



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

FACULTAD DE CIENCIAS

**ESTUDIO DE NANOPARTÍCULAS METÁLICAS
SINTETIZADAS POR TRATAMIENTO TÉRMICO DE
PELÍCULAS DELGADAS DE Au**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

F Í S I C O

P R E S E N T A :

JESÚS ALBERTO FRANCO MANRÍQUEZ



**DIRECTOR DE TESIS: DRA.
ALEJANDRA LÓPEZ SUÁREZ**

Ciudad Universitaria, Cd. Mx., 2018



Universidad Nacional
Autónoma de México



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.

Hoja de Datos del Jurado

1. Datos del alumno

Franco
Manríquez
Jesús Alberto
57 80 03 04
Universidad Nacional Autónoma de México
Facultad de Ciencias
Física
309141428

2. Datos del tutor

Dra.
Alejandra
López
Suárez

3. Datos del sinodal 1

Dra.
Beatriz Elizabeth
Fuentes
Madariaga

4. Datos del sinodal 2

Dra.
Montserrat
Bizarro
Sordo

5. Datos del sinodal 3

Dra.
María Beatriz
De la Mora
Mojica

6. Datos del sinodal 4

Dr.
Carlos Raúl
Magaña
Zavala

7. Datos del trabajo escrito

Estudio de nanopartículas metálicas sintetizadas por tratamiento térmico de películas delgadas de Au
76 p
2018

Agradecimientos

A mi tutora, la Dra. Alejandra López Suárez por haberme dado la oportunidad de poder realizar este trabajo. Agradezco su dirección, apoyo y recomendaciones durante la elaboración de esta tesis. Muchas gracias por todo.

A la Dra. Beatriz Elizabeth Fuentes Madariaga, a la Dra. Monserrat Bizarro Sordo, a la Dra. María Beatriz de la Mora Mojica, y al Dr. Carlos Raúl Magaña Zavala por sus comentarios, ideas y sugerencias para mejorar el presente trabajo.

Al Fís. Héctor Cruz Manjarrez-Flores por su apoyo en el crecimiento de las películas delgadas.

Al M.C. Jesús Armando Lara Velázquez y al M.C. Juan Gabriel Morales Morales por su apoyo en la preparación de las muestras.

De igual forma le agradezco al Dr. Carlos Magaña su gran apoyo en las sesiones de microscopía electrónica de barrido.

Al M. C. Carlos David Ramos Vilchis y al Dr. Guillermo Santana por su apoyo durante los tratamientos térmicos.

También agradezco al proyecto PAPIIT IN-100-216 por la beca otorgada durante la elaboración de la tesis.

A mi familia, especialmente a mis papás por el apoyo que me han brindado toda mi vida. Muchas gracias.

A mis amigos: Laura, Ale y Diego, quienes prácticamente estuvieron ahí desde el primer año de la carrera. Especialmente, quisiera agradecerle a Laura por su amistad y apoyo desde el primer semestre hasta hoy en día.

Resumen

Las nanopartículas metálicas poseen propiedades interesantes, por ejemplo, ópticas, magnéticas y eléctricas, que dependen de su morfología y tamaño. Es debido a estas propiedades que surge un interés por las posibles aplicaciones de las nanopartículas metálicas en diversas áreas tecnológicas. En la actualidad se cuenta con una gran variedad de métodos de síntesis de nanopartículas metálicas. Uno de esos métodos es el tratamiento térmico de películas delgadas metálicas. El método consiste básicamente en aumentar la temperatura de películas delgadas metálicas que han sido depositadas en algún sustrato.

En este trabajo se estudió la influencia de tres variables que intervienen en el proceso de formación de las nanopartículas metálicas: el espesor de la película delgada, la temperatura y duración del tratamiento térmico. Para sintetizar las nanopartículas metálicas se hizo crecer películas delgadas de oro (Au), de diferentes espesores, sobre sustratos de dióxido de silicio (SiO_2) utilizando la técnica de sputtering. El espesor de la película delgada depende del tiempo de crecimiento en el sistema de sputtering; el espesor de las películas delgadas fue calculado a partir de resultados de experimentos previos de RBS (Retrodispersión de Rutherford).

Los tiempos de depósito de las películas delgadas fueron de 5, 7, 9 y 11 segundos. Se contó con dos grupos de películas delgadas, cada uno conformado por las películas a los diferentes tiempos de depósito. Se aplicó un tratamiento térmico de 400°C durante una hora a un grupo de películas, y el segundo grupo fue sometido a un tratamiento térmico de 600°C durante el mismo periodo de tiempo.

La superficie de las muestras fue analizada mediante microscopía electrónica de barrido (SEM), antes y después de los tratamientos térmicos. A partir de las micrografías obtenidas, posterior a los tratamientos térmicos, se llevó a cabo el estudio de las nanopartículas que se lograron identificar. Se realizó la medición del

tamaño de las nanopartículas identificadas en las muestras sometidas al tratamiento térmico de 400°C. Mediante este método fue posible obtener nanopartículas dentro de un rango de 17.4 a 29.5 nm de tamaño promedio. El tamaño promedio de las nanopartículas fue aumentando con el espesor de las películas delgadas, confirmando así la dependencia del tamaño de las nanopartículas metálicas con el espesor de las mismas.

Para las muestras sometidas al tratamiento térmico de 600°C, la transferencia de energía hacia las películas resultó ser demasiada en el lapso de una hora, lo que provocó que las películas comenzaran a degradarse; lo que dio pie a la formación de una gran variedad de islas, las cuales podrían haberse degradado en estructuras más pequeñas con un tratamiento térmico de mayor duración. En este caso no fue posible la identificación de nanopartículas metálicas. Sin embargo, al igual que con el espesor de las películas delgadas, se comprobó que la formación de las nanopartículas metálicas depende en gran medida de la temperatura y duración del tratamiento térmico.

Índice general

Objetivos	6
-----------------	---

CAPÍTULO 1

Introducción

1.1 Motivación	7
1.2 Propiedades de las nanopartículas	8
1.3 Formación de nanopartículas metálicas	9
1.3.1 Técnicas de formación de nanopartículas	11

CAPÍTULO 2

Marco teórico

2.1 Depósito de películas delgadas mediante la técnica de sputtering	14
2.1.1 Parámetros que intervienen en el proceso de sputtering	18
2.1.2 Sistemas de sputtering	24
2.2 Microscopía electrónica de barrido (SEM)	25
2.2.1 Instrumentación	26
2.3 Espectroscopía de energía dispersiva (EDS)	34
2.4 Retrodispersión de Rutherford (RBS)	38
2.4.1 Conceptos físicos de RBS	39
2.4.2 Análisis de las muestras	42

CAPÍTULO 3

Metodología

3.1 Preparación de las películas delgadas de Au por sputtering	47
3.2 Análisis de las muestras con microscopía SEM y EDS	47
3.3 Tratamiento térmico	48

3.4 Cálculo de espesores de las películas delgadas	50
CAPÍTULO 4	
Resultados y Discusiones	
4.1 Caracterización de las películas delgadas de Au	53
4.2 Análisis de las muestras de Au/SiO ₂ posterior a los tratamientos térmicos	57
CAPÍTULO 5	
Conclusiones	69
Referencias	71

Objetivos

Esta tesis consiste en un trabajo experimental cuyo objetivo principal fue la síntesis de nanopartículas metálicas partiendo de películas delgadas de oro que fueron sometidas a dos tratamientos térmicos distintos.

Como objetivos particulares se tuvieron:

- Estudiar la morfología de la superficie de las películas delgadas antes y después de los tratamientos térmicos.
- Estudiar la influencia del espesor de las películas delgadas sobre la morfología y tamaño promedio de las nanopartículas identificadas después de los tratamientos térmicos.
- Estudiar la influencia de la temperatura y el tiempo de duración de los tratamientos térmicos sobre la morfología y tamaño de las nanopartículas que fueron producidas.

1 Introducción

1.1 Motivación.

Durante las últimas décadas, las nanopartículas metálicas han cobrado gran interés en cuanto a la investigación y desarrollo científico e industrial se refiere. Este interés es debido a las diversas propiedades que presentan, tales como ópticas, eléctricas y magnéticas, y sus posibles aplicaciones en diversas áreas de la ciencia y tecnología, tales como sensores¹, celdas solares², guías de onda³, sistemas plasmónicos⁴, etc. Sin embargo, las propiedades y aplicaciones de las nanopartículas metálicas quedan fuertemente influenciadas por la forma y tamaño de las mismas. Es por eso que se han desarrollado diferentes métodos de síntesis de nanopartículas con los cuales es posible tener control de las características de las partículas obtenidas.

Actualmente se cuenta con una gran variedad de métodos físicos y químicos para la producción de nanopartículas metálicas; no obstante, cada método presenta no solo ventajas, sino también desventajas respecto a los demás, ya que intervienen demasiadas variables en el proceso de síntesis. Algunos de esos métodos son la ablación láser, implantación iónica, irradiación con láser y reducción química; aunque en esta última se llegan a generar residuos no deseados durante la síntesis; mientras que en los primeros casos se trata de métodos que requieren instrumentación costosa para la producción de los dispositivos nanométricos metálicos.

Entre los métodos para sintetizar nanopartículas metálicas, se cuenta con uno en el cual se utiliza la técnica de sputtering para producir películas delgadas, aunado a un tratamiento térmico posterior para generar las nanopartículas metálicas. El método consiste básicamente en aumentar la temperatura de películas delgadas metálicas que han sido depositadas, por medio de la técnica de sputtering, en algún sustrato. Este método presenta una gran ventaja ya que es muy sencillo, sólo requiere de un horno y de una película delgada depositada previamente. Se

sabe que el tamaño y la distribución de las nanopartículas sintetizadas mediante este método dependen del espesor de las películas delgadas, la temperatura a la cual se aplica el tratamiento térmico y el tiempo que dura el tratamiento⁵.

Para que sea posible realizar el estudio de las nanopartículas sintetizadas, a partir del tratamiento térmico de películas delgadas formadas por sputtering, es necesario conocer el espesor de las películas de la manera más precisa posible, lo cual será una parte importante de esta tesis. Además, se analizan las nanopartículas obtenidas después de la aplicación del tratamiento térmico, y de esta forma estudiar la influencia de la temperatura aplicada junto con el espesor de la película en el proceso de formación de las nanopartículas.

1.2 Propiedades de las nanopartículas.

La síntesis de nanopartículas metálicas ha interesado debido a las propiedades que pueden presentar, tales como ópticas, magnéticas, eléctricas y catalíticas. Las propiedades que presentan las nanopartículas son diferentes a las de su material en bulto. Las nanopartículas presentan un incremento de área superficial por unidad de masa, esto es debido al efecto en la reducción de tamaño. Adicionalmente, las propiedades electrónicas cambian ya que se reduce el espacio para el movimiento de los electrones. Las propiedades que puedan presentar las nanopartículas van a depender del tamaño y forma de las mismas⁶. A continuación se describen brevemente algunas de las propiedades que pueden presentar las nanopartículas.

Una de las propiedades importantes de los materiales en bulto es la temperatura de fusión. Es válido pensar que dicha temperatura no tiene dependencia con el tamaño del material; sin embargo, mientras el tamaño de un material disminuye hacia un tamaño nanométrico aproximándose a la escala atómica, la temperatura de fusión disminuye con las dimensiones del material⁷.

Las propiedades ópticas pueden ser las de mayor estudio. Estas propiedades dan origen a una banda de absorción de la luz en la región ultravioleta-visible; que se

relaciona con el fenómeno de plasmón de superficie⁶. La resonancia de plasmón de superficie consiste en una oscilación colectiva de los electrones de conducción que son excitados por el campo electromagnético de la luz. Las oscilaciones se generan de la siguiente manera. La excitación por el campo electromagnético de la luz produce el movimiento de los electrones de conducción, lo que origina un desplazamiento entre las cargas negativas y positivas del metal. El desplazamiento produce la polarización de la nanopartícula, lo que origina que las cargas positivas actúen como una fuerza restauradora, y de esta forma se producen las oscilaciones de los electrones de conducción^{6,8}.

En lo que refiere a las propiedades magnéticas de nanopartículas metálicas, estas dependen fuertemente de su tamaño, forma y sus características magnéticas intrínsecas⁹. Por ejemplo, cuando el tamaño disminuye, la nanopartícula comienza a presentar superparamagnetismo. El comportamiento magnético es complicado y no puede definirse con respecto a un solo parámetro. Se ha demostrado que muchas de las propiedades magnéticas de las nanopartículas pueden atribuirse a su elevada relación superficie-volumen¹⁰.

Se ha reportado que la conductividad eléctrica puede aumentar en nanomateriales, esto debido a un mejor ordenamiento de la estructura. Hay reportes que indican que películas delgadas de nanopartículas de cobre, sometidas a un tratamiento térmico a temperaturas bajas, presentan una baja resistividad¹¹.

1.3 Formación de nanopartículas metálicas.

La formación de nanopartículas metálicas se puede realizar mediante diversas técnicas, las cuales se clasifican en métodos físicos, químicos e incluso biológicos¹². Los métodos químicos involucran el uso de agentes reductores que actúan sobre iones metálicos para producir las nanopartículas, además, se utilizan agentes surfactantes para tener un control en la morfología y tamaño de las partículas^{12,13}. Como se verá posteriormente, algunas de las técnicas de síntesis

de nanopartículas requieren una película metálica delgada depositada previamente, y sobre esta película se llevarán a cabo los protocolos de síntesis.

Como se mencionó anteriormente, cada método, ya sea físico, químico o biológico, presentará algunas ventajas y desventajas respecto a otro. Por ejemplo, una de las ventajas de los métodos físicos en comparación con los métodos químicos es que no hay presencia de contaminación debido a solventes en las películas delgadas preparadas, además, hay una uniformidad de distribución de las nanopartículas. Sin embargo, una de las desventajas que pueden presentar los métodos físicos es el empleo de equipos poco accesibles para lograr condiciones específicas como lo es el trabajar en alto vacío¹⁴.

Los métodos químicos involucran el uso de reactivos que pueden resultar ser nocivos para las personas y el ambiente¹³. Por ejemplo, estos métodos utilizan agentes reductores de origen sintético, como el borohidruro de sodio o el citrato de sodio. Y como agente surfactante se llega a utilizar el dodecilsulfato de sodio¹³. Ante esta situación, existe un interés en desarrollar métodos biológicos. Hay evidencia de que se han producido nanopartículas metálicas a partir del uso de bacterias, hongos, algas y plantas^{12,15,16}.

Algunos métodos físicos consisten en aumentar la temperatura para lograr la vaporización de algún sustrato que será la fuente de los átomos que constituirán a las nanopartículas. El aumento de la temperatura se puede realizar mediante diferentes técnicas. Después de la vaporización del sustrato sigue la condensación de los átomos para así formar el núcleo inicial, seguido del crecimiento del núcleo por la adición de más átomos y la coalescencia⁶. En esos métodos, la formación de nanopartículas puede ser atribuida a diferentes inestabilidades dinámicas no-lineales durante la fase líquida del material que evoluciona a estados estables en escalas pequeñas de tiempo y de tamaño⁸.

1.3.1 Técnicas de formación de nanopartículas.

Se presenta a continuación una descripción breve de algunas de las técnicas más utilizadas para la síntesis de nanopartículas metálicas.

Implantación iónica.

La técnica consiste en que iones de un material pueden implantarse en un sustrato, lo que brinda la habilidad de formar nanopartículas a diferentes profundidades dentro del mismo, lo que provoca un cambio en sus propiedades físicas, químicas e incluso estructurales. Para llevar a cabo esta técnica se necesita una fuente de iones, que es la responsable de producir los iones del elemento deseado; un acelerador donde los iones se aceleran electrostáticamente, y una cámara donde los iones impactan con el sustrato^{8,17}. La profundidad de penetración de los iones en el sustrato queda determinada por la energía que adquieren los iones, la especie de los iones y la composición del sustrato. La modificación en la superficie de los materiales usados como sustratos va a depender de las propiedades químicas y estructurales, así como de la energía de los iones implantados, la densidad de corriente del haz de iones, la temperatura del sustrato, entre otros parámetros¹⁸. Se han reportado nanopartículas metálicas con un tamaño en promedio de 7 a 9 nm aproximadamente mediante la implantación de iones de plomo (Pb) en aluminio (Al)¹⁹.

Evaporación térmica.

El método consiste en calentar hasta llegar al punto de la evaporación del material que se desea depositar. Para que ocurra la formación de nanopartículas la evaporación debe ocurrir lentamente y además, se necesitan niveles bajos de vacío, es por eso que el uso de este método requiere de una cámara de vacío en la cual se llevará a cabo la condensación del vapor sobre el sustrato, de esta forma se pueden obtener granos del material evaporado sobre el sustrato. Se requiere que en todo momento se lleve un control preciso de las condiciones de

crecimiento^{8,17}. Se han reportado nanoestructuras producidas por este método con un tamaño promedio de 18 a 20 nm²⁰.

Tratamiento térmico.

Podría ser el método más sencillo para la síntesis de nanopartículas metálicas ya que no requiere del uso de un equipo sofisticado para su empleo. El uso de este método requiere de una película delgada metálica depositada previamente en algún sustrato. Posteriormente la película delgada es sometida a un tratamiento térmico dentro de un horno en el cual se eleva la temperatura por un tiempo determinado, que puede ser de segundos, minutos e incluso horas. Las temperaturas a las que se suele aplicar el tratamiento térmico pueden estar en el rango de 300 a 600°C. Hay reportes de formación de nanoestructuras mediante este método empleando temperaturas que van desde los 300°C a los 1000°C, a lo largo de unos cuantos segundos o minutos²¹. Esta técnica puede aplicarse en vacío, o en alguna otra atmósfera y presión. Debido a que las películas delgadas son usualmente inestables, o bien metaestables, en el estado en que son depositadas, al calentarlas a temperaturas suficientemente altas la adherencia de las películas con el sustrato puede reducirse, provocando la formación de islas. A este fenómeno de reducción de la adherencia también se le conoce como *dewetting*, el cual es impulsado por la minimización de la energía total de la superficie de la película y el sustrato, y de la interfaz película-sustrato^{8, 42, 43}

Como se mencionó anteriormente, con esta metodología, el tamaño y distribución de las nanopartículas dependen del espesor de las películas delgadas, la temperatura y tiempo de duración del tratamiento⁵. Los inconvenientes de trabajar con esta técnica es que la morfología que se obtiene es irregular, además no es posible utilizar sustratos orgánicos o compuestos de polímeros ya que al elevar la temperatura quedarían arruinados⁸.

Ablación de láser pulsado.

En este método se enfoca un haz láser en un área reducida sobre un material que sirve como blanco. Cada pulso de la radiación del láser produce la evaporación del material que se pretende depositar sobre un sustrato que usualmente es colocado justo frente al spot del haz a una distancia de unos cuantos centímetros. Esta técnica, además de utilizarse para la síntesis de nanopartículas, también es empleada en la fabricación de películas delgadas. Para la fabricación de nanopartículas se requieren presiones que van de uno a decenas de Torr, con el fin de que las especies ablacionadas se condensen en su trayecto al sustrato^{8,22,23}.

Reducción química.

La reducción química resulta ser un método viable para la síntesis de nanopartículas metálicas en fase líquida; sin embargo, hay generación de residuos no deseados. Esta técnica involucra el uso de agentes reductores, por ejemplo, el borohidruro de sodio o el citrato de sodio. Estos reductores químicos son mezclados con sales de compuestos metálicos con la intención de descomponer la solución inicial y liberar el metal para formar las nanopartículas⁸; para controlar su morfología y tamaño se utilizan agentes surfactantes¹³. Mediante este método se han sintetizado partículas con tamaños que van desde los 10 a los 20 nm²⁴.

Irradiación con láser pulsado.

Una película delgada metálica, previamente depositada sobre un sustrato, se requiere para el uso de esta técnica. En este método, la película delgada es irradiada con pulsos láser de muy corta duración. Si la película delgada fundida y/o evaporada es inestable sobre la superficie del sustrato, entonces es posible la formación de nanopartículas metálicas. La síntesis por irradiación con láser pulsado resulta muy similar a la formación de nanoestructuras durante un tratamiento térmico⁸.

2 Marco Teórico

2.1 Depósito de películas delgadas mediante la técnica de sputtering.

En la actualidad es posible realizar el depósito de películas delgadas mediante diversos métodos que se clasifican principalmente en físicos y químicos. Diversas técnicas están englobadas en dos grupos: el depósito físico de vapor (PVD) y el depósito químico de vapor (CVD). Las técnicas de estos grupos se basan en la formación de un vapor del material que se pretende depositar como película delgada. Independientemente del método utilizado, el crecimiento de una película delgada se lleva a cabo en tres etapas. En primer lugar se da la producción de las partículas que van a conformar la película. Las técnicas por depósito físico de vapor parten de un material sólido que es sometido a un proceso de calentamiento hasta la evaporación (evaporación térmica) o bien, el sólido se pulveriza a partir del bombardeo con iones energéticos. Las técnicas químicas parten directamente de gases o de líquidos que posteriormente pasan al estado gaseoso. Estos gases, mediante reacciones químicas, dan origen a un nuevo compuesto que se condensará en la superficie del sustrato^{8, 41}.

