada durante el proceso. Para su estudio es necesario colocar un láser He-Ne que atraviese la muestra y un detector de respuesta rápida.

El problema con los estudios de transmitancia es que no es posible realizarlos cuando la muestra es opaca. La transmitancia puede estudiar películas delgadas cuyo espesor

máximo sea del orden de $\sim 3\alpha^{-1}$. A pesar de que es una técnica fácil de implementar, no es muy versátil. Por esta razón los estudios de reflectividad son mucho más populares. Este tipo de estudio ha sido utilizado para monitorear el crecimiento de películas delgadas para las cuales el haz es absorbido por la película pero no absorbido por el sustrato [68].

Para este estudio se puede aplicar esta técnica pues el sustrato es transparente en el visible y las NPs de oro absorben poco en la longitud de onda de emisión del láser He-Ne utilizado ($\lambda = 632.8 \text{ nm}$) (Figura 1.3.3(b)). Entonces, el análisis de la intensidad transmitida permite percibir en tiempo real los cambios en la morfología de la película y también es sensible al material eyectado.

1.4.2 Deflectometría

La técnica de deflectometría consiste en detectar la desviación de un haz láser continuo He-Ne paralelo a la superficie a estudiar (Figura 1.4.1). El haz se desvía debido a los cambios de índice de refracción del medio en el cual se propaga.

Los gradientes de índice de refracción pueden darse por cambios de temperatura (si sólo se toman en cuenta cambios de temperatura es llamada deflectometría fototérmica o efecto *mirage* [69, 70]) o por cambios de presión en el medio [71, 72].

En particular para este experimento, la deflexión del haz de prueba puede producirse por varios factores: (i) cambio en la temperatura del medio debido a la transferencia de calor desde la película metálica irradiada, (ii) cambio en el índice de refracción debido al paso de una onda de choque, (iii) esparcimiento del haz continuo debido a la eyección de material desde la película y/o el sustrato. De este modo, el registro de tal deflexión permite determinar la escala de tiempo en que ocurren los fenómenos enlistados aunque no sea posible distinguir a cuál de ellos se debe tal cambio.

La detección de la onda de choque se debe a que cuando un pulso láser irradia un sólido, una onda acústica se propaga por el mismo. Si la fluencia es suficientemente alta, la onda acústica también se puede propagar de la superficie al gas que la contiene [72]. Al propagarse la onda acústica, la diferencia de densidad genera una perturbación en el índice de refracción del medio, el cambio del índice de refracción desvía el haz láser.

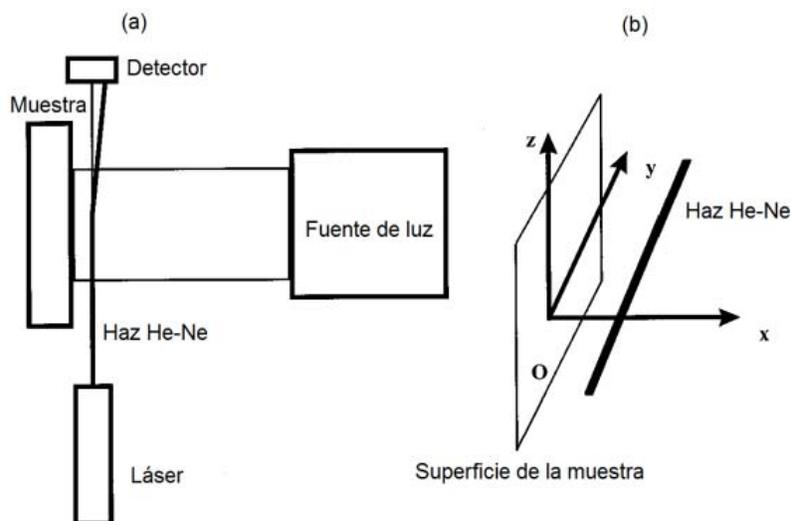


Figura 1.4.1. (a) Montaje utilizado para llevar a cabo mediciones de deflectometría, se muestra el haz láser rasante a la muestra y el detector que típicamente es un fotodiodo. (b) Sistema coordinado usado para las ecuaciones. Imagen tomada de [73].

También se ha utilizado deflectometría en vacío para medir la fluencia umbral de ablación en sólidos y para medir las velocidades de los grupos ablacionados [71].

El diferencial del ángulo que se desvía el haz deflectado queda dado por la variación del índice de refracción,

$$d\phi = \frac{1}{n} \frac{\partial n}{\partial x} dy \quad (27)$$

Para calcular el ángulo total de deflexión, ϕ , se debe integrar la ecuación (27). Para ello, es necesario conocer la variación de n , respecto a la temperatura, T [69, 71, 73] o la densidad, ρ [72, 74]. Una variante típicamente utilizada es colocar una navaja frente al fotodiodo cuando el haz de prueba es gaussiano, para así conocer la variación en el voltaje que registra el fotodiodo, ΔV , dependiendo del ángulo deflectado, ϕ [74].

En este trabajo, sólo se midió el cambio de intensidad de la luz del haz de prueba rasante a la superficie de la película y no se realizó el estudio del cambio del ángulo ϕ . Por ello, la deflexión del haz no solamente se debe al cambio de n como en la ecuación (27). En nuestro caso la señal obtenida es la suma del cambio de trayectoria del haz al variar el índice de refracción y al esparcimiento de la luz en la vecindad de la zona tratada debido a material eyectado.

Capítulo 2 Metodología

En este capítulo se describe el proceso experimental seguido para realizar la investigación presentada en este trabajo. Primeramente, se describe el método de preparación de las películas delgadas que se irradiaron. En una segunda sección se habla del montaje utilizado para el tratamiento de las películas delgadas por irradiación láser con presión controlada.

Finalmente, se tienen dos secciones en las cuales se mencionan las técnicas de caracterización de las muestras irradiadas. Las técnicas de caracterización se separaron en aquellas realizadas después del tratamiento (microscopía electrónica de barrido y la medición de la absorbancia de las muestras), y las realizadas al momento de la síntesis de NPs (transmitancia y deflectometría).

2.1 Depósito de películas delgadas

Las películas de Au se depositaron por pulverización catódica (*sputtering*) sobre dos tipos de sustratos: portaobjetos de vidrio Corning (Soda lime glass 2947) y obleas de cuarzo (Fused Silica, Ted Pella 16002-1). Los sustratos fueron elegidos por la baja adherencia que tienen con el Au. El depósito de las películas delgadas fue realizado por el M. en A. Alejandro Esparza en el Laboratorio de Películas Delgadas del Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico (CCADET).

Es importante mencionar que para obtener un depósito óptimo se requiere limpiar los sustratos antes del mismo. Para ello, primero se utiliza concentrado de Branson diluido a un 2% en agua desionizada. A continuación, se realizan una serie de baños ultrasónicos durante 5 minutos. Finalmente, se enjuagan durante 10 minutos con agua desionizada y se secan con aire comprimido.

Posteriormente se procede al depósito. Para éste se utilizó el equipo de *sputtering* DC a 30 W con una atmósfera de Ar de $3 \times 10^{-3}\text{ Torr}$. Los voltajes utilizados variaron entre 1170 V y 1520 V . Por otro lado, las corrientes estuvieron entre 0.009 A y 0.015 A .

Los espesores de las muestras fueron caracterizados por microscopía de fuerza atómica (AFM) en el Laboratorio Universitario de Caracterización Espectroscópica (LUCE) del CCADET, UNAM por el M. en C. José Guadalupe Bañuelos.

2.2 Tratamiento por irradiación láser

Una vez depositadas las películas delgadas se sometieron a la irradiación por láser pulsado para generar las NPs. En este trabajo se variaron tres parámetros involucrados en el proceso: el espesor inicial de la película delgada, la fluencia del láser pulsado y la presión a la cual se realiza la irradiación.

2.2.1 Montaje experimental

Las muestras fueron irradiadas con un láser pulsado Nd:YAG (*EKSPLA NL300*) con longitud de onda de 355 nm (tercer armónico), cuya duración del pulso es de 7 ns . Para realizar el tratamiento láser se irradiaron todas las muestras con un tren de 5 pulsos a una frecuencia de 10 Hz . En trabajos anteriores se comprobó que la energía del láser utilizado no varía con la frecuencia de disparo [75].

Por el interés en estudiar el fenómeno a presión atmosférica y en vacío, el láser fue colocado frente a una cámara de vacío de acero inoxidable, dentro de la cual se colocó la película delgada.

La muestra a irradiar fue colocada sobre un porta muestras montado a un motor con movimiento en XY, controlado mediante *LabView*. Lo anterior para realizar el tratamiento en distintas partes de la muestra trasladándola sin abrir y cerrar la cámara de vacío.

El láser Nd:YAG se colocó perpendicular a la muestra a irradiar para evitar la deformación del pulso gaussiano al pasar por componentes ópticos. El pulso atraviesa una ventana de cuarzo de caras paralelas en una de las tapas de la cámara de vacío. El único objeto óptico añadido fue una lente convergente de cuarzo de 1 m de distancia focal para manipular el tamaño del *spot* del láser en el blanco. La lente también permite manipular

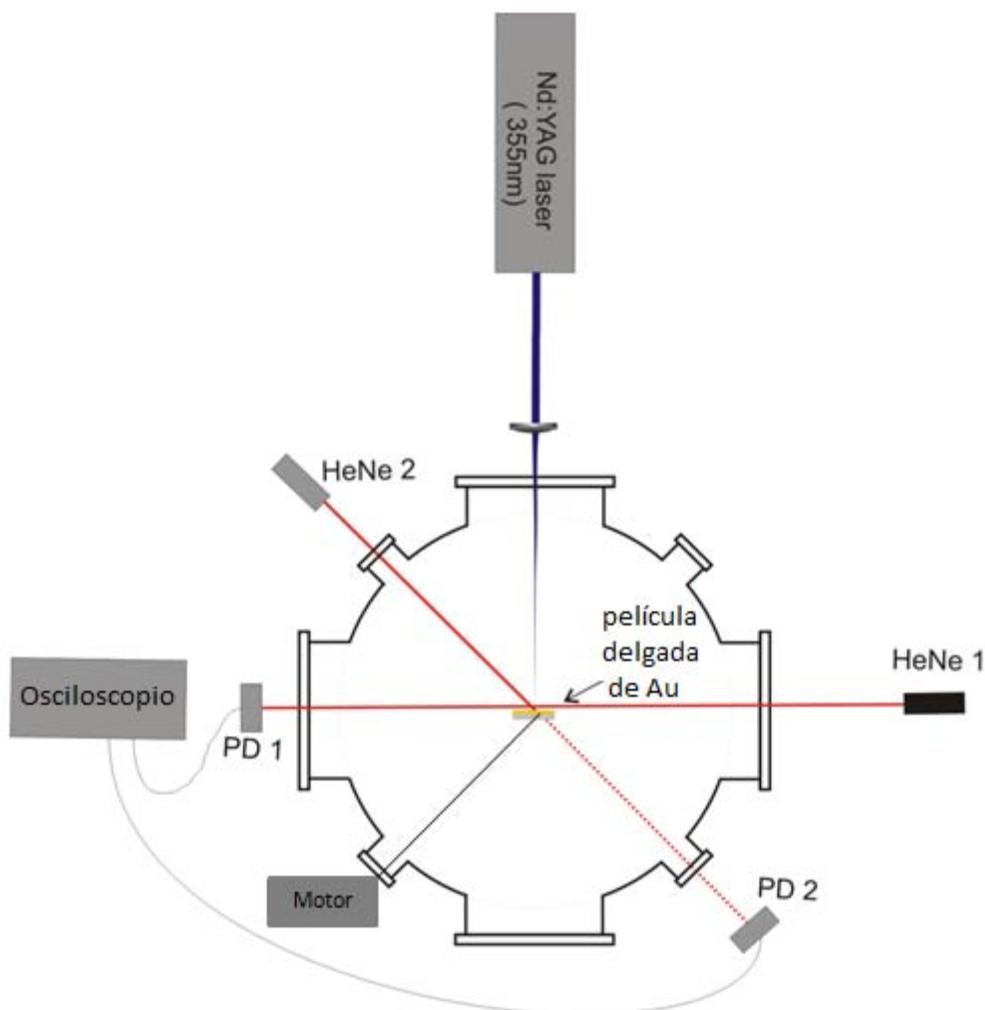


Figura 2.2.1. Montaje experimental para la irradiación de películas delgadas de Au en presión atmosférica y vacío.

la fluencia y el área que se puede tratar. En la Figura 2.2.1 se muestra el esquema experimental descrito.

Al montaje ya mencionado se le añadieron dos láseres He-Ne (633 nm) y dos fotodiodos de respuesta rápida para detectar la intensidad de cada láser. Los fotodiodos fueron colocados en puntos antípodas de su respectivo láser. Como se muestra en la Figura 2.2.1, el láser *He-Ne1* se encuentra alineado con dirección paralela a la película, rasante a la superficie del sustrato y a la misma altura que el pulso incidente del Nd:YAG. Este láser es utilizado para realizar el análisis de deflectometría *in situ*. El láser *He-Ne2* atraviesa la muestra donde el pulso láser Nd:YAG incide en la película delgada, de este

modo permite estudiar la cantidad de luz transmitida a través de la zona tratada durante el proceso.

La intensidad de luz de ambos láseres continuos se detecta con fotodiodos rápidos conectados a un osciloscopio. El osciloscopio se dispara con los pulsos del Nd:YAG utilizando otro fotodiodo rápido que se encuentra justo después de la lente convergente, antes de la ventana de la cámara de vacío. El osciloscopio se configuró para registrar la señal de los fotodiodos con resolución de 2 ns durante $\sim 400\ \mu\text{s}$.

2.2.1.1 Variación de la fluencia

Uno de los parámetros que nos interesa estudiar es el efecto de la fluencia en el proceso de síntesis de NPs. Dado que la lente convergente quedó fija durante el tratamiento de todas las muestras, el área del *spot* del pulso fue siempre la misma, $(4.63 \pm 0.03)\text{ mm}^2$, y la fluencia fue variada para cada muestra con la energía del láser. La energía del láser Nd:YAG fue controlada con el retraso entre la lámpara de flash y el *Q-Switch*.

Una vez medido el diámetro del *spot* del pulso en la muestra, con ayuda de papel fotográfico, se calculó la energía necesaria para que la fluencia tuviera los tres valores siguientes: 200 mJ/cm^2 , 300 mJ/cm^2 y 400 mJ/cm^2 . Estas fluencias fueron escogidas porque se ha reportado síntesis de NPs a partir de películas delgadas al irradiar con ese rango de valores [6, 7, 14, 75, 76].

2.2.1.2 Variación del espesor

Otro de los parámetros a estudiar es la influencia del espesor inicial de la película a irradiar. Para esto, se escogieron cuatro de las muestras de Au depositado sobre vidrio con los siguientes espesores 44 nm , 55 nm , 60 nm y 82 nm . Además, se irradió una película de 55 nm de Au sobre cuarzo. Esto último porque el cuarzo tiene propiedades térmicas distintas a las del vidrio y, como se vio anteriormente, una de las variables importantes en la formación de NPs por este método es la interacción térmica entre la película y el sustrato.

Es importante recalcar que este trabajo estudia el tratamiento por irradiación láser en películas de espesores grandes, a diferencia de los trabajos de películas delgadas ($d < 50 \text{ nm}$) y ultra-delgadas ($d < 6 \text{ nm}$) que se han estudiado ampliamente en trabajos previos [6, 7, 14]. La razón de utilizar espesores mayores a los típicamente utilizados es explorar los límites y alcances de la técnica para la síntesis de NPs a partir de superficies metálicas.

2.2.1.3 Variación de la presión

La aportación principal de este trabajo es la comparación entre el proceso formación de nanopartículas por irradiación láser de una película delgada a presión atmosférica y en vacío. Esta comparación constituye una prueba determinante para analizar si hay o no eyección de material durante el proceso, ya que en vacío el material eyectado se puede expandir libremente mientras que a presión atmosférica quedaría confinado en la vecindad del sustrato. Para ello se realizó la irradiación de las muestras en vacío ($\sim 3 \times 10^{-5} \text{ Torr}$) y, sin remover la muestra del porta muestras, posteriormente a presión atmosférica ($\sim 584.4 \text{ Torr}$ en Ciudad Universitaria en la UNAM [77]).

El tratamiento a presión atmosférica se realizó, en su mayoría, en el centro de la película y en lugares adyacentes a los puntos tratados en vacío para evitar problemas de inhomogeneidad en las orillas. De tal manera que las zonas irradiadas en vacío y a presión atmosférica con la misma fluencia son adyacentes.

Tabla 2. Parámetros que se variaron, y el rango en el que fueron variados, en los experimentos realizados.

Variable	Rango
Presión	Vacío ($\sim 3 \times 10^{-5} \text{ Torr}$) y presión atmosférica ($\sim 584.4 \text{ Torr}$)
Fluencia	$200 \text{ mJ/cm}^2, 300 \text{ mJ/cm}^2, 400 \text{ mJ/cm}^2$
Espesor inicial	$44 \text{ nm}, 55 \text{ nm}, 60 \text{ nm}$ y 82 nm

Un resumen de los parámetros que se variaron en el experimento se muestra en la Tabla 2. En cada experimento se dejó un parámetro fijo y se cubrieron todas las combinaciones de las otras variables. Por ejemplo, para un espesor de 44 nm de Au

sobre vidrio se irradió la película, en vacío y en presión atmosférica, con todas las fluencias.

2.3 Técnicas de caracterización *ex situ*

2.3.1 Microscopía electrónica de barrido

Todas las muestras se analizaron por Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) en el *Microscopio Electrónico de Barrido Dual Beam (FIB/SEM) FEI-Helios Nanolab 600* del Laboratorio Nacional de Investigaciones en Nanociencias y Nanotecnología (LINAN) del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica (IPICYT). El microscopio tiene resolución de 1nm a 15 kV en modo barrido.

Las micrografías fueron tomadas con un voltaje de aceleración de 5.00 kV, una corriente de 86 pA y una distancia de trabajo (WD) de ~4.0 mm. Las imágenes se obtuvieron con 5,000, 25,000, 50,000 y 100,000 aumentos.

