



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

POSGRADO EN CIENCIAS E INGENIERÍA DE MATERIALES

INSTITUTO DE FÍSICA

FABRICACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE UNA MONOCAPA DE NANOPARTÍCULAS DE ALUMINIO CON RESONANCIAS PLASMÓNICAS EN EL ULTRAVIOLETA CON LA TÉCNICA DE PULVERIZACIÓN CATÓDICA DC

T E S I S

PARA OPTAR POR EL GRADO DE:

MAESTRO EN CIENCIAS E INGENIERÍA DE MATERIALES

P R E S E N T A:

Fís. María del Pilar Aguilar del Valle

TUTOR PRINCIPAL:

Dr. Arturo Rodríguez Gómez

Instituto de Física

MIEMBROS DEL COMITÉ TUTOR:

Dr. Juan Carlos Alonso Huitrón

Instituto de Investigaciones en Materiales

Dr. José Reyes Gasga

Instituto de Física

Ciudad de México, Agosto 2018



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

A MI FAMILIA

Agradecimientos

iv

Le agradezco a Dios por haberme acompañado y guiado a lo largo de toda mi carrera y por brindarme una vida llena de aprendizajes, experiencias y felicidad.

A mis madres Guadalupe y Jovita por apoyarme en todo momento, ofrecerme su amor incondicional y ser un excelente ejemplo de vida a seguir.

Al doctor Arturo Rodríguez Gómez, mi tutor principal, por la confianza que depositó en mí, por su paciencia y el constante apoyo que me brindó para el desarrollo de este trabajo.

A los doctores José Reyes Gasga y Juan Carlos Alonso Huitrón, por sus consejos para llevar a buen término este proyecto y ser parte de mi comité tutorial.

Agradezco todo el apoyo técnico brindado por los doctores Samuel Tehuacanero Cuapa, Enrique Camarillo García y el maestro Manuel Aguilar Franco durante la caracterización nanoestructural y óptica del proyecto.

Me gustaría agradecerle al Físico Héctor de Jesús Cruz-Manjarrez Flores-Alonso por todo el tiempo que dedicó a enseñarme a utilizar el sistema de pulverización catódica, por motivarme a seguir adelante y no rendirme en la búsqueda de los parámetros de depósito óptimos.

A todos mis amigos por los bellos momentos de felicidad que hemos compartido durante la maestría, su cariño y por los valiosos consejos que me han dado.

A los investigadores que forman parte de mi jurado:

*Dr. Jesús Ángel Arenas Alatorre – IFUNAM –**Presidente***

*Dr. Arturo Rodríguez Gómez – IFUNAM –**Primer Vocal y director de tesis***

*Dr. Martín Romero Martínez – FC –**Segundo Vocal***

*Dr. Arturo Barba Pingarrón– FI –**Tercer Vocal***

*Dr. Alejandro Valderrama Zaldívar– FC –**Secretario***

Por su valiosa contribución a este trabajo y su gran amabilidad.

Finalmente, quiero agradecer el financiamiento otorgado para la realización de esta tesis a los proyectos: (a) Investigación Científica Básica SEP—CONACYT 2016 con número: 283492 y (b) PAPIIT-UNAM número: IA102718.

El aluminio nanoestructurado muestra resonancias de plasmón de superficie dentro de la región ultravioleta. Como es bien sabido, estas resonancias pueden ser controladas por la manipulación de su configuración nanométrica y la constante dieléctrica del entorno. Sin embargo la nanoestructuración del aluminio se enfrenta a desafíos técnicos para la fabricación de estructuras reproducibles por técnicas simples y de bajo costo.

En este trabajo se presenta una metodología para la obtención de condiciones óptimas de depósito para la realización de depósitos reproducibles de nanopartículas de aluminio cuasi-esféricas con diámetros debajo de 10 nm mediante el uso de un sistema de pulverización catódica con arreglo magnetrón actuado mediante fuente de corriente directa. Las partículas se encuentran distribuidas uniformemente sobre la superficie de sustratos de cuarzo y nitrato de celulosa. Además, se llevó a cabo la caracterización nanoestructural mediante Microscopía de Transmisión, Microscopía Electrónica de Barrido y Microscopía de Fuerza Atómica.

En el microscopio de transmisión se observaron imágenes en el espacio recíproco que nos brindaron información atómica de la película delgada, mientras que el microscopio electrónico de barrido permitió la caracterización superficial de la muestra, logrando observar la textura, composición y el crecimiento de partícula. Esto nos permitió identificar en los depósitos de aluminio, monocapas de nanopartículas de aluminio (Al-NP) con un espesor menor al doble del diámetro promedio de la partícula en la superficie de los sustratos de vidrio, rejilla de cobre con una película delgada de nitrato de celulosa, cuarzo y cuarzo recubierto con grafeno.

Finalmente, mediante espectroscopia UV-VIS-NIR se pudo identificar la presencia de una resonancia plasmónica muy bien definida a 186 nm, la cual, se asocia con el modo dipolar en partículas menores de 10 nm. Debido a la nitidez de sus resonancias plasmónicas así como su gran simplicidad de fabricación y su alta reproducibilidad, las nanopartículas de aluminio se podrían usar como sensores y sustratos SERS en el futuro.

Currently, aluminum plasmonics face technical challenges for the manufacture of reproducible structures by simple and low-cost techniques. In this work, we used a direct current (DC) sputtering system to grow a set of quasi-spherical aluminum nanoparticles with diameters below 10 nm. Our particles are uniformly distributed over the surface of quartz and nitrocellulose substrates. We review in detail the methodology for the determination of adequate deposition parameters to allow great reproducibility in different production runs. Likewise, we carry out an exhaustive nanostructural characterization by means of scanning and transmission electron microscopy. The latter allowed us to identify that our depositions are nanoparticle monolayers with thicknesses equal to the average particle diameter. Finally, by means of absorbance spectra we identify the presence of a very well-defined plasmonic resonance at 186 nm that is associated with the dipolar mode in particles smaller than 10 nm. Due to the sharpness of their plasmonic resonances as well as their great manufacturing simplicity and high reproducibility, our aluminum nanoparticles could be used as optical sensors.

Keywords: plasmonic resonances; Al nanoparticles; electron microscopy; sputtering

Índice

I. INTRODUCCIÓN	1
I.1 Bibliografía de la sección I	4
II. OBJETIVOS	6
II.1 OBJETIVO GENERAL	6
II.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.	6
III. MARCO TEÓRICO	7
III.1. Plasmones.....	7
III.2. Aluminio Nanoestructurado.....	9
III.3. Sistema de Pulverización catódica.....	12
III.3.1. Funcionamiento del sistema de pulverización catódica DC.....	16
III.3.2. Funcionamiento del sistema de pulverización catódica con una fuente de alimentación de Corriente alterna RF.....	18
III.3.3. Sistema de Pulverización catódica con magnetrón.....	19
III.4. Caracterización nanoestructural.....	20
III.4.1. Microscopía de Transmisión (TEM).....	20
III.4.2. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).....	22
III.4.3. Microanálisis por dispersión de energías de rayos-x (EDS).....	23
III.4.4. Difracción de rayos X (XRD).....	25
III.4.5. Microscopía de Fuerza Atómica (AFM).....	27
III.4.6. Perfilometría.....	28
III.5. Caracterización óptica.....	29
III.5.1. Espectroscopia UV-VIS-NIR.....	29
III.6. Análisis estadístico de las partículas por el software ImageJ.....	32
III.7. Bibliografía de la sección III.....	34

IV. DESARROLLO EXPERIMENTAL	37
IV.1. Preparación de los sustratos para el depósito de las películas delgadas de Al-Np.....	37
IV.2. Proceso de pulverización catódica.....	40
IV.3. Caracterización nanoestructural de los depósitos de aluminio.....	43
IV.4. Caracterización óptica de los depósitos de cuarzo.....	44
IV.5. Preparación de muestra para difracción de rayos X.....	44
IV.6. Análisis estadístico de las partículas por el software ImageJ.....	44
IV.7. Bibliografía de la sección IV.....	46
V. RESULTADOS Y ANÁLISIS	47
V.1. Difracción de rayos X en polvo.....	47
V.2 Determinación de Parámetros de depósito.	48
V.3. Caracterización nanoestructural.....	51
V.4. Caracterización óptica.....	68
V.5. Bibliografía de la sección V.....	74
VI. CONCLUSIONES	76
VII. PUBLICACIONES ORIGINADAS DE LA TESIS	79
VII.I. Artículo publicado en revista indizada de circulación internacional..	79
VII.II. Participación en Congreso Internacional.....	79

En la comunidad científica, hay un gran interés en el desarrollo de la nanociencia. Esto se debe al hecho de que los materiales nanoestructurados tienen propiedades notablemente diferentes respecto a su contraparte en bulto de masa-volumen y estado. Además, dichas propiedades pueden ser controladas mediante manipulaciones a nanoescala. Para los metales, su reducción al tamaño nanométrico se vuelve atractiva para partículas con tamaños más pequeños que el camino libre medio de los electrones en el metal. En estos casos, el gas electrónico puede moverse a través de la partícula con muy poca o incluso ninguna restricción.