La segunda etapa consiste en el transporte de las partículas hacia el sustrato. Una vez que se ha generado el vapor, las partículas poseen cierta energía cinética con la que pueden desplazarse a través del medio en el que se encuentren inmersas. Si este medio tiene una baja concentración de moléculas, el camino libre medio de las partículas es mucho mayor a sus dimensiones lo que asegura que un número mayor de partículas alcance el sustrato⁴¹.

Finalmente, en la tercera etapa, se da la condensación de las partículas sobre el sustrato. Las especies en fase de vapor que alcanzan el sustrato, se adsorben y se difunden superficialmente. Se da lugar a una etapa de nucleación, la cual consiste en la formación de pequeños núcleos de materia. Posterior a la

nucleación, los pequeños núcleos se unen para formar cúmulos de mayores dimensiones, lo que se conoce como coalescencia⁴¹.

La técnica de sputtering o pulverización catódica es un proceso de depósito físico de vapor en el que los átomos de un sólido son removidos de la superficie del mismo debido a la transferencia de momento lineal entre partículas energéticas, usualmente iones, y los átomos de la superficie del sólido sobre los que inciden los iones. Los átomos expulsados pueden ser condensados en un sustrato y así formar una película delgada. El depósito por sputtering presenta algunas ventajas, por ejemplo, una alta pureza en los depósitos, es posible controlar el espesor de la película delgada; además, existe una gran variedad de materiales que se pueden depositar y los parámetros de depósito son reproducibles⁴¹. Debido a esto, la pulverización catódica resulta ser una técnica ampliamente utilizada para llevar a cabo el depósito de películas delgadas sobre sustratos. En la mayoría de los casos, los iones positivos de gases neutros pesados, como el argón (Ar), son utilizados para el bombardeo de la superficie de materiales²⁵.

En 1852, William Robert Grove observó por primera vez el fenómeno de sputtering. Grove encontró que la superficie del cátodo de un tubo de descarga gaseosa con corriente directa se erosionaba por el impacto de los iones energéticos durante el proceso; consecuentemente, el material del cátodo se depositaba sobre las paredes del tubo^{26, 27}.

La deposición por sputtering es llevada a cabo dentro de una cámara de vacío que cuenta en su interior con dos electrodos, el ánodo y el cátodo. Se pueden seguir dos enfoques para la producción de los iones y el consecuente bombardeo del material blanco²⁸. El primero resulta ser bastante directo ya que se emplea una fuente de iones que esté dirigida hacia el blanco. Una segunda fuente de iones es un plasma, el cual es generado a partir de un gas inerte que actúa como medio de sputtering dentro de la cámara de vacío. En la figura 1 se muestra un esquema de esta técnica.

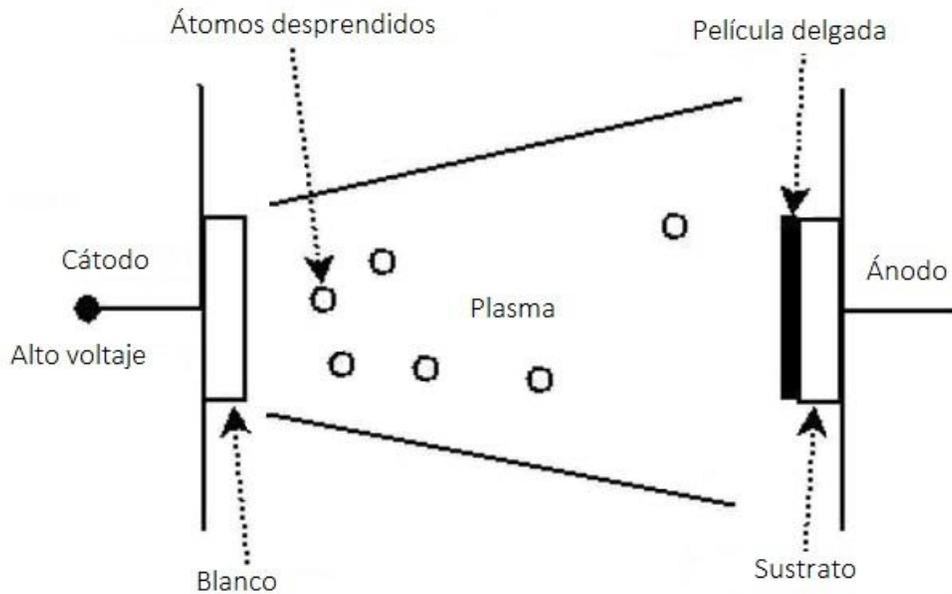


Figura 1. Esquema del proceso de sputtering para el depósito de películas delgadas⁸.

Entre ambos electrodos se mantiene una diferencia de potencial eléctrico. Sobre el cátodo se coloca el blanco y sobre el ánodo se coloca el sustrato que recibirá el depósito. El plasma es generado a través de una descarga eléctrica que es mantenida durante todo el proceso para que el gas del medio permanezca ionizado. Los iones del plasma, al poseer carga positiva, son acelerados hacia el cátodo debido al potencial negativo de éste, dando como resultado que impacten contra el blanco. A partir de la transferencia de momento lineal entre los iones incidentes y los átomos del blanco, estos últimos pueden ser desprendidos de la superficie y así pasar a la fase de vapor, para posteriormente adherirse al sustrato⁸. Los átomos evaporados pueden depositarse en el sustrato desde cualquier dirección después de sufrir una serie de colisiones en la atmosfera de sputtering, en las cuales sufren una pérdida de su energía inicial⁸. La naturaleza inerte del argón lo convierte en el gas utilizado como medio de sputtering con más frecuencia, esto es porque se inhibe la formación de compuestos en la superficie del blanco²⁵.

Es sencillo entender los procesos de interacción que acontecen durante el crecimiento de la película. El hecho de que el tamaño de un ion y un átomo sea

esencialmente el mismo, al existir una colisión entre ambos, esta colisión será binaria; es decir, los átomos vecinos no intervienen en primera instancia en esa colisión. La colisión primaria provoca una transferencia de energía del ion al átomo bombardeado. La dirección de incidencia de los iones puede ser paralela a la normal de la superficie, de tal forma que la colisión de los iones sea frontal; sin embargo, nada impide que los iones incidan en la superficie a diversos ángulos. Si el átomo en la superficie del material blanco tiene una masa mayor que el ion incidente, o bien, el ion no cuenta con la energía suficiente, éste sale despedido hacia atrás, mientras que el átomo superficial penetra hacia el interior de la superficie²⁹. En la figura 2 se ilustran los procesos de interacción que se llevan a cabo.

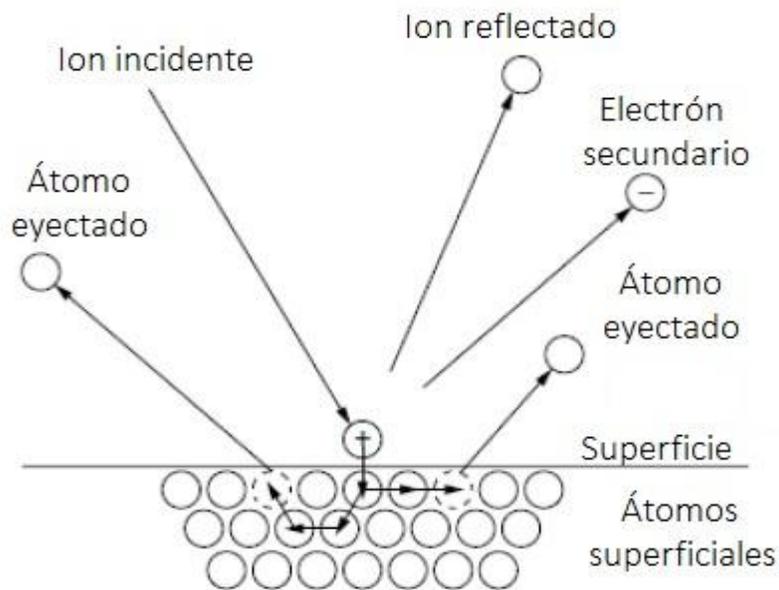


Figura 2. Esquema de los procesos de interacción que se llevan a cabo en la técnica de sputtering^{26, 27}.

Si la colisión se da entre un ion con mayor masa que el átomo superficial, o si el ion cuenta con una energía suficientemente alta, ambas partículas seguirán un camino hacia el interior de la superficie. La expulsión de los átomos del material blanco es consecuencia de diversas colisiones secundarias que se llevan a cabo en el interior del material. En la cercanía de la superficie del blanco y del sustrato pueden ocurrir varios procesos que determinan las propiedades de las películas a formar, por ejemplo²⁹:

- Expulsión de átomos neutros, compuestos o especies fragmentadas.
- Emisión de electrones secundarios.
- Incremento de la temperatura.
- Reflexión de partículas incidentes y emitidas.

Los electrones secundarios que son emitidos desde la superficie del blanco juegan un papel importante. Estos son acelerados en dirección hacia el plasma, debido a que son repelidos del cátodo por su potencial negativo. Una vez en el plasma, si los electrones cuentan con la energía suficiente, entonces tendrán la capacidad de producir nuevos iones mediante procesos de ionización en cascada por impacto con los átomos del gas que se utiliza como medio de sputtering^{30, 33}.

2.1.1 Parámetros que intervienen en el proceso de sputtering.

El proceso de sputtering se caracteriza por el número de átomos o moléculas que se emiten por el número de iones incidentes, a este cociente se le conoce como rendimiento de sputtering (Y)^{30, 31}.

$$Y = \frac{\text{número de átomos expulsados}}{\text{número de iones incidentes}} \quad (2.1-1)$$

Este parámetro depende tanto de la naturaleza del material blanco, así como del tipo de partículas que se utilizan para bombardearlo, su energía y el ángulo de incidencia. El rendimiento tiende a ser mayor cuando la masa de la partícula que bombardea es del mismo orden de magnitud o mayor que la masa de los átomos del blanco³¹.

Los rendimientos de sputtering son determinados de manera experimental. En la figura 3 se muestra el rendimiento de sputtering en función de la energía de los iones incidentes para diversos materiales, a un ángulo normal de incidencia. La dependencia del rendimiento con la energía de los iones incidentes parece exhibir un umbral alrededor de 10-30 eV, seguida de un rango casi lineal que puede extenderse hasta varios cientos de eV. El proceso de sputtering es más eficiente,

desde el punto de vista de consumo de energía, cuando la energía de los iones se encuentra dentro del intervalo lineal³¹. Para energías incidentes que se encuentren dentro del intervalo lineal, los iones incidentes contarán con la suficiente energía para mover de su posición a decenas o cientos de átomos del blanco. Tras la primera colisión, el ion incidente y el átomo impactado se desplazarán en el material causando más colisiones secundarias. Eventualmente, todas las colisiones generadas darán como resultado que un átomo en la superficie, o cerca de ella, sea eyectado desde el sólido³⁰.

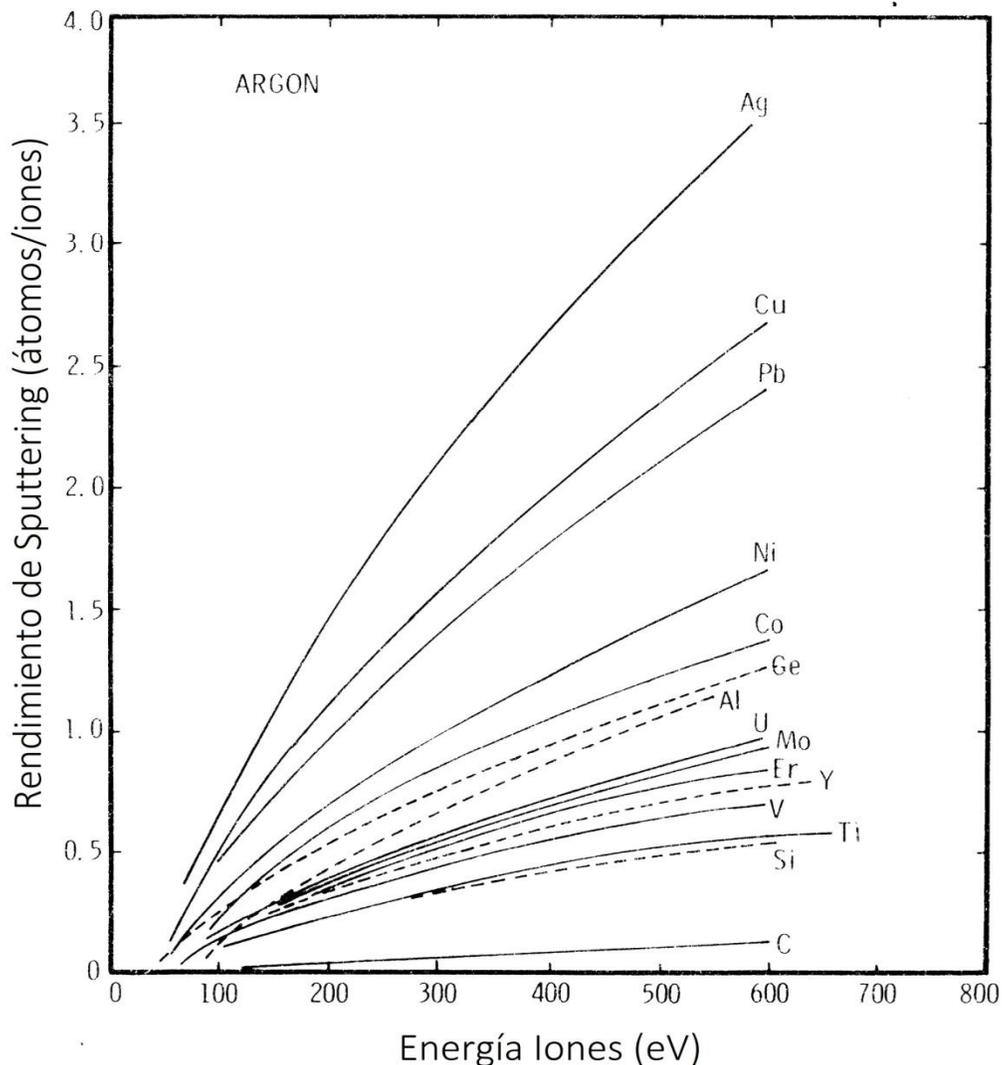


Figura 3. Rendimiento de Sputtering para diversos materiales en función de la energía de los iones incidentes, a un ángulo normal de incidencia³¹.

En el rango lineal de energías, un incremento en el flujo de iones incidentes resulta en un incremento lineal del número de átomos expulsados. En un intervalo de energías cerca de 1-50 keV, los iones incidentes cuentan con la energía suficiente para romper todos los enlaces entre los átomos en una región esférica alrededor del punto de impacto. En este intervalo de energías generalmente se obtienen rendimientos mayores a aquéllos que se obtienen en el intervalo lineal; sin embargo, las altas energías y voltajes que se manejan hacen poco práctico este intervalo energético para aplicaciones industriales³⁰. Para iones con energía superiores a 50 keV, los iones incidentes pueden moverse muy bien dentro del sólido antes de depositar su energía. Mientras se puede hacer un daño significativo debajo de la superficie, el sputtering puede ser casi nulo debido a que la energía de los iones es depositada muy lejos de la superficie. Además, las partículas incidentes son a menudo atrapadas o implantadas dentro del blanco³⁰.

Una fracción de la energía cinética de la partícula incidente es transferida a la partícula en el blanco; es posible calcular esta fracción de energía; asimismo, hay transferencia de momento. Supongamos que los iones, con masa m_i , inciden de manera normal a la superficie con una velocidad v_1 . Los átomos en la superficie del blanco se suponen en reposo, con masa m_b e independientes; es decir, no se encuentran enlazados con el resto de los átomos de la superficie. Después de la colisión, el ion incidente se desvía un ángulo θ de su dirección inicial y su velocidad pasa a ser u_1 . El átomo del blanco, inicialmente en reposo, sufre un empuje hacia el interior con velocidad u_2 , y a un ángulo φ respecto a la normal de la superficie.

La energía cinética transferida ΔE_k del ion incidente al átomo en la superficie se determina clásicamente usando las leyes de conservación de momento y energía cinética. Bajo las condiciones de colisión mencionadas anteriormente, la energía cinética transferida por parte del ion al átomo en la superficie está dada por³²:

$$\Delta E_k = E_{k1} \frac{4m_i m_b}{(m_i + m_b)^2} (\cos \varphi)^2 \quad (2.1-2)$$

donde E_{k1} es la energía cinética del ion incidente. Es posible dar una ecuación aproximada que relaciona el rendimiento de sputtering con la naturaleza del ion incidente y el blanco^{26, 33},

$$Y = K \frac{4m_i m_b}{(m_i + m_b)^2} \left(\frac{E_i}{E_{enl}} \right) f(m_b/m_i) \quad (2.1-3)$$

K es una constante que toma valores entre 0.1-0.3, E_{enl} es la energía de enlace de los átomos del blanco y $f(m_b/m_i)$ es una función creciente del cociente m_b/m_i (para $m_b/m_i = 2$, $f \cong 0.3$)^{26, 33}.

Anteriormente, se mencionó que el rendimiento de sputtering (Y) tiene una dependencia con el ángulo de incidencia de los iones. En la figura 4 se indica la dependencia general que hay entre el rendimiento y el ángulo de incidencia de los iones.

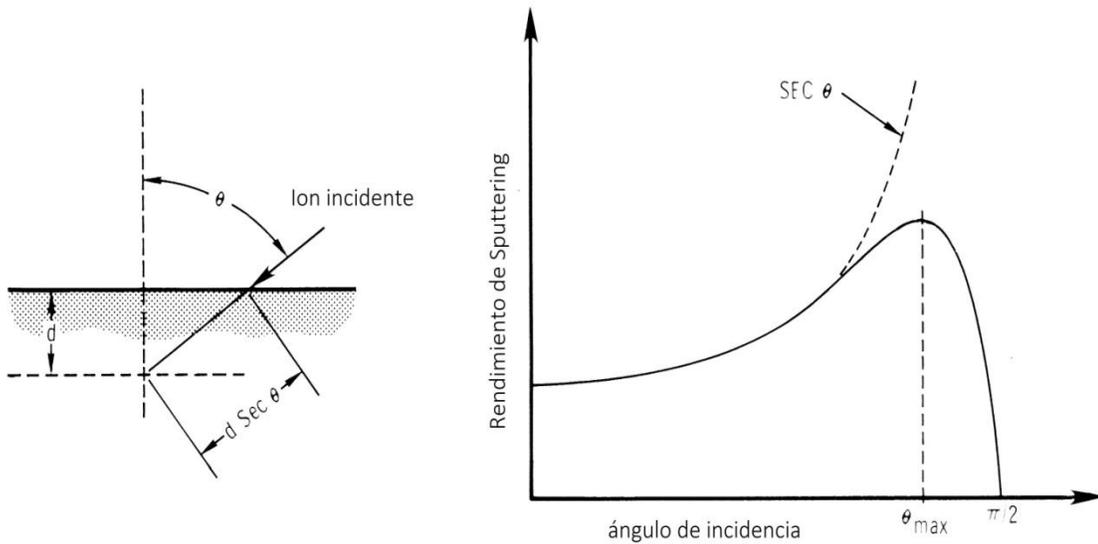


Figura 4. Diagrama esquemático donde se muestra la variación del rendimiento de sputtering con el ángulo de incidencia del ion. La energía del ion es constante³¹.

Se puede observar que para el ángulo de incidencia normal a la superficie, el rendimiento decae muy rápido a cero, esto es debido a la alta probabilidad que

tienen los iones de implantarse en el blanco. En cambio, el rendimiento llega a un máximo para ángulos entre 60° - 80° ^{26, 31}.

Los átomos pulverizados son eyectados desde la superficie del blanco con una energía cinética considerable. La distribución de energía es aproximadamente Maxwelliana, y ha sido demostrada experimentalmente ^{31, 33}. Esta distribución de energía de los átomos pulverizados presenta máximos en un intervalo de energías de unos pocos eV hasta 10 eV; en consecuencia, la energía cinética más probable que obtienen esos átomos es menor a 10 eV. Después de alcanzar el máximo, la distribución de energía decae como $1/E^2$. La energía promedio de los átomos eyectados es del orden de 10-40 eV ^{30, 31, 33}. En la figura 5 se ilustra la distribución de energía para átomos pulverizados de cobre mediante iones de kriptón (Kr) a varias energías incidentes.

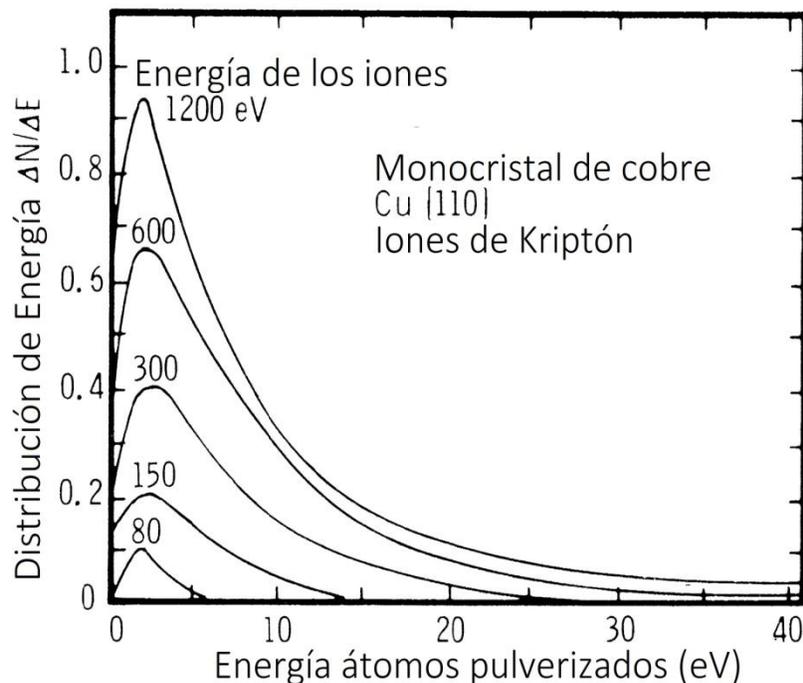


Figura 5. Distribución de energía de átomos de cobre pulverizados por iones de Kriptón a diferentes energías ³¹.