2.3.1.1 Análisis de las micrografías

Una vez obtenidas las micrografías, fueron analizadas con un programa de Matlab utilizado en el grupo de investigación del CCADET [2] con modificaciones propias de esta tesis. El programa reconoce los bordes de las NPs, calcula su área y le asocia un diámetro considerando que las NPs son esféricas, como se aprecia en las micrografías, utilizando que $A = \pi \left(\frac{d}{2}\right)^2$. Con el programa se obtuvieron los diámetros, la dispersión de diámetros, el diámetro promedio y el número de NPs que se consideró para el análisis.

La estructura básica del programa se explica a continuación:

1. Antes de empezar a analizar la imagen, el programa permite cortarla eligiendo los pixeles que se tomarán en cuenta para el análisis. Esto permite remover las etiquetas de las micrografías con facilidad y evitar problemas de brillo.

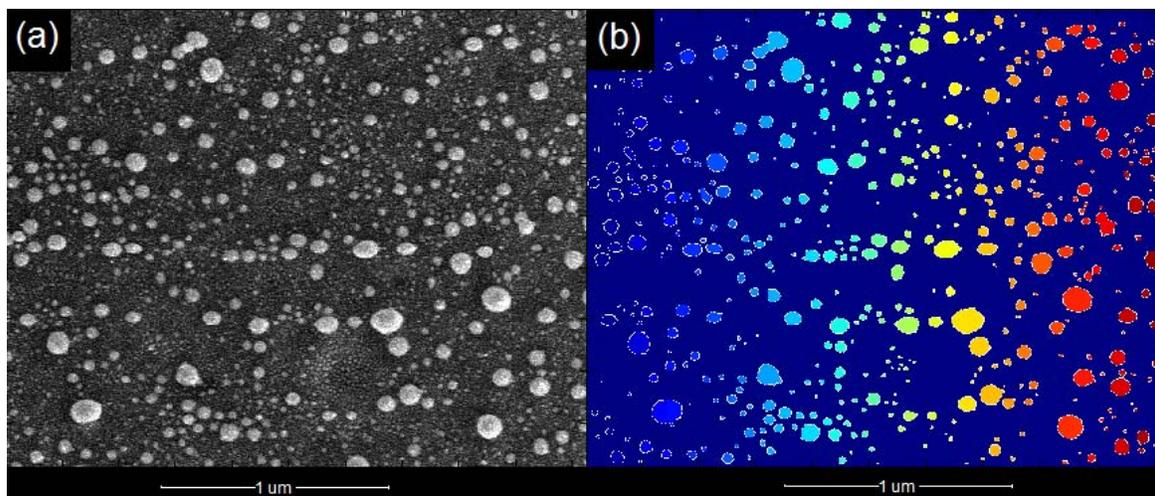


Figura 2.3.1. (a) Micrografía, sin etiqueta, de una muestra de 60 nm de espesor inicial, irradiada en presión atmosférica con 400 mJ/cm^2 (amplificación de 50,000x). (b) Imagen después del procesamiento con Matlab, a la cual se asocian los diámetros.

2. Una vez que se tiene la imagen sin etiquetas, se aplica un filtro de *difusión anisotrópica* para reducir el ruido de la imagen sin eliminar los bordes principales [78].
3. En seguida se utiliza el método de Otsu [79] para definir el valor en la escala de grises a partir del cual el programa discrimina entre sustrato y NPs.
4. Luego, a los pixeles sobre el umbral definido en el punto anterior se les asigna el valor 1 y a los que están bajo el mismo el valor 0.
5. Para evitar que se consideren NPs incompletas como NPs más pequeñas, se eliminan las NPs que toquen los bordes de la imagen
6. Después, el programa cuenta la cantidad de pixeles con valor 1 que se tienen juntos y el área que ocupan. A esto lo considera una nanopartícula con el área dada por los pixeles que contó juntos. Luego realiza un vector con todas las áreas encontradas. Cuenta la cantidad de NPs que encontró y genera un vector con todos los diámetros encontrados (escalando de número de pixeles a nanómetros).
7. Finalmente realiza el histograma de los diámetros obtenidos y se ajusta una distribución normal para obtener el diámetro promedio y la dispersión de diámetros.

Para cada caso (fluencia, espesor y presión dada) se analizaron varias micrografías, los diámetros contados de todas las micrografías de las mismas condiciones experimentales

se juntaron en un solo histograma que engloba todas las cuentas para obtener los diámetros promedio y la dispersión de diámetros.

2.3.2 Absorbancia (UV-Vis)

Se midió la absorbancia de todas las películas delgadas antes del tratamiento láser y de las zonas tratadas. Las medidas se realizaron con un *Cary 5000 UV-Vis-NIR Spectrophotometer* del LUCE en el CCADET, UNAM. Se utilizó el equipo para películas delgadas que permite irradiar en una zona de $\sim 1\text{ mm}$ de diámetro, esto nos permitió medir correctamente la zona irradiada por los pulsos láser sin tomar contribuciones de la película delgada de los alrededores.

Para medir el espectro de las películas delgadas y las NPs se tomó como línea base el respectivo sustrato. El espectro fue medido en el rango entre 700 nm y 350 nm . Recordemos que la absorbancia incluye la atenuación de la luz por la extinción y por la reflexión de la misma al pasar por la película.

2.4 Técnicas de caracterización *in situ*

Como ya fue mencionado, se colocaron dos láseres continuos con longitud de onda 633 nm , para estudiar el proceso de formación de NPs *in situ*. Ambas señales de intensidad fueron detectadas con fotodiodos rápidos con una resolución de 2 ns por punto durante aproximadamente $400\text{ }\mu\text{s}$. Esto se realizó para todas las fluencias, espesores y para ambas presiones. Las señales registradas con los fotodiodos nos permiten estudiar:

- **Transmitancia:** el láser *He-Ne2* está estabilizado y atraviesa la película justo en el *spot* del pulso de tratamiento. De esta manera, nos permite conocer en tiempo real el cambio de intensidad de la luz transmitida a través de la zona tratada completa.
- **Deflectometría:** la propagación del láser *He-Ne1* es sensible al cambio de índice de refracción y el esparcimiento en la zona rasante a la película, ya que detecta los cambios de intensidad del láser incidente.

Capítulo 3 Resultados y discusión

En este capítulo se presentan y discuten los resultados obtenidos durante este trabajo de investigación. Éste se encuentra dividido en dos secciones principales, la primera tiene que ver con la caracterización del espesor de las películas delgadas y la segunda con el tratamiento de las películas delgadas por irradiación con láser pulsado.

A su vez, la segunda sección está dividida en el análisis de las NPs generadas por el tratamiento con distintas fluencias, espesores y con distinta presión.

La última parte de la segunda sección contiene el estudio óptico de la dinámica del proceso mediante el cual se generan las NPs. En esta parte se analiza la duración de cada etapa del tratamiento láser.

Finalmente, se utiliza la información obtenida por ambas caracterizaciones (*in situ* y *ex situ*) para entender el proceso de síntesis y ofrecer una descripción cualitativa del mismo.

3.1 Caracterización del espesor de películas delgadas

El espesor de las películas delgadas se midió en el microscopio de fuerza atómica (AFM) del CCADET, este equipo nos permite observar la superficie de la película delgada. Lo cual, además de obtener el espesor de la película, nos permite observar la homogeneidad de la misma. Un ejemplo de la medición del espesor por AFM se muestra en la Figura 3.1.1. El escalón mostrado es el resultado de limpiar una sección de película haciendo un surco con una punta metálica. Dado que la película de oro se levanta con facilidad, no se realiza daño en el sustrato durante el proceso.

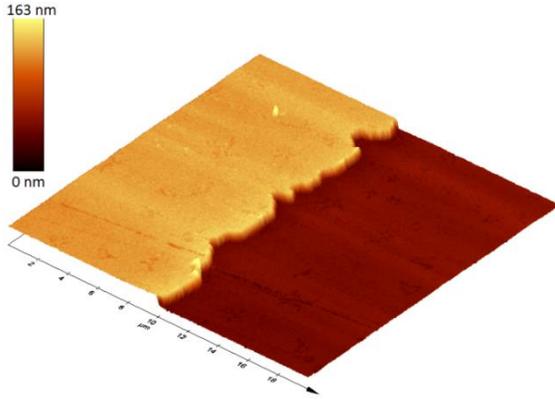


Figura 3.1.1. Superficie de una película delgada de Au sobre vidrio de 82 nm de espesor, obtenida por AFM.

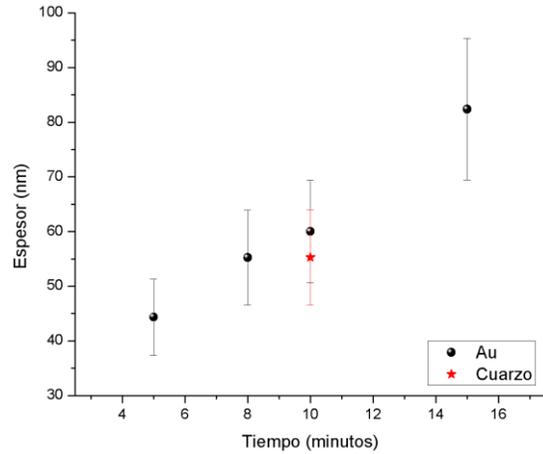


Figura 3.1.2. Espesores de las películas delgadas utilizadas en este trabajo. La barra de error está dada por la inhomogeneidad.

La relación entre los valores medidos de los espesores y el tiempo de depósito por *sputtering* se muestra en la Figura 3.1.2. La estrella en rojo representa el espesor de la película de Au depositada sobre cuarzo. Se puede notar que para el mismo tiempo de depósito, el espesor es menor en cuarzo. En este trabajo se utilizan 4 espesores de Au sobre vidrio: 44 nm, 55 nm, 60 nm y 82 nm. Además, se realizó el tratamiento sobre una muestra de Au sobre cuarzo de 55 nm de espesor. Todos los espesores son mayores que la longitud de absorción óptica para la longitud de onda que se utiliza para irradiar ($\alpha^{-1} \approx 19 \text{ nm}$).

Por otra parte, como se muestra en la Figura 3.1.3, la superficie de las películas delgadas no es suave, sino que está formada por una serie de granos pequeños. Éstos son los principales causantes del rompimiento de la película (y de la posterior formación de NPs) ya que se alcanzan grandes gradientes de temperatura por las rugosidades observadas [13, 33].

Además del análisis del espesor por AFM y las micrografías tomadas por SEM, se midió la absorbancia de las películas delgadas, como se muestra en la Figura 3.1.4. Una vez obtenido el espectro, se calculó el promedio de los valores de la absorbancia entre 360 nm y 350 nm para todos los espesores, esto se muestra en la Figura 3.1.5. Esto para tener un promedio del valor de la absorbancia debido a las interbandas sin acercarse al plasmón. Como es de esperarse, se observa que este valor aumenta con el espesor ya que se tiene más material.

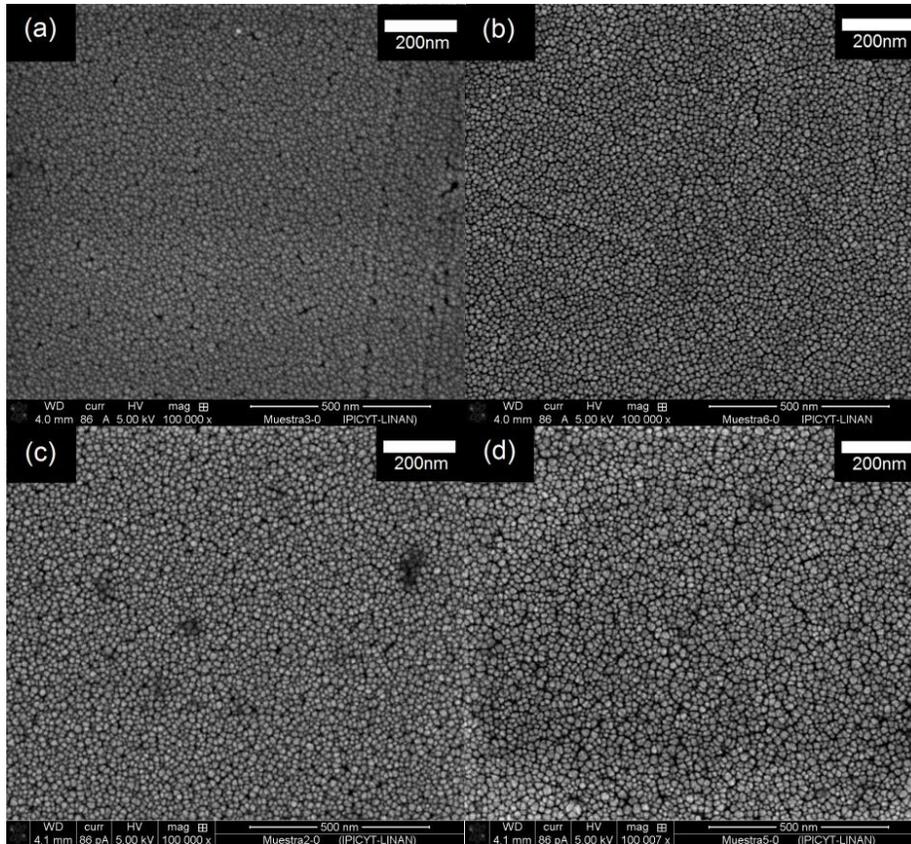


Figura 3.1.3. Micrografías SEM (100,000x) de las películas delgadas. (a) 44nm de Au sobre vidrio, (b) 55nm Au sobre cuarzo, (c) 60nm Au-Vidrio, (d) 82nm Au-Vidrio.

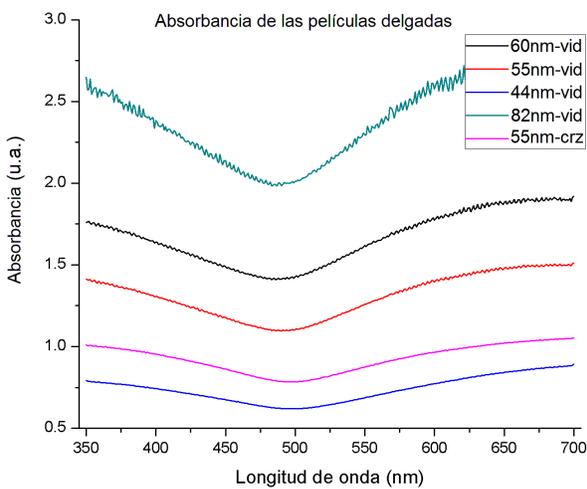


Figura 3.1.4. Espectro de absorbancia de las películas delgadas depositadas por sputtering (antes de la irradiación).

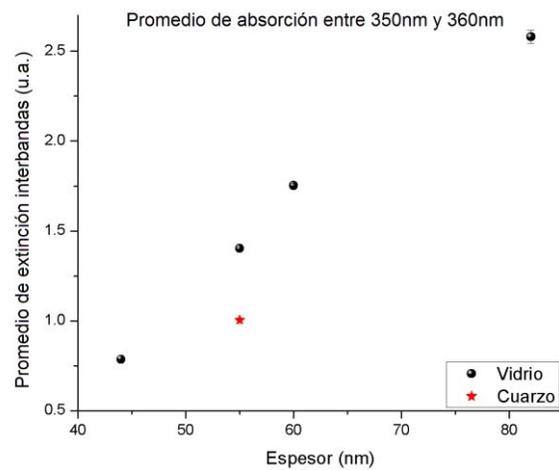


Figura 3.1.5. Promedio de la absorbancia entre 350nm y 360nm para todas las películas. El error es la desviación estándar, nótese que se encuentra contenido en el punto en este caso.

La linealidad observada sugiere que sería interesante estudiar la posibilidad de caracterizar el espesor de las películas directamente con la absorbancia de las interbandas en este sistema para que no sea sólo una medida relativa. Esto permitiría no sólo un estudio más rápido del espesor sino también de la homogeneidad de la película.

3.2 Caracterización *ex situ* de las películas delgadas irradiadas

Antes de dar paso a la presentación y discusión de los resultados obtenidos en esta sección, recordemos que se variaron tres parámetros para el estudio realizado: la fluencia con la cual se irradiaron las muestras, el espesor inicial de la película delgada y la presión en la cual se realizó el tratamiento (el medio circundante). En esta sección se analiza el impacto de la variación de cada parámetro en las NPs resultantes.

La imagen de una película de 82 nm de espesor inicial después del tratamiento se muestra en la Figura 3.2.1. En ella se observan distintos colores en las zonas irradiadas en vacío y a presión atmosférica, así como una variación del tono dependiendo de la fluencia.

Para empezar con resultados generales, es importante mencionar que al irradiar las películas delgadas se obtuvieron NPs con simetría esférica (Figura 3.2.3 y Figura 3.2.4), tanto en presión atmosférica como en vacío, como se reporta en la literatura [6, 7, 14]. Sin embargo, no en todos los casos se trata de una distribución de tamaños monomodal como se ha reportado para espesores iniciales pequeños [13], ya que se tienen algunas

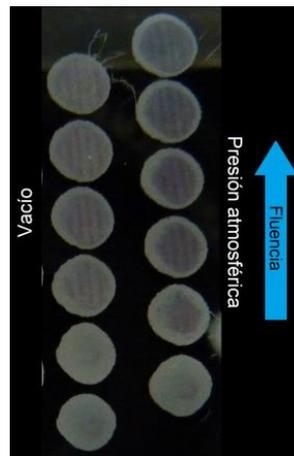


Figura 3.2.1. Muestra de 82 nm sobre vidrio después de ser irradiada.