Los sistemas formados por partículas metálicas con tamaños más pequeños que las longitudes de onda de la luz que inciden sobre ellos, pueden ser visualizados como un resonador armónico, con una frecuencia natural que depende del tamaño, forma y composición de las partículas [1]. Para estos sistemas, cuando la frecuencia de luz coincide con la frecuencia natural, se observa una resonancia plasmónica, y en esa longitud de onda las partículas pueden absorber y dispersar la luz intensamente.

Actualmente, hay una buena cantidad de dispositivos plasmónicos funcionales basados en nanopartículas de oro y plata [2,3]. Estos dispositivos operan dentro del rango visible del espectro electromagnético de 400 a 700 nm. Sin embargo, la plasmónica no puede basarse solo en estos dos metales, debido a problemas de funcionalización, compatibilidad de materiales, la localización de las resonancias plasmónicas, etc. [4,5]. Por estos motivos, en los últimos años el aluminio nanoestructurado ha despertado un interés extraordinario. El aluminio es un metal con permitividad relativa negativa en el intervalo ultravioleta (UV) [6], y cuando es nanoestructurado, las resonancias plasmónicas se pueden obtener desde ultravioleta cercano (380nm) hasta UV lejano (180nm) [7-10].

Hay varias aplicaciones posibles para las resonancias plasmónicas en el UV. Entre las más llamativas está la fabricación de polarizadores de banda ancha [11], espectroscopias ópticas no lineales [12, 13], la optimización de dispositivos fotovoltaicos [14] y por supuesto sensores ópticos [5, 15,16]. Desafortunadamente, hoy en día, trabajar con las resonancias plasmónicas en el aluminio tiene algunos desafíos técnicos que evita que se desarrolle y aplique ampliamente este metal en diversas aplicaciones [4, 5, 7, 9,17].

El desafío más importante se encuentra en la reproducibilidad de las resonancias. En otras palabras, para producir nanoestructuras con resonancias plasmónicas en la misma ubicación y con la misma forma, se requieren metodologías altamente sofisticadas como la litografía de interferencia en el ultravioleta extremo (sincrotrón con fuentes de radiación) [7] y la litografía con haz de electrones [9]. En la litografía UV, se hace incidir luz UV a través de una placa denominada foto-máscara, la cual contiene áreas opacas y transparentes con el patrón a imprimir, sobre una oblea cubierta con una foto-resina a la luz UV, posteriormente en el proceso de revelado se eliminan las zonas expuestas a la luz UV mediante un solvente específico dejando el patrón de la foto-máscara grabado en la oblea [18]. La litografía por haz de electrones consiste en barrer con un haz de electrones una superficie cubierta con una resina sensible a dichos electrones que modifican la red polimérica de la resina en las regiones expuestas al haz en un patrón deseado, posteriormente se retira el patrón de la superficie mediante solventes que remueven de forma selectiva las zonas de la resina previamente irradiadas [19]. La litografía por nanoesferas nos permite construir estructuras complejas a partir de partículas simples y obtener arreglos con orden de largo alcance. La implantación de iones y la evaporación por cañón de electrones son dos de las técnicas más utilizadas para introducir el material deseado en el patrón marcado por la máscara litográfica. La implantación de iones es una técnica altamente eficiente, ya que solo los iones seleccionados son los que se van a implantar en el sustrato y se lleva a cabo mediante un acelerador de iones. La evaporación se lleva a cabo al vacío, lo cual permite que solo el material evaporado por el cañón de electrones se deposite en los intersticios de la máscara litográfica. Sin embargo, estas técnicas sofisticadas son muy costosas y requieren servicio frecuente para mantenerse en un estado apropiado [18,19].

Cuando se usan técnicas simples, por ejemplo, los métodos químicos como el baño químico que involucra diferentes reacciones químicas que se llevan a cabo en una solución alcalina contenida en un vaso de precipitado, en donde, la solución se forma de diferentes soluciones acuosas: una fuente de iones metálicos, una de iones no-metálicos y una fuente de iones hidroxilo, la película delgada se forma en el sustrato al sumergirlo en la solución generando una mala distribución.

Un método físico es el sistema de pulverización catódica con corriente directa, en el que, el blanco es impactado por iones de algún gas inerte lo cual provoca desprendimiento de átomos o moléculas que llegan directamente al sustrato [20]. Con esta técnica simple se encuentran, diferencias considerables en la forma y la ubicación de las resonancias plasmónicas [17].

Los problemas más recurrentes para las técnicas simples de fabricación son la aglutinación incontrolada de partículas (forma) y el crecimiento de las partículas con dispersión de tamaño no homogéneo (tamaño).

En este trabajo, se realizó de manera sistemática una serie de depósitos de aluminio utilizando un sistema de pulverización catódica con arreglo magnetrón actuado mediante fuente de corriente directa de diseño propio del IFUNAM. Se prestó especial atención a tres parámetros de depósito: Tiempo de depósito, Posición del sustrato respecto al magnetrón y la Potencia en la fuente de alimentación de corriente directa. Asimismo se encontró un conjunto de Parámetros de Depósito (PDs) tales que, a través del uso del sistema de pulverización catódica con arreglo magnetrón actuado mediante fuente de corriente directa (Sputtering DC), se permitió una conformación reproducible de nanopartículas de aluminio (Al-NP) distribuidas uniformemente en la superficie de sustratos no conductores (nitrate de celulosa, cuarzo y una monocapa de grafeno depositada sobre cuarzo) [21].

Se llevaron a cabo mediciones de absorbancia óptica de diferentes depósitos de Al-NPs sobre cuarzo (con los mismos parámetros de depósito); identificando resonancias plasmónicas siempre en la misma ubicación y sin cambios en la forma del espectro de absorbancia, lo que confirma la alta reproducibilidad de los depósitos con la técnica de pulverización catódica DC y la fiabilidad de la caracterización óptica. Si la configuración nanométrica de los depósitos de Al-NP es similar en el tamaño promedio, forma y densidad de las nanopartículas, se encontró que las resonancias plasmónicas están siempre en la misma ubicación en un espectro de absorbancia UV-Vis-NIR. Del mismo modo se llevó a cabo la caracterización nanoestructural de los depósitos de Al-NP sobre la superficie de diferentes sustratos no conductores mediante la Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), la Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) y la Microscopía de Fuerza Atómica (AFM) observando una alta reproducibilidad y la invariabilidad de las características nanoestructurales en los sustratos estudiado.

1. Chen, S.; Zhao, Q.; Zhang, L.; Wang, L.; Zeng, Y.; Huang, H. Combined detection of breast cancer biomarkers based on plasmonic sensor of gold nanorods. *Sensors Actuators B Chem.* **2015**, *221*, 1391–1397, doi:10.1016/j.snb.2015.08.023.
2. Tao, H.; Lin, Y.; Yan, J.; Di, J. A plasmonic mercury sensor based on silver–gold alloy nanoparticles electrodeposited on indium tin oxide glass. *Electrochem. commun.* **2014**, *40*, 75–79, doi:10.1016/j.elecom.2014.01.002.
3. Naik, G. V.; Shalaev, V. M.; Boltasseva, A. Alternative Plasmonic Materials: Beyond Gold and Silver. *Adv. Mater.* **2013**, *25*, 3264–3294, doi:10.1002/adma.201205076.
4. Knight, M. W.; King, N. S.; Liu, L.; Everitt, H. O.; Nordlander, P.; Halas, N. J. Aluminum for plasmonics. *ACS Nano* **2014**, *8*, 834–840, doi: 10.1021/nn405495q.
5. Rakić, A. D. Algorithm for the determination of intrinsic optical constants of metal films: application to aluminum. *Appl. Opt.* **1995**, *34*, 4755, doi:10.1364/AO.34.004755.
6. Ekinci, Y.; Solak, H. H.; Löffler, J. F. Plasmon resonances of aluminum nanoparticles and nanorods. *J. Appl. Phys.* **2008**, *104*, 83107, doi:10.1063/1.2999370.
7. Taguchi, A.; Saito, Y.; Watanabe, K.; Yijian, S.; Kawata, S. Tailoring plasmon resonances in the deep-ultraviolet by size-tunable fabrication of aluminum nanostructures. *Appl. Phys. Lett.* **2012**, *101*, 81110, doi:10.1063/1.4747489.
8. Hu, J.; Chen, L.; Lian, Z.; Cao, M.; Li, H.; Sun, W.; Tong, N.; Zeng, H. Deep-Ultraviolet–Blue-Light Surface Plasmon Resonance of Al and Al core /Al₂O₃ shell in Spherical and Cylindrical Nanostructures. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 15584–15590, doi: 10.1021/jp305844g.
9. Langhammer, C.; Schwind, M.; Kasemo, B.; Zoric, I. Localized surface plasmon resonances in aluminum nanodisks. *Nano Lett.* **2008**, *8*, 1461–1471, doi: 10.1021/nl080453i.
10. Ekinci, Y.; Solak, H. H.; David, C.; Sigg, H. Bilayer Al wire-grids as broadband and high-performance polarizers. *Opt. Express* **2006**, *14*, 2323–2334, doi:10.1364/OE.14.002323.
11. Jha, S. K.; Ahmed, Z.; Agio, M.; Ekinci, Y.; Löffler, J. F. Deep-UV surface-enhanced resonance Raman scattering of adenine on aluminum nanoparticle arrays. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 1966–1969, doi: 10.1021/ja210446w.