La distribución de emisión angular para los átomos que son expulsados de la superficie del blanco usualmente es descrita como una distribución de tipo coseno.

Esto significa que la cantidad relativa de material pulverizado a cualquier ángulo particular puede compararse con la cantidad pulverizada en incidencia normal por el coseno del ángulo respecto a la dirección normal. Esto se muestra de manera esquemática en la figura 6. La distribución general es dibujada a menudo como un círculo que representa la cantidad relativa emitida a cualquier ángulo particular. En tres dimensiones, lo que se tendría es una esfera centrada en el punto de impacto³⁰.

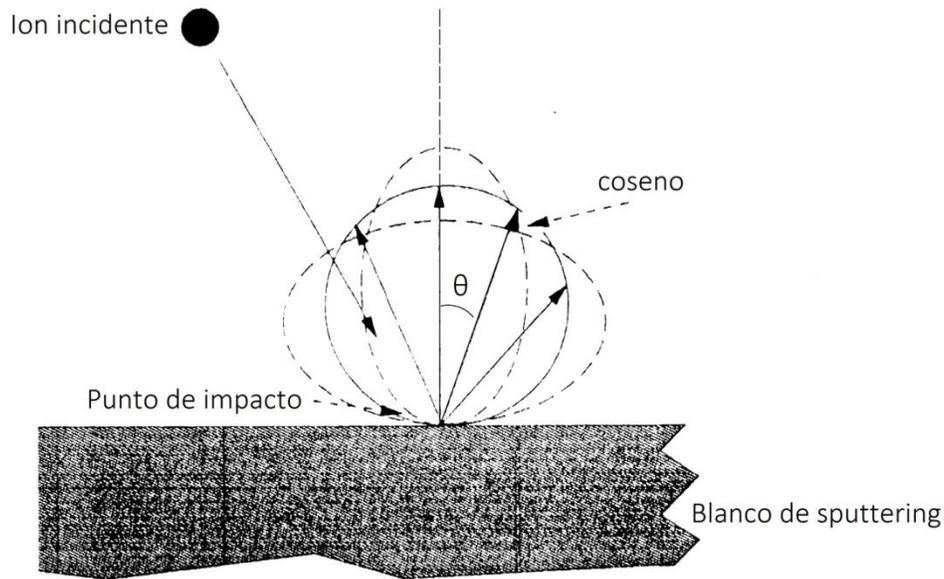


Figura 6. Distribución de emisión angular para átomos pulverizados. Iones de argón pulverizando átomos de cobre³⁰.

Existe una tendencia general de que, para iones incidentes con energías que se encuentren dentro del régimen lineal visto anteriormente, iones con bajas energías de incidencia dan como resultado una distribución de emisión parecida a una elipse horizontal, por lo que se tendría mucha emisión hacia los lados; si aumenta la energía de incidencia de los iones, la distribución de emisión puede ser dibujada como una elipse vertical, y en este caso la emisión de átomos del blanco va dirigida en dirección del sustrato³⁰.

2.1.2 Sistemas de sputtering.

El sistema más básico es el de sputtering de diodo de corriente directa (DC). La configuración de este sistema es la más básica y probablemente la más utilizada. Su manera de operar ya fue descrita con anterioridad y de forma esquemática se observa en la figura 1. El diámetro del cátodo usualmente es de 10 a 30 cm, y el espacio que hay entre el cátodo y ánodo es de 4-10 cm. Las condiciones de operación que son típicas en este sistema de diodo de corriente directa son³¹:

- Densidad de corriente en el cátodo - 1 mA/cm².
- Voltaje de descarga - 3000 V.
- Presión del gas argón - 75 mTorr (10 Pa).
- Separación del cátodo al sustrato - 4 cm.
- Tasa de depósito - 400 Å/min.

Bajo la misma configuración del diodo de corriente directa, se destaca otro que utiliza como fuente de poder la corriente alterna y se opera a muy altas frecuencias. A este sistema se le conoce como sputtering de radiofrecuencia (RF). La frecuencia más común utilizada para este tipo de sistemas es de 13.56 MHz, aunque ha habido experimentos que han recorrido toda la gama de frecuencias desde 60 Hz hasta 80 MHz o más³⁰. El diodo RF funciona de una manera ligeramente diferente que el diodo DC: para una pequeña parte del ciclo de radiofrecuencia, el cátodo y el ánodo están invertidos eléctricamente. Esto elimina la acumulación de carga sobre una superficie aislante proporcionando un número igual de iones, luego electrones, luego iones, y así sucesivamente. Esto permite que materiales aislantes puedan ser pulverizados y depositados, o que metales puedan ser pulverizados en ambientes reactivos³⁰.

Otros tipos de sistemas de sputtering que destacan son aquellos que emplean magnetrones. Estos sistemas pueden proporcionar una tasa de deposición relativamente mayor, áreas de deposición más grandes y un menor calentamiento del sustrato. Los sistemas de sputtering de magnetrón pueden definirse como dispositivos de tipo diodo en donde campos magnéticos son usados en conjunto

con la superficie del cátodo para formar una trampa de electrones. El campo magnético se encuentra paralelo a la superficie del cátodo. Los electrones secundarios, que son emitidos desde el cátodo debido al bombardeo de iones, están limitados por el campo magnético a moverse en una dirección perpendicular tanto al campo eléctrico (normal a la superficie) como al campo magnético^{30, 31}.

2.2 Microscopía electrónica de barrido (SEM).

Hoy en día el microscopio óptico sigue siendo un recurso importante para obtener información acerca de la naturaleza física de las superficies; sin embargo, debido a los efectos de difracción respecto a la longitud de onda de la luz, la resolución de la microscopía óptica está limitada. Por esta razón, si se desea obtener una mayor resolución se puede acudir a los métodos de microscopía electrónica, siendo la microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés: Scanning Electron Microscopy) y la microscopía electrónica de transmisión las dos más importantes. La microscopía electrónica de barrido y de transmisión comparten muchas similitudes, pero es posible pensar que la primera proporciona imágenes de la morfología externa de la muestra a analizar; en cambio, la microscopía electrónica de transmisión investiga la estructura interna de los sólidos y brinda información sobre detalles microestructurales³⁴.

El proceso que se lleva a cabo para obtener la imagen, vía microscopía electrónica de barrido, comienza con un haz de electrones muy fino que es enfocado sobre la superficie de la muestra sólida que se pretende analizar. Con instrumentos análogos, el haz de electrones se pasa por la muestra en un barrido de trama mediante bobinas de barrido. El patrón de barrido de trama que resulta es parecido al que se usa en un tubo de rayos catódicos de un televisor en el cual el haz de electrones 1) barre la superficie en una línea recta en la dirección x , 2) vuelve a la posición de inicio y 3) se desplaza hacia abajo en la dirección y un incremento estándar. El proceso es repetido hasta que el área deseada de la superficie ha sido completamente barrida. En los instrumentos más recientes se logra conseguir el mismo efecto por medio de control digital para ubicar el haz

sobre la muestra. Una señal por encima de la superficie (dirección z) es recibida tanto en el caso del barrido analógico como en los sistemas digitales. Esta señal es almacenada en una computadora donde en última instancia se convierte en una imagen³⁴.

Durante el proceso de análisis por SEM, desde la superficie de la muestra son producidos varios tipos de señales entre los que se incluyen: electrones retrodispersados, secundarios y Auger; de igual manera se producen fotones debidos a la fluorescencia de rayos X. Para el estudio de superficies se llegan a utilizar todos los tipos de señales mencionados. Los electrones retrodispersados y secundarios son detectados en los instrumentos de microscopía electrónica de barrido, y son los que se utilizan para construir la imagen. Si la intención es realizar un análisis químico, por ejemplo, para conocer los elementos que componen la muestra, la gran mayoría de los instrumentos también están equipados con detectores de rayos X que facilitan las determinaciones cualitativas y cuantitativas mediante fluorescencia de rayos X³⁴.

2.2.1 Instrumentación.

En la figura 7 se ilustra un esquema de un instrumento para microscopía electrónica de barrido. Tanto el detector de electrones como el detector de rayos X se encuentran presentes. En la figura es ilustrado un sistema de barrido analógico.

Cañón de electrones y sistemas ópticos.

Un filamento de tungsteno suele ser la fuente de electrones que utilizan la mayoría de los equipos, pero también hay equipos que cuentan con cañones de emisión de campo, estos últimos equipos son empleados en trabajos que requieran una alta resolución. Los electrones son acelerados hasta una energía de entre 1-30 keV. Los sistemas magnéticos de las lentes condensadoras y de las lentes del objetivo permiten reducir las dimensiones del haz a un diámetro de 2-10 nm cuando llega a la muestra. El sistema de lentes condensadoras se encarga de que el haz de electrones llegue a la lente del objetivo, y ésta última determinará el tamaño del

haz que incide sobre la superficie de la muestra; el sistema de lentes condensadoras puede constar de una o más lentes³⁴.

El barrido con un microscopio electrónico se lleva a cabo mediante los dos pares de bobinas electromagnéticas ubicadas dentro de la lente del objetivo; un par desvía el haz en la dirección x de la muestra, y el otro par lo desvía en la dirección y .

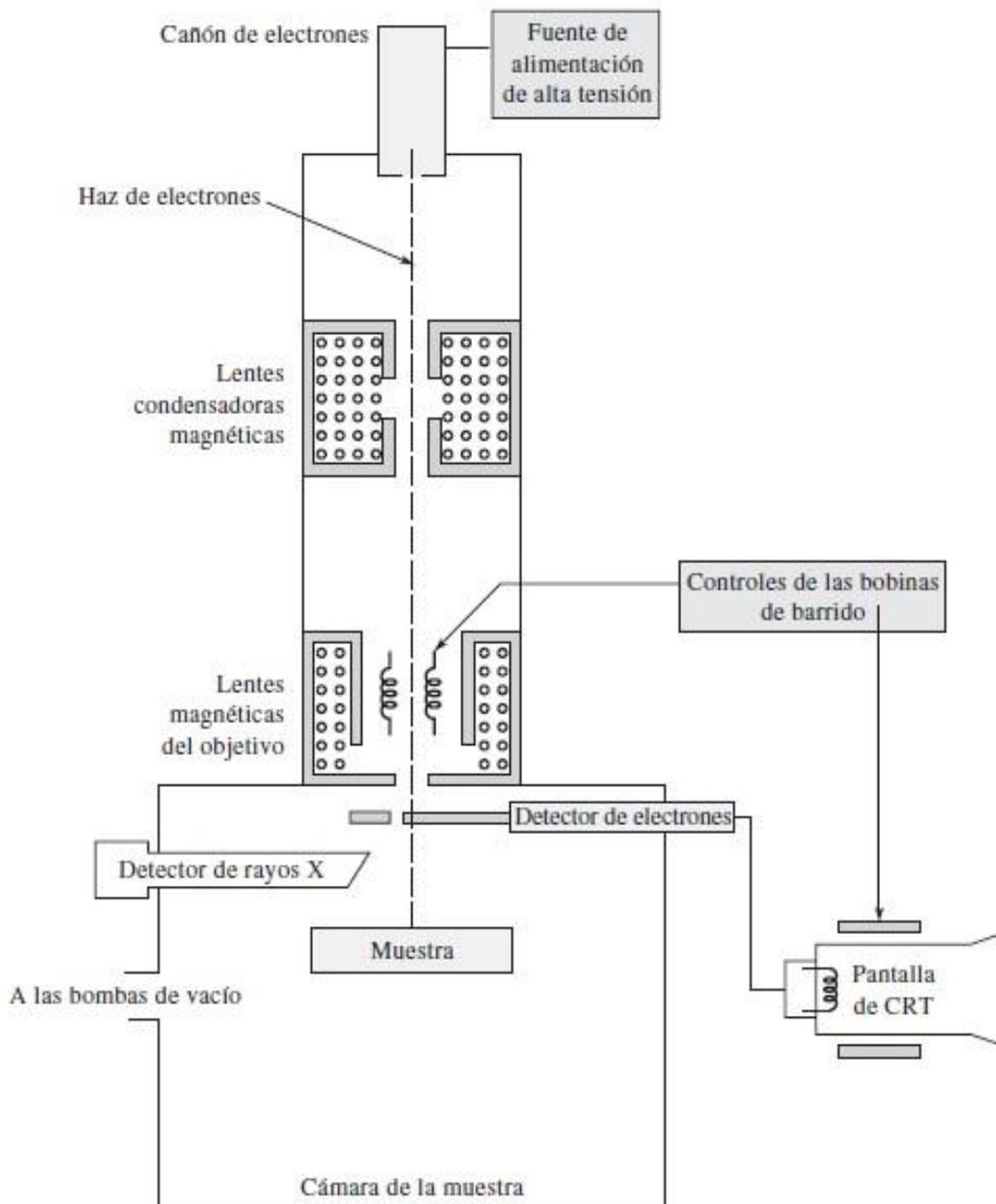


Figura 7. Esquema de un microscopio electrónico de barrido equipado con sistemas de detección de electrones y de rayos X³⁴.

El barrido es controlado aplicando una señal eléctrica a un par de las bobinas de barrido, de manera que el haz de electrones impacta contra la muestra a un lado del eje central del sistema de lentes. Si se hace variar la señal eléctrica, en función del tiempo, de un par de bobinas, por ejemplo, "las bobinas x ", el haz de electrones se desplazará en una línea recta por la muestra y posteriormente regresará a su posición inicial. Una vez completado el barrido lineal, el segundo conjunto de bobinas, "las bobinas y ", desviarán ligeramente el haz, de tal manera que el barrido del haz con "las bobinas x " será repetido. Por ende, al desplazar con rapidez el haz, la superficie completa de la muestra será irradiada con el haz de electrones. Las señales de las bobinas de barrido pueden ser analógicas o digitales. El barrido digital tiene la ventaja de que es posible reproducir el movimiento y la ubicación del haz de electrones. La señal que proviene de la muestra es descodificada y almacenada de forma digital junto con las representaciones digitales de las posiciones x y y del haz³⁴.

En un SEM analógico, las señales que son utilizadas para mover el haz de electrones en las direcciones x y y también activan los barridos horizontal y vertical de un tubo de rayos catódicos. La imagen de la muestra se obtiene mediante un detector que permite controlar la intensidad en un punto determinado con el tubo de rayos catódicos. Este método de barrido produce un mapa de la muestra en el que hay una relación uno a uno entre la señal producida, en un lugar particular de la superficie de la muestra, y el punto correspondiente de la pantalla del tubo de rayos catódicos. La amplificación (M) alcanzada en la imagen del microscopio electrónico de barrido viene dada por³⁴

$$M = W/w \quad (2.2-1)$$

donde W es la anchura de la pantalla del tubo de rayos catódicos y w es la anchura de una línea de barrido a lo largo de la muestra. Debido a que W es constante, la amplificación se consigue al disminuir w . Por ejemplo, si el haz de electrones explora una trama de $10 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$ en la muestra y la imagen se

despliega en una pantalla de tubo de rayos catódicos de 100 mm x 100 mm, la amplificación lineal será x10,000. La relación inversa entre amplificación y anchura de barrido en la muestra implica que si un haz de electrones es enfocado en un punto infinitamente pequeño, entonces sería posible conseguir una amplificación infinita. Sin embargo, una variedad de factores limita la amplificación que se puede conseguir a valores que varían desde x10 a x100,000³⁴.

Muestras y portamuestras.

La cámara de las muestras está diseñada para permitir un cambio rápido de una muestra a otra. La cámara se mantiene a alto vacío, el cual se logra utilizando bombas de vacío de alta capacidad que permiten disminuir la presión a $\sim 10^{-6}$ torr o incluso menos. El portamuestras o portaobjetos es capaz de sujetar por el borde muestras en las direcciones x , y y z , además puede girar alrededor de cada uno de los ejes. Por esa razón, las superficies de la mayoría de las muestras pueden ser observadas desde casi cualquier perspectiva³⁴.

Las muestras más sencillas de estudiar son aquellas que conducen electricidad ya que la libre circulación de los electrones a tierra permite minimizar los problemas asociados con la acumulación de carga, por ejemplo, la acumulación de carga sobre la superficie de la muestra puede deflectar los electrones secundarios que son emitidos, lo que provoca cambios repentinos en el nivel de la señal de los electrones secundarios²⁶. Además, las muestras que son buenas conductoras de la electricidad, por lo general también son buenas conductoras de calor, por lo que se disminuye la probabilidad de su degradación térmica. Desafortunadamente, la mayor parte de las muestras biológicas y varias muestras minerales no son conductoras, por lo que se han perfeccionado técnicas para obtener imágenes con microscopía electrónica de barrido de muestras no conductoras, pero las más comunes requieren que la superficie de la muestra se cubra con una película metálica fina (~ 10 nm)³⁴.

Independientemente del método que se utilice para obtener un revestimiento conductor, se debe tener cuidado en no obtener un recubrimiento demasiado grueso ya que podría enmascarar los detalles de la superficie de la muestra; por otro lado, el recubrimiento tampoco debe ser muy fino ya que es posible que no se logre una buena conducción de la electricidad y sigan surgiendo problemas de acumulación de carga. Por lo tanto, se debe conseguir un equilibrio en el grosor del recubrimiento. Otro detalle a considerar es que los revestimientos pueden interferir con otros modos de detección, por ejemplo, en la emisión de rayos X. En el análisis de materiales que no son conductores, esencialmente polímeros y materiales biológicos, pueden surgir otras dificultades, como la degradación térmica, daños por la radiación y volatilidad de la muestra en un alto vacío³⁴.

Interacciones de los haces de electrones.

La amplia variedad de señales que se generan cuando el haz de electrones interactúa con el sólido brinda gran versatilidad a la microscopía electrónica de barrido en el estudio de sólidos. En la figura 8 se ilustran las señales que pueden resultar en el proceso. Se consideran solo tres de estas señales: los electrones retrodispersados, los electrones secundarios y la emisión de rayos X.

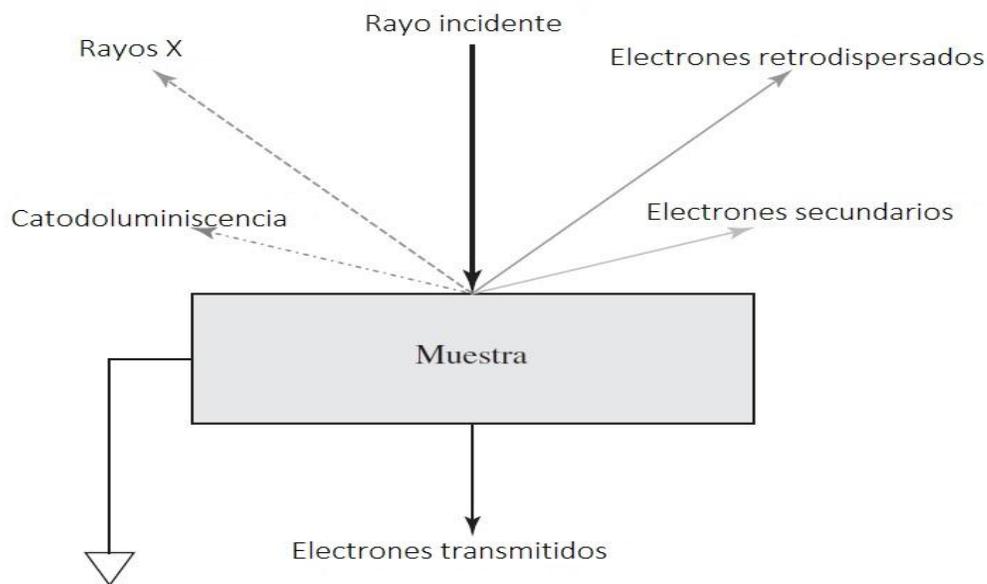


Figura 8. Diagrama de señales que se generan en un microscopio electrónico de barrido³⁴.

Las interacciones de un sólido con un haz de electrones se pueden clasificar en dos categorías: interacciones elásticas, debido a ellas son afectadas las trayectorias de los electrones en el haz sin que se alteren de manera significativa sus energías; interacciones inelásticas, las cuales resultan de la transferencia total o parcial de la energía de los electrones al sólido. El sólido excitado emite entonces electrones secundarios, electrones Auger y rayos X ³⁴.