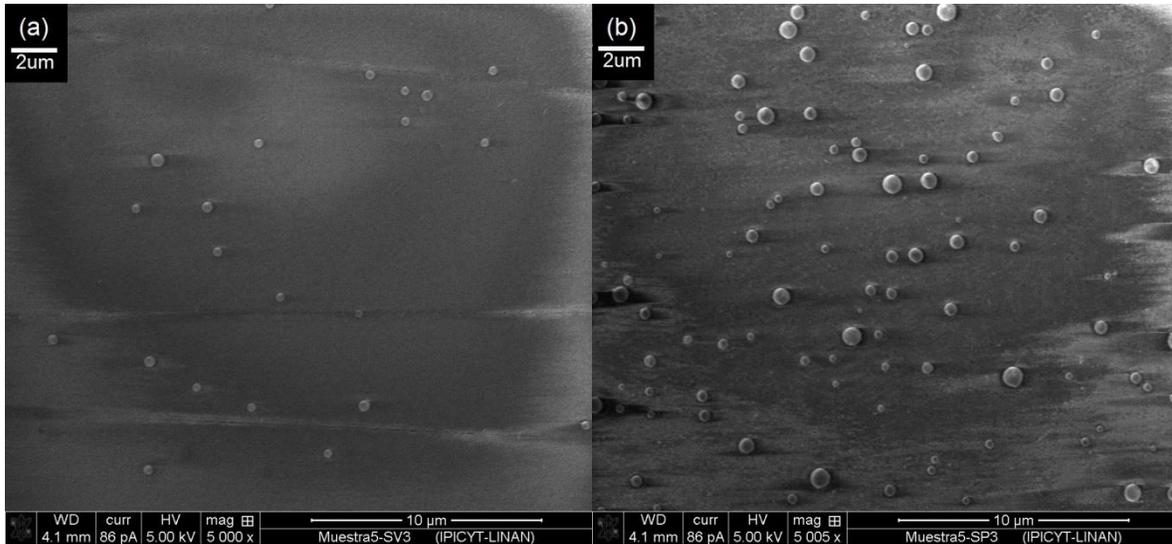


Figura 3.2.2. Imágenes SEM de una película de Au sobre vidrio ($d = 82 \text{ nm}$) irradiada con $F = 300 \text{ mJ/cm}^2$ en (a) vacío, (b) presión atmosférica.

NPs muy grandes (Figura 3.2.2). Los diámetros fueron caracterizados con la máxima resolución en el microscopio ($100,000\times$), pero también se observaron NPs muy grandes (diámetro de $\sim 200 \text{ nm}$). Estas NPs no fueron caracterizadas en este trabajo ya que, en general, representan menos del 1% de la cantidad total de NPs contabilizadas. Además, no se tomaron suficientes micrografías con 5,000 aumentos para hacer el análisis. La aparición de NPs tan grandes se ha reportado antes [24, 75], en particular para películas irradiadas por una gran cantidad (más de 1,000) de pulsos [24].

Generalmente, la comparación entre teoría y experimento al hablar del *dewetting espinodal* se ha realizado tomando en cuenta las NPs grandes [15]. Estas NPs tienen mayor impacto al estudiar el espectro de absorbancia, ya que contienen gran parte del material. Dado que todos los espectros de absorbancia mostraron la presencia del SP, se sabe que se formaron NPs de Au inclusive sin observar las micrografías [41].

3.2.1 Efecto de la fluencia

Empecemos con el estudio del proceso al variar la fluencia. El principal parámetro que varía al cambiar la fluencia de irradiación, dejando la longitud de onda y el espesor constantes, es la cantidad de energía que absorbe la película delgada (ΔQ).

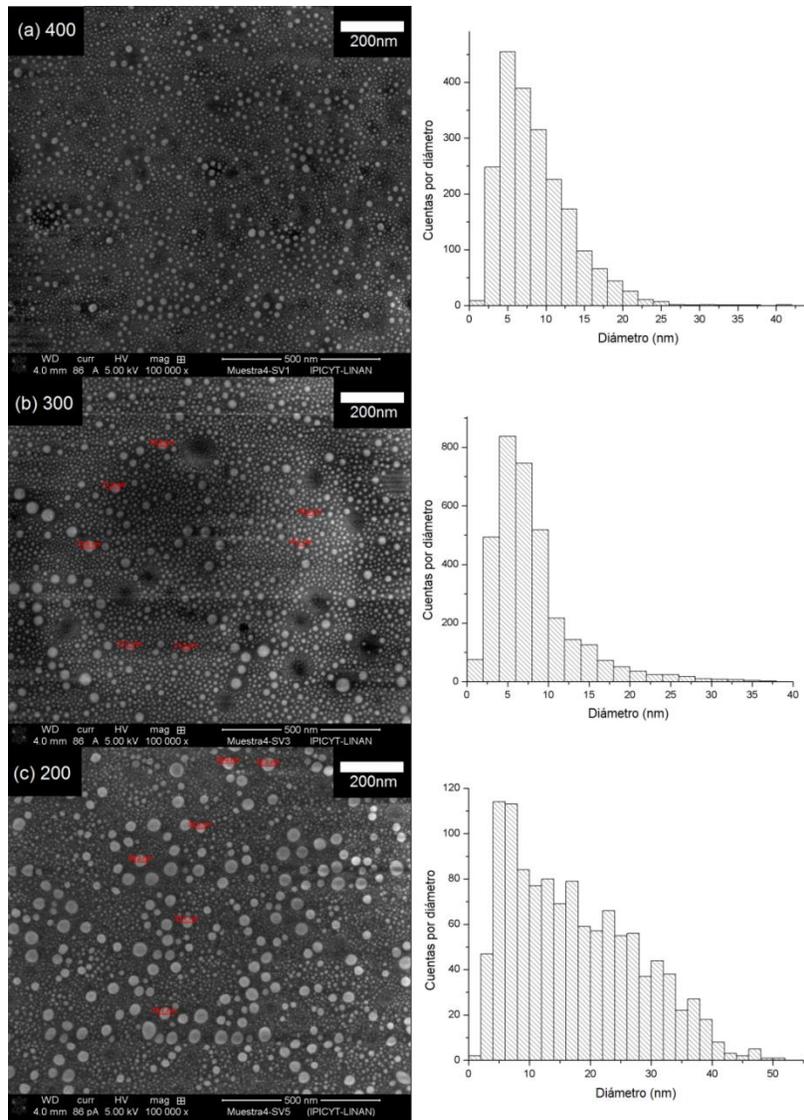


Figura 3.2.3. Micrografías, con sus histogramas, de la película de 55 nm de Au sobre vidrio irradiada en vacío con (a) 400 mJ/cm², (b) 300 mJ/cm², (c) 200 mJ/cm².

Consecuentemente, el cambio de temperatura que sufre la película (ΔT) se ve afectado directamente.

Dado que para los espesores y la longitud de onda que se manejan en este trabajo, la reflectancia de las películas delgadas no cambia significativamente (Figura 1.2.4), se espera que la temperatura máxima alcanzada por la película varíe directamente al incrementar la fluencia. Esta variación se ha encontrado al simular las temperaturas para películas más delgadas [6, 28]. Con el fin de conocer las temperaturas alcanzadas

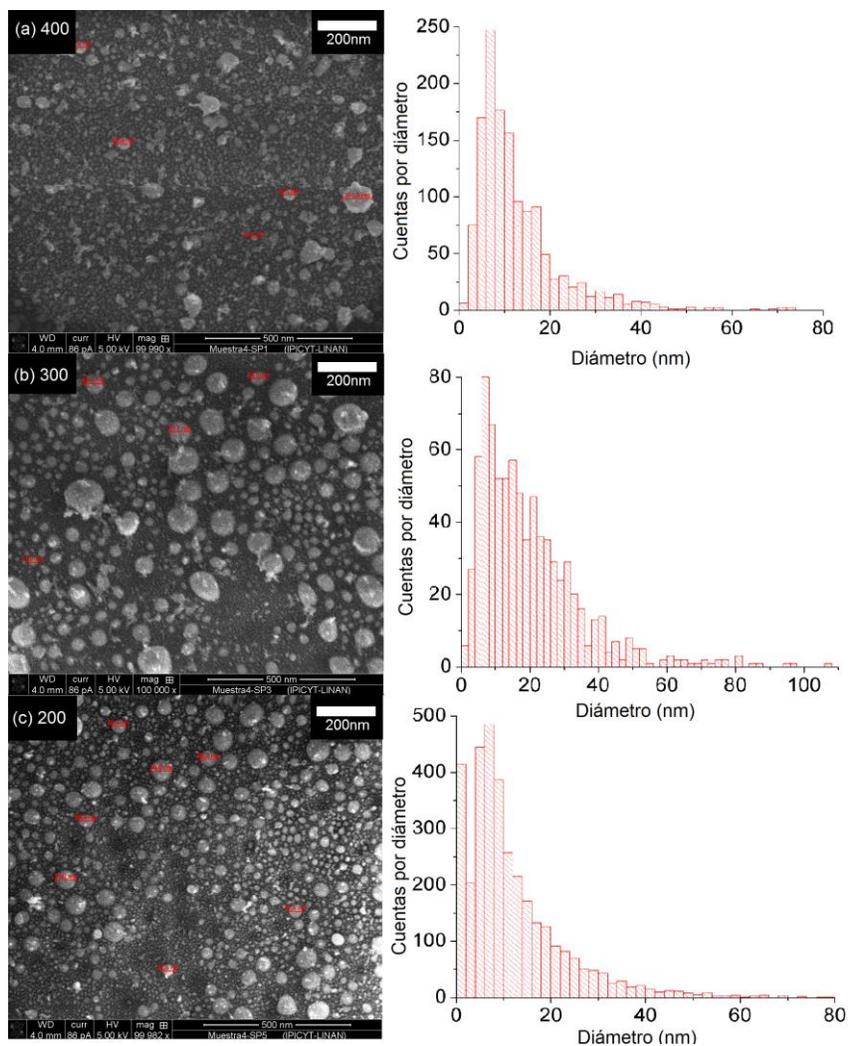


Figura 3.2.4. Micrografías, con sus respectivos histogramas, de la película de 55nm de Au sobre vidrio irradiada en presión atmosférica con (a) 400 mJ/cm^2 , (b) 300 mJ/cm^2 , (c) 200 mJ/cm^2 .

para los espesores y fluencias utilizadas, se realizará una simulación de la temperatura alcanzada, con los espesores aquí estudiados, en un trabajo próximo.

Recordemos que la fluencia juega un papel crítico cuando se habla del valor umbral, F_T , para generar NPs por este método. El estudio experimental de la fluencia crítica para los espesores aquí utilizados fue realizado con anterioridad [75], por ello se decidió realizar este trabajo irradiando con valores por arriba del umbral: 200 mJ/cm^2 , 300 mJ/cm^2 y 400 mJ/cm^2 . Como se esperaba, para estas fluencias se obtuvieron NPs en todos los espesores estudiados.

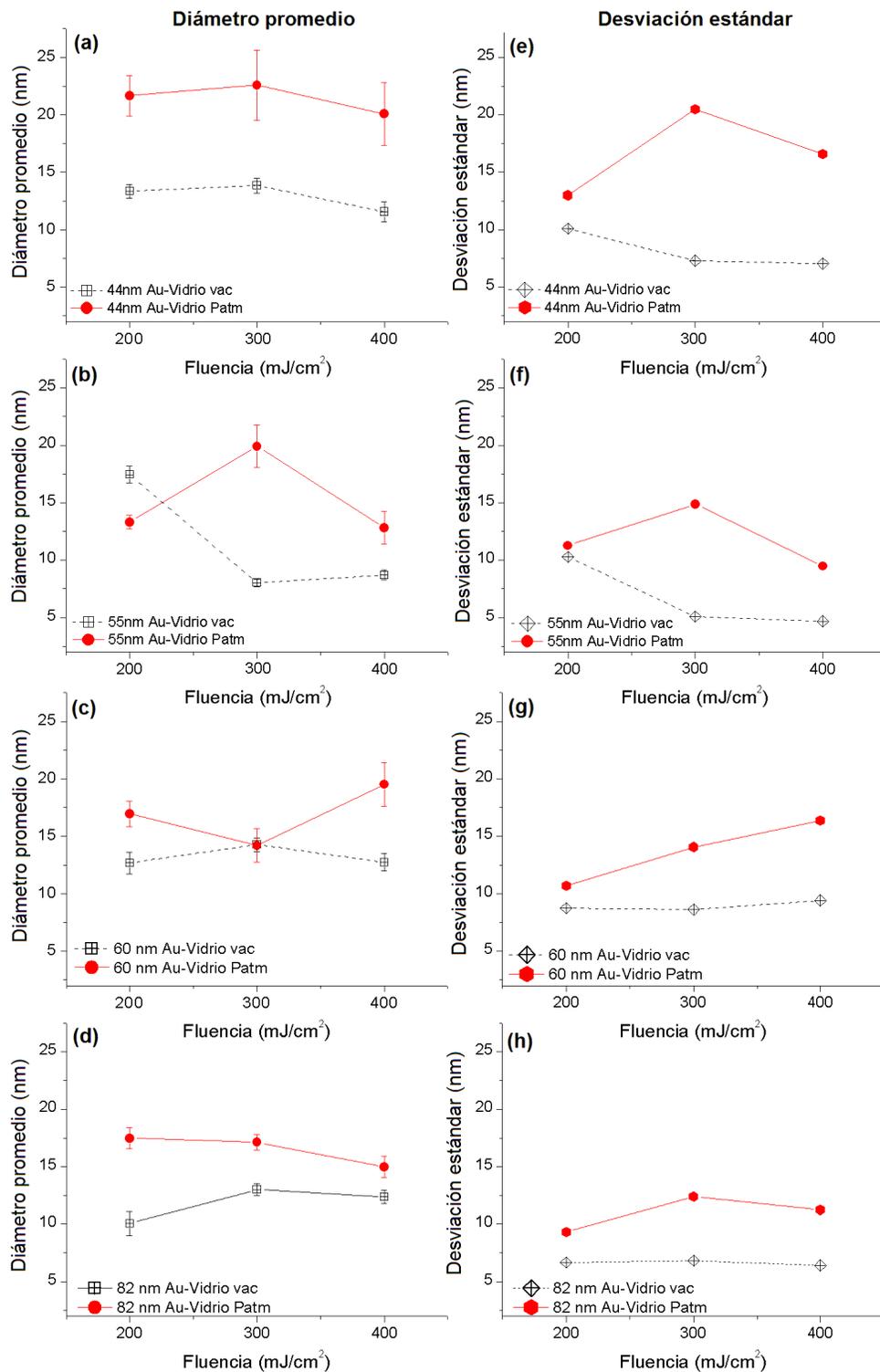


Figura 3.2.5. (a)-(d) Diámetro promedio de las NPs sintetizadas sobre vidrio para cada fluencia en presión atmosférica (rojo) y vacío (negro). La barra de error es la incertidumbre en el promedio, mostrado en la ecuación (28). (e)-(h) Desviación estándar de la distribución de tamaños. Las rectas son guías.

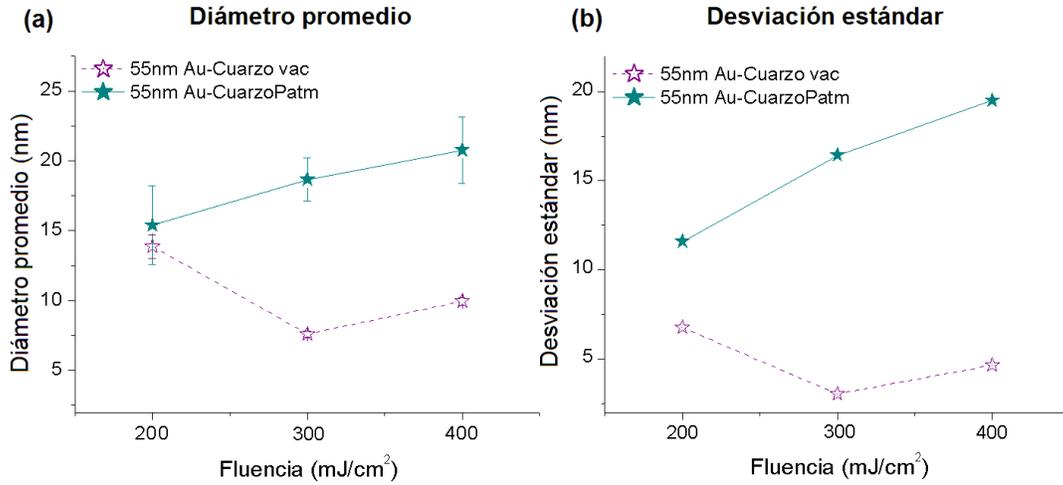


Figura 3.2.6. (a) Diámetro promedio de la película de 55 nm sobre cuarzo para cada fluencia en vacío (morado) y presión atmosférica (verde). La barra de error es la incertidumbre en el promedio, mostrado en la ecuación (28) (nótese que en vacío los errores quedan contenidos dentro de los puntos). (b) Desviación estándar de la distribución de tamaños. Las rectas son guías para el lector.

Empezando con la caracterización *ex situ* de las NPs obtenidas al variar la fluencia, en la Figura 3.2.3 se tiene una muestra de la caracterización por SEM. La figura contiene las micrografías, con sus respectivos histogramas de diámetros, de NPs generadas a partir de una película de 55 nm de Au sobre vidrio, irradiada en vacío con las tres fluencias. Análogamente, la Figura 3.2.4 muestra las NPs obtenidas por el tratamiento de la misma película en presión atmosférica. Para cada histograma se contaron al menos 1000 NPs. En la Figura 3.2.4(c) se pueden observar los problemas que se tienen al tomar las micrografías por SEM cuando el substrato es un dieléctrico, ya que la muestra se carga demasiado y las imágenes son difíciles de obtener.