12. Thyagarajan, K.; Rivier, S.; Lovera, A.; Martin, O. J. F. Enhanced second-harmonic generation from double resonant plasmonic antennae. *Opt. Express* **2012**, *20*, 12860, doi:10.1364/OE.20.012860.
13. Kochergin, V.; Neely, L.; Jao, C. Y.; Robinson, H. D. Aluminum plasmonic nanostructures for improved absorption in organic photovoltaic devices. *Appl. Phys. Lett.* **2011**, *98*, 1–4, doi:10.1063/1.3574091.
14. Langhammer, C.; Zorić, I.; Kasemo, B.; Clemens, B. M. Hydrogen storage in Pd nanodisks characterized with a novel nanoplasmonic sensing scheme. *Nano Lett.* **2007**, *7*, 3122–3127, doi: 10.1021/nl071664a.
15. Schwind, M.; Langhammer, C.; Kasemo, B.; Zorić, I. Nanoplasmonic sensing and QCM-D as ultrasensitive complementary techniques for kinetic corrosion studies of aluminum nanoparticles. *Appl. Surf. Sci.* **2011**, *257*, 5679–5687, doi:10.1016/j.apsusc.2011.01.073.
16. Meziani, M. J.; Bunker, C. E.; Lu, F.; Li, H.; Wang, W.; Gulians, E. A.; Quinn, R. A.; Sun, Y. P. Formation and properties of stabilized aluminum nanoparticles. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2009**, *1*, 703–709, doi: 10.1021/am800209m.
17. Ray, K.; Chowdhury, M. H.; Lakowicz, J. R. Aluminum nanostructured films as substrates for enhanced fluorescence in the ultraviolet-blue spectral region. *Anal. Chem.* **2007**, *79*, 6480–6487, doi:10.1021/ac071363l
18. Bernard Fay, Advanced optical lithography development, from UV to EUV, ELSEVIER, **2002**, doi.org/10.1016/S0167-9317(02)00427-6
19. A.N. Broers, A.C.F. Hoole, J.M. Ryan "Electron beam lithography-Resolution limits" ,*Microelectronic Engineering* 32(1996) 131-142, doi: 10.1016/0167-9317(95)00368-1
20. Hartmut Frey, Hamid R. Khan. Handbook of Thin-Film Technology, **2015**, doi10.1007/978-3-642-05430-3
21. Aguilar-Del-Valle, M. D. P., Cruz-Manjarrez, H. D. J., & Rodríguez-Gómez, A, **2018**, Simple Fabrication and Characterization of an Aluminum Nanoparticle Monolayer with Well-Defined Plasmonic Resonances in the Far Ultraviolet. *Metals*, *8*(1), 67, doi.org/10.3390/met8010067

OBJETIVOS

II.1. Objetivo General

1. Depositar nanopartículas de aluminio mediante un sistema de pulverización catódica con arreglo magnetrón actuado mediante fuente de corriente directa de diseño propio sobre vidrio, cuarzo y nitrato de celulosa para evaluar la reproducibilidad de los depósitos y la influencia del sustrato, con el fin de explorar sus posibles aplicaciones en la plasmónica del UV.

II.2. Objetivos específicos

1. Determinar los parámetros óptimos de depósito y realizar el crecimiento de nanopartículas de aluminio sobre sustratos de vidrio, cuarzo y cuarzo recubierto con grafeno, para su posterior caracterización nanoestructural y óptica.
2. Llevar a cabo la caracterización nanoestructural de las monocapas de Al-Np depositadas por medio de: Microscopia Electrónica de Barrido (MEB), Microscopia Electrónica de Transmisión (MET) y Microscopia de Fuerza Atómica (AFM), con el fin de evaluar la reproducibilidad nanoestructural del sistema.
3. Caracterizar las películas delgadas, mediante: Difracción de rayos X, Perfilometría y Microscopia de Fuerza Atómica, con el fin de identificar la estabilidad química del material, su espesor y topografía en la película.
4. Llevar a cabo la caracterización óptica de los depósitos mediante evaluación de absorbancia en la sección UV-VIS-NIR del espectro electromagnético para determinar su reproducibilidad a nivel colectivo utilizando una técnica de baja resolución espacial.

III.1. Plasmones

Los plasmones cambian en función de la relación existente entre el diámetro de la partícula, la longitud de onda de la radiación incidente y la forma de la nanopartícula, generando diferentes distribuciones de carga. Considerando el modelo de Drude [1], un metal puede considerarse un plasma dado que se tiene una red de iones positivos y un mar de electrones deslocalizados en dicha red. Cuando una onda electromagnética de una determinada frecuencia incide sobre el material, los electrones libres comienzan a oscilar a esa frecuencia realizando un movimiento oscilatorio, desplazándose periódicamente respecto de los iones que componen la red. Este desplazamiento genera dos superficies de carga que se atraen la una a la otra estableciendo una fuerza restauradora en el movimiento [2].

Si la onda electromagnética incidente está caracterizada por una frecuencia particular igual a la frecuencia de resonancia, la amplitud de la oscilación es máxima y se genera una resonancia plasmónica con campos electromagnéticos muy intensos y localizados en las superficies de las partículas metálicas nanométricas induciendo una fuerte absorción y/o dispersión de la luz incidente. En el caso del aluminio, estas resonancias aparecen en la región del ultravioleta.

Por otro lado, el plasma es un medio con la misma concentración de cargas positivas y negativas, de las cuales al menos un tipo de carga es móvil. En un sólido, las cargas negativas de los electrones de conducción se equilibran con una concentración igual de cargas positivas de los núcleos de iones. Además, un plasmón es un cuanto de oscilación del plasma; podemos excitar un plasmón al pasar un electrón a través de una delgada película metálica o al reflejar un electrón o un fotón de una película. El electrón reflejado o transmitido mostrará una pérdida de energía igual a múltiplos enteros de la energía del plasmón. Hay que mencionar, además que en un material dieléctrico, la oscilación del plasma es físicamente la misma que en un metal [3].

Del mismo modo la función dieléctrica $\epsilon(\omega, \kappa)$ del gas de electrones, tiene consecuencias significativas para las propiedades físicas de los sólidos, la cual, se encuentra en función la frecuencia ω y el vector de onda κ . En un límite $\epsilon(\omega, 0) = \epsilon(\omega)$ describe las excitaciones colectivas del mar de Fermi: el volumen y los plasmones superficiales. La constante dieléctrica ϵ de la electrostática se define en términos del campo eléctrico \vec{E} y la polarización \vec{P} como:

$$\vec{E} + 4\pi\vec{P} = \epsilon\vec{E} = \vec{D} \quad (1)$$

En donde es preciso mencionar que el vector desplazamiento \vec{D} al igual que \vec{E} se encuentran relacionados con la densidad de carga aplicada externa ρ_{ext} y la densidad de carga inducida ρ_{ind} en donde la densidad de carga total ρ está dada por:

$$\rho = \rho_{ext} + \rho_{ind} \quad (2)$$

A partir de la ecuación de movimiento de un electrón libre en un campo eléctrico \vec{E} :

$$m \frac{d^2x}{dt^2} = -eE \quad (3)$$

En donde:

$$x = \frac{eE}{m\omega^2} \quad (4)$$

La función dieléctrica en función de la frecuencia es:

$$\epsilon(\omega) = \frac{D(\omega)}{E(\omega)} = 1 - \frac{n_0 e^2}{\epsilon_0 m \omega^2} \quad (5)$$

Asimismo la frecuencia del plasma en un medio infinito se puede conseguir en función de la densidad de electrones libres y su masa a partir de la siguiente ecuación:

$$\omega_p = \sqrt{\frac{n_0 e^2}{m \epsilon_0}} \quad (6)$$

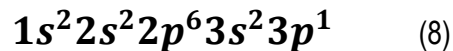
En el que tenemos que m es la masa del electrón, n_0 es el número de electrones, e es la carga del electrón, ϵ_0 es la constante dieléctrica y ω_p es la frecuencia del plasma [3]. Escribimos nuevamente la función dieléctrica utilizando la frecuencia del plasma como:

$$\epsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \quad (7)$$

En la ecuación (7) se puede afirmar que para frecuencias mayores a la frecuencia de plasma, la absorción será grande y el conductor será transparente [4].

III.2. Aluminio Nanoestructurado

El aluminio es un metal no ferromagnético, cuya configuración electrónica está dada por:



La cual, exhibe una alta densidad de electrones libres, con 3 electrones por átomo en su banda de conducción. La frecuencia del plasma está directamente relacionada con la densidad de electrones libres [5.6] y la permitividad dieléctrica del vacío. Para el aluminio tenemos una $\omega_p = 15 \text{ eV}$, en comparación con la $\omega_p \approx 9 \text{ eV}$ para el oro y la plata, se observa un valor relativamente alto de frecuencia del plasma que nos indica el rango de frecuencias donde la superficie de plasmones están permitidos en el aluminio.

En la Figura 1, se muestra la parte real e imaginaria de la función dieléctrica del Aluminio, tomada de la referencia [7] a un rango de (200-1600) nm. Si observamos la parte real de la función dieléctrica (A), el aluminio mantiene un valor negativo en un rango más amplio que el oro y la plata. Esta es una consecuencia directa de que la ω_p del aluminio sea más alta que la del oro o la plata, permitiendo observar resonancias de plasmon en la región UV del espectro electromagnético, mientras que para el oro y la plata típicamente presentan resonancias plasmónicas en la región del visible.