Al presentarse una colisión elástica entre un electrón y un átomo, la dirección del electrón cambia, pero la velocidad del mismo se mantiene intacta, de manera que la energía cinética del electrón permanece en esencia constante. El ángulo de desviación para una colisión dada es aleatorio y puede variar desde 0° hasta 180°. Eventualmente, algunos de los electrones pierden su energía por colisiones inelásticas y permanecen en el sólido; sin embargo, la mayoría experimenta numerosas colisiones y, como resultado, a la larga abandonan la superficie como electrones retrodispersados. Es de destacar que el haz formado por los electrones retrodispersados tiene un diámetro mucho mayor que el haz incidente, es decir, para un haz incidente de 5 nm, el haz retrodispersado puede tener un diámetro de varios micrómetros. La resolución de un microscopio electrónico está limitada por este diámetro. La energía de los electrones retrodispersados puede variar desde 50 eV hasta la energía adquirida por los electrones del haz incidente³⁴.

Cuando la superficie de un sólido es bombardeada con un haz de electrones cuya energía es de varios keV, se da la emisión de electrones con energías de 50 eV o menos desde la superficie, junto con los electrones retrodispersados. Las interacciones entre los electrones del haz incidente, altamente energéticos, y los electrones de conducción del sólido, los cuales se encuentran débilmente enlazados, dan como resultado la producción de los electrones secundarios; los electrones son expulsados de la banda de conducción con energía de unos pocos eV. La producción de electrones secundarios sólo es posible a una profundidad de 50 a 500 Å, y salen en un haz cuyo diámetro es ligeramente mayor que el del haz incidente³⁴.

Como se mencionó anteriormente, un tercer producto del bombardeo de electrones sobre un sólido es la obtención de fotones de rayos X. Se da la producción de las líneas características de los espectros y un continuo de rayos X. Esta señal es utilizada para realizar un análisis químico de la muestra y así estudiar su composición.

A la región donde penetran los electrones se le conoce como volumen de interacción. A pesar de que la radiación producida debido a las interacciones del haz de electrones y la muestra es generada dentro de este volumen, ésta no será detectada a menos que escape de la muestra. La mayoría de los rayos X escapan debido a que este tipo de radiación no se absorbe con facilidad. Se denomina volumen de muestreo al volumen de material que contribuye a la señal de rayos X y es del mismo orden que el volumen de interacción, como se puede observar en la figura 9.

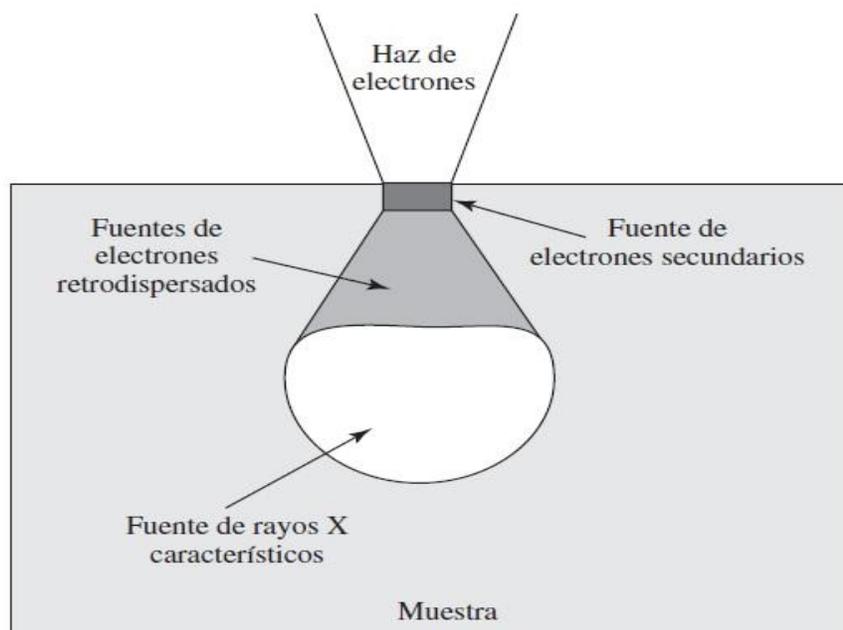


Figura 9. Volumen de interacción y los volúmenes a partir de los cuales se genera cada uno de los tipos de señales en microscopía electrónica de barrido³⁴.

Si los electrones retrodispersados han penetrado más de una fracción de micrómetro, entonces no podrán escapar. Por esta razón, un volumen mucho más

pequeño origina la señal debida a los electrones retrodispersados. La señal de electrones secundarios surge de una región que es del mismo orden que el diámetro del haz de electrones incidente. En consecuencia, la señal de los electrones secundarios es capaz de proporcionar una resolución espacial mucho más alta que las otras señales; es la más ampliamente usada en el sistema de microscopía electrónica de barrido³⁴.

Transductores.

Los electrones secundarios son detectados con mayor frecuencia por un sistema centelleador-fotomultiplicador, a este sistema se le conoce como detector de Everhart-Thornley y se ilustra esquemáticamente en la figura 10. Los electrones secundarios chocan contra el centelleador, provocando la emisión de luz. La radiación emitida es transportada por una guía de luz hasta un tubo fotomultiplicador donde es transformada en pulsos de electrones que se usan posteriormente para controlar la brillantez del haz de electrones en un tubo de rayos catódicos³⁴.

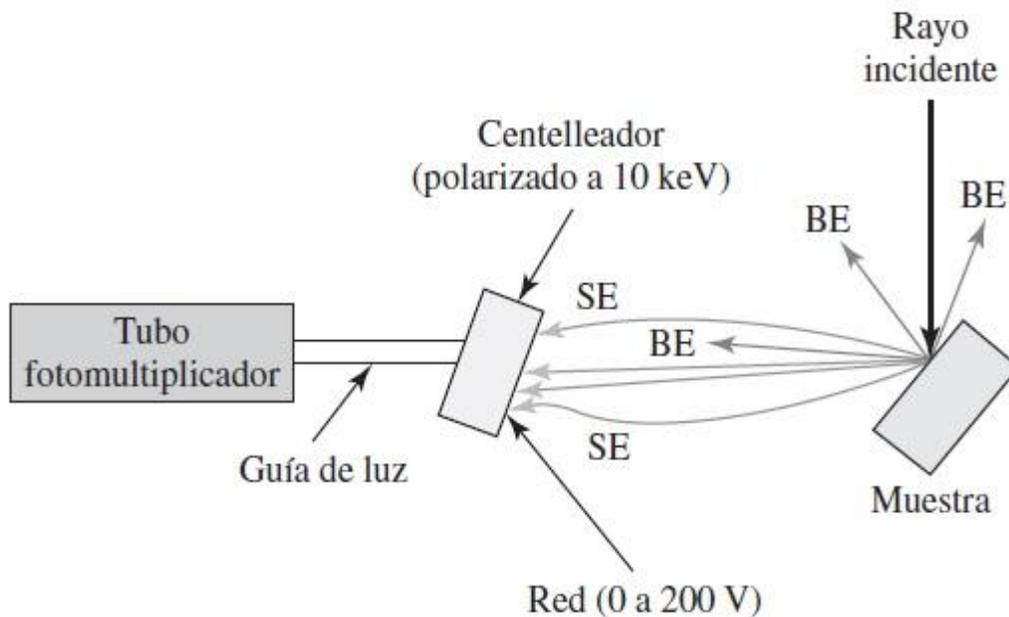


Figura 10. Diagrama del detector de electrones secundarios de Everhart-Thornley. Se muestran las trayectorias de los electrones secundarios (SE) y de los electrones retrodispersados (BE)³⁴.

Debido al hecho de que la energía de los electrones secundarios es demasiado baja (<50 eV) para excitar o activar en forma directa al centelleador, primero es indispensable acelerar los electrones. Aplicando un voltaje de polarización de alrededor de +10 kV a una película fina de aluminio que cubre al centelleador se consigue la aceleración. Una red colectora metálica, polarizada positivamente, rodea al centelleador y evita que la alta tensión afecte al haz incidente de electrones. Además, mejora la eficiencia en la recolección porque atrae a los electrones secundarios, incluso a los que no se mueven desde el inicio hacia el detector³⁴.

Se puede aprovechar una modificación en el área del detector de centelleo para detectar los electrones retrodispersados, y para esa situación no se requiere red de polarización debido a las altas energías de los electrones retrodispersados. Los detectores semiconductores también se utilizan ampliamente para la detección de electrones retrodispersados. Cuando un electrón de alta energía llega al detector se producen pares hueco-electrón que dan lugar a una corriente fotoeléctrica. Una de las ventajas de los detectores semiconductores es su tamaño, un detector de este tipo puede ser tan pequeño que abre la posibilidad de colocarlo junto a la muestra, lo que permite conseguir una elevada eficacia de recolección. Sin embargo, la principal desventaja en comparación con los centelleadores es el tiempo de respuesta relativamente bajo³⁴.

El análisis de rayos X en la mayor parte de los microscopios electrónicos de barrido se efectúa en el analizador dispersivo de energía que está equipado con un detector semiconductor, como el detector de silicio dopado con litio Si(Li), o el detector de germanio dopado con litio Ge(Li)³⁴.

2.3 Espectroscopía de energía dispersiva (EDS).

En términos generales, el análisis de rayos X se basa en la habilidad de detectar los rayos X que son generados cuando una muestra es bombardeada con electrones de alta energía en el microscopio electrónico. El método empleado para detectar los rayos X determina de forma exacta la técnica de análisis. Los rayos X

pueden ser detectados usando un espectrómetro de cristal, que se encuentra equipado con un cristal de difracción, para elegir la longitud de onda de interés; también pueden ser detectados con un espectrómetro de energía dispersiva, el cual puede separar los rayos X provenientes de diferentes niveles de energía. El primer método se denomina espectroscopía de longitud de onda dispersiva (WDS, por sus siglas en inglés: wavelength-dispersive spectroscopy). El segundo método se conoce como espectroscopía de energía dispersiva (EDS, por sus siglas: energy dispersive spectroscopy)³⁵.

EDS es una técnica potente e ideal para revelar qué elementos, y por inferencia compuestos químicos, se encuentran presentes en una muestra en particular. Básicamente, EDS consiste en detectar los rayos X característicos producidos por los elementos en la muestra después del bombardeo con los electrones de alta energía. Lo que hace que EDS sea particularmente útil es que la cantidad de rayos X emitidos por cada elemento presente en la muestra tiene una relación directa con la concentración de ese elemento. Esta es la razón por la que es posible convertir las mediciones de rayos X en un espectro de rayos X final y evaluar las concentraciones de los diversos elementos presentes en la muestra³⁵. Los rayos X que se analizan en SEM usualmente tienen energías entre 0.1-20 keV³⁶.

Cuando el haz de electrones golpea la muestra, existe una alta probabilidad de generación de rayos X. Los rayos X resultantes escapan de la muestra y golpean el detector, lo que crea un impulso de carga en el mismo. Esta corriente de corta duración se convierte entonces en un impulso de voltaje con una amplitud que refleja la energía de los rayos X detectados. Finalmente, el impulso de voltaje es convertido en una señal digital y se va añadiendo una cuenta más al canal de energía correspondiente. Una vez completada la medición, los conteos acumulados producen un espectro típico de rayos X con los picos principales superpuestos sobre el fondo³⁵. En la figura 11 se muestra un espectro obtenido con un detector de EDS.

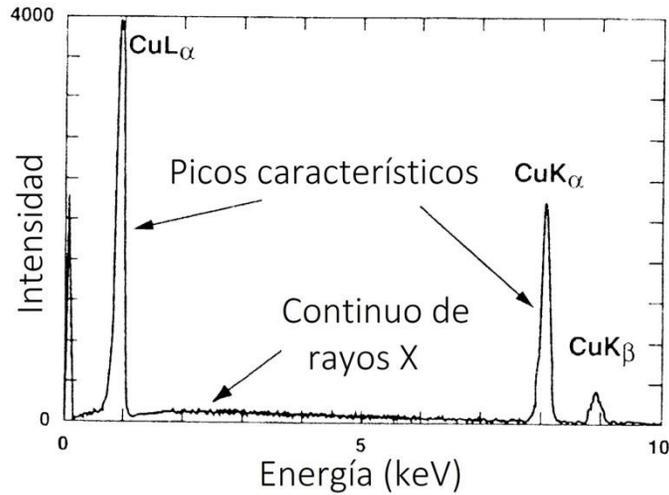


Figura 11. Espectro de rayos X de cobre mostrando los picos de las series K y L, y un continuo de rayos X. El espectro fue obtenido con un detector de EDS de Si(Li)³⁶.

Es importante mencionar los mecanismos de producción de rayos X. Se tienen dos tipos de rayos X: los rayos X característicos y los rayos X de frenado (bremsstrahlung). Un haz de electrones puede interactuar con los electrones fuertemente ligados de las capas más internas de los átomos de la muestra, provocando la eyección de un electrón de alguna capa. De suceder la eyección de un electrón, el átomo se deja como un ion en un estado excitado de energía, como se muestra en la figura 12.

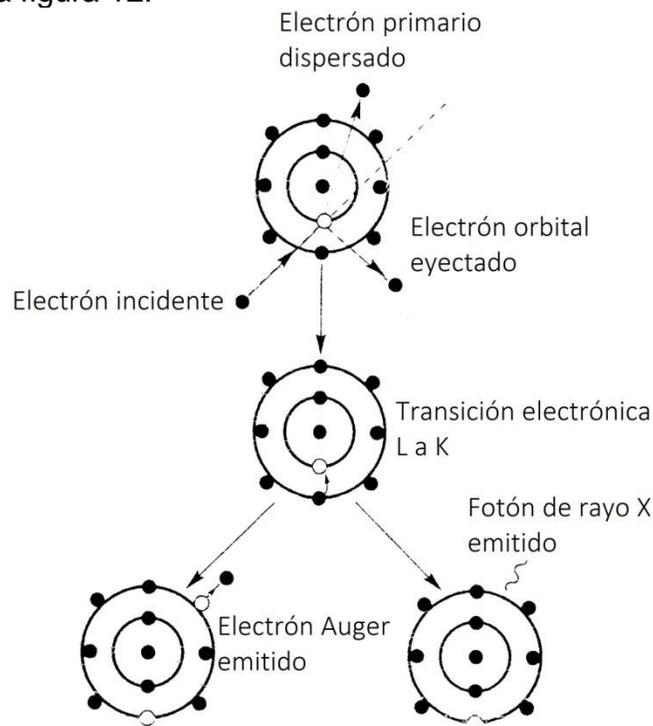


Figura 12. Proceso para la producción de rayos X característicos³⁶.

El electrón del haz incidente deja el átomo perdiendo una energía E_K , donde E_K es la energía de ligadura del electrón en la capa K. El electrón orbital eyectado puede llevar una energía de unos pocos eV hasta varios keV, dependiendo de la interacción. El átomo se deja en un estado excitado con un electrón faltante en una capa interna. El átomo alcanza su estado base a través de un limitado conjunto de transiciones permitidas de electrones en capas más externas que llenan la vacancia de la capa interna. Las energías de los electrones en las capas (niveles de energía atómica) están muy bien definidas con valores que son característicos de cada elemento. La diferencia de energías entre los electrones en cada capa es un valor característico para cada elemento. El exceso de energía del átomo puede ser liberado mediante dos maneras, en la figura 12 se muestran dos finales en el proceso. Uno corresponde a la emisión de un electrón Auger, esta emisión ocurre cuando la diferencia de energías entre las capas se transmite a algún electrón de alguna capa externa, provocando su expulsión del átomo con una energía cinética específica. La otra manera de liberar el exceso de energía corresponde a la emisión de un rayo X característico³⁶.

El segundo mecanismo ocurre debido a que los electrones del haz pueden sufrir una desaceleración por el campo Coulombiano de los átomos en la muestra. Este campo se trata del campo positivo del núcleo modificado por el campo negativo de los electrones ligados, como se muestra en la figura 13.

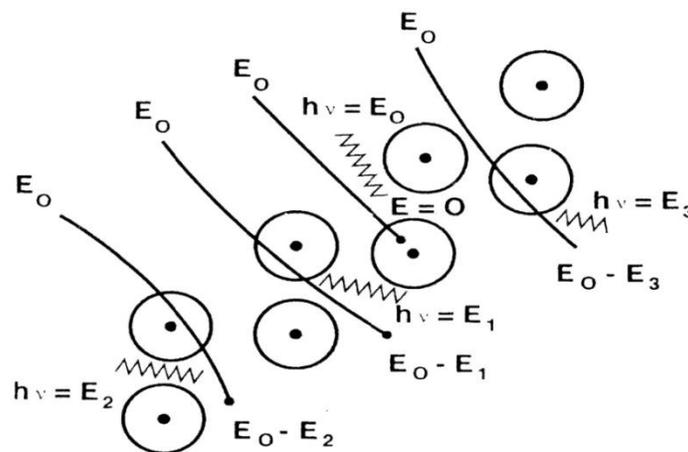


Figura 13. Esquema del origen del espectro continuo de rayos X, que resulta de la desaceleración de los electrones en el campo Coulombiano de los átomos en la muestra³⁶.

La pérdida de energía en el electrón, ΔE , debida a la desaceleración es emitida como un fotón. La energía de este fotón es $\Delta E = h\nu$, donde h es la constante de Planck y ν es la frecuencia de la radiación electromagnética. Esta radiación se conoce como bremsstrahlung, o radiación de frenado. Como las interacciones son aleatorias, en una sola desaceleración un electrón perderá una cantidad de energía proporcional de cero a su energía de incidencia. Por lo tanto, la radiación de frenado puede tomar valores de energía que van de cero a la energía original de los electrones incidentes E_0 , produciendo así un espectro continuo de rayos X³⁶.

2.4 Retrodispersión de Rutherford (RBS).

La espectrometría RBS, del inglés Rutherford Backscattering Spectrometry, es una técnica de origen nuclear ampliamente utilizada para realizar análisis cuantitativos de diversos materiales. El principio físico de esta técnica, ilustrado en la figura 14, consiste en bombardear un blanco que se desea analizar con iones a una energía en el intervalo de MeV (típicamente 0.5-4 MeV). Las partículas incidentes transfieren parte de su energía a los núcleos de los átomos del blanco, y debido a esta interacción es posible obtener información del blanco vía las partículas retrodispersadas. La energía de los proyectiles retrodispersados se registra con un detector, usualmente un detector de estado sólido. Cabe destacar que la reducción en la energía de la partícula incidente depende de las masas del proyectil y del núcleo^{37,38}.

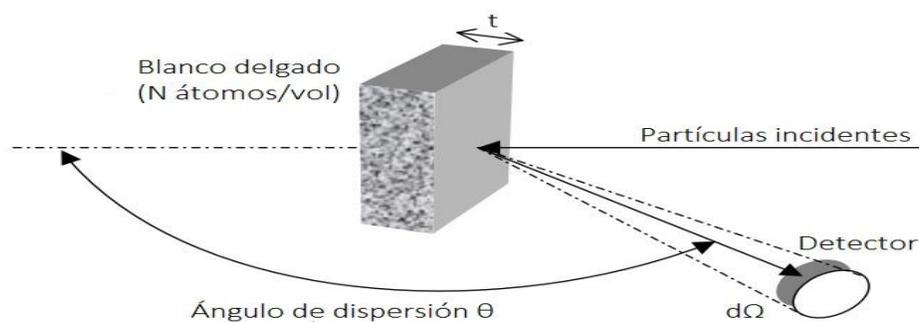


Figura 14. Principio físico de la espectrometría RBS: partículas inciden en un blanco de espesor t y salen dispersadas a un ángulo θ donde son detectadas³⁷.

RBS permite determinar cuantitativamente la composición de un material y el perfil de profundidad de elementos individuales. La espectrometría RBS no requiere de muestras de referencia, es una técnica no destructiva, y tiene una buena resolución de profundidad del orden de varios nm³⁸.

2.4.1 Conceptos físicos de RBS.

Hay algunos conceptos en la técnica RBS que permiten obtener información acerca de la composición de la muestra, tres de ellos son:

- Factor cinemático de dispersión.
- Sección eficaz diferencial.
- Poder de frenado.

Factor cinemático de dispersión.

La transferencia de energía del proyectil al núcleo del blanco durante la colisión se relaciona por medio del factor cinemático de dispersión (k) de la siguiente manera:

$$E = kE_0 \quad (2.4-1)$$

donde:

E es la energía del ion dispersado.

E_0 es la energía del ion incidente.

En la figura 15 se ilustra el esquema de la colisión. Considerando una colisión elástica entre el proyectil y el núcleo, usando la conservación de energía y momento lineal puede calcularse el valor de k . Aplicando la conservación de energía y momento lineal, el factor cinemático de dispersión en el sistema del laboratorio es:

$$k = \left[\frac{m_1 \cos \theta + \sqrt{m_2^2 - m_1^2 (\sin \theta)^2}}{m_1 + m_2} \right]^2 \quad (2.4-2)$$

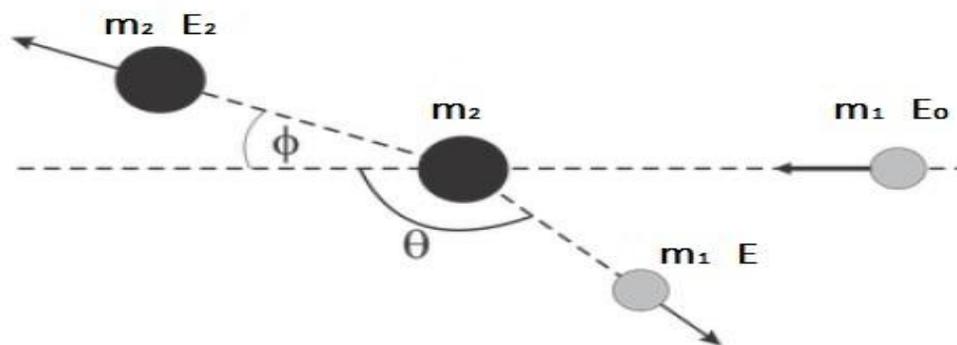


Figura 15. Esquema de una colisión elástica entre una partícula incidente con masa m_1 y con energía E_0 , y una partícula inicialmente en reposo con masa m_2 ³⁷.