Después de hacer el conteo de tamaños, los histogramas de todas las muestras pueden ser resumidos en las Figura 3.2.5 y Figura 3.2.6. En ellas se muestra el diámetro promedio (gráficos en la columna izquierda) y la desviación estándar de la distribución de tamaños (gráficos en la columna derecha) para cada experimento. Valores grandes de la desviación estándar están asociados a una gran dispersión de tamaños en los histogramas. El error en el diámetro promedio mostrado en las figuras mencionadas queda dado por la incertidumbre en el promedio:

$$\Delta D_{prom} = \frac{D_{max} - D_{min}}{2\sqrt{N}} \quad (28)$$

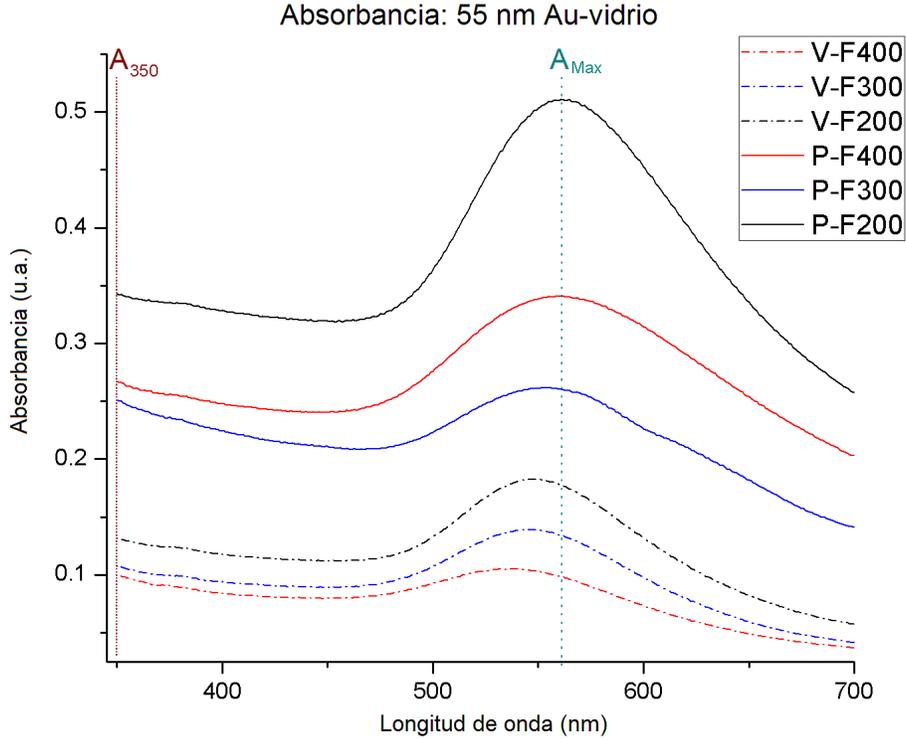


Figura 3.2.7. Espectro de absorción óptica de una película de 55 nm Au sobre vidrio a todas las fluencias. Línea punteada: tratamiento en vacío. Línea sólida: tratamiento en presión atmosférica. La línea vertical punteada A_{350} muestra la absorción en $\lambda = 350$ nm y A_{Max} muestra el valor de absorción máximo medido para la película irradiada a presión atmosférica con 400 mJ/cm².

Donde D_{max} y D_{min} son, respectivamente, el diámetro máximo y mínimo de los N diámetros que componen la distribución de diámetros considerada.

Para todas las fluencias se observa que las NPs producidas en vacío poseen menor tamaño promedio y dispersión de tamaños que aquellos obtenidos en el experimento a presión atmosférica. Además, en el caso del vacío, se tiene una mayor dispersión de tamaños en la fluencia más baja (200 mJ/cm²) en el caso de los espesores menores (44 y 55 nm) en ambos substratos. Para espesores mayores la desviación estándar en vacío prácticamente no cambia (Figura 3.2.5(g)-(h) y Figura 3.2.6(b)).

En el caso del cuarzo a presión atmosférica (Figura 3.2.6), el diámetro promedio y la distribución de diámetros incrementan con la fluencia. Los menores diámetros y

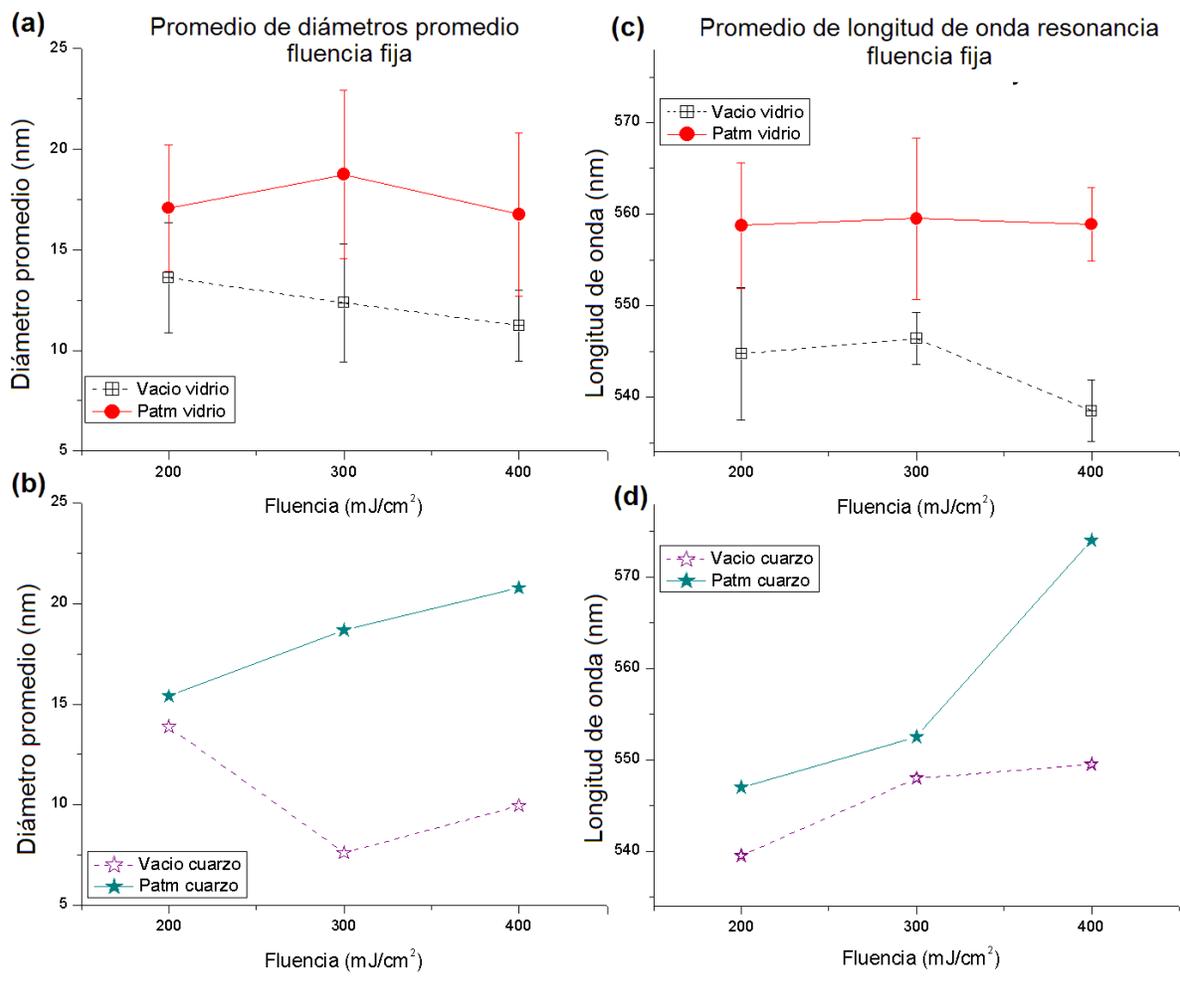


Figura 3.2.8. A la izquierda se muestra el promedio de todos los diámetros de los distintos espesores para la misma fluencia sobre (a) vidrio y (b) cuarzo (La barra de error es la desviación estándar de los promedios realizados). A la derecha el promedio de las longitudes de onda de resonancia del plasmón λ_{SPR} donde el substrato es (c) vidrio y (d) cuarzo. Las líneas son sólo guías para el lector.

dispersiones de tamaños de las NPs, de todas las muestras estudiadas, se obtienen para cuarzo en vacío.

De las Figura 3.2.5(a)-(d) puede observarse que la fluencia no parece jugar un rol importante en el tamaño promedio de las NPs en vidrio. Este bajo impacto de la fluencia en el tamaño final de las nanoesferas generadas ha sido reportado previamente en la literatura [24].

Por otra parte, para determinar el efecto de la fluencia en las propiedades ópticas de las películas irradiadas se obtuvieron espectros de absorbancia para todas las muestras. Por ejemplo, los espectros de absorbancia obtenidos para todas las fluencias de una película de 55 nm de Au sobre vidrio se muestran en la Figura 3.2.7. Se observa un plasmón con longitud de onda de resonancia entre 540 nm y 560 nm, como se espera para NPs de Au. La forma de los espectros de absorbancia para el resto de los espesores es muy similar, sólo varía la absorbancia óptica en la frecuencia de resonancia (A_{max}) y el valor de la frecuencia de resonancia (λ_{SPR}).

Recordemos que para un experimento realizado a presión atmosférica se tienen cuatro espesores y tres fluencias distintas. Esto quiere decir que se tienen cuatro diámetros de NPs obtenidos al irradiar con la misma fluencia (uno por cada espesor) como se muestra en la Figura 3.2.5. Para asociar solamente un diámetro promedio a una fluencia elegida, los cuatro diámetros obtenidos a dicha fluencia, asociados a cada espesor, fueron promediados y se obtuvo su desviación estándar.

Por lo anterior, para analizar el impacto de cada parámetro (fluencia, presión y espesor) en las NPs resultantes, se promedió y se tomó la desviación estándar de los distintos valores de una característica de las NPs (diámetro o absorbancia), como se explicó en el párrafo previo. Por ejemplo, en la Figura 3.2.8(a) se promediaron los diámetros obtenidos para todos los espesores con la misma fluencia de irradiación. En esta gráfica podemos ver que la variación en la fluencia no afecta el tamaño promedio cuando el substrato es vidrio. Se puede observar una tendencia similar en el caso del plasmón al usar vidrio. Sin embargo, en el caso de cuarzo para el tratamiento a presión atmosférica el valor del plasmón aumenta levemente (se corre al rojo) al aumentar la fluencia (Figura 3.2.8(b)).

La Figura 3.2.9(a) muestra el promedio de la absorbancia en la frecuencia de resonancia del plasmón (A_{Max}) fija contra el promedio de la absorbancia en la región interbandas (A_{350}) de los valores del diámetro de los espesores para cada fluencia. Como se mencionó en el marco teórico, el valor de la absorbancia en las interbandas suele usarse para obtener una medida relativa de la cantidad de material presente. En este caso se propuso $\lambda = 350 \text{ nm}$ para tal medición, por las razones ya detalladas en el marco teórico y también porque fue el valor en interbandas más alejado del plasmón que se midió. Dado que A_{Max} está relacionado con las características de las NPs generadas,

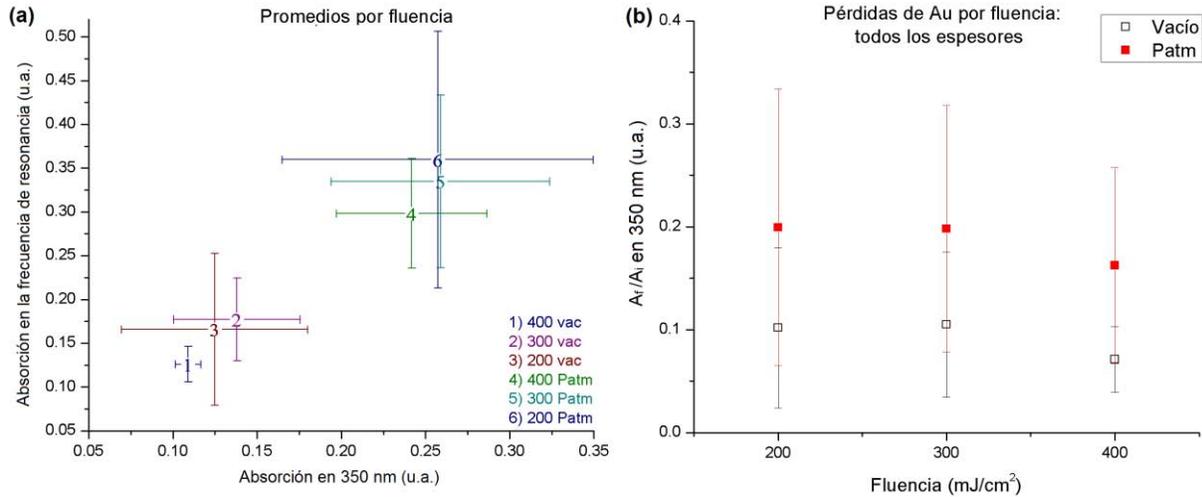


Figura 3.2.9. (a) Relación entre A_{Max} y A_{350} para cada fluencia (promediando los valores de todos los espesores con la misma fluencia). (b) Cantidad de material restante en comparación con la cantidad de material antes del tratamiento (A_f/A_i en 350 nm) en función de la fluencia.

esta gráfica representa la cantidad de NPs (A_{Max} , eje Y) en función de la cantidad de oro en la muestra (A_{350} , eje X).

La primera observación es que se tiene una relación lineal entre A_{Max} y A_{350} . Lo cual sugiere que todo el oro después de la irradiación se encuentra en forma de NPs. Este resultado confirma que bajo las condiciones utilizadas siempre hay formación de NPs como fue observado con las imágenes adquiridas por SEM. Por debajo del umbral de formación de NPs se ha reportado la aparición de agujeros y filamentos en la película que no necesariamente producen la banda de absorción del SP.

En segundo lugar, A_{350} después del tratamiento a presión atmosférica es mayor que en vacío sin importar la fluencia utilizada (puntos 4-6 de la Figura 3.2.9(a)). Lo cual indica que la cantidad de Au restante sobre el sustrato después la irradiación es mayor en presión atmosférica. Esto se debe principalmente a la disminución de la temperatura de fusión y evaporación en vacío. Independientemente de la presión a la cual se realiza el tratamiento, parece que la pérdida de oro es mayor al irradiar con la fluencia más alta. Probablemente porque al tener una temperatura más alta, más material alcanza la temperatura de evaporación, T_b .

Por otro lado, la cantidad de oro que queda sobre el sustrato después del tratamiento con la fluencia máxima es menor y la desviación estándar es más pequeña que irradiando con las otras fluencias (Figura 3.2.9(a)). Que la desviación estándar sea

menor quiere decir que al irradiar con 400 mJ/cm^2 queda prácticamente la misma cantidad de oro, sin importar el espesor inicial de la película delgada.

Se ha reportado que la fluencia umbral de evaporación para películas delgadas de Au sobre cuarzo de menos de 100 nm de espesor, está entre los 200 y 300 mJ/cm^2 [37]. Por tanto, al irradiar con 400 mJ/cm^2 seguramente nos encontramos en el régimen de evaporación, esto conlleva una menor pérdida de material por fuerzas termomecánicas, ya que la temperatura alcanzada en la película prácticamente elimina los esfuerzos internos al fusionar y evaporar el material. Disminuir la pérdida de material por ablación en sólido y aumentar la pérdida por evaporación parece hacer más consistente la cantidad de material restante sobre el substrato inclusive para diferentes espesores.

En el caso de fluencias más bajas, la cantidad de material restante después del tratamiento tiene una dispersión mayor. Lo cual sugiere que el espesor inicial tiene mayor impacto en la cantidad de material ablacionado para fluencias bajas.

Finalmente, definiendo A_i como la absorbancia de la película para $\lambda = 350 \text{ nm}$ antes de ser irradiada y A_f como la absorbancia en la misma longitud de onda después del tratamiento con láser, en la Figura 3.2.9(b) se graficó el cociente de la absorbancia en 350 nm antes y después de la irradiación de la muestra (A_f/A_i). Estas gráficas representan la cantidad de Au que queda en el substrato después de la irradiación, comparada con la cantidad inicial, por lo tanto, muestra la cantidad de Au perdido durante el tratamiento láser. Si no se tuvieran pérdidas se tendría que $A_f/A_i = 1$. Una vez más, se promediaron los valores de todos los espesores dejando fija la fluencia.

En la gráfica de la Figura 3.2.9(b) se observa que en vacío queda, en promedio, el 10% del Au original para todas las fluencias y en presión atmosférica queda el $\sim 20\%$. Por lo anterior, notoriamente se pierde más material durante el tratamiento en vacío que en presión atmosférica. Además, se pierde más Au para la fluencia más alta, pues en vacío queda aproximadamente el 7% del Au original y en presión atmosférica el $\sim 16\%$. Los resultados sugieren que para fluencias bajas ($200 - 300 \text{ mJ/cm}^2$) el material es ablacionado principalmente por esfuerzos termomecánicos y que para 400 mJ/cm^2 aumenta la pérdida de material por evaporación.

Para reforzar esta hipótesis, un de resultado interesante obtenido anteriormente [75] es que para bajas fluencias ($\sim 60 \text{ mJ/cm}^2$) no se tienen NPs porque todo el material fue ablacionado, es decir que no hay presencia de Au después de la irradiación. Esto se puede

explicar siguiendo las ideas presentadas ahora: para bajas fluencias, la temperatura en la película no es suficiente como para fundir el material, por tanto el material es ablacionado en fase sólida por fuerzas termomecánicas. Como ni siquiera se llega a la temperatura de fusión del material, no es posible reducir los esfuerzos internos y prácticamente toda la película se desprende del sustrato.

Esta pérdida de material a bajas fluencias se aprecia a simple vista en las películas después del tratamiento en este trabajo, pues en los bordes de las zonas irradiadas prácticamente se pierde todo el oro (Figura 3.2.1). En este caso al tratarse de un pulso gaussiano, probablemente la película es ablacionada en sólido en las zonas de baja fluencia y por ello se observa una gran pérdida de material cerca del perímetro del *spot*.

Resumiendo, los tamaños de las NPs resultantes prácticamente no variaron con la fluencia. Del mismo modo, se observa un leve aumento en la cantidad de material ablacionado al incrementar la fluencia. En general, el impacto de la variación de la fluencia no resultó importante.

Respecto al fenómeno físico se puede decir que al aumentar la fluencia se espera que la temperatura máxima alcanzada por la película delgada aumente. Si la fluencia no es suficientemente alta como para fundir el material, las fuerzas termomecánicas en la película ocasionan la pérdida de material por ablación en sólido [21]. Esto quiere decir que la mayor parte del oro se pierde por ablación en sólido (hojuelas de película sólida que son eyectadas por esfuerzos termomecánicos como se ilustra en la Figura 1.2.3 y, dado que se pierde el material, no hay formación de NPs. Por ello, la síntesis de NPs se da principalmente cuando la temperatura de la película incrementa, al menos a T_m .