Mientras tanto, la parte imaginaria (B) de la función dieléctrica está relacionada con la pérdida del material, la cual, es relativamente baja para el aluminio. Por estas razones el aluminio es un material prometedor para diversas aplicaciones, además de ser relativamente económico y manipulable.

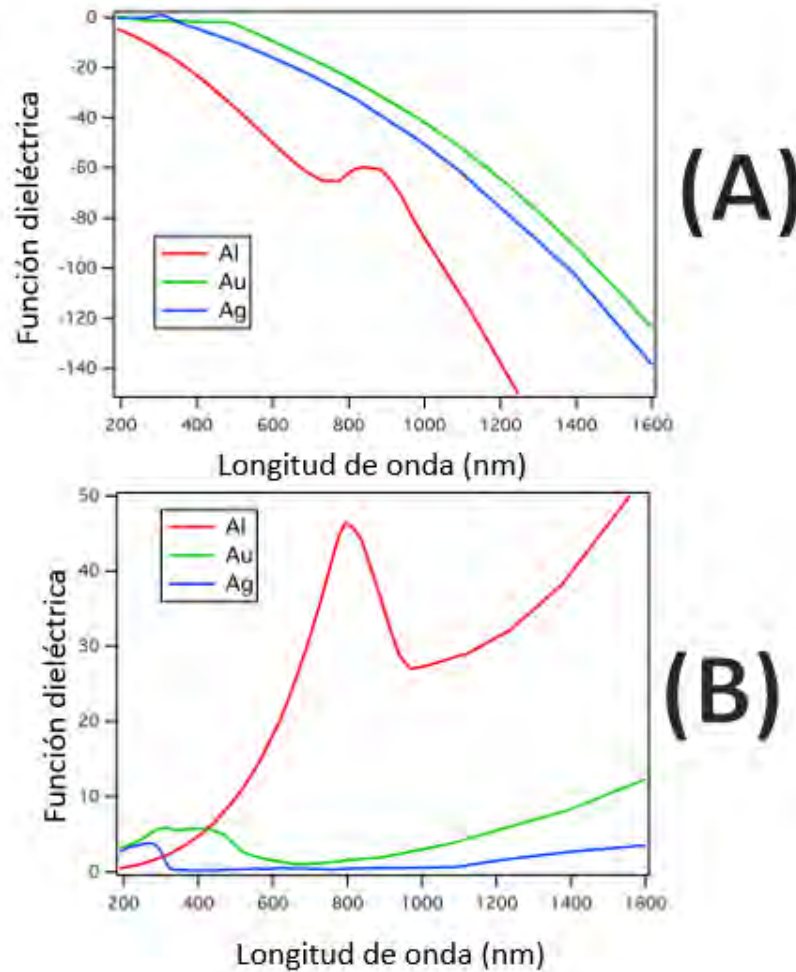


Figura1. Parte real (A) y parte imaginaria (B) de las funciones dieléctricas para el aluminio, oro y plata. Los datos fueron obtenidos de la referencia [7] para Al y [8] para Au y Ag.

El aluminio crece en forma cristalina, con una red cúbica centrada en las caras (fcc). Su estructura cristalina nos brinda dos características relevantes: número de coordinación y factor de empaquetamiento atómico (FEA). En los metales cada átomo siempre está en contacto con el mismo número de átomos vecinos, lo cual llamamos número de coordinación. En la estructura cubica centrada en las caras (Figura 2) el número de coordinación es 12, ya que el átomo centrado en la cara frontal tiene cuatro átomos vecinos que corresponden a los vértices, cuatro átomos vecinos correspondientes a los átomos centrados en las caras y que están en contacto con él por detrás, y cuatro átomos vecinos equivalentes que pertenecen a la siguiente celda unidad. Su factor de empaquetamiento atómico es 0.74, que es el máximo empaquetamiento posible para esferas rígidas del mismo tamaño.

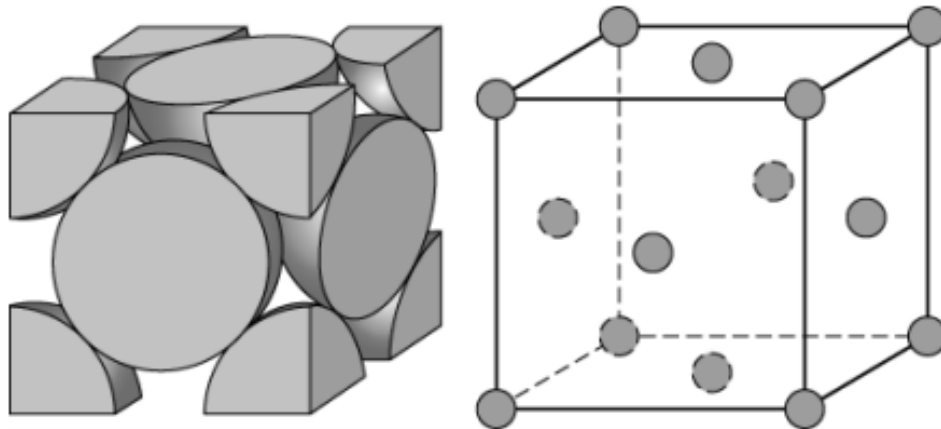


Figura2. Modelo de esferas rígidas de la estructura cubica centrada en las caras fcc.

No obstante, el aluminio es uno de los metales no ferromagnéticos comerciales más comunes ya que es muy estable en ambientes oxidantes [9]. Cuando una muestra es expuesta a oxígeno, agua u otro oxidante, se forma una capa delgada de alúmina en la superficie de las partículas de aluminio, actuando como una capa de pasivación que previene la oxidación adicional. El volumen molecular del óxido es 1.3 veces más grande que el volumen del aluminio consumido en la reacción de oxidación [10]. En un ambiente oxigenado la película de óxido formada tiene un límite en su espesor que depende de la temperatura. A temperatura ambiente su espesor límite oscila entre 2.5 y 3 nm [10-12]. Existen muchas técnicas de síntesis de películas delgadas de aluminio, en donde la elección depende básicamente de los siguientes factores:

- a. El tipo de sustrato en el que se quiere depositar
- b. El espesor que se desea tenga la película delgada
- c. El tipo de estructura atómica que se espera tenga la película
- d. El tipo de aplicación que se le va dar a la película

Las técnicas de depósito se pueden clasificar en métodos físicos y químicos como se muestra en la figura 3.

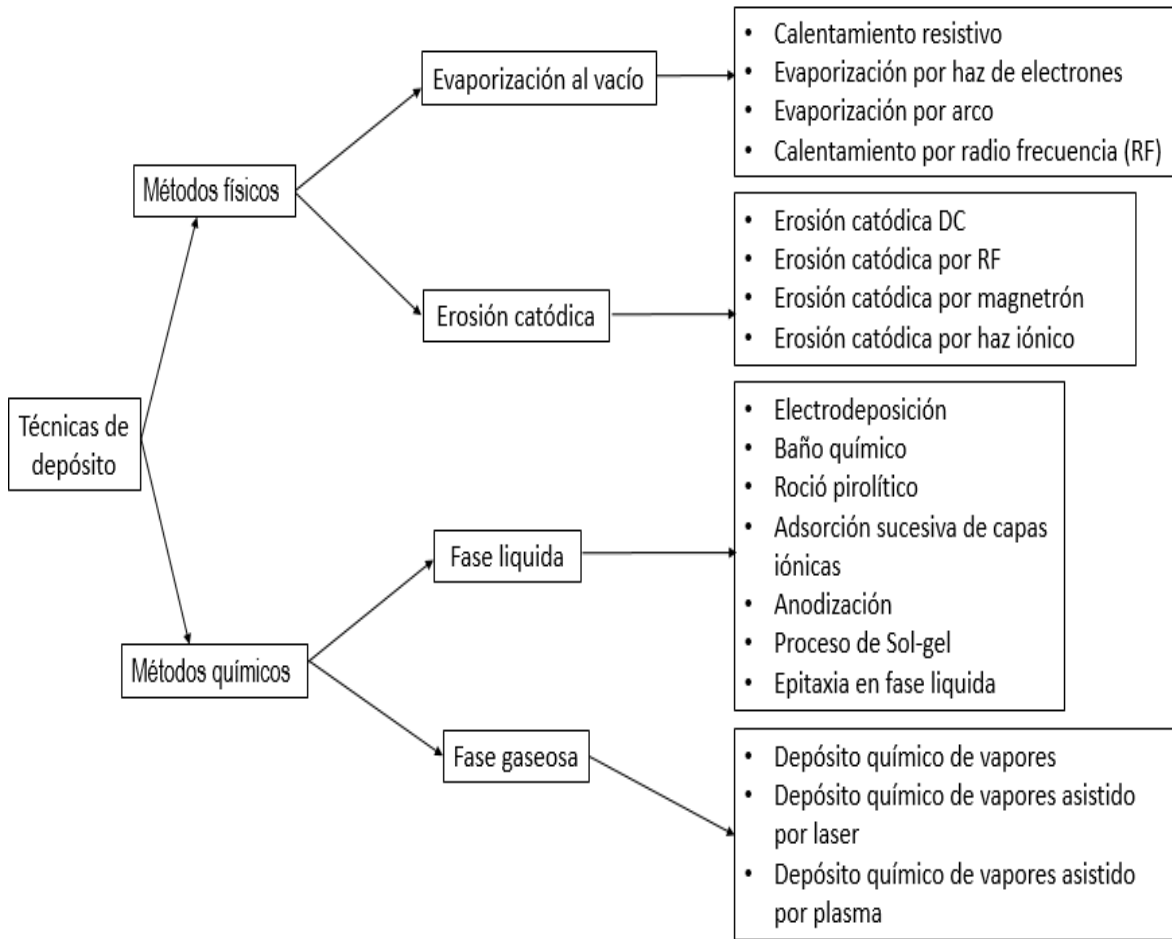


Figura3. Técnicas de síntesis de películas delgadas agrupadas en métodos físicos y químicos.