Como se puede observar en la ecuación 2.4-2, el factor cinemático depende del ángulo de dispersión θ y de las masas del proyectil m_1 , y de los núcleos de los átomos del blanco m_2 . Debido a que m_1 , E_0 y θ son cantidades conocidas, es posible determinar de manera sencilla m_2 en la ecuación 2.4-2, y de esta forma el elemento del blanco puede ser identificado³⁷.

Sección eficaz diferencial.

Uno podría preguntarse ¿cuál es la probabilidad de que una vez llevada a cabo la colisión, ésta resulte en un evento de dispersión a un ángulo θ ? Para determinar dicha probabilidad se introduce el concepto de sección eficaz (σ). Se puede definir el concepto de sección eficaz considerando la situación que se ilustra en la figura 14 donde un haz de partículas monoenergéticas incide sobre un blanco delgado con espesor t . A un ángulo θ , respecto a la dirección de incidencia, se coloca un detector que registra a cada una de las partículas dispersadas dentro de un ángulo sólido $d\Omega$. Si Q es el número total de partículas que chocan contra la muestra y dQ el número de estas partículas registradas por el detector, entonces la sección eficaz diferencial $d\sigma/d\Omega$ se define como³⁷:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{1}{Nt} \left[\frac{1}{Q} \frac{dQ}{d\Omega} \right] \quad (2.4-3)$$

donde

Nt es el número de átomos del blanco por unidad de área.

Considerando un modelo de colisión elástica, donde la dispersión es netamente coulombiana, en el sistema de laboratorio la sección eficaz toma la forma de:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left[\frac{Z_1 Z_2 e^2}{2E_0 (\sin \theta)^2} \right]^2 \frac{\left\{ \cos \theta + \left[1 - \left(\frac{m_1}{m_2} \sin \theta \right)^2 \right]^{1/2} \right\}^2}{\left[1 - \left(\frac{m_1}{m_2} \sin \theta \right)^2 \right]^{1/2}} \quad (2.4-4)$$

donde

Z_1 y m_1 son respectivamente el número atómico y la masa del proyectil.

Z_2 y m_2 son respectivamente el número atómico y la masa del núcleo.

θ es el ángulo de dispersión.

E_0 es la energía inicial del proyectil.

Para fines prácticos se utiliza la sección eficaz promedio definida por la siguiente ecuación:

$$\sigma = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right) d\Omega \quad (2.4-5)$$

Es posible obtener una relación entre todos los parámetros experimentales una vez establecida la sección eficaz. La relación está dada por la siguiente ecuación:

$$A = Q\sigma\Omega Nt \quad (2.4-6)$$

Como las cantidades A (número de partículas registradas), σ , Ω y Q pueden ser conocidas o medidas, se puede determinar la cantidad Nt y de esta forma es posible obtener la composición cuantitativa de la muestra³⁷.

Poder de frenado.

Cuando una partícula cargada viaja a través de un medio, ésta experimenta interacciones de Coulomb con los núcleos y los electrones orbitales de los átomos

del medio. Generalmente, la partícula cargada experimenta un gran número de interacciones antes de que pierda gradualmente su energía cinética. En cada interacción la trayectoria de la partícula cargada puede ser alterada (por dispersión elástica o inelástica) y puede perder parte de su energía cinética, la cual será transferida al medio. Las interacciones generalmente se dan con los electrones, ya que son más abundantes que los núcleos. A lo largo de las interacciones, la partícula cargada va a ceder parte de su energía de forma aleatoria, provocando un frenado gradual; de tal manera que después de viajar una distancia Δx dentro del material, perderá una cantidad de energía ΔE . El poder de frenado es el parámetro utilizado para describir la pérdida gradual de energía de la partícula cargada al atravesar un medio. Si el espesor de una muestra se hace tender a cero ($\Delta x \rightarrow 0$), entonces en un proceso límite se define el poder de frenado $S(E)$ como:

$$S(E) = \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{\Delta E}{\Delta x}$$

$$S(E) = \frac{dE}{dx} \quad (2.4-7)$$

El poder de frenado depende de las propiedades de la partícula cargada, tales como su masa, carga, velocidad y energía, así como de las propiedades del medio tal como su densidad y número atómico. Para el caso en el que se tenga una muestra con más de un elemento, la pérdida de energía se calcula sumando las pérdidas de energía de cada elemento multiplicadas por la abundancia del elemento^{32,37}.

2.4.2 Análisis de las muestras.

En la figura 16 se ilustran los componentes de un experimento RBS. Se puede observar la fuente que genera el haz de partículas (iones) colimado y monoenergético con energía E_0 . Los iones chocan contra la muestra que se desea analizar. El blanco se encuentra en una cámara de dispersión, la cual debe encontrarse al vacío. La mayoría de partículas incidentes permanecen en la

muestra y solo algunas de ellas son retrodispersadas. De éstas últimas, una fracción aún menor será la que llegue hasta el sistema analizador (detector de barrera superficial SBD) que forma un ángulo con el blanco. La interacción partícula-detector genera un pulso cuya altura es proporcional a la energía incidente. Estos pulsos son ordenados por separado en números de canal, calibrados por medio de un analizador multicanal de altura de pulsos, con base en el voltaje registrado. De tal forma que cada canal es directamente proporcional a la energía de la partícula detectada por el dispositivo. Las señales producidas en el detector pasan previamente a un preamplificador, seguido de un amplificador para ser finalmente analizadas por el multicanal. El conjunto de todos los canales constituye un espectro RBS^{26, 37}.

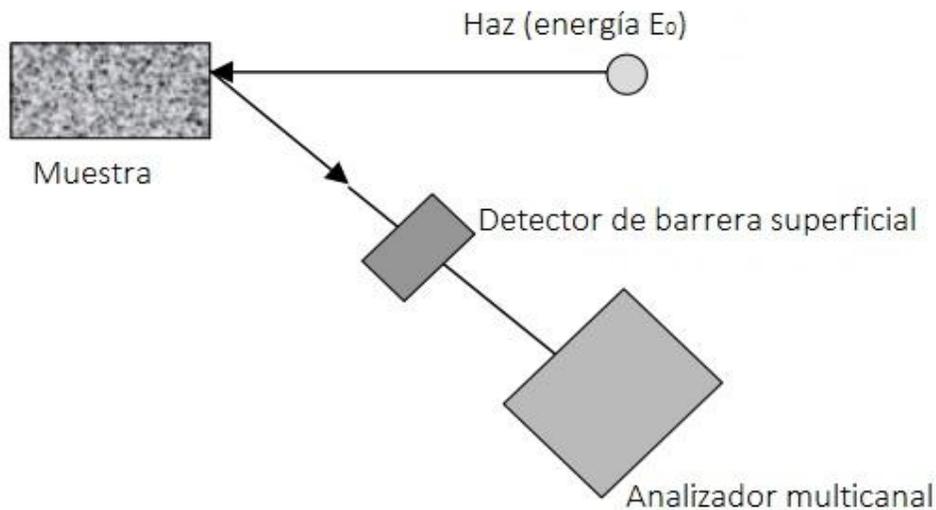


Figura 16. Diagrama de un experimento RBS³⁷.

Espectros RBS.

Hablando estrictamente de blancos monoelementales, una pequeña fracción de los iones incidentes con energía E_0 van a ser retrodispersados en la superficie del blanco con una energía kE_0 (ecuación 2.4-1). Otra fracción de los iones incidentes logrará penetrar el material, estos iones perderán gradualmente su energía hasta que algunos de ellos queden implantados en el blanco y otros sean retrodispersados a una profundidad X , con una energía kE . Los iones

retrodispersados seguirán perdiendo parte de su energía en su trayectoria de salida al seguir atravesando la muestra; saldrán de la muestra con una energía E_1 , con $E_1 < E < E_0$. Una vez que los iones salen de la muestra, el detector registrará energías E_1 y menores a ésta, dando como resultado un escalón en el espectro obtenido. En los espectros obtenidos, el valor más alto de la energía de la señal corresponde a la retrodispersión de los iones en la superficie, y de acuerdo a la ecuación 2.4-1 es posible identificar de qué elemento se trata. Por otro lado, los demás valores en energía dan el valor de la profundidad del elemento en la muestra²⁶.

Considerando ahora un blanco no monoelemental, los elementos más pesados que lo constituyen se localizarán a energías mayores de retrodispersión, ya que la pérdida de energía de los proyectiles es menor. Las señales, o escalones, de los elementos más pesados, se observarán hacia la derecha del espectro RBS. En la figura 17 se ilustra un espectro RBS de una muestra de vidrio cerámico, donde es posible observar el comportamiento descrito anteriormente.

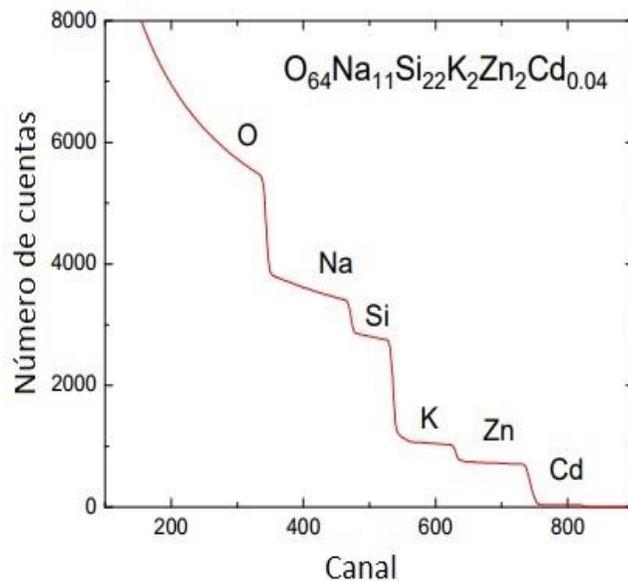


Figura 17. Espectro RBS de una muestra de vidrio cerámico, irradiada con iones de ^4He con energía de 1.9 MeV³⁸.

Para propósitos de esta tesis, enfoquémonos ahora en una película delgada sobre un sustrato. En este caso, los proyectiles llegan primero a la película y al retrodispersarse se registrarán conteos como picos. La anchura del pico proporcionará el espesor correspondiente de la película, mientras que la altura de éste dará la concentración del elemento en el material²⁶.

La diferencia de energía ΔE del ion al entrar y al retrodispersarse del blanco se relaciona directamente con el espesor del mismo por medio de la ecuación:

$$\Delta E = [S]t \quad (2.4-8)$$

donde $[S]$ es el factor de pérdida de energía y t es el espesor del blanco.

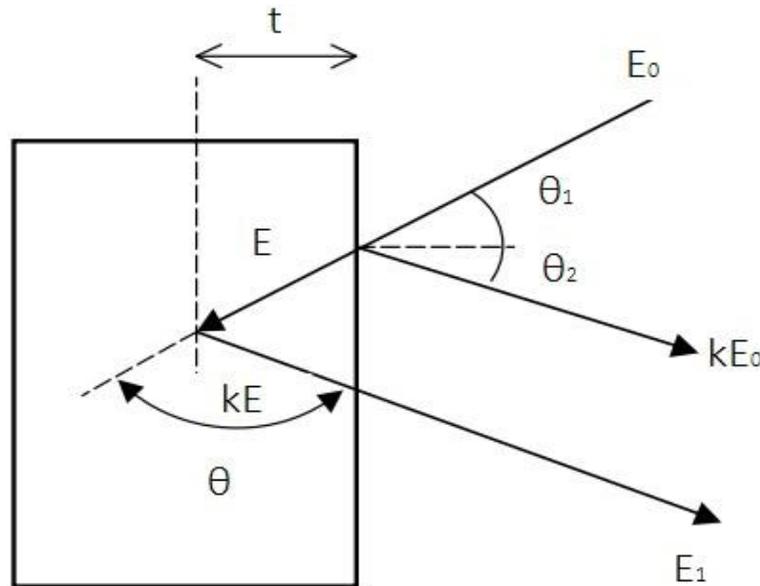


Figura 18. Diferencia de energías para un ion retrodispersado en la superficie y en el interior de la muestra³⁷.

Considerando la figura 18, la diferencia de energía ΔE puede calcularse mediante el factor cinemático de dispersión y la orientación de la muestra, de manera que:

$$\Delta E = kE_0 - E_1$$

Tomando en cuenta esto, es posible calcular el factor de pérdida de energía $[S]$, el cual estará dado por:

$$[S] = \frac{k}{\cos \theta_1} \left(\frac{dE}{dx} \right)_{E_0} + \frac{1}{\cos \theta_2} \left(\frac{dE}{dx} \right)_{kE_0} \quad (2.4-9)$$

Con $\theta = 180^\circ - \theta_1 - \theta_2$. Podemos notar que el factor de pérdida de energía depende del factor cinemático de dispersión, el ángulo de dispersión, así como del poder de frenado del proyectil en cada elemento que compone el material. En la figura 19 se ilustra un espectro RBS para una película delgada en un sustrato^{26, 37}.

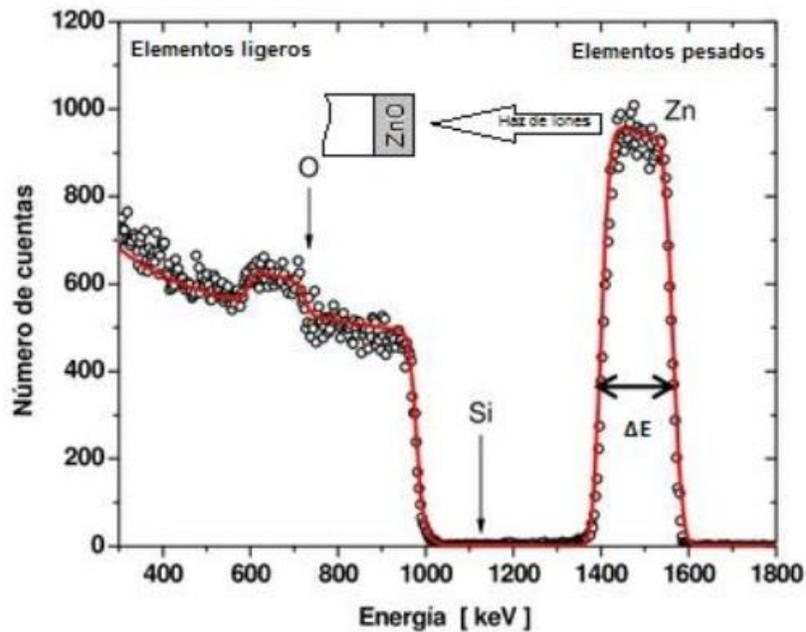


Figura 19. Espectro RBS de una película delgada de ZnO en un sustrato de Si²⁶.

El pico mayor corresponde al Zn de la película delgada, mientras que el del O se encuentra localizado hacia energías más bajas, al ser más ligero que el Zn o el Si.

3 Metodología

En este capítulo se describe el procedimiento experimental paso a paso que se siguió en el desarrollo de esta tesis. Se comienza describiendo la preparación de las películas delgadas de oro, posteriormente se explica el análisis de las muestras que se llevó a cabo mediante microscopía SEM. En seguida, se detalla el tratamiento térmico que fue aplicado a las películas delgadas para la formación de nanopartículas, junto con el análisis que se realizó posteriormente al tratamiento térmico. Finalmente, se expone el método utilizado para calcular los espesores de las películas delgadas.

3.1 Preparación de las películas delgadas de Au por sputtering.

Las películas delgadas de oro fueron depositadas mediante la técnica de sputtering. La síntesis de las películas delgadas se realizó sobre sustratos de sílice fundido, los cuales difieren de los vidrios tradicionales, ya que su composición se basa únicamente en dióxido de silicio (SiO_2). Los sustratos de sílice tenían un tamaño de 2x2 cm y espesor de 0.1 cm. Las muestras que se utilizaron en este trabajo se cortaron a un tamaño de 1x1 cm y el espesor continuó siendo 0.1 cm. Se utilizó como fuente de iones argón de alta pureza, que al interactuar con un campo eléctrico de aproximadamente 400 volts DC, con una potencia resultante de 120 watts, se ionizaba. La presión base del sistema va de 4 a 6×10^{-6} torr y la presión de trabajo de 1 a 3×10^{-3} torr de argón. Los tiempos de depósito fueron 5, 7, 9 y 11 segundos. Para cada tiempo se depositaron dos películas. El sistema de sputtering utilizado fue de diseño casero. El blanco fue oro puro, y tenía forma circular con un diámetro de 2.54 cm y un espesor de 0.508 mm. La distancia blanco-sustrato fue de 7.62 cm.

3.2 Análisis de las muestras con microscopía SEM y EDS.

Una vez depositadas las películas, éstas se analizaron usando microscopía SEM y EDS con el fin de conocer su composición y observar la superficie de cada una de

ellas previo al tratamiento térmico que se les iba a realizar. Para realizar el análisis se utilizó el microscopio electrónico de barrido de emisión de campo JSM-7800F del Laboratorio Central de Microscopía (LCM) del Instituto de Física de la UNAM. Se obtuvieron diversas micrografías de la superficie de las películas delgadas con amplificaciones de x10,000, x50,000 y x100,000. El análisis EDS se llevó a cabo al elegir una región en las películas delgadas de oro. A partir de la región seleccionada se realizó el análisis de los rayos X producidos por los elementos presentes en la región, de esta forma se obtuvieron los espectros para cada una de las películas delgadas y así conocer su composición.

3.3 Tratamiento térmico.

Como se indicó al inicio de la tesis, para llevar a cabo este método se requiere de una película delgada metálica depositada previamente en algún sustrato. Posteriormente, la película delgada es sometida a un tratamiento térmico dentro de un horno en el cual se eleva la temperatura por un tiempo determinado. A partir de las películas delgadas depositadas previamente se formaron dos lotes, cada lote consistía en películas depositadas a los tiempos de 5, 7, 9 y 11 segundos. Ambos lotes fueron sometidos a un tratamiento térmico distinto, uno de ellos fue a una temperatura de 400°C, y el otro a 600°C. El horneado de ambos lotes tuvo una duración de 1 hora.

El tratamiento térmico se realizó en el Instituto de Investigación en Materiales de la UNAM. Se utilizó un horno de alta temperatura de la marca Evelsa, modelo HAT-1200. En dicho horno es posible realizar tratamientos térmicos de 200°C hasta 900°C. Las cuatro muestras de cada lote se colocaron en el interior de un tubo de cuarzo, el cual a su vez fue introducido lentamente en el tubo del horno hasta colocarlo justo a la mitad del horno, lugar donde se alcanzaba la temperatura deseada. Los tratamientos térmicos se llevaron a cabo a 1 atmósfera de N₂. Una vez cumplida la hora de cada tratamiento, se bajó la temperatura del horno para enfriar gradualmente las muestras.

Posteriormente a los tratamientos térmicos, se volvió a analizar cada una de las muestras mediante microscopía SEM para observar los cambios en la superficie de cada una de ellas. A partir de las nuevas micrografías obtenidas se realizó la medición del tamaño de las nanopartículas que se lograron apreciar. Para medir el tamaño de las nanopartículas se utilizó el software ImageJ³⁹. A continuación se ilustra el proceso para medir el tamaño de las nanopartículas con ImageJ:

Al abrir las micrografías en ImageJ se comenzó ajustando la escala a partir de la barra de medición que se encuentra en cada micrografía, justo como se ilustra en la figura 20. Se dibujó una línea recta en la barra con la medición conocida para así medir la distancia en píxeles. En la herramienta de Analyze-Set Scale se introdujo el valor de la distancia conocida, junto con la unidad de longitud.

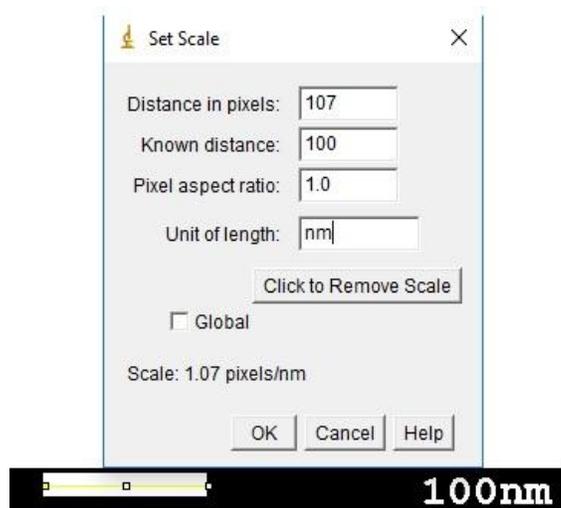


Figura 20. Ajuste de escala de las micrografías en ImageJ.