Cuando la fluencia es suficientemente alta se tienen los tres procesos: ablación en sólido, fusión y evaporación del material [19]. El proceso dominante en cada punto depende de la posición dentro del spot del láser, por ejemplo, si se toma el centro del spot, se tiene el máximo de energía y por tanto la temperatura más alta. Para la fluencia máxima se tiene evaporación de material en dicha región del centro. Finalmente, esto sugiere que es posible formar NPs a partir de películas delgadas de cualquier espesor de películas si la fluencia es suficientemente alta para aumentar la temperatura sobre el punto de fusión de la película.

3.2.2 Influencia del espesor inicial de la película

En la literatura es aceptado que el tamaño de las NPs generadas por esta técnica depende fuertemente del espesor inicial de la película [4, 7, 24, 26, 76]. La gran mayoría de los estudios realizados en este campo utilizan películas ultra delgadas o películas con espesores menores a 20 nm [6, 14]. Dado que se tiene poca información del fenómeno con espesores fuera de este rango, uno de los objetivos de este trabajo es el estudio del proceso para espesores sobre 40 nm con el fin de explorar los límites y alcances de la técnica.

Para comenzar, en la Figura 3.2.10 se muestran todos los diámetros promedio para cada espesor con su respectiva dispersión de tamaños. En este caso se utilizaron fluencias de (a) 200 mJ/cm^2 , (b) 300 mJ/cm^2 y (c) 400 mJ/cm^2 .

Se observa que en vacío la dispersión de tamaños es menor que a presión atmosférica para todos los espesores y fluencias. Ni el diámetro promedio ni la dispersión de tamaños parecen depender fuertemente del espesor de la película inicial.

A fin de observar con más claridad la influencia del espesor en el diámetro de las NPs, se promediaron los valores de diámetro promedio de las tres fluencias para cada espesor, esta gráfica se muestra en la Figura 3.2.11(a), de manera análoga a la Figura 3.2.8(a). Primero se puede notar que la desviación estándar de la primera es menor que en la segunda, lo cual indica que hay menor variación del diámetro promedio con cambios de fluencia que con cambios de espesor.

Por otro lado, una leve tendencia a la disminución del diámetro promedio al aumentar el espesor de la película delgada sugiere un patrón que deberá ser confirmado, en un trabajo futuro, sintetizando más nanopartículas con una mayor cantidad de espesores iniciales.

Análogo al estudio del impacto de la fluencia, la longitud de onda de resonancia del plasmón y el promedio de los diámetros se comportan de manera similar (Figura 3.2.11(b)), ya que al disminuir el diámetro un poco se tiene un leve corrimiento al UV en el plasmón, como se ha reportado [41].

Una vez más, la disminución de tamaño, así como el corrimiento al rojo se encuentran dentro de las barras de error, así que no se puede llegar a la conclusión directa de que al aumentar el espesor de la película delgada las nanopartículas tienen menor diámetro.

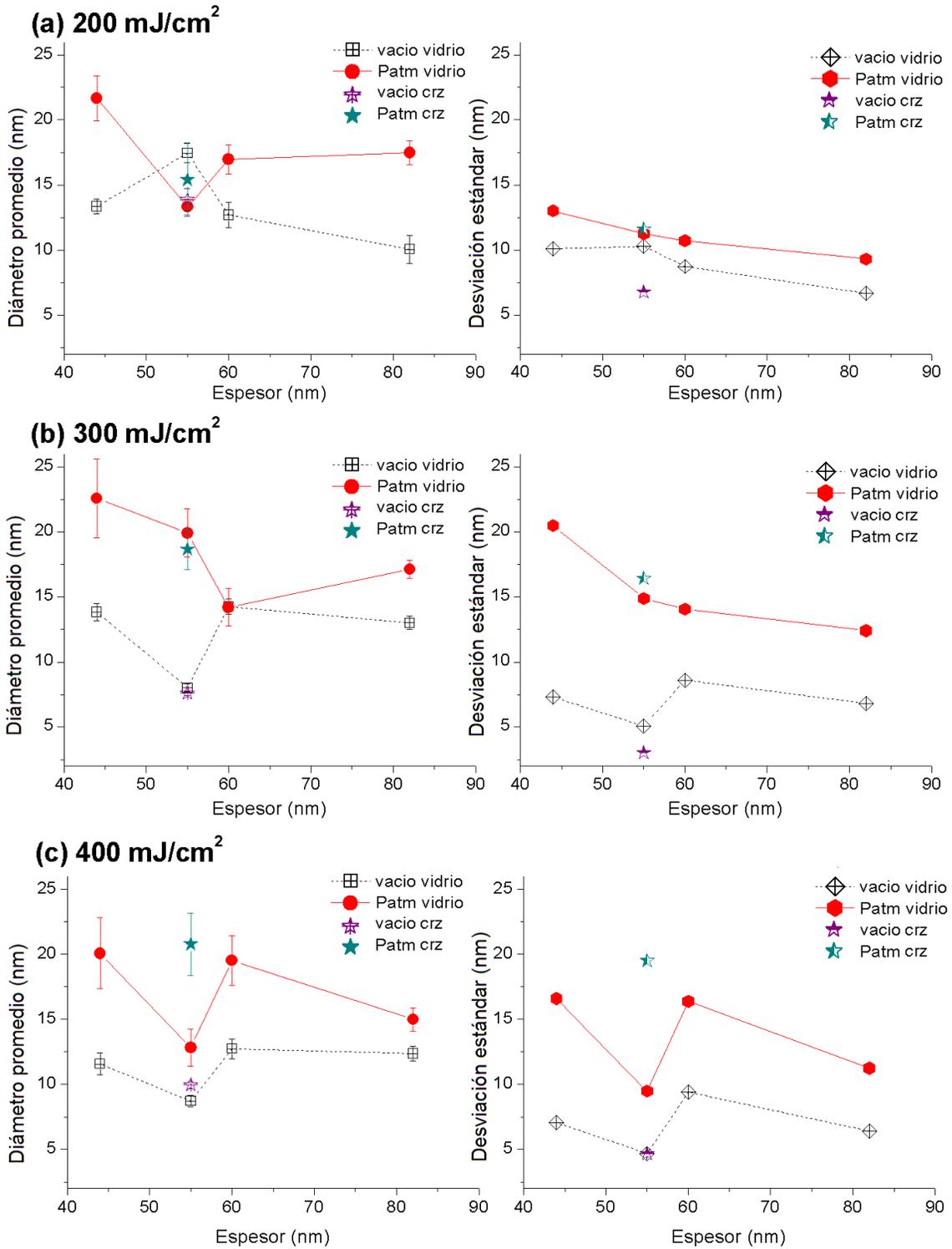


Figura 3.2.10. Diámetro promedio (izquierda) y desviación estándar (derecha) de la distribución de tamaños de las NPs para los distintos espesores. Películas irradiadas con: (a) 200 mJ/cm², (b) 300 mJ/cm² y (c) 400 mJ/cm². Las estrellas representan el cuarzo como sustrato.

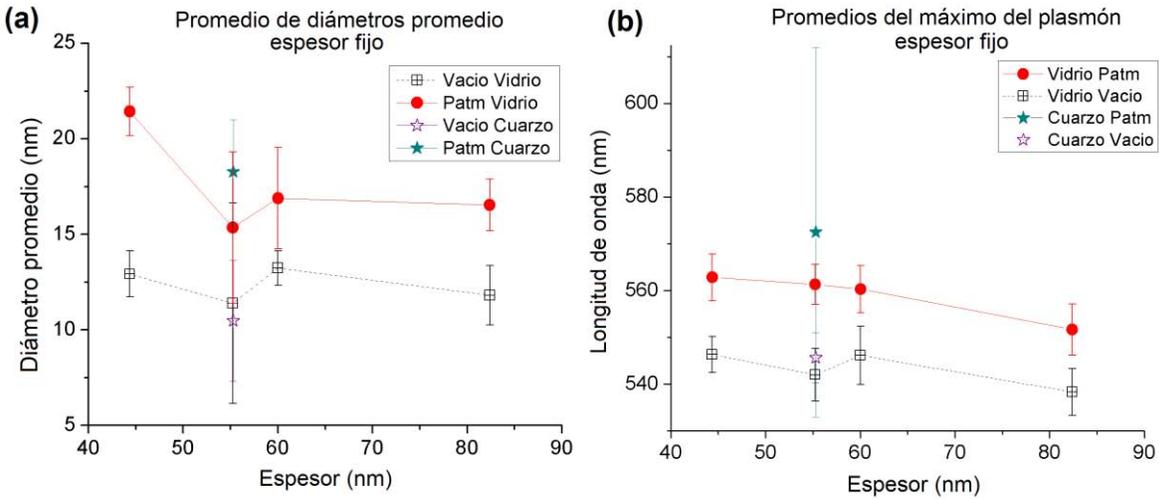


Figura 3.2.11. Promedio de todas las fluencias para un espesor. (a) Promedio de los diámetros fijando el espesor. (b) Promedio de λ_{SPR} .

Sin embargo, la frecuencia de resonancia del plasmón está asociada principalmente con el tamaño de las NPs [41], pero también depende fuertemente de la constante dieléctrica del medio y de la aglomeración de las NPs. Dado que en este caso las partículas pueden estar embebidas en el substrato [6] o sobre la superficie del mismo, no es posible asegurar que la frecuencia de resonancia plasmónica tenga un comportamiento dado sólo por el tamaño promedio de las NPs. Sin embargo, el gran parecido que tienen las tendencias de la longitud de onda de resonancia plasmónica y el tamaño promedio sugiere que el medio en el cual están inmersas las NPs no varía demasiado (Figura 3.2.8 y Figura 3.2.11).

En la Figura 3.2.12 se muestra el análisis de los espectros de absorbancia de cada espesor promediando todas las fluencias. Al igual que en el análisis del subcapítulo anterior, se grafica la absorbancia en la frecuencia de resonancia (A_{Max}) en función de la absorbancia en 350 nm (A_{350}). Así como, la razón entre la absorbancia en 350 nm antes (A_i) y después de irradiar la muestra (A_f). Como se observa en la Figura 3.2.12(a) la cantidad de Au restante ($\propto A_{350}$) es disminuye para espesores mayores. El espesor más grande es el que tiene la menor cantidad de oro restante sobre el substrato sin importar la presión a la cual fueron sintetizadas las nanopartículas. Esto se confirma en la Figura 3.2.12(b), para las películas con $d > 50$ nm se tiene una disminución del porcentaje de material original restante. En el caso de 82 nm sólo el 6% del material original queda en la muestra después de irradiarla.

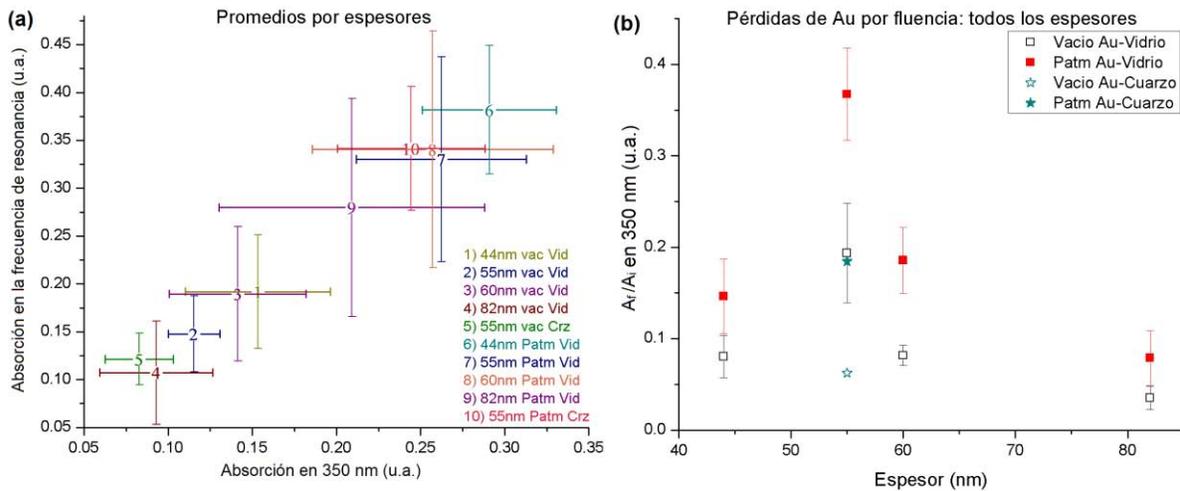


Figura 3.2.12. (a) Relación entre A_{Max} y A_{350} para cada espección, promediando los valores de todas las fluencias. (b) Cantidad de material restante en comparación con el material antes del tratamiento (A_f/A_i para $\lambda = 350nm$).

Ya se ha mencionado que el espección juega un papel importante en la cantidad de material ablacionado y evaporado debido a que tanto la adhesión de las películas delgadas al substrato, como T_m y T_b de la película delgada de Au dependen del espección. Bajo las condiciones utilizadas en este trabajo puede notarse en la Figura 3.2.12 (b) que sí hay un efecto del espección.

Se ha documentado que la adhesión de las películas delgadas de Au al vidrio disminuye al aumentar el espección (para $d < 100 nm$) [64]. Esto quiere decir que la fuerza necesaria para remover la película en fase sólida (como se muestra en la ecuación (13)) también decrece. Por tanto, con temperaturas bajas es más fácil ablacionar en sólido si el espección de la película es mayor. Por lo anterior, el aumento de la pérdida de material con el espección puede deberse a la disminución de la adhesión entre el Au y el substrato.

Además, el gradiente de temperatura que la película alcanza al absorber la radiación depende de su espección. Si $d > \alpha^{-1}$ se tiene un gradiente de temperatura, $\Delta T(z)$. Dado que ΔT depende de la capacidad calorífica, que es una cantidad extensiva, la temperatura alcanzada en la interfase película-substrato para una fluencia fija es menor para especciones grandes. Entonces, la ablación en sólido es más común para especciones grandes.

Así como la temperatura alcanzada en la interfase es afectada la ablación, es probable que la adhesión mejore cuando el sustrato se calienta, lo cual también dificulta la pérdida de material por ablación en sólido. Esto es sugerido por la comparación entre la cantidad de Au restante en cuarzo y en vidrio. Dado que el punto de fusión del cuarzo es más alto que el del vidrio, es más difícil calentar el cuarzo para mejorar la adherencia con el oro (Tabla 1). Sin embargo, es probable que la superficie del cuarzo sea menos rugosa y, por ello, menos material queda “atrapado” en la superficie.

Para probar estas hipótesis es necesario conocer la temperatura que se alcanza en las películas al ser irradiadas, lo cual se puede realizar numéricamente. Aunque para espesores y fluencias parecidos a los de este trabajo se ha reportado que la temperatura de la película es mayor a la de fusión, T_m [37]. Por otro lado, se podría comparar la morfología de la superficie de los sustratos utilizados (rugosidad), pues cabe la posibilidad de que la gran pérdida de material en cuarzo se explique por las diferencias morfológicas entre ambos. Sin embargo este sería objeto de un trabajo posterior.

En resumen, el diámetro promedio de las NPs en presión atmosférica disminuye al aumentar el espesor y en vacío se mantiene constante. En este caso el diámetro no puede ser relacionado directamente con la cantidad de oro, pues el diámetro fue estimado con las micrografías y en ese análisis no se toman en cuenta las NPs grandes mencionadas anteriormente.

Por un lado, la gran pérdida de material que se tiene para espesores grandes se relaciona en mayor parte a la ablación en sólido de la película, por la baja adherencia. Esto se da por el aumento en la tensión interna al aumentar la temperatura de películas gruesas. Las películas de espesor grande alcanzan una temperatura menor que las películas delgadas, por ello la temperatura no es suficiente para evaporar o fundir el material en toda la película, ocasionando que hojuelas de la película sean ablacionadas en sólido.

Por otro lado, la pérdida de material cuando el sustrato es cuarzo se puede explicar al tomar en cuenta que la adhesión entre sustrato y película mejora si el sustrato se calienta, pues es más fácil calentar el vidrio que el cuarzo (Tabla 1). Aunque, también puede ser por la diferencia morfológica entre las superficies de ambos sustratos, en particular la rugosidad. No obstante, la verificación de estas hipótesis se realizará en un trabajo posterior.

3.2.3 Efecto de la presión

Esta sección es importante pues uno de los objetivos principales de este trabajo es comparar el proceso de síntesis de NPs en vacío y a presión atmosférica. Dado que todas las gráficas mencionadas hasta ahora muestran las diferencias entre vacío y presión atmosférica, esta sub-sección es meramente un resumen de lo anterior poniendo énfasis en las diferencias de presión.

Una clara diferencia entre las NPs generadas en presión atmosférica y en vacío es el tamaño promedio y la dispersión de tamaños (Figura 3.2.5 y Figura 3.2.6), ambos siempre son menores en el caso de vacío. Esto es evidente en el caso del cuarzo (Figura 3.2.6 y Figura 3.2.13). Una parte de la explicación de lo anterior es la gran pérdida de material que se tiene en vacío por evaporación/ablación, ya que la temperatura para evaporar material es menor que a presión atmosférica (Figura 3.2.14), por tanto, después de la ablación, la cantidad de material restante para generar las NPs es menor en vacío. Además, como la temperatura del Au en el tiempo depende del pulso láser, y dado que el Au se evapora antes en vacío, el sustrato se calienta menos cuando el proceso se realiza en vacío. Si el sustrato tiene una temperatura menor, el coeficiente de adhesión no aumenta lo suficiente como para mantener más oro en la superficie.