Los métodos físicos consisten en depositar el aluminio ya sea por evaporación o por erosión catódica (Sputtering) del material fuente o blanco que inicialmente está en fase sólida, en el primer caso el aluminio es transferido al sustrato en forma gaseosa al evaporarlo dentro de una cámara de alto vacío, en el segundo caso el blanco de aluminio es impactado por iones de algún gas inerte lo cual provoca desprendimiento de átomos o moléculas que llegan directamente al sustrato. Los métodos químicos se basan en un proceso de reacción química sobre la superficie del sustrato entre los compuestos contenidos en una solución precursora.

Este trabajo se centra en el estudio de la técnica de pulverización catódica DC, por lo que la siguiente sección se dedica a explicar esta técnica de depósito.

III.3. Sistema de Pulverización catódica

El proceso de pulverización catódica es la erosión de un blanco por los impactos de iones. El material erosionado en forma de vapor se acumula sobre la superficie del sustrato, formando capas por el mecanismo de adsorción [13].

Cuando los iones se aproximan a la superficie del blanco, ocurren diversos fenómenos, entre los más importantes se encuentran:

- Reflexión de los iones en la superficie: El ion es reflejado y probablemente neutralizado en el proceso.
- Implantación del ion: consiste en bombardear iones seleccionados en una cámara de vacío sobre la superficie de un material, en donde los iones penetran violentamente la superficie del material en el cual se detienen y pierden su energía, a lo que siguen cascadas de colisiones con los átomos.
- El ion al ser impactado puede producir defectos en la estructura cristalina (vacancias) en el blanco.
- El impacto del ion puede provocar una serie de colisiones entre los átomos del blanco, produciendo la expulsión de uno de esos átomos; el proceso de expulsión es lo que se conoce como Sputtering, es decir, se producen eyecciones de átomos del blanco.

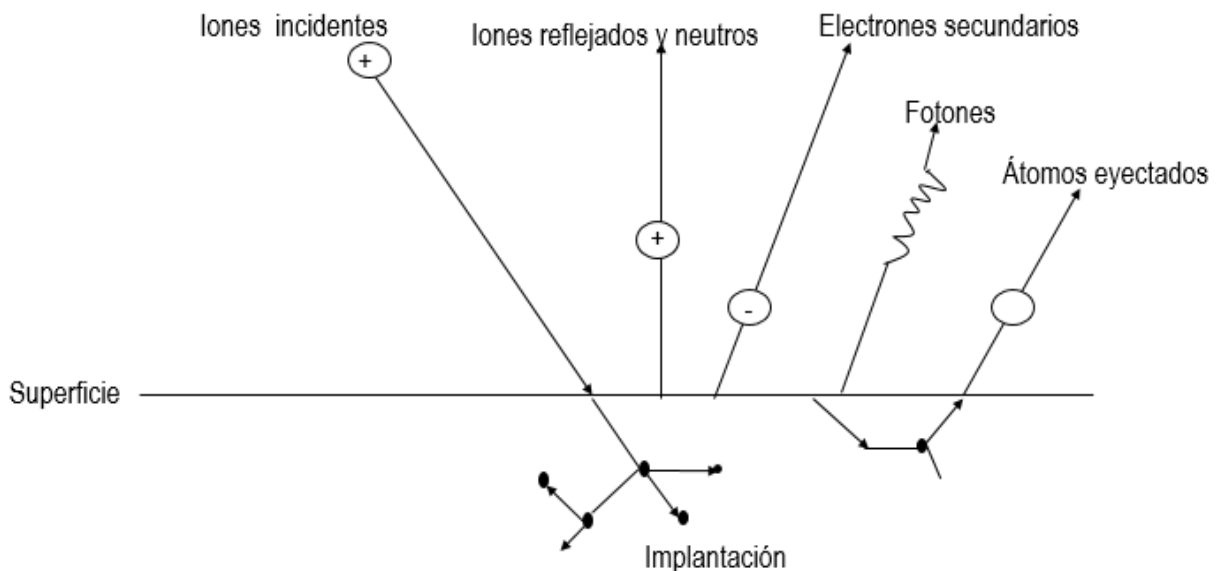


Figura4. Interacción de los iones con la superficie [13].

Estos efectos sobresalen en la interacción ion-sólido (Figura4) los cuales están gobernados por la masa del ion incidente, su ángulo de incidencia, la masa de los átomos del blanco, la textura y la orientación del sustrato [14]. La pulverización catódica es un proceso físico causado principalmente por el intercambio de momento lineal entre los iones y los átomos del material, debido a colisiones. Considerando la colisión entre dos partículas con masas m_1 y m_2 , en donde m_2 se encuentra inicialmente en reposo (partícula del blanco) y m_1 (partícula incidente) colisiona con una velocidad inicial V_i y un ángulo Θ en la línea de unión de los centros de las masas, por el principio de conservación de cantidad de movimiento y energía se puede obtener una función de transferencia de energía:

$$f(m_1, m_2) = \frac{4m_1 m_2}{(m_1 + m_2)^2} \quad (9)$$

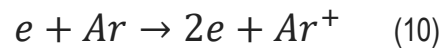
En una colisión elástica electrón-átomo, la energía cinética se conserva. Como el electrón y cualquier átomo tienen masas muy diferentes, a partir de la función de transferencia de energía se deduce que la energía transferida en una colisión electrón-átomo es muy pequeña. Asimismo, cuando los electrones interactúan con un campo eléctrico, la dirección y velocidad de la colisión elástica son restringidas por la dirección del campo.

Por otro lado, cuando tenemos iones proyectiles con una masa pequeña comparada con la masa del material del blanco, la transferencia de energía es poca, lo que producirá una probabilidad muy baja de eyección. El número de átomos expulsados de la superficie por ion incidente es el rendimiento de pulverización y es una medida importante de la eficiencia del proceso. En el sistema de pulverización catódica, contamos con partículas incidentes de alta energía, obtenidos de los iones positivos de gases nobles generados por una descarga gaseosa. El gas noble más utilizado es el Argón (Ar), sin embargo se puede usar, helio (He), neón (Ne), kriptón (Kr) y xenón (Xe), además, para mejorar la eficiencia del proceso de pulverización catódica la masa atómica del gas inerte debe ser similar a la del blanco [15].

Por otro parte, durante la descarga gaseosa ocurre el proceso de ionización, en donde, la energía mínima requerida para que ocurra dicho proceso es igual a la energía necesaria para remover al electrón más débilmente ligado al átomo, este umbral se conoce como potencial de ionización.

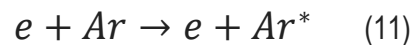
La ionización se produce por los impactos electrónicos y la activación térmica que es la energía recibida por el impacto con átomos neutros de gas en un estado base. En el Sputtering se utiliza argón debido a su bajo potencial de ionización, permitiendo los procesos de excitación, relajación y recombinación en la cámara de reacción de vacío que se describirán más adelante.

Para el proceso de ionización se tiene:



En el que los dos electrones producidos por la colisión ionizante pueden ser acelerados por un campo eléctrico hasta que colisionen con otros átomos ionizándolos. Por medio de este proceso de multiplicación la descarga luminiscente es mantenida.

Asimismo, cuando la transferencia de energía es menor a la de enlace del átomo en el proceso de colisión, el electrón incidente puede transferir suficiente energía para que un electrón dentro del átomo brinque a un nivel de energía superior, a este proceso se le conoce como excitación, en donde:



Más aun, el proceso complementario de la excitación se conoce como relajación, el cual, es responsable de que la descarga presente un brillo característico durante el proceso de erosión catódica. Como los estados excitados son inestables, se generan transiciones, en donde, se da una liberación de energía mediante la emisión de un fotón, que posee una energía igual a la diferencia de energía ΔE entre los niveles de energía involucrados en este proceso [13].

En presencia del campo eléctrico los electrones son acelerados, manteniendo las colisiones entre ion-electrón. No obstante, en ausencia de \vec{E} ocurre el proceso de recombinación, en el que, al cabo de un tiempo todos los iones se recombinaran entre sí o con la paredes de la cámara de reacción y se neutralizaran.

Por otro lado, en un plasma de descarga luminosa la probabilidad de colisión en la fase gaseosa depende del camino libre medio, el cual, es la distancia promedio que recorre una partícula entre colisiones sucesivas. Este parámetro es fundamental ya que los átomos eyectados del sólido recorrerán un medio gaseoso de alta densidad de partículas antes de interactuar con el sustrato [14].