Una vez ajustada la escala, se comenzó a medir el tamaño (diámetro) de las nanopartículas que se lograban observar. Las mediciones se realizaron prácticamente de la misma forma en que se ajustó la escala, es decir, se trazaron líneas rectas a lo largo del diámetro de las nanopartículas, la pequeña diferencia fue que se utilizó la herramienta de Analyze-Measure.

3.4 Cálculo de espesores de las películas delgadas.

El cálculo de espesores se realizó a partir de un conjunto de datos obtenido de experimentos previos de RBS. En los experimentos se hizo incidir partículas alfa (núcleos de ^4He) con energía de 2 MeV sobre películas de oro crecidas sobre sustratos de SiO_2 , justo como las muestras con las que se trabajó en esta tesis. A partir de espectrometría RBS fue posible determinar el espesor de las películas de oro a distintos tiempos de depósito. A continuación se describe la forma en que se calculó el espesor de una película de oro con un tiempo de depósito de 60 segundos a partir de su espectro RBS, el cual se muestra en la figura 21.

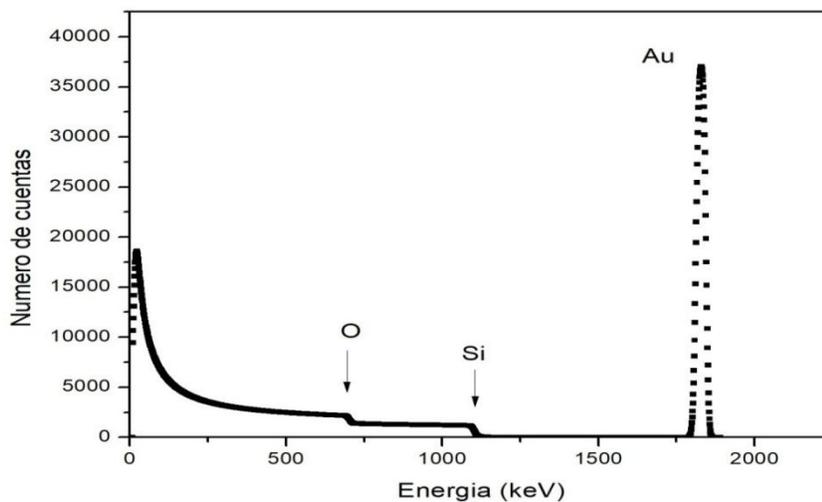


Figura 21. Espectro RBS para película de oro con un tiempo de depósito de 60 segundos.

Este espectro se compone de un pico casi Gaussiano localizado a energías altas y que corresponde a la señal proveniente de los átomos de oro depositados en la superficie del sustrato. El espesor de la capa de oro se relaciona con el ancho del pico de ésta en el espectro RBS. Aunado a este pico, en el espectro se observan los escalones que corresponden a los elementos que forman el sustrato (Si y O).

De la región correspondiente al pico del oro se puede obtener la diferencia de energía ΔE . La parte donde el pico comienza a levantarse corresponde a una energía de 1811.16 keV, y la parte donde el pico ha decaído por completo

corresponde a la energía de 1845.36 keV. La diferencia de energía corresponde entonces a

$$\Delta E = 1845.36 \text{ keV} - 1811.16 \text{ keV} = 34.2 \text{ keV}$$

Como se mencionó anteriormente, la energía de las partículas alfa incidentes fue de 2 MeV, es decir, $E_0 = 2000 \text{ keV}$. De la ecuación 2.4-1 se puede determinar el valor del factor cinemático de dispersión, teniendo en cuenta que $E = 1845.36 \text{ keV}$.

$$E = kE_0$$

$$k = \frac{E}{E_0} = \frac{1845.36 \text{ keV}}{2000 \text{ keV}} = 0.922$$

Para determinar el espesor de la película de oro se utilizaron las ecuaciones 2.4-8 y 2.4-9:

$$\Delta E = [S]t$$

$$[S] = \frac{k}{\cos \theta_1} \left(\frac{dE}{dx} \right)_{E_0} + \frac{1}{\cos \theta_2} \left(\frac{dE}{dx} \right)_{kE_0}$$

En los experimentos de RBS se tuvo $\theta_1 = 0^\circ$ y $\theta_2 = 13^\circ$. Si recordamos que $\theta = 180^\circ - \theta_1 - \theta_2$, podemos ver que el ángulo de dispersión fue igual a $\theta = 167^\circ$. Los valores del poder de frenado se consultaron en el software SRIM⁴⁰, del inglés Stopping and Range of Ions in Matter. SRIM es una colección de paquetes de software que calculan muchas características del transporte de iones en la materia. SRIM incluye cálculos rápidos que producen tablas de poderes de frenado para cualquier ion a cualquier energía en cualquier blanco elemental. También es posible realizar cálculos más elaborados en blancos con configuraciones de varios elementos.

Los valores de poder de frenado son los siguientes:

$$\left(\frac{dE}{dx} \right)_{E_0} = 656.7 \text{ keV}/\mu\text{m}$$

$$\left(\frac{dE}{dx}\right)_{kE_0} = 670 \text{ keV}/\mu\text{m}$$

Entonces, al sustituir todos los valores conocidos en la ecuación del factor de pérdida de energía, se obtiene:

$$[S] = 0.922(656.7 \text{ keV}/\mu\text{m}) + \frac{1}{\cos 13^\circ}(670 \text{ keV}/\mu\text{m})$$

$$[S] = 605.47 \text{ keV}/\mu\text{m} + 687.62 \text{ keV}/\mu\text{m} = 1293.09 \text{ keV}/\mu\text{m}$$

Por lo tanto, el espesor de la película de oro con un tiempo de depósito de 60 segundos es:

$$t = \frac{\Delta E}{[S]} = \frac{34.2 \text{ keV}}{1293.09 \text{ keV}/\mu\text{m}} = 0.026 \mu\text{m} = 26 \text{ nm}$$

Que corresponde al valor mostrado en la tabla 3.4-1. De la misma manera se realiza el cálculo de espesores para diferentes tiempos de depósito de las películas de oro, obteniéndose cada uno de los valores de la tabla. Cada uno de los valores obtenidos de experimentos previos de RBS presentan una incertidumbre en el espesor de aproximadamente el 7% de ese valor.

Tiempo [s]	Espesor [nm]
5	6.2
10	8.7
20	13.4
40	19.5
60	26.0
80	29.7

Tabla 3.4-1 Espesores de películas de oro con diferentes tiempos de depósito.

Con los valores de la tabla 3.4-1 fue posible hacer un ajuste de una curva, y a partir de la curva ajustada se calcularon los espesores para las películas de oro utilizadas con tiempos de depósito de 5, 7, 9 y 11 segundos.

4 Resultados y Discusiones

4.1 Caracterización de las películas delgadas de Au.

Los espesores de las películas delgadas se calcularon con el conjunto de datos que se mostraron en la tabla 3.4-1. A partir de los datos de la tabla mencionada se realizó una gráfica de Espesor-Tiempo de depósito. Posteriormente, se añadió una línea de tendencia que se ajustara al conjunto de datos en la gráfica. La ecuación de la línea de tendencia añadida resultó ser la de un polinomio de grado 2. En la figura 22 se muestra la gráfica con los datos de la tabla 3.4-1, junto con el ajuste realizado.

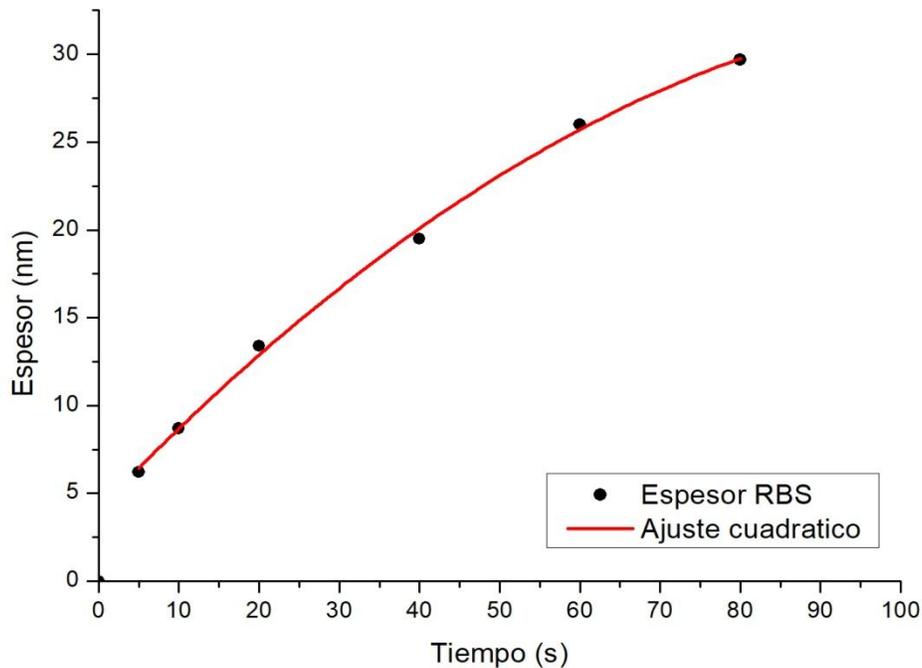


Figura 22. Gráfica Espesor-Tiempo de depósito, en ella se muestran los datos correspondientes a la tabla 3.4-1 y la línea de tendencia que mejor se ajustó.

La ecuación de la línea de tendencia es de la forma

$$y = A + Bt + Ct^2 \quad (4.1-1)$$

donde y es el espesor de la película, t corresponde al tiempo de depósito, y los coeficientes A , B y C son constantes, y sus valores están dados en la tabla 4.1-1.

Coeficiente	Valor	Error estándar
A	4.07569	0.49637
B	0.47921	0.03247
C	-0.00198	3.81×10^{-4}

Tabla 4.1-1 Valores de los coeficientes de la ecuación 4.1-1

Los espesores de las películas de oro utilizadas en esta tesis se calcularon a partir de la ecuación 4.1-1, se sustituyó el valor de cada coeficiente y el valor de tiempo de depósito. En la tabla 4.1-2 se muestran los espesores calculados.

Tiempo de depósito [s]	Espesor [nm]
5	6.4 ± 0.5
7	7.3 ± 0.6
9	8.2 ± 0.6
11	9.1 ± 0.6

Tabla 4.1-2 Espesores de las películas delgadas de Au para cada uno de los tiempos de depósito.

El valor de incertidumbre corresponde aproximadamente al 7% del espesor de la película. Es importante mencionar que la línea de tendencia obtenida es función exclusiva para el intervalo de tiempos de depósito que se muestran en la tabla 3.4-1, por lo tanto, con la ecuación 4.1-1 es posible hacer el cálculo de espesor de películas delgadas de oro, depositadas bajo las mismas condiciones de sputtering empleadas en esta tesis, para tiempos de depósito que pueden ir desde 5 segundos hasta los 80 segundos.

Previo al tratamiento térmico, las muestras fueron analizadas mediante microscopía SEM y EDS para estudiar la uniformidad en la superficie de las películas de oro y su composición. Dado que se depositaron dos películas de oro para cada tiempo de depósito, y las condiciones de depósito fueron prácticamente las mismas, asumimos que cada par de muestras presentaba las mismas características en su superficie, por lo que sólo se obtuvieron micrografías para un solo grupo de muestras, a las cuales se les realizó un análisis EDS.

El análisis por EDS se realizó en el mismo microscopio SEM ya que contaba con esa modalidad de análisis. El análisis se desarrolló en una región en la superficie, previamente seleccionada, de cada una de las películas de oro. Mediante los espectros obtenidos fue posible conocer la composición de cada una de las películas. Debido a que en los espectros se muestran los picos característicos de los elementos presentes en la muestra, y estos picos se presentan a una energía bien definida, los espectros obtenidos para cada muestra fueron prácticamente los mismos. De antemano se conocía la composición de las muestras, por lo que era de esperar espectros con picos característicos del Si, O y Au. En la figura 23 se muestra el espectro EDS para la película de oro con tiempo de depósito de 9 segundos.

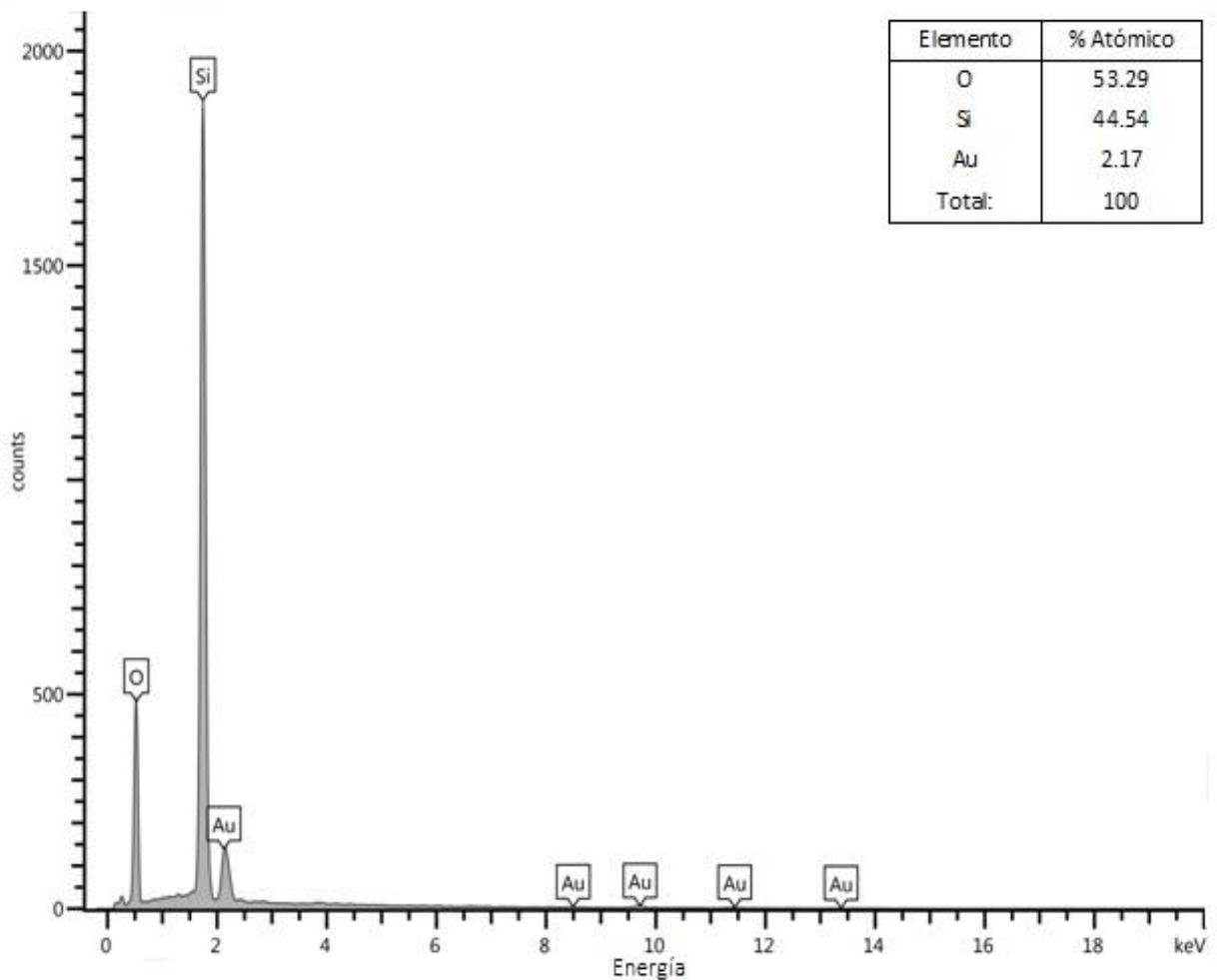


Figura 23. Espectro EDS de la película de 8.2 nm que corresponde al tiempo de depósito de 9 segundos. Se observan picos característicos del Si, O y Au.

Recordamos que la cantidad de rayos X emitidos por cada elemento presente en la muestra tiene una relación directa con la concentración de ese elemento. Los espectros EDS permiten evaluar las concentraciones de los diversos elementos presentes en la muestra. Por esta razón, en el espectro se puede observar un mayor conteo de rayos X característicos para los elementos presentes en el sustrato, mientras que para el oro que se encuentra en la superficie del sustrato hay un conteo menor de rayos X. Del espectro se puede obtener información sobre la energía de los rayos X emitidos, se puede ver que los rayos X emitidos por el oro son ligeramente más energéticos que los rayos X emitidos por el silicio y oxígeno.

Los picos del silicio y oxígeno que se observan en el espectro corresponden a los rayos X característicos producidos por transiciones electrónicas hacia la capa K de cada átomo. Los electrones utilizados para el análisis EDS al ser acelerados y dirigidos a la muestra crearon vacancias en la capa K de los átomos del sustrato, provocando que electrones de capas superiores ocuparan las vacancias generadas. El pico del oro que se observa en el espectro corresponde a rayos X característicos producidos por transiciones electrónicas hacia la capa M de los átomos de oro. En el espectro se pueden notar otros puntos donde existen picos del oro, estos picos corresponden a transiciones electrónicas hacia la capa L de los átomos de oro. Sin embargo, el conteo de rayos X producidos por estas transiciones fue muy bajo, o inclusive nulo, en comparación con el conteo de rayos X producidos por transiciones hacia la capa M. Esta es la razón por la cual solo se observa un pico para el oro. Si se quisieran obtener los picos de los rayos X generados por transiciones electrónicas hacia las capas K y L de los átomos de oro se necesitaría realizar el análisis con electrones más energéticos para que puedan ser capaces de producir las vacancias en las capas ya mencionadas.

En la figura 24 se muestran las micrografías SEM de cada una de las películas delgadas con cada uno de los diferentes espesores.

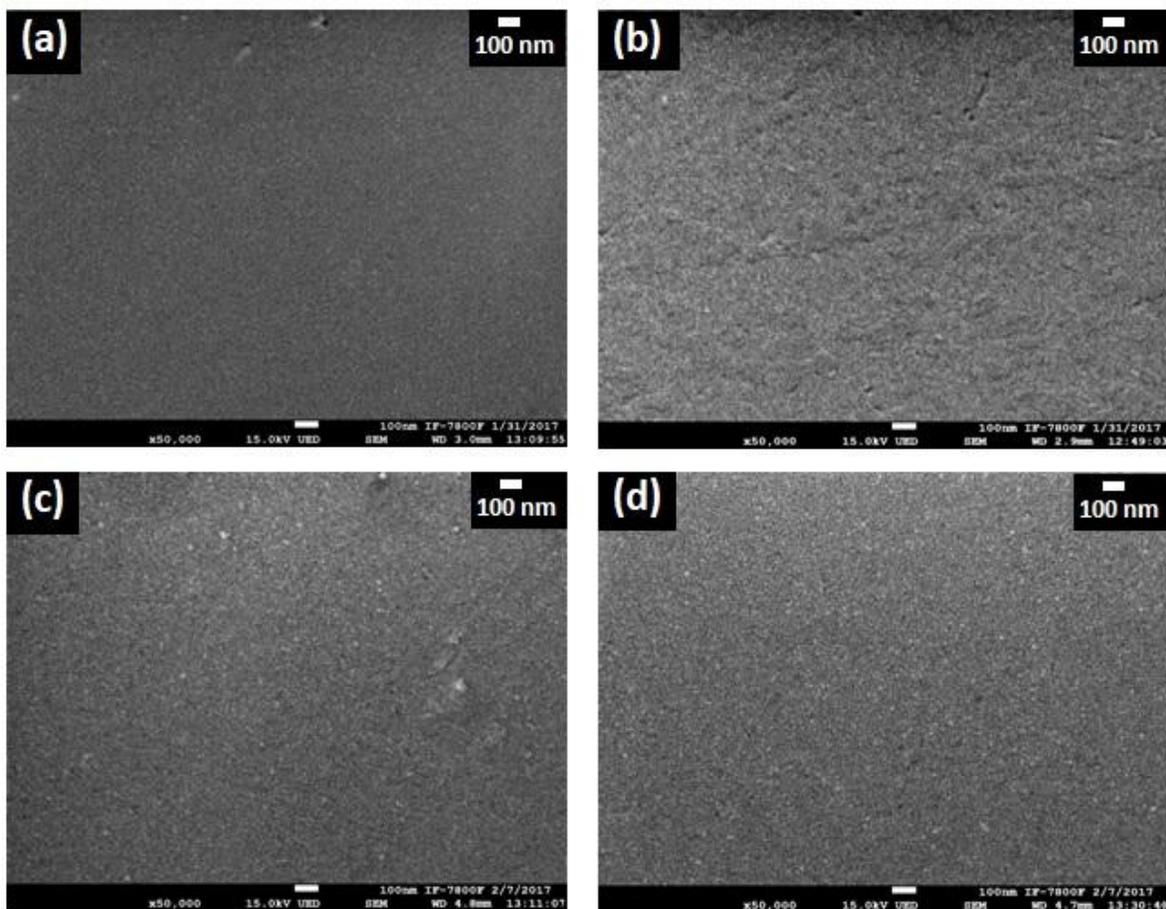


Figura 24. Micrografías SEM con amplificación de x50,000 de las películas delgadas de Au sobre los sustratos de SiO₂. (a) Película con espesor de 6.4 nm, (b) Película con espesor de 7.3 nm, (c) Película con espesor de 8.2 nm, (d) Película con espesor de 9.1 nm.