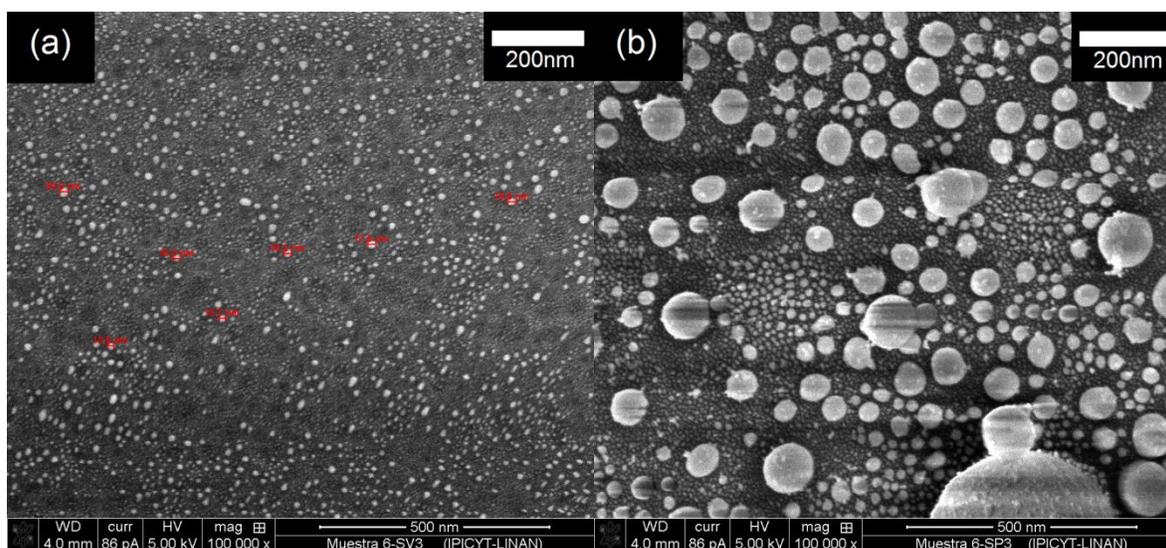


Figura 3.2.13. Micrografías de películas de Au sobre cuarzo irradiadas con $300\text{mJ}/\text{cm}^2$ en (a) vacío, (b) presión atmosférica.

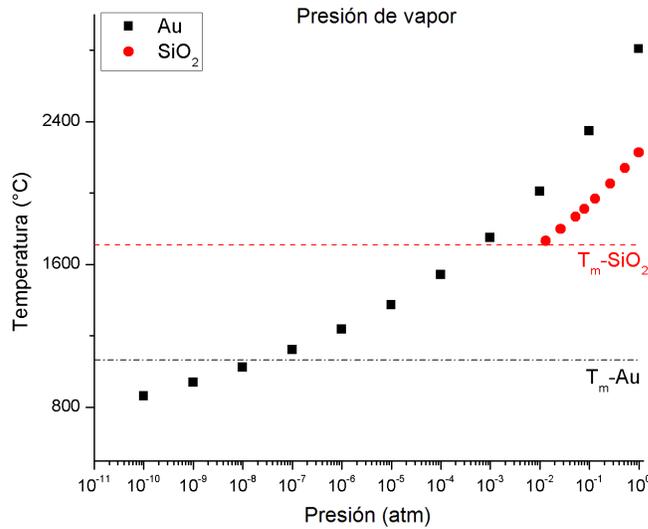


Figura 3.2.14. Presión de vapor de Au (negro) y SiO₂ (rojo). Las temperaturas de fusión a presión atmosférica se muestran en líneas punteadas. Datos obtenidos de [80].

Asimismo, en presión atmosférica una parte del calor generado por la radiación, se disipa en el medio circundante (aire), esto genera un menor aumento de temperatura en la película, lo cual puede disminuir la velocidad de los cúmulos de oro al ser eyectados. Si se tienen cúmulos con velocidad suficientemente baja, es probable que al realizar el tratamiento a presión atmosférica los cúmulos más lentos queden confinados en la superficie del sustrato. Por otro lado, como la temperatura de la película cambia menos, es probable que menos material sea ablacionado en sólido (ecuación (13)). Además de la presión de vapor, los efectos mencionados pueden contribuir a una menor pérdida de material al realizar el tratamiento a presión atmosférica.

En la Figura 3.2.15 se muestran los valores promedio de todos los espesores y fluencias para las dos presiones utilizadas. La gran diferencia del diámetro promedio y de λ_{SPR} entre las dos presiones utilizadas sugiere la posibilidad de controlar estas variables por medio de la presión a la cual se realiza el tratamiento.

En resumen, las NPs son más pequeñas, al igual que su distribución de tamaños, al realizar el tratamiento en vacío. Aunque, en el caso de espesores grandes la diferencia entre los diámetros obtenidos con el tratamiento a presión atmosférica y en vacío son muy pequeñas (Figura 3.2.5). También se tiene una mayor pérdida de material en vacío, probablemente por la disminución de la temperatura de evaporación.

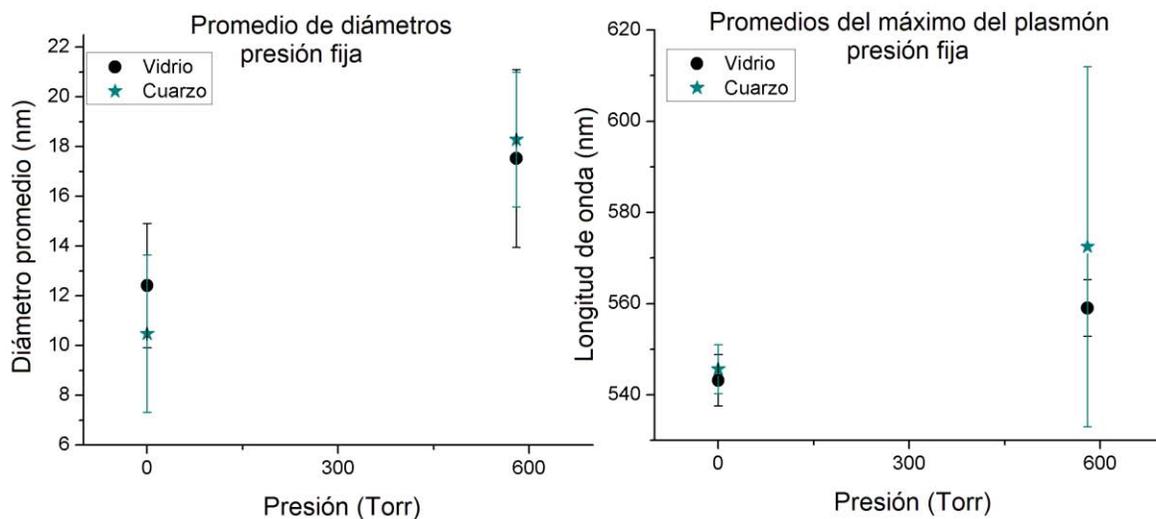


Figura 3.2.15. Promedio de todas las fluencias y espesores (en vidrio) para vacío y presión atmosférica. (a) Promedio de los diámetros. (b) Promedio de las longitudes de onda de resonancia del plasmón.

3.3 Caracterización *in situ* de la irradiación de películas delgadas de Au

Durante el tratamiento por irradiación láser se estudió ópticamente el proceso de formación de NPs mediante las señales de deflectometría y transmitancia utilizando dos láseres He-Ne. La señal de transmitancia muestra los cambios en el tiempo de la intensidad de la luz transmitida a través de la muestra en la zona de irradiación. Mientras que la señal de deflexión se debe a los cambios en el índice de refracción en la vecindad de la zona irradiada. La descripción detallada de estas mediciones se puede encontrar en los capítulos 1 y 2 de este trabajo.

En un principio se tomaron, con baja resolución, ambas señales durante los 5 pulsos láser. Sin embargo, al observarse que los cambios significativos se dan durante el primer pulso, la resolución temporal del proceso fue aumentada durante los primeros 200 μs después del primer pulso. A continuación, se presentan los resultados de las señales ópticas, después del primer pulso, de los distintos experimentos realizados (variación de la presión, el espesor de la película y la fluencia del pulso).

En los gráficos siguientes es posible comparar el valor de la intensidad de la luz para distintos tiempos en la misma señal. Sin embargo, no se puede comparar la intensidad entre señales distintas, ya que cada una corresponde a un experimento diferente y la alineación láser-fotodiodo puede variar entre experimentos.

A manera de ejemplo, las señales de deflectometría y transmitancia obtenidas al irradiar una película de 55 nm sobre vidrio con un pulso de $400 \text{ mJ}/\text{cm}^2$ se muestran en la Figura 3.3.1. En adelante, las señales de los experimentos realizados en vacío se muestran en negro y las de aquellos realizados a presión atmosférica en rojo.

Las diferencias entre señales de distintos experimentos son más marcadas para tiempos largos ($t > 1 \mu\text{s}$). Definitivamente, la presión es el parámetro que influye más en las señales para tiempos largos (Figura 3.3.1). Por el contrario, parece no influir en las señales en tiempos cortos, como se puede observar en las Figura 3.3.1 Figura 3.3.3(b). Dado que las señales varían poco en los primeros cientos de nanosegundos, a continuación se analizan durante tiempos cortos, tales que $t < 1 \mu\text{s}$.

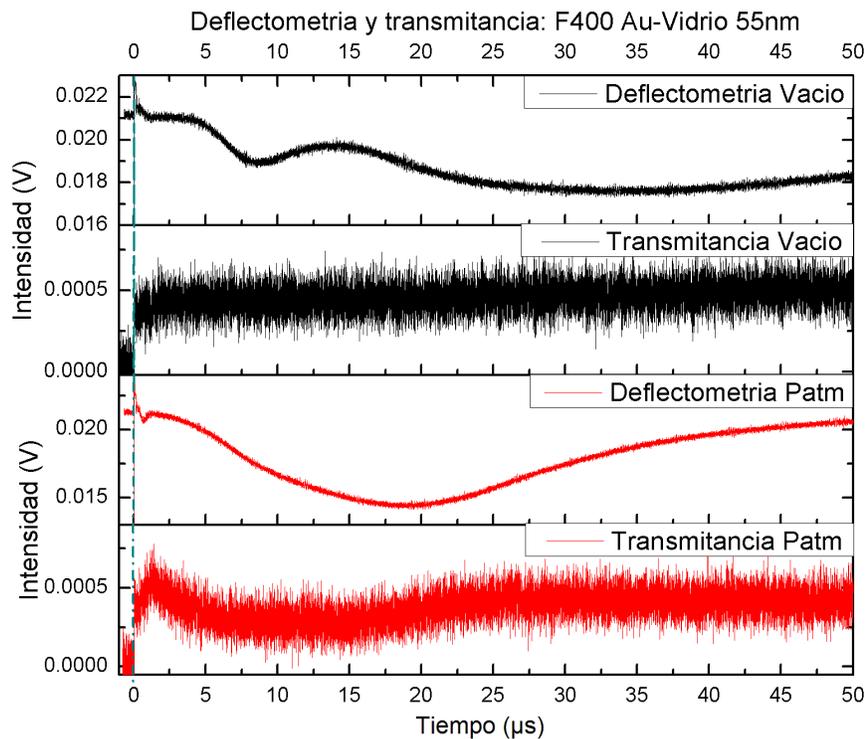


Figura 3.3.1. Señales ópticas para los primeros 50 μs del tratamiento de una película de 55 nm de Au sobre vidrio con $400 \text{ mJ}/\text{cm}^2$. La recta punteada representa el final del pulso que irradia la película.

3.3.1 Señales ópticas durante tiempos cortos ($t < 1 \mu s$)

Durante los primeros ns de la irradiación láser, en el caso de las señales de transmitancia se tiene un aumento considerable de la intensidad de la señal durante la llegada del pulso a la película, como se muestra en la Figura 3.3.2. Este primer cambio es más lento al disminuir la fluencia y aumentar el espesor.

Es sabido que la reflectividad de los metales decrece un poco (6%) cuando la temperatura aumenta y al cambiar de estado a líquido [66]. Lo anterior, aunado a la formación de NPs (disminución de área cubierta por el Au al cambiar de superficie a nanoesfera) y a la pérdida de material por evaporación, explica el aumento súbito de la intensidad de la luz transmitida en este intervalo de tiempo. Los resultados de la Figura 3.3.2 son consistentes con los resultados presentados en [14].

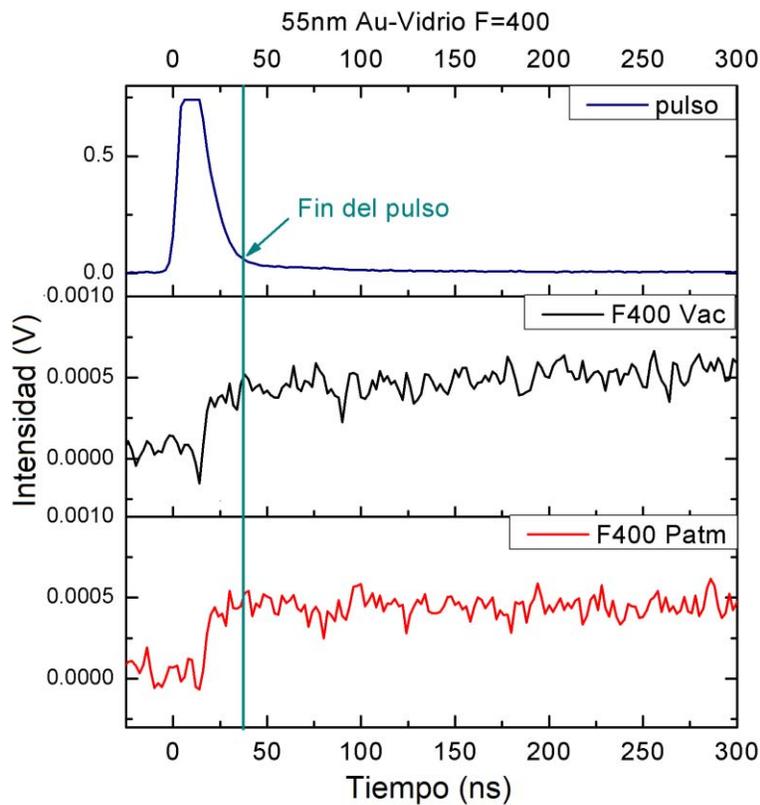


Figura 3.3.2. Señal de transmitancia durante los primeros 300 ns de tratamiento (acercamiento de las señales de la Figura 3.3.1).

Sin embargo, las películas utilizadas en [14] son ultra delgadas ($\sim 6 \text{ nm}$). Como en ese caso la pérdida de material es mínima, los cambios de intensidad son más graduales y se deben sólo a la fusión y solidificación del material.

Siguiendo con el caso de las señales de transmitancia en vacío (Figura 3.3.2), para $t > 50 \text{ ns}$ se observa un aumento monótono de la intensidad de la luz con el tiempo. Dado que no se tiene una atmósfera que contenga el material expulsado, éste se expande con una velocidad dada por la energía cinética obtenida de la interacción pulso-película, por ello este material expulsado se traduce en un aumento monótono de la transmitancia. Como el material eyectado tiene más energía cinética para la fluencia más alta, las señales de transmitancia en vacío se estabilizan antes que para las otras fluencias.

En la Figura 3.3.1 se observa un máximo de intensidad alrededor de $\sim 1 \mu\text{s}$. El valle que aparece después de este máximo posiblemente se debe al esparcimiento del haz láser por la presencia de vapor o partículas eyectadas en la vecindad de la zona irradiada y no a un proceso que ocurre en la superficie del sustrato. Esta explicación es lógica dado que el máximo seguido de un valle se observa sólo para los tratamientos realizados a presión atmosférica con las fluencias más altas y no es observado en el espesor más grande (82 nm). No obstante, ese máximo suele tener una intensidad mayor a aquella alcanzada después de varias decenas de μs .

Aunque con los resultados de estas mediciones no se puede determinar exactamente la causa de este comportamiento, se puede asegurar que el material adherido al sustrato ya no sufre cambios en sus propiedades ópticas una vez que la intensidad transmitida se estabiliza algunas decenas de μs después del pulso láser.

Por otro lado, en el caso de la deflectometría a presión atmosférica para espesores pequeños y fluencias altas se observa un pequeño mínimo entre los $\sim 500 \text{ ns}$ y $1 \mu\text{s}$, como se muestra en la Figura 3.3.3(b). En el caso de la película de 44 nm se tiene este primer mínimo en todas las fluencias. Este mínimo en transmitancia y deflectometría puede ser una onda de choque térmica que genera un cambio en el índice de refracción del medio, pues no se observa en vacío. Haciendo una aproximación burda (tomando en cuenta que el He-Ne está rasante y que tiene un diámetro de $\sim 1 \text{ mm}$), la velocidad de esta onda de choque es aproximadamente 1000 m/s .

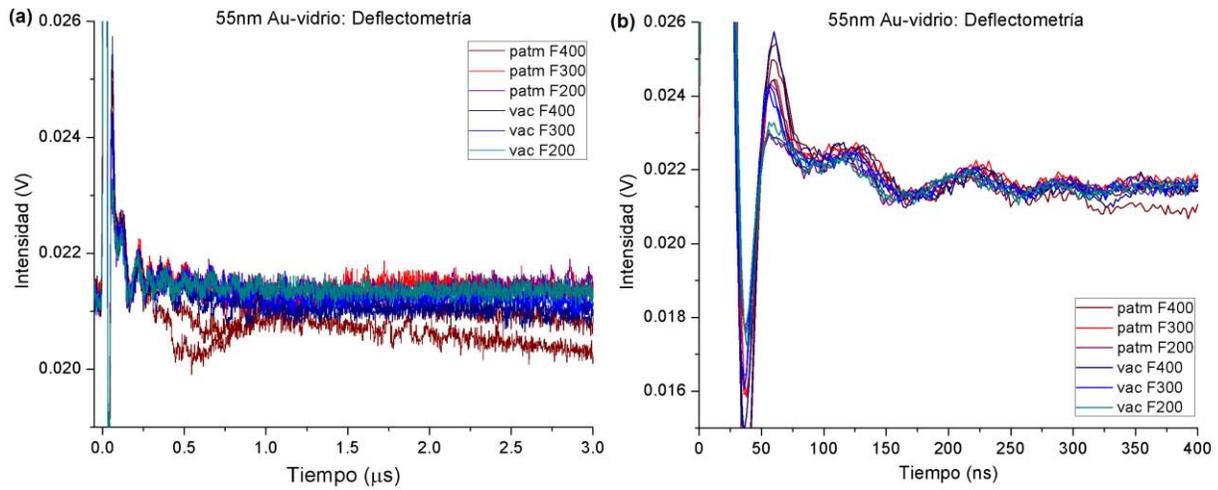


Figura 3.3.3. (a) Señal de deflectometría todas las fluencias y ambas presiones en el caso de una muestra de 55 nm de Au-vidrio. (b) Primeros 400 ns de (a).