III.3.1. Funcionamiento del sistema de pulverización catódica DC

La forma más sencilla de generar un plasma es una descarga de diodo de corriente directa (DC) como en el esquema de la figura 5.

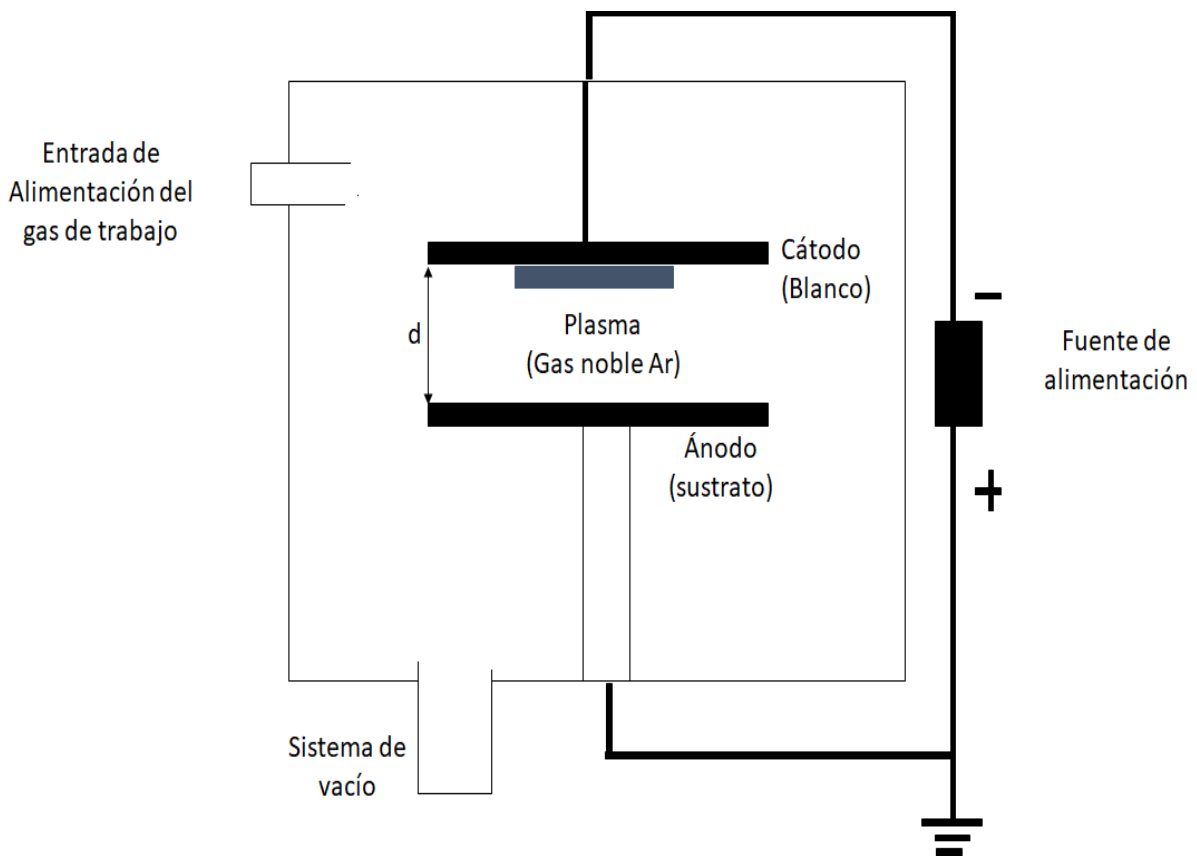


Figura 5. Arreglo simple de un sistema de pulverización catódica DC para producir crecimientos de películas delgadas. El proceso de pulverización ocurre en una cámara de reacción de vacío.

Para la descarga gaseosa por corriente directa, se necesitan dos electrodos colocados en una cámara de reacción de alto vacío y una fuente de alimentación de voltaje. El material blanco es el cátodo de un circuito eléctrico al que se le aplica un voltaje negativo y el sustrato es colocado en un ánodo aterrizado eléctricamente.

Asimismo, siempre está presente un campo eléctrico en la cámara de reacción para acelerar los electrones del cátodo al ánodo, en donde, si las condiciones de densidad de gas inerte son apropiadas, el electrón tendrá suficiente energía para ionizar los átomos del gas en la cámara de vacío, generando colisiones produciendo un ion y un electrón secundario [14].

En consecuencia las partículas cargadas producidas son aceleradas por el campo eléctrico: los electrones hacia el ánodo causando más ionización en su recorrido y los iones hacia el cátodo, produciendo una corriente eléctrica. De este modo se produce la ionización, donde los iones que son acelerados hacia el blanco desprenden átomos de éste al colisionar.

Por otro lado, la emisión de electrones secundarios son los responsables de mantener la descarga luminiscente. Cuando el número de electrones creados es suficiente para producir un número de iones de igual cantidad, el plasma alcanza cierto equilibrio generando una iluminación en el gas. Los átomos que son arrancados del blanco viajan en distintas direcciones y algunos de ellos se depositan en el sustrato formando la película delgada. Para que ocurra este proceso es necesario generar un vacío adecuado en la cámara de reacción previamente.

La cámara de reacción de vacío debe resistir la presión atmosférica del aire, el calentamiento de descargas eléctricas internas y efectos de agentes corrosivos. La forma más óptima de la cámara es un cilindro aplanado en una base metálica sobre la cual se realiza el cierre de vacío.

Es necesario definir al vacío como un espacio lleno de gas a una presión menor que la atmosférica, es decir, menor a $760 \text{ Torr} = 760 \text{ mmHg} = 101325 \text{ Pascales}$. Estas relaciones de unidades de presión se obtienen a partir del experimento de Torricelli. Para crear vacío en la cámara de reacción se requiere hacer una extracción mecánica de las moléculas de gas por medio de dos bombas de alto y bajo vacío.

La Bomba mecánica (bomba de bajo vacío) consiste en un rotor que, al girar, arrastra todo el gas contenido entre éste y el estator. Posee una cámara de aceite que funge como lubricante, enfriador y sellador de las paredes de la bomba. Este tipo de bomba no es capaz de bajar de presiones del orden de 10^{-2} Torr. Mientras que, la bomba turbomolecular (bomba de alto vacío) está compuesta de un rotor y un estator; el rotor cilíndrico tiene en su superficie una serie de aspas con un ángulo determinado, que comprimen el gas por transferencia de ímpetu en una dirección preferencial [13]. A través de varias etapas de compresión las moléculas del gas llegan a la zona de alta presión donde se capturan y transfieren por la bomba de bajo vacío a la atmósfera, este tipo de bomba es capaz de generar presiones del orden de 10^{-6} Torr. A su vez el sistema cuenta con válvulas y medidores de vacío (alto y bajo).

Es preciso mencionar las ventajas que presenta el crecimiento de películas delgadas utilizando este método: una de ellas es la buena adherencia entre el sustrato y la película debido a la alta energía cinética con la que llegan los átomos a la superficie del sustrato [13]. Además, se obtiene una buena uniformidad de las películas, posibilidad de erosionar materiales con alto punto de fusión y un buen control de la composición química bajo las condiciones correctas. De manera general las películas delgadas depositadas tienen la misma composición que el blanco con una alta reproducibilidad, puesto que el método permite fácilmente controlar y repetir con precisión el crecimiento.

En cuanto a las limitaciones de la técnica de Sputtering, para ciertas aplicaciones el proceso de crecimiento es demasiado lento. También existen materiales que son incompatibles con procesos que requieran vacío, ya sea por sus propiedades inherentes o por los productos que generan en los procesos de bombardeo de alto y bajo vacío, entre ellos están los sólidos orgánicos los cuales se degradan completamente, asimismo la presencia de bombas de vacío presenta problemas con blancos que tienen componentes volátiles, dando como resultado películas deficientes [14].

III.3.2. Funcionamiento del sistema de pulverización catódica con una fuente de alimentación de corriente alterna RF

Cuando el blanco metálico se sustituye por un material aislante se presenta una acumulación de carga positiva al bombardeo iónico en la superficie del aislante. Para solucionar este problema se cambia la fuente DC por una de radiofrecuencia (RF), eliminando la acumulación de carga positiva en el blanco equilibrando el número de iones y electrones, permitiendo que los aislantes sean sometidos al proceso de erosión [16].

Del mismo modo, el depósito de películas delgadas por RF se basa en los mismos principios que el depósito de películas delgadas por DC, ya que, se sigue utilizando un voltaje de carga. Al aplicar un voltaje alterno de baja frecuencia entre dos electrodos, el sistema se comportará como si tuviera dos cátodos. Este fenómeno se presenta debido a que a bajas frecuencias se establece una descarga luminosa dentro de diferentes ciclos.

Si se aumenta la frecuencia del voltaje se observa una reducción en la presión a la cual se puede establecer una descarga. Al operar con una radiofrecuencia de 13.56 MHz, los electrones oscilantes poseen suficiente energía para producir colisiones ionizantes y así reducir la dependencia de la descarga luminosa de la producción de electrones secundarios. Como efecto se tiene un voltaje de descarga menor que en el caso de la fuente DC.