Lo primero que se pudo notar fue que la superficie de las películas delgadas no era suave, esta presentaba una textura formada por una serie de pequeños granos de oro, los cuales causarán la eventual formación de nanopartículas. Pese a los distintos tiempos de depósito que se utilizaron, no se percibió una gran diferencia entre la superficie de cada película delgada. De hecho, la textura que se logró observar resultó ser, en general, uniforme y homogénea.

4.2 Análisis de las muestras de Au/SiO₂ posterior a los tratamientos térmicos.

Recordemos que se aplicaron dos tratamientos térmicos, a 400°C y 600°C por una hora, a dos lotes de películas delgadas. En esta sección se estudia la influencia de

la temperatura, el espesor de las películas y el tiempo de los tratamientos térmicos, en la obtención de nanopartículas. Además, se discute el proceso de formación de las nanopartículas.

Se analizó la superficie de cada una de las muestras mediante microscopía SEM. Desde un inicio se logró notar un ligero cambio en la superficie de las muestras. Fue posible distinguir pequeñas partículas de oro de forma individual en algunas de las micrografías obtenidas, aunque también se logró identificar distintos cúmulos de estas partículas. El hecho de poder identificar de manera individual varias partículas de oro, condujo a la posibilidad de realizar mediciones del tamaño de las mismas. Las mediciones fueron realizadas con ayuda del software ImageJ; con ayuda de la barra de medición de cada micrografía se ajustó la escala en cada imagen. Cada medición se hizo a lo largo del diámetro de cada una de las partículas que se identificaron.

El proceso de medición resultó ligeramente complicado, ya que en algunas micrografías no fue posible identificar a simple vista las partículas individuales. Ese pequeño detalle se solucionó con ajustes de contraste y brillo de cada micrografía. Las modificaciones de contraste y brillo fueron producidas a partir del mismo software.

En cada una de las micrografías se intentó realizar como mínimo 200 mediciones de tamaño de partículas, y a partir de todos los valores obtenidos se realizó un promedio del tamaño de nanopartículas para cada espesor que se utilizó. El mismo software brindó los valores de desviación estándar asociado a cada medición.

En la figura 25 se observan 4 micrografías SEM correspondientes a cada película delgada sometida al tratamiento térmico de 400°C. Adicionalmente, se muestran histogramas asociados al tamaño de las nanopartículas identificadas en cada micrografía. En el eje y se representa la frecuencia, es decir, el número de partículas que se identificaron con un determinado tamaño.

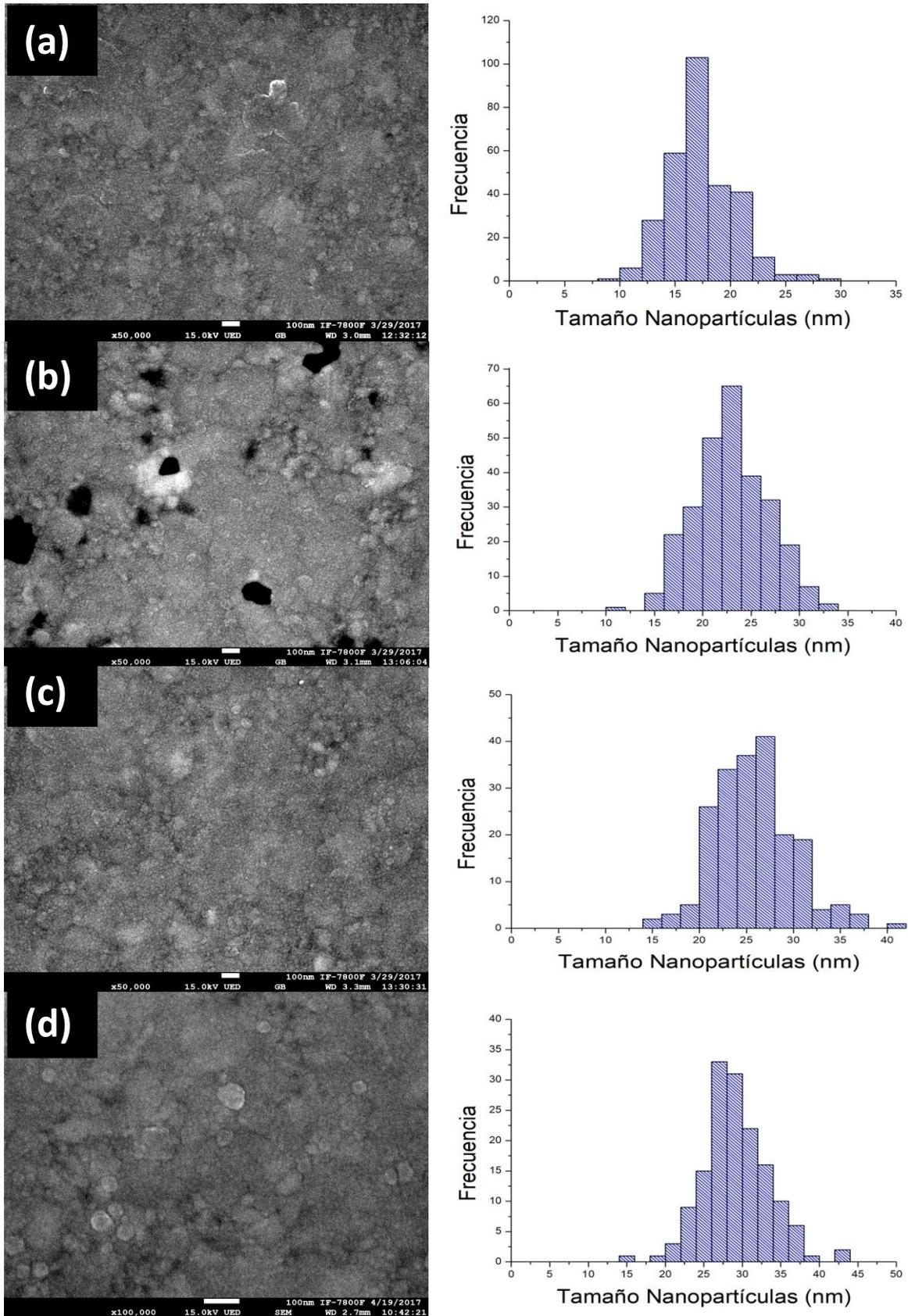


Figura 25. Micrografías, con sus histogramas, de las películas sometidas al tratamiento térmico de 400°C. (a) Película con espesor de 6.4 nm, (b) Película con espesor de 7.3 nm, (c) Película con espesor de 8.2 nm, (d) Película con espesor de 9.1 nm.

Cada una de las micrografías presenta una amplificación de x50,000, a excepción de la micrografía (d), que corresponde a la muestra con espesor de 9.1 nm, la cual presenta amplificación de x100,000.

El tamaño promedio de las nanopartículas de oro, que se obtuvieron a partir de la película con espesor de 6.4 nm, fue de 17.4 ± 7.1 nm. Se identificaron nanopartículas con distintos tamaños que abarcan el intervalo de la incertidumbre.

En la micrografía (b) se puede observar que la superficie de la película con espesor de 7.3 nm presentó cambios muy notorios. Se pueden observar zonas oscuras que no estaban presentes antes del tratamiento térmico. Esas zonas oscuras corresponden al sustrato de SiO_2 . En la micrografía se observan una gran variedad de cúmulos de pequeñas partículas de oro. La medición del tamaño de las nanopartículas no solo se realizó con la micrografía ya mencionada, también se contó con una micrografía con amplificación de x100,000, la cual se ilustra en la figura 26, en ella fue posible identificar con mayor facilidad las nanopartículas de oro.

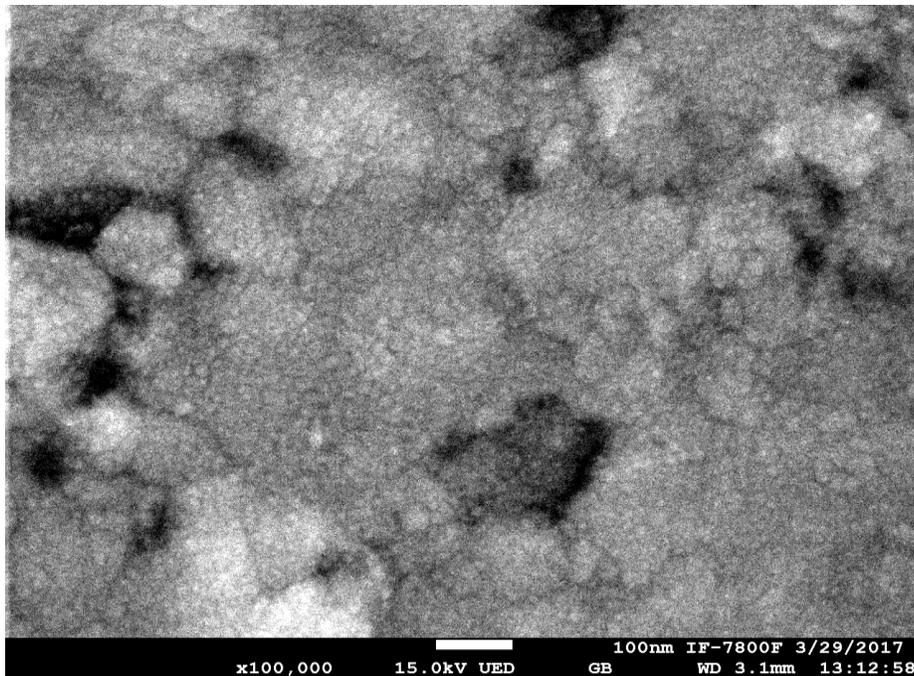


Figura 26. Micrografía SEM posterior al tratamiento térmico de 400°C correspondiente a la película con espesor de 7.3 nm. Amplificación de x100,000.

A partir de la película con espesor de 7.3 nm se obtuvieron nanopartículas de oro con un tamaño promedio de 23.0 ± 7.9 nm. Una vez más se identificaron partículas con una gran variedad de tamaños, como se puede apreciar en el histograma asociado a la micrografía (b), por esta razón se tiene un amplio intervalo de incertidumbre.

La medición de tamaños de nanopartículas asociadas a la película con espesor de 8.2 nm se realizó en la micrografía (c), presentada en la figura 25, y en una micrografía que presentaba una amplificación de $\times 100,000$. En esta última micrografía, la cual se puede observar en la figura 27, se notó de manera más clara las partículas de oro.

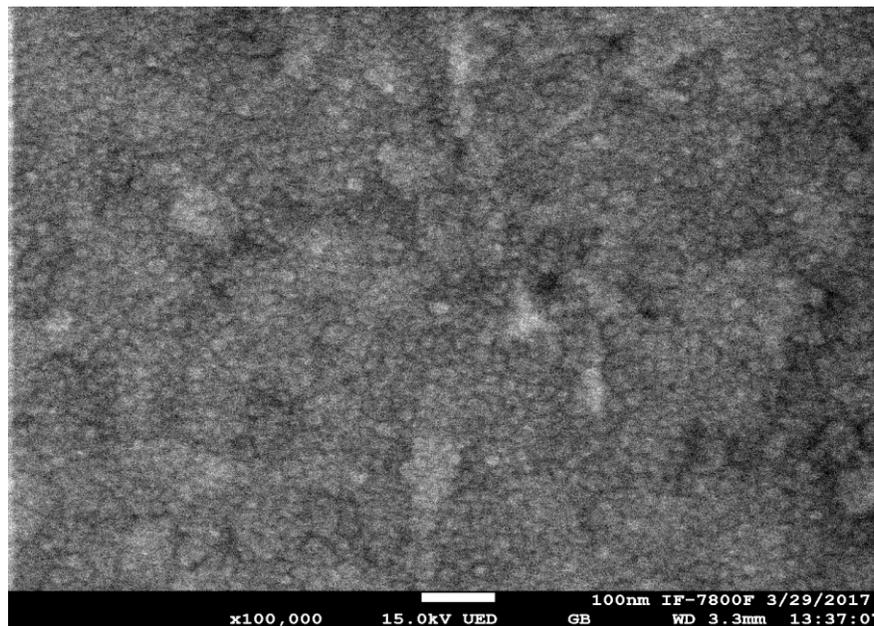


Figura 27. Micrografía SEM posterior al tratamiento térmico de 400°C correspondiente a la película con espesor de 8.2 nm. Amplificación de $\times 100,000$.

Además, en la micrografía anterior es posible notar que el tamaño de las nanopartículas es muy parecido entre ellas, esto también se puede observar en el histograma asociado a la micrografía (c); existe un margen de diferencia muy pequeña entre los tamaños con mayor frecuencia. Al realizar la medición de las nanopartículas identificadas, se obtuvo un tamaño promedio de 25.8 ± 3.8 nm.

El análisis de la micrografía (d), asociada a la película con espesor de 9.1 nm, resultó ser el más complicado de todos. Desde un inicio con la microscopía SEM se presentaron dificultades para encontrar regiones donde se pudieran observar las nanopartículas de oro, lo cual fue algo inesperado. Al observar las micrografías de las muestras con espesores de 6.4, 7.3 y 8.2 nm, se percibe que al aumentar el espesor, la formación de las nanopartículas va mejorando después del tratamiento térmico, o dicho de otra manera, la presencia de nanopartículas es más evidente al aumentar el espesor de las muestras. Por esta razón, en la última muestra se esperaba que las nanopartículas estuvieran mejor definidas que en los casos anteriores, pero no fue así. En la micrografía (d) se observaron una gran variedad de cúmulos, los cuales estaban conformados por partículas más pequeñas.

El tamaño promedio de las nanopartículas de oro que se lograron identificar en la muestra con espesor de 9.1 nm fue de 29.5 ± 9.8 nm. En la tabla 4.2-1 se resumen los resultados para las muestras sometidas al tratamiento térmico de 400°C. Lo observado en los histogramas se ve reflejado en la tabla.

Tiempo de depósito [s]	Espesor [nm]	Tamaño promedio de nanopartículas [nm]
5	6.4 ± 0.5	17.4 ± 7.1
7	7.3 ± 0.6	23.0 ± 7.9
9	8.2 ± 0.6	25.8 ± 3.8
11	9.1 ± 0.6	29.5 ± 9.8

Tabla 4.2-1 Resultados de espesor y tamaño de nanopartículas obtenidas a partir del tratamiento térmico de 400°C de cada una de las muestras con diferente tiempo de depósito.

Es de llamar la atención el hecho de que el tamaño de las nanopartículas sea mayor que el espesor de las películas delgadas. Esto se debe a que durante el tratamiento térmico se nuclean las nanopartículas; antes del tratamiento térmico se podía observar en las micrografías pequeños granos de oro, por decirlo de alguna manera, y al aumentar la temperatura se van uniendo, dando como resultado nanopartículas con un tamaño mayor que los espesores. Sin embargo,

el proceso por el cual se da la formación de las nanopartículas es un poco más complejo.

Debido a que las películas delgadas generalmente se forman bajo condiciones para las cuales el movimiento atómico es limitado, es posible que se obtengan estructuras en estados de no equilibrio. Esto es particularmente cierto para las películas formadas a través de la deposición de vapor, para las cuales los átomos que llegan a la superficie del sustrato o a la película en crecimiento, a menudo se mueven distancias limitadas⁴². En este trabajo al usar la técnica de sputtering para el depósito de películas delgadas, es posible que se haya dado lugar a que la mayoría de las películas fueran inestables o, en el mejor de los casos, metaestables, y al ser calentadas, espontáneamente ocurrió el proceso conocido como *dewetting* y se comenzó la formación de nanopartículas en la superficie de la película.

Entonces, la formación de las nanopartículas que se lograron identificar en cada una de las 4 muestras sometidas al tratamiento térmico de 400°C, pudo llevarse a cabo mediante la coalescencia de partículas que estuvieron en contacto y se fusionaron para formar una nanopartícula de tamaño mayor. Durante la coalescencia de partículas, las nanopartículas completas pueden migrar sobre la superficie del sustrato y fusionarse si el movimiento produce una minimización general de la energía del sistema⁴².

A partir de los resultados que se muestran en la tabla 4.2-1 se realizó un gráfico de Tamaño de nanopartículas-Espesor de películas delgadas, el cual se puede observar en la figura 28. En la gráfica se muestra la amplia gama de tamaños de las nanopartículas que fueron identificadas en cada una de las muestras. Es muy claro que existe una relación entre el tamaño de las nanopartículas y el espesor de las películas delgadas, sin embargo, no es posible determinar de manera precisa cómo es esa relación.

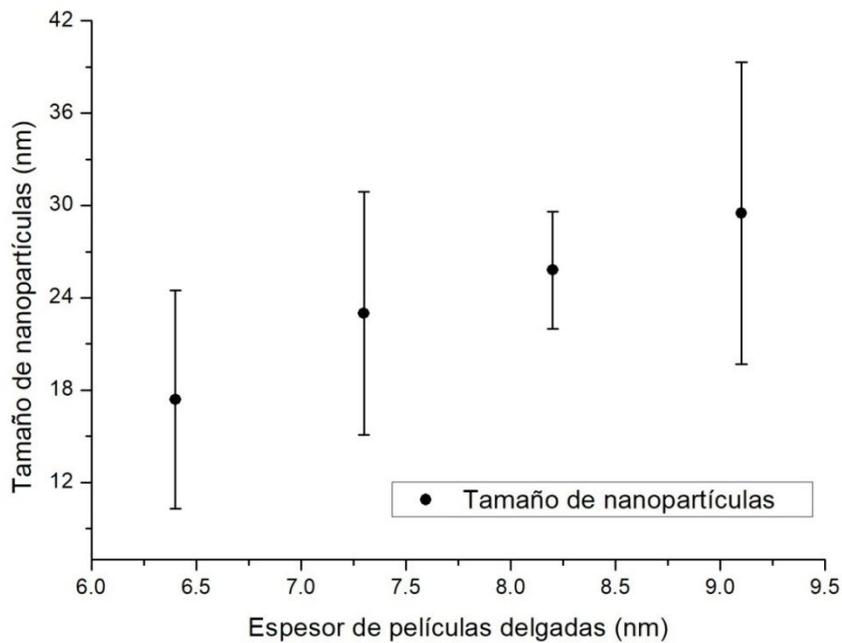


Figura 28. Gráfica Tamaño de nanopartículas-Espesor de películas delgadas.

Se puede notar que el tamaño de las nanopartículas aumenta conforme el espesor de las películas delgadas de oro es mayor. Entonces, el tamaño de las nanopartículas que pueden ser sintetizadas vía película delgada metálica sometida a un tratamiento térmico, depende muy claramente del espesor de la película delgada. Solo es posible establecer que la relación entre el tamaño de las partículas y el espesor de las películas delgadas es creciente, y esto únicamente confirmado para el conjunto de resultados que se obtuvieron. Cabe la posibilidad de que dicha relación sea lineal, pero para poder confirmar o negar esa relación se precisan más datos para películas delgadas con espesores mayores, por ejemplo, del orden de decenas de nanómetros.

Al analizar la micrografía correspondiente a la muestra con espesor de 9.1 nm (micrografía (d) de la figura 25), esta da la sensación de que la formación de las nanopartículas quedó inconclusa. Es válido pensar que la formación y el tamaño de las nanopartículas está influenciado por las otras dos variables que intervienen en el proceso: la temperatura y el tiempo de duración del tratamiento térmico. Recordamos que todas las películas delgadas fueron sometidas al mismo tratamiento térmico de una hora a 400°C. Bajo este tratamiento térmico la

formación de nanopartículas de oro aparentemente se dirigía por buen camino hasta que se llegó a la muestra con el mayor espesor, donde es posible que la energía transferida por el tratamiento térmico hacia la película delgada no fue suficiente para dar pie a la formación de las nanopartículas, o bien, la duración del tratamiento térmico fue insuficiente. En consecuencia, un cambio en alguna de esas dos variables podría favorecer una mejor definición de las nanopartículas no solo en la muestra de mayor espesor, sino también en las demás muestras.

La influencia de la temperatura y el tiempo en la formación de nanopartículas queda manifestada en las micrografías de las muestras sometidas al tratamiento térmico de 600°C con duración de una hora. La transferencia de energía hacia las películas delgadas fue mayor que en el caso de 400°C, lo cual pudo haber favorecido la definición de nanopartículas de oro. Sin embargo, la transferencia de energía en el nuevo tratamiento térmico resultó ser demasiada para las películas delgadas. Las cuatro películas delgadas sometidas a 600°C comenzaron a degradarse, por lo que la formación de nanopartículas no fue posible a ese valor de temperatura. Sin embargo, en las micrografías se puede observar que se dio lugar a la formación de islas en toda la superficie de las muestras. Posiblemente con una duración mayor del tratamiento térmico se provocaría la eventual degradación de las islas hasta el punto en que se obtuvieran estructuras más pequeñas.

A partir de las micrografías de las muestras que fueron sometidas al tratamiento térmico de 600°C no fue factible obtener mucha información ya que solo se pudo observar cómo comenzó a degradarse la superficie de las películas delgadas en islas con configuraciones complicadas. Las micrografías de estas muestras se realizaron con una amplificación de x10,000, a partir de la cual se podía notar un cambio radical en la morfología de la superficie de las películas. No se obtuvieron micrografías con amplificaciones mayores ya que no se encontraron regiones de interés, de manera general sólo se observaban las estructuras formadas por las islas. En la figura 29 se ilustran las micrografías obtenidas después del tratamiento térmico de 600°C.