En tiempos más cortos ($< 300 \text{ ns}$) se observan oscilaciones en todas las señales de deflectometría (Figura 3.3.3(c)), esto es probablemente debido a una onda acústica superficial que genera el pulso láser en el material [17]. Sin embargo esta hipótesis debe ser confirmada con otro tipo de diagnósticos, por ejemplo por fotografía de sombras (*shadowgraph*) o por fotoacústica. Además, las tensiones generadas por la onda superficial también podrían ocasionar la eyección de material cuando la aceleración de la superficie sobrepasa la fuerza de adhesión [18].

3.3.2 Señales ópticas durante tiempos largos ($t > 1 \mu\text{s}$)

Continuando con la descripción de la Figura 3.3.1, ambas señales de deflectometría muestran mínimos de intensidad asociados a cambios en el índice de refracción del medio o al paso de material eyectado en la vecindad de la zona irradiada. Las señales muestran que estos cambios en la cercanía del sustrato tienen duración de decenas de μs , ya que se alcanza la estabilidad cerca de los $\sim 100 \mu\text{s}$. Para tiempos largos ($> 1 \mu\text{s}$), el instante en el que aparecen los picos varía de un experimento a otro, así que sólo es posible hablar de intervalos de tiempo en los cuales aparecen y de la descripción cualitativa de las señales. La aparición de estos picos puede deberse a la eyección de material en distintas formas, por ejemplo en fase sólida o como vapor.

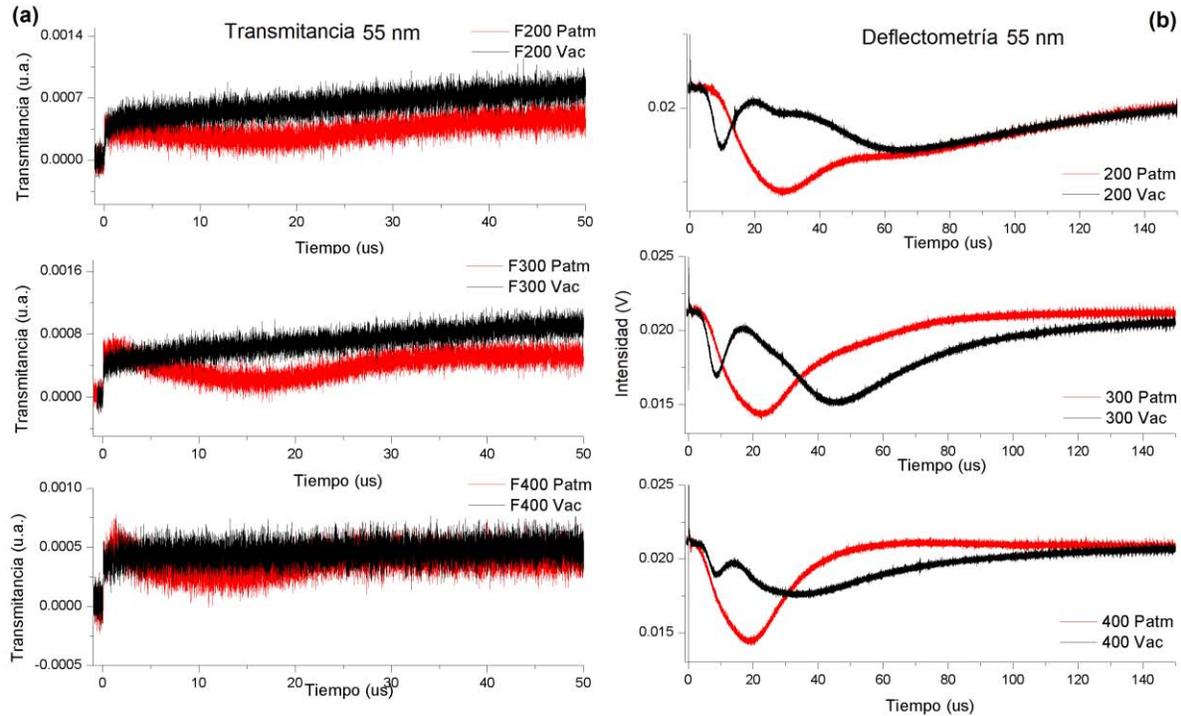


Figura 3.3.4. Señales de (a) transmitancia y (b) deflectometría en el tratamiento de 55 nm Au-vidrio con cada fluencia. Se muestra en negro la señal obtenida en vacío y en rojo la obtenida a presión atmosférica.

Generalmente, en procesos de ablación con pulsos de ns a energías considerablemente bajas el material ablacionado consiste en cúmulos grandes. Al aumentar la energía del pulso, el material ablacionado es más pequeño, cuando la energía es suficiente se obtiene una gran cantidad de átomos [26]. También, el material eyectado con gran energía cinética genera mínimos en la señal de deflectometría en tiempos más cortos, en cambio, si el material se mueve lentamente los mínimos ocurren en tiempo más largos ($> 10 \mu s$). Esto nos da información de la velocidad del material eyectado dependiendo del tiempo al cual se observa un mínimo en la señal de deflectometría y de su duración.

La Figura 3.3.4 muestra las señales de deflectometría y transmitancia correspondientes a la irradiación de la película de 55 nm de espesor a diferentes fluencias durante tiempos largos ($t > 1 \mu s$). Puede observarse que la señal de transmitancia en vacío siempre tiene el mismo comportamiento que consiste en aumentar súbitamente durante el pulso láser, seguido de un aumento monótono y lento hasta estabilizarse en decenas de μs . En el caso de presión atmosférica siempre se observó un máximo seguido de un valle, como aquél descrito en la sección anterior.

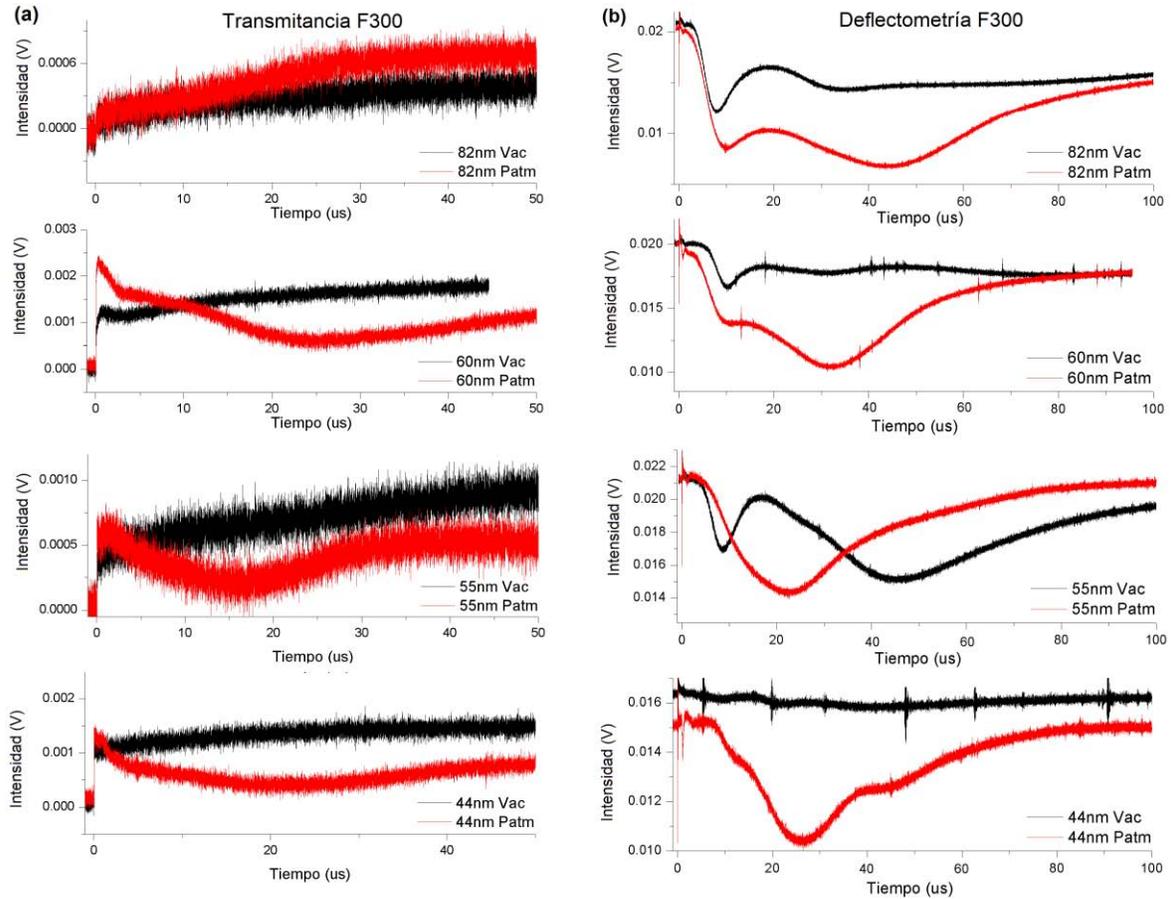


Figura 3.3.5. Señales de (a) transmitancia y (b) deflectometría para todos los espesores tratados con $F = 300 \text{ mJ/cm}^2$.

Respecto a deflectometría (Figura 3.3.4(b)), se tienen dos picos en el caso de las señales obtenidas en vacío, durante tiempos largos. El primer pico ocurre cerca de $\sim 10 \mu\text{s}$ y ocurre más rápido al aumentar la fluencia, lo cual tiene sentido pues la velocidad del material eyectado disminuye con la fluencia. Haciendo la aproximación antes mencionada (suponiendo que el He-Ne está rasante y que tiene un diámetro de $\sim 1 \text{ mm}$) se tienen velocidades del material expulsado cercanas a $\sim 80 \text{ m/s}$ para espesores menores a 60 nm y $\sim 35 \text{ m/s}$ para 60 nm y 82 nm .

Se observa que el segundo pico depende más de la fluencia utilizada en el tratamiento que el primero, por ello parece que con todas las fluencias se obtiene la energía necesaria para que el primer grupo tenga prácticamente la misma energía cinética y, que la velocidad del segundo grupo depende fuertemente de la energía restante en la película. En este segundo grupo se tienen, para un mismo espesor, velocidades entre

$\sim 15 \text{ m/s}$ y $\sim 7 \text{ m/s}$ (un ejemplo de estas señales se muestra en la Figura 3.3.4(b)). Por otro lado, dada la diferencia en velocidad, duración del mínimo y a la presión de vapor, es probable que el primer pico corresponda a material evaporado y el segundo pico corresponda a un cúmulo de Au.

En la Figura 3.3.5 se muestran las señales ópticas de la irradiación de las películas de los cuatro espesores con fluencia de 300 mJ/cm^2 . Todas las señales muestran un comportamiento similar al ya descrito para la película de 55 nm . Con excepción de la película de 82 nm de espesor, todas muestran un máximo seguido de un valle en las señales de transmitancia. Para el caso de las señales de deflectometría, nuevamente se observan múltiples mínimos para todos los casos de irradiación en vacío y solamente un mínimo a presión atmosférica. En vacío, conforme aumenta el espesor y disminuye la fluencia aparecen tres grupos eyectados con distintas velocidades, en lugar de los dos ya mencionados (Figura 3.3.5).

Ahora, analizando la misma figura, así como se tienen dos grupos de material eyectado en vacío, en el caso del tratamiento a presión atmosférica se tiene sólo un grupo para espesores $< 60 \text{ nm}$ y dos para los mayores que 60 nm . En presión atmosférica este grupo eyectado es más lento, lo cual se espera ya que la temperatura que alcanza la película es menor, por tanto el material eyectado tiene menor energía cinética. Además en el caso del vacío, es muy probable que el primer mínimo sea causado por material evaporado.

Al aumentar el espesor este grupo se separa en dos, lo cual puede ser porque la fuerza de adherencia es menor a mayor espesor, entonces se requiere menos energía para que parte del material sea eyectado con mayor energía cinética. Dado que se tienen dos grupos de material eyectado para espesores grandes se entiende que la pérdida de material sea mayor, sin embargo no se puede aseverar nada al respecto, pues no se trata de un estudio cuantitativo del material eyectado.

Dado que el proceso de eyección es suficientemente lento, el siguiente paso es realizar fotografía de sombras (*shadowgraph*) para observar el tipo de material eyectado en cada fase.

En resumen, se tiene el mismo comportamiento de ambas señales ópticas entre las señales en vacío y en presión atmosférica para tiempos $< 500 \text{ ns}$. En este caso se puede considerar que durante tiempos menores a $\sim 50 \text{ ns}$ parte del material se funde y evapora.

Para tiempos posteriores se tiene que la transmitancia aumenta monótonamente por la solidificación del material ($t < 1 \mu s$). En el caso de la señal de deflectometría se aprecia una onda que no varía con la fluencia o el espesor durante los primeros $\sim 300 ns$.

Para tiempos largos ($t > 1 \mu s$), por un lado para fluencias altas y espesores pequeños, las señales de transmitancia en vacío suelen aumentar prácticamente de manera monótona, esto puede indicar que se tiene expulsión de material seguida por su lenta expansión. En presión atmosférica el material eyectado se encuentra confinado, por ello la expansión es más lenta, ocasionando que se observe un mínimo en la señal de transmitancia. Por otro lado, la deflectometría muestra la eyección de material en dos grupos con velocidades distintas (en algunos casos sólo uno).

Capítulo 4 Conclusiones

En este capítulo se da un resumen de los resultados principales obtenidos en este trabajo. También se da una hipótesis del proceso cualitativo de formación de NPs en el régimen de espesores y fluencias aquí estudiados. Finalmente, se menciona el trabajo futuro planeado para esta línea de investigación.

4.1 Síntesis de resultados

A continuación se resume la influencia de la presión, el espesor y la fluencia en la formación de NPs por irradiación de películas delgadas de Au. Después, se da una síntesis de la información obtenida por el estudio óptico *in situ*.

La fluencia utilizada juega un papel crucial cuando se trata de la fluencia umbral, F_T , para llevar a cabo la síntesis de NPs. Para los espesores aquí estudiados (tales que $d > \alpha^{-1}$) y fluencias bajas el material es ablacionado en fase sólida. La presencia de NPs parece darse una vez que la fluencia es suficiente para fundir el material.

Realizando el tratamiento a presión atmosférica, la fluencia no parece tener mayor efecto en las características de las NPs una vez que $F > F_T$. Asimismo, al aumentar el espesor disminuye la cantidad de material restante sobre el sustrato.

La diferencia entre los estudios previos en síntesis de NPs metálicas por irradiación con láser y este trabajo, respecto la dependencia del diámetro promedio con el espesor se debe principalmente a la importante pérdida de material. En este caso queda en promedio el $\sim 20\%$ del Au original después del tratamiento en presión atmosférica y, después del proceso en vacío queda tan sólo el $\sim 10\%$ del oro. Aunque el tratamiento en

vacío aumenta la pérdida de material, disminuye el tamaño promedio de las NPs y aumenta el impacto de la variación de la fluencia en el tamaño promedio.

La longitud de onda de resonancia del plasmón, λ_{SPR} , varía levemente al aumentar el espesor (corrimiento al UV) para una presión dada. Sin embargo, el gran corrimiento de λ_{SPR} al realizar el tratamiento en vacío sugiere que λ_{SPR} puede ser sintonizada variando la presión a la cual se realiza el tratamiento. Se requiere un estudio enfocado en esto para validar la hipótesis. Por tanto, esto sugiere que la presión de la atmósfera es un parámetro importante a controlar para aplicaciones en SERS y biosensores.

Uno de los mayores problemas de la técnica de síntesis de NPs por irradiación láser es la gran dispersión de tamaños que se tiene. En este trabajo se muestra que una manera de reducirla es realizando el tratamiento en vacío.

Por otro lado, este trabajo es una muestra clara de que para espesores tales que $d > a^{-1}$, es necesario tomar en cuenta la pérdida de material, que juega un papel crucial en el proceso y suele ignorarse en la teoría de la formación de NPs por irradiación láser.

Respecto a las señales ópticas, a tiempos cortos ($< 500 \text{ ns}$) parecen no depender de la presión en la cual se realice el experimento, dependen en mayor medida de la fluencia y espesor que se utiliza. En el caso de la transmitancia parece que una parte del material se funde/evapora durante los primeros $\sim 50 \text{ ns}$ (duración de la interacción pulso-película) por el aumento súbito en la señal. Esto es seguido por un incremento gradual de la intensidad transmitida, que se puede asociar con la solidificación del material o la expansión del material eyectado ($\sim 200 \text{ ns}$). En el caso de la deflectometría, se tiene una señal oscilatoria durante los primeros $\sim 300 \text{ ns}$, esto puede estar asociado con una onda acústica superficial dada por la interacción láser-película que genera posteriormente eyección de material por tensiones internas.

Para tiempos mayores que $1 \mu\text{s}$ las señales pierden reproducibilidad, los tiempos en los cuales se tienen mínimos en las señales varían más, sin embargo siempre se tienen dos grupos de material eyectado en vacío. Estos grupos pueden pertenecer a dos distintas fases, sólida y vapor, de material eyectado. En presión atmosférica se tiene un grupo, con una gran dispersión de velocidades, para los espesores más pequeños y dos grupos para los espesores más grandes. La fluencia regula el tiempo en el cual aparecen los picos, a mayores fluencias los picos aparecen antes. Lo cual tiene sentido pues para fluencias grandes la energía cinética del material eyectado es mayor.

4.2 Proceso de formación de NPs

El proceso principal involucrado en la formación de NPs metálicas por irradiación con láser es el *dewetting*. Sin embargo, el límite de espesor teórico para el dewetting es $d \leq \alpha^{-1}$. En este trabajo pasamos ese límite con la finalidad de acotar los alcances de la técnica y proporcionar recomendaciones para su uso futuro. A manera de conclusión, se presenta un modelo cualitativo de la formación de NPs en este rango.