III.3.3. Sistema de Pulverización catódica con magnetrón

Al utilizar un magnetrón se agrega al sistema de pulverización catódica un campo magnético \vec{B} orientado de forma perpendicular al campo eléctrico \vec{E} , esto ocasiona que el movimiento de los electrones se pueda modelar utilizando la fuerza de Lorentz que viene dada por:

$$\vec{F} = q\vec{V} \times \vec{B} \quad (12)$$

En donde la fuerza es perpendicular a la velocidad de la carga del electrón \vec{V} y al campo magnético \vec{B} . La magnitud de la fuerza magnética está dada por:

$$F = qVB \sin \theta \quad (13)$$

En el cual θ es el ángulo entre la velocidad del electrón y el campo magnético, además se encuentra que la fuerza magnética sobre una carga estacionaria o una carga moviéndose paralela al campo magnético es nula. Por la segunda ley de Newton, la aceleración que produce la fuerza magnética \vec{F} será inversamente proporcional a la masa de la partícula cargada. Debido a que la masa de los iones es mucho mayor a la de los electrones, los iones no se ven afectados por el campo magnético, sin embargo, los electrones pierden energía ionizando al gas noble, siendo dispersados por colisiones a través de las líneas del campo magnético. Los electrones atrapados en el campo magnético son confinados en una región cercana al cátodo, los cuales, recorren trayectorias helicoidales, obteniendo un mayor tiempo de recorrido en el gas inerte, logrando aumentar el proceso de ionización, generando un incremento en la razón de depósito. La razón de erosión del blanco con el campo magnético es aproximadamente 10 veces mayor que sin él [16].

Por otra parte, el uso del magnetrón permite presiones de trabajo más pequeñas que para un proceso de pulverización catódica sin magnetrón, produciendo menos colisiones para los átomos del material erosionado en el recorrido hacia el sustrato. Es necesario mencionar que al aumentar el proceso de ionización, también se aumenta la cantidad de iones que bombardean al blanco, lo cual, ocasiona que el magnetrón se caliente y dañe. Por esta razón se acompaña con un sistema de refrigeración que generalmente consiste en hacer fluir agua. El campo magnético se genera a través de unos imanes situados en línea en el cuerpo del cátodo [17].

Una desventaja del sistema de pulverización catódica en el que interactúa un campo magnético es que la erosión del material no es uniforme y hay mayor pérdida del material en las paredes de la cámara de reacción de vacío. Esto es debido a que el Sputtering es más intenso donde las líneas de campo magnético son paralelas a la superficie del cátodo [18].

III.4. Caracterización nanoestructural

Actualmente la microscopía electrónica es fundamental para la investigación ya que se puede extraer información de la microestructura del material, debido al análisis de cada una de las señales producidas durante la interacción haz-muestra, lo cual convierte al Microscopio Electrónico en un instrumento de análisis valioso. En esta sección se presentan los fundamentos básicos de los Microscopios Electrónicos de Transmisión, Barrido y Fuerza Atómica. Además se hace una pequeña descripción de las técnicas de Microanálisis por dispersión de energías de rayos-x (EDS), Difracción de rayos X y Perfilometría.

III.4.1. Microscopía de Transmisión

El Microscopio Electrónico de Transmisión (TEM) consiste fundamentalmente de una lente electrostática llamada cañón de electrones y lentes electromagnéticas (lentes condensadores, lentes objetivas, lentes intermedias y lente proyectora) [19]. Las muestras que pueden ser observadas en TEM deben ser lo suficientemente delgadas en la dirección del movimiento del haz electrónico para ser transparentes a los electrones, es decir, deben tener un espesor del orden de 50 a 100 nm [20].

La amplificación de la imagen es llevada a cabo de la siguiente manera: la imagen producida por la lente objetiva sirve como objeto para la lente intermedia, la cual producirá una segunda imagen, que a su vez es amplificada por la lente proyectora para producir la imagen final en la pantalla o en una placa fotográfica. Cuando el haz de electrones interactúa con la muestra se producen las siguientes tipos de señales: electrones retrodispersados, secundarios, absorbidos, Auger, transmitidos y de rayos X característicos. Estas señales permiten hacer la caracterización estructural y química de la muestra.

Los electrones retrodispersados y secundarios dan información sobre la superficie de la muestra, permitiendo obtener una imagen topográfica. Los electrones Auger y los rayos X característicos dependen de la composición química de la muestra, permitiéndonos hacer un análisis químico de ella. Los electrones transmitidos son aquellos que atraviesan la muestra sin ser desviados de su dirección incidente. Por último los electrones difractados son aquellos que pasan la muestra y son desviados de su dirección de incidencia. Los electrones transmitidos y difractados son los que usa la lente objetiva para formar la imagen de la muestra en TEM, portando información sobre las características estructurales de la muestra.

El TEM cuenta con tres aperturas las cuales realizan diferentes funciones. La condensadora permite obtener un haz electrónico más homogéneo, reduciendo en gran medida la aberración cromática. La apertura colocada después de la lente objetiva es utilizada para permitir el paso de un solo haz, del conjunto de haces difractados, y el haz transmitido.

Si la imagen es producida dejando pasar solo el haz transmitido, se observa una imagen de campo claro, en donde su contraste es producido por la diferencia de intensidades, ya que se han excluido los haces difractados: las regiones en las cuales se producen los haces difractados se observarán oscuras en una imagen de campo claro. Por otro lado, si la imagen es formada por el paso de uno de los haces difractados se producirá una imagen de campo oscuro. En éstas imágenes sólo la región de donde proviene el haz difractado seleccionado se mostrara brillante y el resto de la imagen será oscura. Por último se pueden obtener imágenes de alta resolución, en donde la apertura objetiva debe de permitir el paso de varios haces difractados junto con el haz transmitido, es decir, la imagen es formada por la interferencia de un número grande de haces difractados [19,21].

III.4.2. Microscopía Electrónica de Barrido

El Microscopio Electrónico de Barrido (SEM) es un instrumento diseñado para analizar, en alta resolución, la superficie de los sólidos, haciéndolo útil para estudiar las características morfológicas y topográficas de la muestra. La resolución de este equipo dependerá directamente del tamaño del haz de electrones que se emplee para barrer.

El SEM está basado en el hecho de barrer la muestra con un haz electrónico de sección transversal pequeña y de alta energía, generando una imagen punto a punto de la muestra. Este proceso consiste en colocar una superficie a la cual bombardeamos con electrones. Los electrones emitidos en un punto son recolectados por medio de detectores y utilizados para modular la polarización de la rejilla de un tubo de rayos catódicos. De esta manera se establece una correspondencia uno a uno entre cantidad de electrones detectados y la intensidad del punto correspondiente en la pantalla del tubo.

Si se repite varias veces la operación y se comienza a barrer la muestra, la imagen punto a punto representará las características topográficas de la superficie de muestra. Al usar una cámara CCD, se produce una imagen en la pantalla, la cual es un mapa de las intensidades de los electrones emitidos por la superficie de la muestra en observación.

Cuando el haz de electrones impacta la muestra, se generan varios tipos de señales, sin embargo, las señales recibidas en el detector colocado por encima de la superficie que golpea el haz electrónico, no son confinadas a la superficie de la muestra, sino a un volumen dentro de ésta, puesto que el haz electrónico experimenta varias colisiones dentro del material, antes de perder completamente su energía. Los electrones retrodispersados, provienen de una región que se encuentra en promedio a 500 nm por debajo de la superficie. Por otro lado, los electrones secundarios solo logran penetrar de 5 a 10 nm por debajo de la superficie de la muestra, permitiéndonos crear imágenes con buena resolución para el estudio de la superficie [19]. El contraste en el SEM se produce también por los mecanismos usuales que se comentaron en el TEM.

Al utilizar el microscopio electrónico de barrido las muestras conductoras se pegan a un pequeño portamuestras, utilizando un pegamento conductor, el cual, generalmente es pintura hecha a base de plata o de carbón y se manejan voltajes de aceleración bajos para no dañar la muestra.

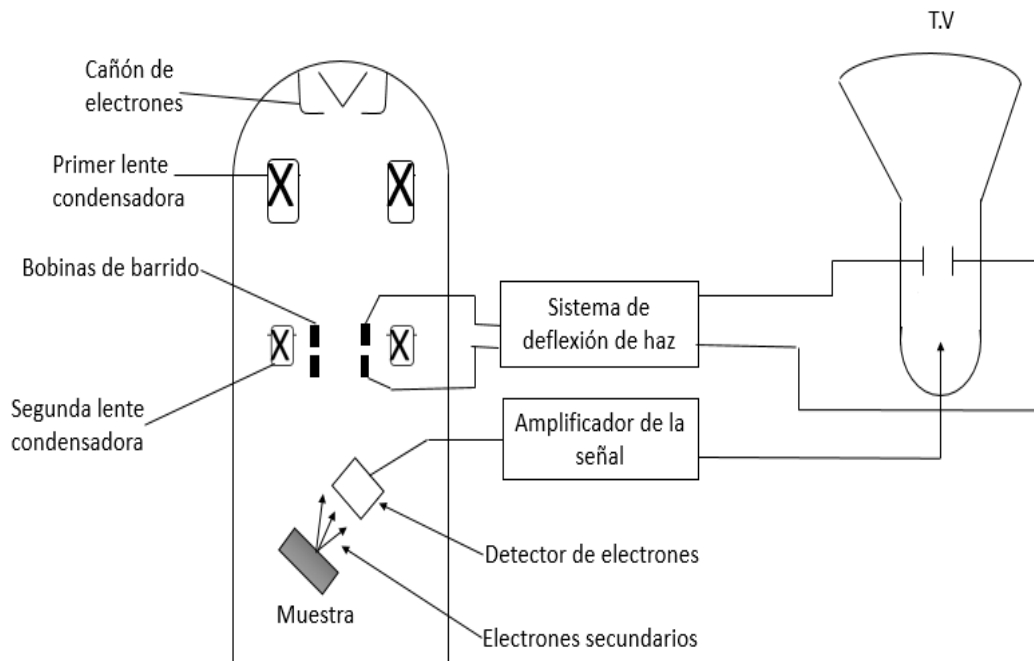


Figura6. Modo de formación de imagen en un microscopio electrónico de barrido [19].