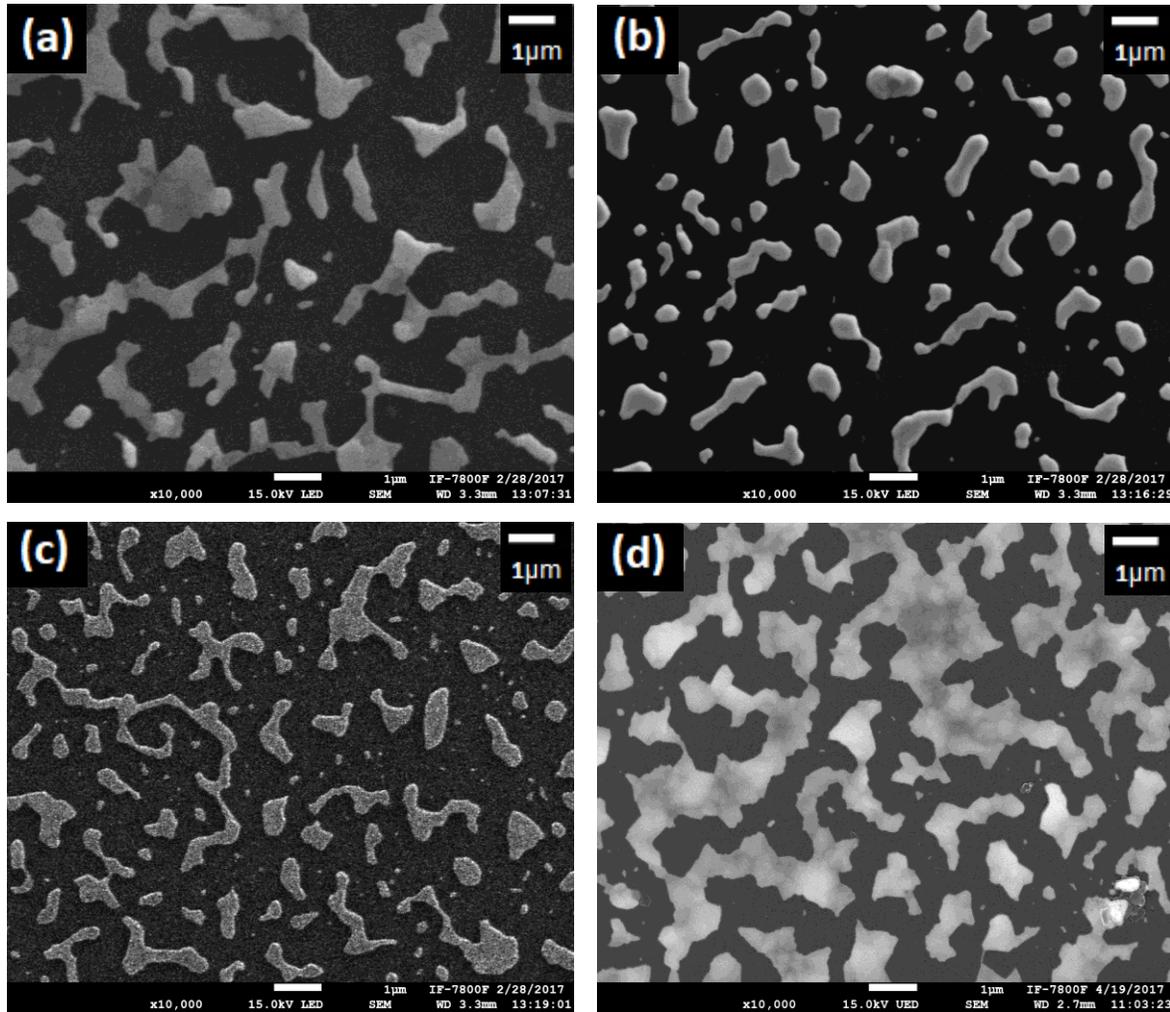


Figura 29. Micrografías SEM con amplificación de x10,000 de las películas delgadas de Au sometidas al tratamiento térmico de 600°C. (a) Película con espesor de 6.4 nm, (b) Película con espesor de 7.3 nm, (c) Película con espesor de 8.2 nm, (d) Película con espesor de 9.1 nm.

Como se puede observar en las micrografías, hay una gran presencia de islas, y por ende, hay muchas regiones donde no hay presencia de la película delgada. La formación de las estructuras alargadas pudo deberse a la coalescencia de agujeros preexistentes en las películas delgadas. Esos agujeros pudieron surgir a partir del depósito de los átomos de oro en los sustratos, ya que existe la posibilidad de que se hayan dejado algunas vacancias en las capas inferiores a la superficie de las películas. Una vez que se aumenta la temperatura de las películas delgadas, estos agujeros comenzarían a crecer para dar lugar al

dewetting en distintas regiones, las cuales al final se superponen y así toda la película delgada sufre el proceso de *dewetting*.

En las 4 micrografías anteriores, se observan una gran cantidad de estructuras que superan el tamaño de $1\ \mu\text{m}$, por lo que se puede considerar que las películas delgadas sufrieron un *dewetting* incompleto. Por lo tanto, un tratamiento térmico de 600°C con mayor duración, de tal forma que el *dewetting* ocurriera por más tiempo, haría más probable la obtención de partículas más pequeñas.

A partir de la caracterización de las películas delgadas previo al tratamiento térmico, es claro que la morfología de la superficie no depende significativamente de los tiempos de sputtering utilizados. Sin embargo, tras la aplicación de los tratamientos térmicos, la morfología de la superficie cambia.

Después de todo lo desarrollado, uno se podría cuestionar la posibilidad de obtener a partir de dos películas delgadas con el mismo espesor, pero sometidas a dos tratamientos térmicos distintos, nanopartículas de oro con el mismo tamaño. Por ejemplo, a partir de la película con espesor de $7.3\ \text{nm}$ y sometida al tratamiento térmico de 400°C se pudo obtener nanopartículas con un tamaño promedio de $23.0\ \text{nm}$, ahora, ¿es posible obtener nanopartículas con un tamaño promedio de $23.0\ \text{nm}$ a partir de una película con el mismo espesor y a un tratamiento térmico a menor temperatura y mayor duración, o bien, con un tratamiento térmico a mayor temperatura y mucha menor duración? Es probable que cada película delgada tenga muy bien definida la temperatura y duración del tratamiento térmico que se requiere para dar pie a la formación de nanopartículas con un tamaño específico.

El conocer plenamente la dependencia del tamaño de las partículas con el espesor de la película delgada, la temperatura y tiempo de duración del tratamiento térmico podría hacer óptimo este método de síntesis de nanopartículas, ya que uno de los inconvenientes es que la morfología obtenida posterior al tratamiento térmico es muy irregular.

Hasta este punto sólo se han considerado tres factores que influyen en la formación de nanopartículas a través de tratamientos térmicos de películas delgadas metálicas. Sin embargo, puede haber más factores involucrados en la formación de las partículas. Uno de ellos puede ser el tipo de sustrato que soporta a la película delgada. Hay estudios que indican que el crecimiento de películas delgadas depende del tipo de material del que está hecho el sustrato⁴⁴. Como se mencionó con anterioridad, el *dewetting* está impulsado por la minimización general de la energía del sistema. Por lo tanto, al contar con diferentes tipos de sustratos, esta minimización de energía podría llevarse a cabo de diferentes maneras, provocando así distintos cambios en la morfología de las películas delgadas posterior a un tratamiento térmico, y por ende, la formación de las nanopartículas se vería afectada por el tipo de sustrato utilizado.

Se ha reportado otro factor que influye en la formación de nanoestructuras, y se trata de la atmósfera donde se realiza el tratamiento térmico, ya que la movilidad de las partículas de oro en los sustratos depende en gran medida de la atmósfera utilizada⁴⁵. En este trabajo los tratamientos térmicos se llevaron a cabo en una atmósfera de N₂, por lo que al menos en los resultados obtenidos este factor no influye en la formación de nanopartículas.

Este trabajo mostró que es necesario realizar más investigaciones sobre el método presentado para la síntesis de nanopartículas metálicas. Por lo que sería interesante ampliar la investigación considerando todos los factores mencionados que influyen en la formación de nanoestructuras. Esto es, aplicar tratamientos térmicos en diferentes atmósferas, utilizar diferentes tipos de sustratos, variar la temperatura y tiempo de duración de los tratamientos térmicos, depositar películas delgadas con una amplia gama de espesores, etc.

5 Conclusiones

Mediante el método de tratamiento térmico de películas delgadas metálicas fue posible sintetizar nanopartículas metálicas. En particular, la aplicación del tratamiento térmico de 400°C dio lugar a la formación de las nanopartículas. En un principio, previo a los tratamientos térmicos, se pudo observar que la superficie de las películas delgadas no era suave, esta presentaba una textura uniforme y homogénea. Posterior a los tratamientos térmicos la morfología en la superficie de las muestras cambió. En las micrografías se pudo observar una gran variedad de cúmulos de pequeñas partículas de oro e islas con configuraciones complicadas, a diferencia de las micrografías de las muestras previo a los tratamientos térmicos, donde se observaron una serie de pequeños granos de oro en toda la superficie de las películas, los cuales causaron la eventual formación de nanopartículas.

El tamaño de las nanopartículas, que se lograron identificar tras la aplicación del tratamiento térmico de 400°C, presentó una gran dependencia con el espesor de cada una de las películas delgadas. Al aumentar el espesor de las películas delgadas, el tamaño de las nanopartículas fue incrementando. El tamaño promedio de las nanopartículas fue de 17.4 ± 7.1 nm, 23.0 ± 7.9 nm, 25.8 ± 3.8 nm y 29.5 ± 9.8 nm. A partir de esos valores y de lo observado en las micrografías, quedó de manifiesto una de las desventajas de este método de síntesis de nanopartículas: la morfología obtenida resulta ser muy irregular. Al solo haber trabajado con cuatro películas con diferente espesor, ajustar un modelo a la relación entre el tamaño de las nanopartículas y espesor de las películas podría resultar ser no muy preciso. Por esta razón, sería interesante trabajar con películas delgadas con espesores mayores, y así contar con una amplia cantidad de datos que permita ajustar un modelo a la relación ya mencionada.

Además del espesor de las películas delgadas se identificaron otros parámetros que intervienen en la formación de las nanopartículas: la temperatura y el tiempo de duración del tratamiento térmico. Someter películas delgadas con espesores pequeños a tratamientos térmicos a temperaturas altas, como el caso del

tratamiento térmico de 600°C en esta tesis, ocasiona la degradación de la película delgada en islas con configuraciones complicadas. Si se precisa trabajar con temperaturas altas, el tiempo de los tratamientos térmicos deberá tomarse mucho en cuenta porque influye en gran medida en el grado de degradación de la película delgada. Por lo tanto, en este trabajo se identificaron tres parámetros sobre los cuales se debe tener control para que sea factible la formación de nanopartículas metálicas.

Debido a que únicamente se trabajó con películas delgadas de oro, se deja abierta la posibilidad de utilizar películas sintetizadas con un metal diferente, por ejemplo, plata. Se podría aplicar el mismo tratamiento térmico de 400°C a películas con espesores iguales a los de esta tesis y estudiar si se da la formación de nanopartículas. En caso de ser posible la síntesis de nanopartículas con ese tratamiento térmico, se podría realizar una comparación entre los tamaños de las nanopartículas de plata y las de oro. No hay razón para limitarse únicamente a los valores de espesores de las películas delgadas, temperatura y duración de los tratamientos térmicos aquí empleados, de hecho, se espera que esta tesis sirva como base para futuros trabajos donde se requiera la síntesis de nanopartículas metálicas mediante el método de tratamiento térmico. Nuevos estudios pueden ser abordados de una manera mucho más profunda utilizando películas delgadas de diferentes metales con una amplia variedad de espesores, y siendo depositadas en sustratos de diferentes materiales. Y además, se pueden aplicar diferentes tratamientos térmicos variando la temperatura, tiempo de duración, o atmósfera donde se aplique el tratamiento.

Referencias

- ¹ Rassaei, L., Marken, F., Sillanpää, M., Amiri, M., Cirtiu, C. M., & Sillanpää, M. (2011). Nanoparticles in electrochemical sensors for environmental monitoring. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 30(11), 1704-1715.
- ² Beek, W. J., Wienk, M. M., & Janssen, R. A. (2004). Efficient hybrid solar cells from zinc oxide nanoparticles and a conjugated polymer. *Advanced Materials*, 16(12), 1009-1013.
- ³ Nakanishi, T., Takada, H., Iida, H., Kajiura, M., & Osaka, T. (2008). Immobilization of gold nanoparticles on optical waveguides with organosilane monolayer. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 313, 234-238.
- ⁴ Davis, T. J., Vernon, K. C., & Gómez, D. E. (2009). Designing plasmonic systems using optical coupling between nanoparticles. *Physical Review B*, 79(15), 155423.
- ⁵ Carey, J. D., Ong, L. L., & Silva, S. R. P. (2003). Formation of low-temperature self-organized nanoscale nickel metal islands. *Nanotechnology*, 14(11), 1223.
- ⁶ Slistan Grijalva, A. (2005). *Determinación de los mecanismos de formación de nanopartículas de plata sintetizadas en Etilén Glicol utilizando caracterización teórica y experimental de la banda del Plasmón* (Tesis de doctorado). Universidad de Sonora, Hermosillo, Sonora.
- ⁷ Gao, F., & Gu, Z. (2016). Melting Temperature of Metallic Nanoparticles. In *Handbook of Nanoparticles* (pp. 661-690). Springer International Publishing.

- ⁸ Martínez de León Mármol, J. (2016). *Síntesis de nanopartículas de oro por tratamiento térmico con láser* (Tesis de maestría). Universidad Nacional Autónoma de México, México D.F.
- ⁹ Singamaneni, S., Bliznyuk, V. N., Binek, C., & Tsymbal, E. Y. (2011). Magnetic nanoparticles: recent advances in synthesis, self-assembly and applications. *Journal of Materials Chemistry*, 21(42), 16819-16845.
- ¹⁰ Kolhatkar, A. G., Jamison, A. C., Litvinov, D., Willson, R. C., & Lee, T. R. (2013). Tuning the magnetic properties of nanoparticles. *International journal of molecular sciences*, 14(8), 15977-16009.
- ¹¹ Yabuki, A., & Arriffin, N. (2010). Electrical conductivity of copper nanoparticle thin films annealed at low temperature. *Thin Solid Films*, 518(23), 7033-7037.
- ¹² Iravani, S., Korbekandi, H., Mirmohammadi, S. V., & Zolfaghari, B. (2014). Synthesis of silver nanoparticles: chemical, physical and biological methods. *Research in Pharmaceutical Sciences*, 9(6), 385–406.
- ¹³ López Iturbe, J., Vilchis Nestor, A. R., Sánchez Mendieta, V., & Avalos Borja, M. (2013). Obtención y caracterización de nanopartículas de plata soportadas en fibra de algodón. *Superficies y vacío*, 26(3), 73-78.
- ¹⁴ Rajput, N. (2015). Methods of preparation of nanoparticles-a review. *International Journal Of Advances In Engineering & Technology*, 7(6), 1806-1811
- ¹⁵ Mohanpuria, P., Rana, N. K., & Yadav, S. K. (2008). Biosynthesis of nanoparticles: technological concepts and future applications. *Journal of Nanoparticle Research*, 10(3), 507-517.
- ¹⁶ Bhattacharya, D., & Gupta, R. K. (2005). Nanotechnology and potential of microorganisms. *Critical reviews in biotechnology*, 25(4), 199-204.

- ¹⁷ Zanella, R. (2012). Metodologías para la síntesis de nanopartículas: controlando forma y tamaño. *Mundo Nano. Revista Interdisciplinaria en Nanociencia y Nanotecnología*, 5(1).
- ¹⁸ Stepanov, A. L., & Khaibullin, I. B. (2005). Fabrication of metal nanoparticles in sapphire by low-energy ion implantation. *Rev. Adv. Mater. Sci*, 9(2), 109-129.
- ¹⁹ Wang, H., & Zhu, H. (2014). Size evolution of ion beam synthesized Pb nanoparticles in Al. *Nanoscale research letters*, 9(1), 346.
- ²⁰ Castaldi, L., Giannakopoulos, K., Travlos, A., & Niarchos, D. (2004). Coevaporation of CoPt nanoparticles. *Applied physics letters*, 85(14), 2854-2856.
- ²¹ Strobel, S., Kirkendall, C., Chang, J. B., & Berggren, K. K. (2010). Sub-10 nm structures on silicon by thermal dewetting of platinum. *Nanotechnology*, 21(50), 505301.
- ²² Irissou, E., Le Drogoff, B., Chaker, M., Trudeau, M., & Guay, D. (2004). Nanostructured gold thin films prepared by pulsed laser deposition. *Journal of materials research*, 19(03), 950-958.
- ²³ Ossi, P. M., Neri, F., Santo, N., & Trusso, S. (2011). Noble metal nanoparticles produced by nanosecond laser ablation. *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, 104(3), 829-837.
- ²⁴ Guzmán, M. G., Dille, J., & Godet, S. (2009). Synthesis of silver nanoparticles by chemical reduction method and their antibacterial activity. *Int J Chem Biomol Eng*, 2(3), 104-111.
- ²⁵ Mendivil Reynoso, T. (2010). *Fabricación de transistores FET a base de una película delgada de óxido de zinc* (Tesis de maestría). Universidad de Sonora, Hermosillo, Sonora.

- ²⁶ Briano Veloz, T. A. (2014). *Análisis de películas delgadas de Ag irradiadas con iones de Si de altas energías* (Tesis de licenciatura). Universidad Nacional Autónoma de México, México D.F.
- ²⁷ Tracton, A. (2005). *Coatings Technology Handbook*. Taylor and Francis Group Ed.. Tercera Edición.
- ²⁸ Depla, D., Mahieu, S., & Greene, J. (2010). Sputter deposition processes. In *Handbook of deposition technologies for films and coatings: science, applications and technology* (pp. 253-296).
- ²⁹ Nieto, E., Fernández, J. F., Duran, P., & Moure, C. (1994). Películas delgadas: fabricación y aplicaciones. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, 33(5), 245-258.
- ³⁰ Seshan, K. (2002). *Handbook of thin film deposition: techniques, processes, and technologies. Principles, methods, equipment and applications*. Noyes Publications, Segunda edición.
- ³¹ Bunshah, R. F. (1982). *Deposition technologies for films and coatings: developments and applications*. Noyes Publications.
- ³² Podgoršak, E. B. (2006). *Radiation physics for medical physicists*. Springer.
- ³³ Albella, J. M. (2003). *Láminas delgadas y recubrimientos. Preparación, propiedades y aplicaciones*. Editorial Consejo Superior de Investigaciones Científicas.
- ³⁴ Skoog, D. A., Holler, F. J., & Crouch, S. R. (2007). *Principles of Instrumental Analysis*. Brooks/Cole Publishing Company. Sexta Edición.
- ³⁵ Taylor, N. (2015). *Energy dispersive spectroscopy*. Spectroscopy and Separations EKB Series. John Wiley & Sons, Ltd.
- ³⁶ Goldstein, J., Newbury, D.E., Joy, D.C., Lyman, C.E., Echlin, P., Lifshin, E., Sawyer, L., Michael, J.R. (2003). *Scanning electron microscopy and X-ray*

microanalysis: a text for biologists, materials scientists, and geologists.
Springer Science & Business Media. Tercera Edición.

- ³⁷ López Suárez, A. (2004). *Estudio comparativo de la absorción de hidrógeno en Ti y Ti-6Al-4V utilizando técnicas de origen nuclear* (Tesis de doctorado). Universidad Nacional Autónoma de México, México D.F.
- ³⁸ Mayer, M. (2003). Rutherford backscattering spectrometry (RBS). In *Workshop on Nuclear Data of Science and Technology: Materials Analysis*.
- ³⁹ Rasband, W.S., ImageJ, U. S. National Institutes of Health, Bethesda, Maryland, USA, <https://imagej.nih.gov/ij/>, 1997-2016.
- ⁴⁰ Ziegler, J. F., Ziegler, M. D., & Biersack, J. P. (2010). SRIM—The stopping and range of ions in matter (2010). *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 268(11), 1818-1823.
- ⁴¹ Hernández Colorado, P. (2006). *Elaboración y optimización de espejos concentradores dobles (Al/SiO₂/Al/SiO₂) de primera superficie para el Sistema Híbrido Solar-Geotérmico*. (Tesis de maestría). Universidad Nacional Autónoma de México, México D.F.
- ⁴² Thompson, C. V. (2012). Solid-state dewetting of thin films. *Annual Review of Materials Research*, 42, 399-434.
- ⁴³ Müller, C. M., & Spolenak, R. (2010). Microstructure evolution during dewetting in thin Au films. *Acta materialia*, 58(18), 6035-6045.
- ⁴⁴ Lansåker, P. (2012). *Gold-Based Nanoparticles and Thin Films: Applications to Green Nanotechnology* (Doctoral dissertation, Acta Universitatis Upsaliensis).
- ⁴⁵ Bechelany, M., Maeder, X., Riesterer, J., Hankache, J., Lerose, D., Christiansen, S., & Philippe, L. (2010). Synthesis mechanisms of organized

gold nanoparticles: influence of annealing temperature and atmosphere. *Crystal Growth & Design*, 10(2), 587-596.