Primero, la energía del láser excita a los electrones en los primeros $\alpha^{-1} \approx 19 \text{ nm}$ (longitud de absorción óptica) de la película delgada. El resto de la película se calienta rápidamente por conducción térmica. Lo siguiente depende fuertemente de la fluencia con la cual se realice el tratamiento.

Por un lado, si la temperatura alcanzada por la película es menor que la temperatura de fusión, T_m , las fuerzas termomecánicas en la película (generadas por la expansión del material al calentarse y por algunos defectos del depósito) son mayores que la fuerza de adhesión entre la película y substrato. Esto ocasiona que el material sea ablacionado en estado sólido y se pierde la mayor parte de la película. Es por esto que no se generan NPs con fluencias bajas (insuficientes para fundir el material).

Por otro lado, si la temperatura de la película alcanza para fundir parte del material, las fuerzas termomecánicas desaparecen en el material líquido y la ablación en sólido disminuye. Esto da lugar a la síntesis de NPs del material restante al solidificarse, probablemente por un proceso similar al *dewetting*.

Cuando la temperatura es suficientemente alta como para evaporar la capa superior de la película ($\alpha^{-1} \approx 19 \text{ nm}$), se pueden tener los tres procesos: ablación en sólido, fusión del material y evaporación. En este trabajo se utilizó un pulso gaussiano, por ello se tienen variaciones espaciales en la fluencia recibida por la película. Esto favorece que se tengan los tres procesos, inclusive al mismo tiempo, en distintas partes de la zona tratada.

La mayor pérdida de material se da durante el primer pulso, por ablación o evaporación, dependiendo de la temperatura alcanzada por la película. El resto de los pulsos evaporan las NPs más pequeñas o las funden y se fusionan con otras.

4.3 Trabajo futuro

Este trabajo es uno de los primeros acercamientos a la síntesis de NPs por irradiación láser de películas delgadas metálicas en el grupo de Fotofísica de la UNAM, por tanto se busca continuar con el estudio del proceso para controlar el diámetro promedio y la frecuencia plasmónica. Se tienen algunas ideas para continuar el trabajo que se mencionan a continuación.

Para ayudar a entender el proceso de formación de NPs para cada fluencia es importante conocer el perfil de temperatura alcanzado como función del tiempo y la profundidad. Por ello el siguiente paso es determinar numéricamente la temperatura que alcanzan las películas delgadas irradiadas.

Experimentalmente, el siguiente paso es realizar fotografía de sombras (*shadowgraph*) para determinar los grupos de material, y el tiempo en el cual, están siendo expulsados. Esto para el análisis del material eyectado durante el tratamiento y asociarlos a los mínimos observados en las señales ópticas.

También, se implementará la técnica de fotoacústica en el sistema de vacío para estudiar las señales acústicas generadas por el láser en la película y el sustrato. Una vez implementado el sistema se pueden comparar las señales entre vacío y presión atmosférica.

La gran variación de los resultados obtenidos en vacío y en presión atmosférica sugiere la realización del estudio para varias presiones, incluyendo presiones mayores que la atmosférica. Otro estudio interesante sería variar el gas de la atmósfera en la cual se realiza el tratamiento.

Finalmente, sería interesante utilizar distintos patrones de intensidad para generar estructuras de NPs periódicas o inclusive canales bien definidos de NPs. Así como coleccionar en otro sustrato el material eyectado y analizarlo.

Referencias

- [1] Eustis S, El-Sayed MA. Why gold nanoparticles are more precious than pretty gold: noble metal surface plasmon resonance and its enhancement of the radiative and nonradiative properties of nanocrystals of different shapes. *Chemical Society Reviews* 2006;35:209-17.
- [2] Tenopala F. Microestructuración de películas delgadas para sensores fotónicos: Universidad Nacional Autónoma de México; 2014.
- [3] Chrisey DB, Hubler GK. Pulsed laser deposition of thin films. 1994.
- [4] Peláez R, Afonso CN, Bulíř J, Novotný M, Lančok J, Piksová K. 2D plasmonic and diffractive structures with sharp features by UV laser patterning. *Nanotechnology* 2013;24:095301.
- [5] Peláez R, Afonso C, Škereň M, Bulíř J. Period dependence of laser induced patterns in metal films. *Nanotechnology* 2014;26:015302.
- [6] Henley SJ, Beliatis MJ, Stolojan V, Silva SRP. Laser implantation of plasmonic nanostructures into glass. *Nanoscale* 2013;5:1054-9.
- [7] Henley S, Carey J, Silva S. Pulsed-laser-induced nanoscale island formation in thin metal-on-oxide films. *Physical Review B* 2005;72:195408.
- [8] Bäuerle DW. Laser processing and chemistry: Springer Science & Business Media; 2013.
- [9] Grochowska K, Siuzdak K, Atanasov PA, Bittencourt C, Dikovska A, Nedyalkov NN, et al. Properties of plasmonic arrays produced by pulsed-laser nanostructuring of thin Au films. *Beilstein journal of nanotechnology* 2014;5:2102-12.
- [10] Trice J, Sureshkumar R, Thomas D, Favazza C, Kalyanaraman R. Investigation of pulsed laser induced dewetting in nanoscopic metal films: thermal modeling and experiments. 2006.
- [11] Favazza C, Kalyanaraman R, Sureshkumar R. Robust nanopatterning by laser-induced dewetting of metal nanofilms. *Nanotechnology* 2006;17:4229.
- [12] Demos SG, Negres RA, Raman RN, Shen N, Rubenchik AM, Matthews MJ. Mechanisms governing the interaction of metallic particles with nanosecond laser pulses. *Optics Express* 2016;24:7792-815.

- [13] Trice J, Thomas D, Favazza C, Sureshkumar R, Kalyanaraman R. Pulsed-laser-induced dewetting in nanoscopic metal films: theory and experiments. *Physical Review B* 2007;75:235439.
- [14] Peláez R, Kuhn T, Rodríguez C, Afonso C. Dynamics of laser induced metal nanoparticle and pattern formation. *Applied Physics Letters* 2015;106:061914.
- [15] Ratautas K, Gedvilas M, Račiukaitis G, Grigonis A. Nanoparticle formation after nanosecond-laser irradiation of thin gold films. *Journal of Applied Physics* 2012;112:013108.
- [16] Chiu W-J, Ling T-K, Chiang H-P, Lin H-J, Huang C-C. Monitoring Cluster Ions Derived from Aptamer-Modified Gold Nanofilms under Laser Desorption/Ionization for the Detection of Circulating Tumor Cells. *ACS applied materials & interfaces* 2015;7:8622-30.
- [17] Arif S, Armbruster O, Kautek W. Pulse laser particulate separation from polycarbonate: surface acoustic wave and thermomechanical mechanisms. *Applied Physics A* 2013;111:539-48.
- [18] Arif S, Armbruster O, Kautek W. Pulse laser-induced particle separation from polymethyl methacrylate: a mechanistic study. *Applied Physics A* 2013;111:309-17.
- [19] Veiko V, Shakhno E, Smirnov V, Nikishin G, Rho S. Laser ablation and local deposition: physical mechanisms and application for decontamination of radioactive surfaces. *Journal of Korean Physical Society* 2007;51:345.
- [20] Veiko V, Shakhno E, Smirnov V, Myaskovskiĭ A, Borovskikh S, Nikishin G. Laser decontamination of metallic surfaces. *Journal of Optical Technology* 2007;74:536-8.
- [21] Toth Z, Hopp B, Szoerenyi T, Bor Z, Shakhno EA, Veiko VP. Pulsed laser ablation mechanisms of thin metal films. *Industrial Lasers and Inspection (EUROPTO Series): International Society for Optics and Photonics*; 1999. p. 18-26.
- [22] Veiko VP, Konov VI. *Fundamentals of Laser-Assisted Micro-and Nanotechnologies*: Springer; 2014.
- [23] Bozsóki I, Balogh B, Gordon P. 355nm nanosecond pulsed Nd: YAG laser profile measurement, metal thin film ablation and thermal simulation. *Optics & Laser Technology* 2011;43:1212-8.
- [24] Ratautas K, Gedvilas M, Voisiat B, Raciukaitis G, Grigonis A. Transformation of a Thin Gold Film to Nanoparticles after Nanosecond–Laser Irradiation. *J Laser Micro/Nanoeng* 2012;7:355-61.
- [25] Qiu T, Tien C-L, Shannon MA, Russo RE. Thermal and mechanical responses of gold films during nanosecond laser-pulse heating. *EXPERIMENTAL HEAT TRANSFER An International Journal* 1994;7:175-88.
- [26] Bubb D, O'Malley S, Schoeffling J, Jimenez R, Zinderman B, Yi S. Size control of gold nanoparticles produced by laser ablation of thin films in an aqueous environment. *Chemical Physics Letters* 2013;565:65-8.

- [27] Hashimoto S, Werner D, Uwada T. Studies on the interaction of pulsed lasers with plasmonic gold nanoparticles toward light manipulation, heat management, and nanofabrication. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* 2012;13:28-54.
- [28] Kalyanaraman SYR. Fabricating metal nanostructures with pulsed laser dewetting self-assembly. *Advanced Materials & Processes* 2013;171:22-6.
- [29] Shirato N. Morphology-properties studies in laser synthesized nanostructured materials 2012.
- [30] Thompson CV. Solid-state dewetting of thin films. *Annual Review of Materials Research* 2012;42:399-434.
- [31] Bischof J, Scherer D, Herminghaus S, Leiderer P. Dewetting modes of thin metallic films: nucleation of holes and spinodal dewetting. *Physical review letters* 1996;77:1536.
- [32] Vrij A. Possible mechanism for the spontaneous rupture of thin, free liquid films. *Discussions of the Faraday Society* 1966;42:23-33.
- [33] Vrij A, Overbeek JTG. Rupture of thin liquid films due to spontaneous fluctuations in thickness. *Journal of the American Chemical Society* 1968;90:3074-8.
- [34] Ruffino F, Pugliara A, Carria E, Romano L, Bongiorno C, Fiscaro G, et al. Towards a laser fluence dependent nanostructuring of thin Au films on Si by nanosecond laser irradiation. *Applied Surface Science* 2012;258:9128-37.
- [35] Kim HS, Wood TD, Marshall AG, Lee J. Production of gold cluster ions by laser desorption/ionization Fourier-transform ion cyclotron resonance mass spectrometry. *Chemical physics letters* 1994;224:589-94.
- [36] Szoerenyi T, Kantor Z, Laude LD. Unusual features of laser ablation of supported thin films. *Europto High Power Lasers and Laser Applications V: International Society for Optics and Photonics*; 1994. p. 590-7.
- [37] Matthias E, Reichling M, Siegel J, Käding O, Petzoldt S, Skurk H, et al. The influence of thermal diffusion on laser ablation of metal films. *Applied Physics A* 1994;58:129-36.
- [38] Filmetrics I. Calculate Spectral Reflectance of Thin-Film Stacks. 2016.
- [39] Hashimoto S, Uwada T, Hagiri M, Takai H, Ueki T. Gold nanoparticle-assisted laser surface modification of borosilicate glass substrates. *The Journal of Physical Chemistry C* 2009;113:20640-7.
- [40] !!! INVALID CITATION !!!
- [41] Garcia M. Surface plasmons in metallic nanoparticles: fundamentals and applications. *Journal of Physics D: Applied Physics* 2011;44:283001.
- [42] Lansåker P. Gold-Based Nanoparticles and Thin Films: Applications to Green Nanotechnology. 2012.
- [43] Johnson PB, Christy R-W. Optical constants of the noble metals. *Physical review B* 1972;6:4370.
- [44] Hartland GV. Optical studies of dynamics in noble metal nanostructures. *Chemical reviews* 2011;111:3858-87.

- [45] Hsu J, Fuentes-Hernandez C, Ernst AR, Hales JM, Perry JW, Kippelen B. Linear and nonlinear optical properties of Ag/Au bilayer thin films. *Optics express* 2012;20:8629-40.
- [46] Hendel T, Wuithschick M, Kettemann F, Birnbaum A, Rademann K, Polte Jr. In Situ Determination of Colloidal Gold Concentrations with UV-Vis Spectroscopy: Limitations and Perspectives. *Analytical chemistry* 2014;86:11115-24.
- [47] Kreibig U, Vollmer M. *Optical properties of metal clusters*: Springer Science & Business Media; 2013.
- [48] Cottancin E, Pellarin M, Calvo F. *Optical Probes of the Chemical Structure in Metallic Nanoalloys*: Elsevier Amsterdam; 2013.
- [49] Thèye M-L. Investigation of the optical properties of Au by means of thin semitransparent films. *Physical Review B* 1970;2:3060.
- [50] Mie G. Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metallösungen. *Annalen der physik* 1908;330:377-445.
- [51] Quinten M, Kreibig U. Optical properties of aggregates of small metal particles. *Surface Science* 1986;172:557-77.
- [52] Haiss W, Thanh NT, Aveyard J, Fernig DG. Determination of size and concentration of gold nanoparticles from UV-vis spectra. *Analytical chemistry* 2007;79:4215-21.
- [53] Petit C, Lixon P, Pileni MP. In situ synthesis of silver nanocluster in AOT reverse micelles. *The Journal of Physical Chemistry* 1993;97:12974-83.
- [54] Mafuné F, Kohno J-y, Takeda Y, Kondow T, Sawabe H. Formation and size control of silver nanoparticles by laser ablation in aqueous solution. *The Journal of Physical Chemistry B* 2000;104:9111-7.
- [55] Pyatenko A, Shimokawa K, Yamaguchi M, Nishimura O, Suzuki M. Synthesis of silver nanoparticles by laser ablation in pure water. *Applied Physics A* 2004;79:803-6.
- [56] Muto H, Miyajima K, Mafune F. Mechanism of laser-induced size reduction of gold nanoparticles as studied by single and double laser pulse excitation. *The Journal of Physical Chemistry C* 2008;112:5810-5.
- [57] Mafuné F, Kohno J-y, Takeda Y, Kondow T, Sawabe H. Formation of gold nanoparticles by laser ablation in aqueous solution of surfactant. *The Journal of Physical Chemistry B* 2001;105:5114-20.
- [58] Balamurugan B, Maruyama T. Evidence of an enhanced interband absorption in Au nanoparticles: size-dependent electronic structure and optical properties. *Applied Physics Letters* 2005;87:143105-.
- [59] Valverde M. *Producción de nanopartículas de plata en función de parámetros de la ablación láser en etanol*: Universidad Nacional Autónoma de México; 2016.
- [60] Wuithschick M, Birnbaum A, Witte S, Sztucki M, Vainio U, Pinna N, et al. Turkevich in new robes: key questions answered for the most common gold nanoparticle synthesis. *ACS nano* 2015;9:7052-71.

- [61] Scarabelli L, Sánchez-Iglesias A, Pérez-Juste J, Liz-Marzán LM. A “Tips and Tricks” Practical Guide to the Synthesis of Gold Nanorods. *The journal of physical chemistry letters* 2015;6:4270-9.
- [62] Rao P, Doremus R. Kinetics of growth of nanosized gold clusters in glass. *Journal of non-crystalline solids* 1996;203:202-5.
- [63] Doremus RH. Optical properties of small gold particles. *The Journal of Chemical Physics* 1964;40:2389-96.
- [64] Mittal K. Adhesion measurement of thin films. *Active and Passive Electronic Components* 1976;3:21-42.
- [65] Matthias E, Siegel J, Petzoldt S, Reichling M, Skurk H, Käding O, et al. In-situ investigation of laser ablation of thin films. *Thin solid films* 1995;254:139-46.
- [66] Boneberg J, Bischof J, Leiderer P. Nanosecond time-resolved reflectivity determination of the melting of metals upon pulsed laser annealing. *Optics communications* 2000;174:145-9.
- [67] Peláez RJ, Baraldi G, Afonso CN, Riedel S, Boneberg J, Leiderer P. Selective gold nanoparticles formation by pulsed laser interference. *Applied Surface Science* 2012;258:9223-7.
- [68] Herman IP. *Optical diagnostics for thin film processing*: Academic Press; 1996.
- [69] Murphy J, Aamodt L. Photothermal spectroscopy using optical beam probing: mirage effect. *Journal of Applied Physics* 1980;51:4580-8.
- [70] Boccara A, Fournier D, Badoz J. Thermo-optical spectroscopy: Detection by the “mirage effect”. *Applied Physics Letters* 1980;36:130-2.
- [71] Sell JA, Heffelfinger DM, Ventzek P, Gilgenbach RM. Laser beam deflection as a probe of laser ablation of materials. *Applied Physics Letters* 1989;55:2435-7.
- [72] Ventzek PL, Gilgenbach RM, Heffelfinger DM, Sell JA. Laser-beam deflection measurements and modeling of pulsed laser ablation rate and near-surface plume densities in vacuum. *Journal of applied physics* 1991;70:587-93.
- [73] Gruss C, Bein B, Pelzl J. Effects of optothermal nonlinearities on photothermal beam deflection. *Journal of applied physics* 1999;85:4176-83.
- [74] Diaci J, Možina J. A study of blast waveforms detected simultaneously by a microphone and a laser probe during laser ablation. *Applied Physics A* 1992;55:352-8.
- [75] Martínez de León Marmol J. *Síntesis de nanopartículas de oro por tratamiento térmico con láser*. 2016.
- [76] Imamova S, Nedyalkov N, Dikovska A, Atanasov P, Sawczak M, Jendrzewski R, et al. Near field properties of nanoparticle arrays fabricated by laser annealing of thin Au and Ag films. *Applied Surface Science* 2010;257:1075-9.
- [77] *Atmósfera CdCdl. Programa de Estaciones Meteorologica del Bachillerato Universitario*.
- [78] Perona P, Malik J. Scale-space and edge detection using anisotropic diffusion. *Pattern Analysis and Machine Intelligence, IEEE Transactions on* 1990;12:629-39.

- [79] Otsu N. A threshold selection method from gray-level histograms. *Automatica* 1975;11:23-7.
- [80] Gray DE. American institute of physics handbook: McGraw-Hill; 1982.