III.4.3. Microanálisis por dispersión de energías de rayos-x (EDS)

Para obtener un análisis químico de un material a partir de la emisión de rayos X que se genera de una muestra que es bombardeada con electrones, el derrame del haz electrónico dentro de la muestra se debe a la colisión múltiple que sufren los electrones con los átomos de la muestra mientras pierden su energía. Cuando las colisiones son elásticas los electrones del haz pasan a través de la muestra sin pérdida significativa de energía. Sin embargo, la mayoría de las colisiones son inelásticas, en donde la distribución de electrones emitidos tiene un pico muy grande en la región de energías de 0 a 50 eV. La colisión puede resultar en la emisión de un electrón de los átomos de la muestra.

Para generar un fotón de rayos-X se necesita expulsar un electrón de alguno de los orbitales internos del átomo y que este hueco sea ocupado por alguno de los electrones de un orbital más externo. En analogía con el modelo de Bohr, es posible interpretar a un átomo como una formación de electrones que se mueven en diferentes niveles o capas de energía alrededor del núcleo.

Desde principios del siglo XX y hasta la fecha se utiliza una convención para llamar a estos niveles como: "K", el nivel más próximo al átomo y que se puede acomodar 2 electrones; el siguiente es el nivel "L", el cual puede acomodar 8 electrones; el tercero es nivel "M", con 18 electrones [22]. La energía de estos niveles decrece conforme aumenta la distancia al núcleo. Asimismo, un átomo está en su estado base cuando su energía total es mínima. Cuando los electrones son desplazados a niveles de energía no superiores o retirados del átomo, dejando un hueco en un nivel inferior, se dice que el átomo estará excitado. Para excitar un átomo el haz electrónico debe tener una energía más alta que la energía cinética para sacar un electrón de un nivel dado. A esta energía crítica se le conoce también como borde de absorción. De este modo, si el haz electrónico tiene la energía suficiente para excitar electrones K de un átomo es también capaz de excitar los electrones L y M. Por lo tanto, las energías de los rayos X característicos son clasificadas de acuerdo con el tipo de transición que las provoca.

Para el análisis químico se utiliza un espectrómetro de dispersión de energía (EDS) de estado sólido colocado cerca de la muestra, el cual, al momento de interactuar con los rayos X, produce un pulso eléctrico que es proporcional a la energía del rayo X característico. Conociendo el número de pulsos y la intensidad, se puede medir la energía de los rayos X y la composición química de la muestra. El espectrómetro EDS es adaptable al microscopio electrónico de transmisión y de barrido [23].

III.4.4. Difracción de rayos X

El fenómeno de difracción ocurre cuando una onda encuentra una serie de obstáculos separados regularmente, los cuales son capaces de dispersar la onda y se encuentran separados por distancias comparables en magnitud a la longitud de onda. La difracción de rayos X es una de las técnicas de caracterización más importante y ampliamente usada para el estudio de materiales cristalinos.

Cuando un haz de rayos X choca con el material cristalino con un ángulo de incidencia θ , una fracción del haz es dispersada por la capa ordenada de átomos en la superficie, la porción no reflejada penetra a una segunda capa de átomos, donde ocurre el mismo fenómeno, y así sucesivamente. El efecto acumulativo de tales dispersiones, producidas por las capas del cristal con separaciones regulares, forma el llamado patrón de difracción [24].

Un patrón de difracción se forma cuando un haz de rayos X choca con la superficie del cristal y cumple las siguientes condiciones:

- La separación entre las capas de átomos debe ser del mismo orden que la longitud de onda del haz incidente.
- Los centros de dispersión deben estar distribuidos en el espacio de manera periódica.

Para que las funciones de onda de los haces reflejados interfieran constructivamente entre ellos, estos deben satisfacer la ley de Bragg:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad (14)$$

Con d_{hkl} la distancia interplanar del cristal y n un número entero positivo. Típicamente, se establece $n=1$. De no cumplirse la ley de Bragg, la interferencia producida será destructiva.

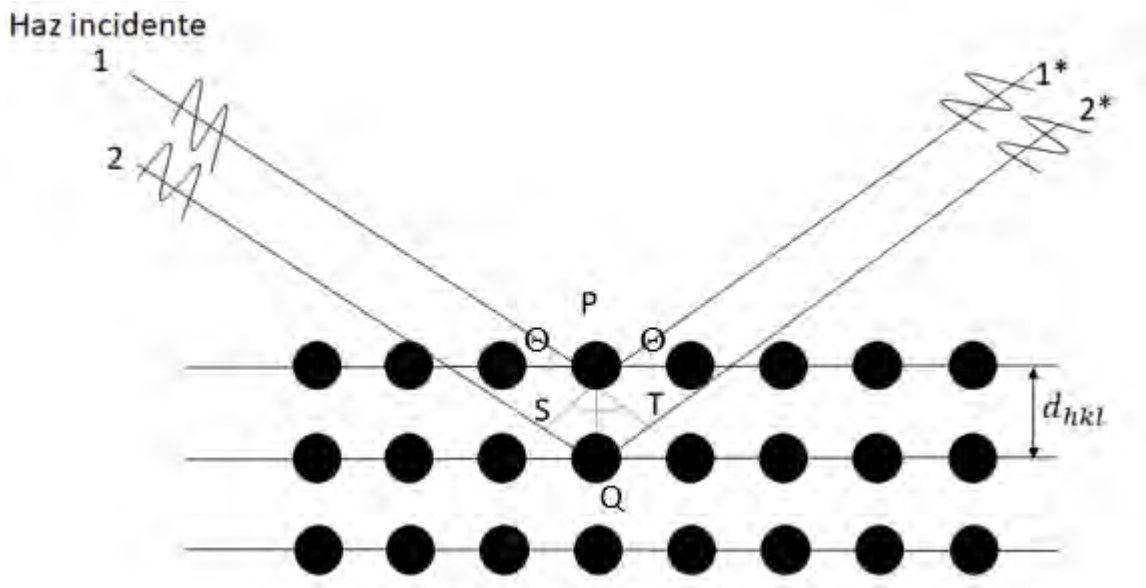


Figura7. Ilustración de la ley de Bragg. Se consideran dos planos paralelos de átomos, los cuales tienen los mismos índices de Miller h, k, l y se encuentran separados a una distancia interplanar d_{hkl} [19].

Por otra parte, el difractómetro (Figura 8) es un aparato usado para determinar los ángulos en los cuales la difracción ocurre en una muestra, en él un detector móvil de rayos X registra los ángulos 2θ con los cuales se difracta el haz y se obtiene una figura característica de difracción, presentada mediante una gráfica llamada difractograma, la cual permite identificar la estructura cristalina, el parámetro de red y distancias interplanares del material.

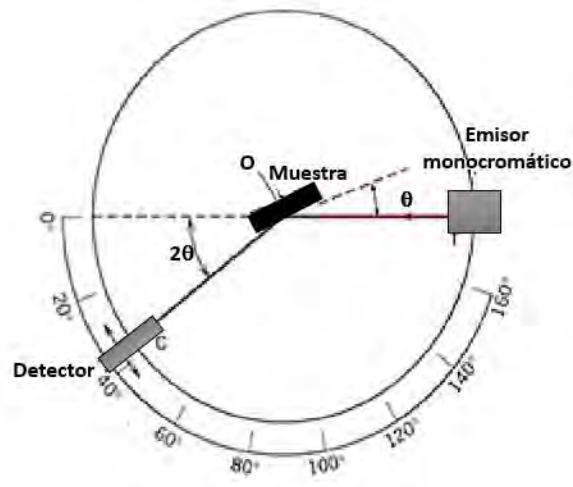


Figura 8. Esquema de un difractómetro.

III.4.5. Microscopía de fuerza atómica

La microscopía de fuerza atómica (AFM) es una excelente herramienta para estudiar la morfología y la textura de diversas superficies. Esta técnica es ampliamente utilizada en el análisis de nanomateriales, ya que, a diferencia de un microscopio electrónico no requiere trabajar en condiciones de vacío, la muestra no requiere una preparación sofisticada y tampoco es necesario que sea conductora. Una de sus grandes ventajas es que debido a que no existe el uso de lentes, los efectos de difracción e interferencia no influyen en la resolución del aparato [25].

El principio está basado en la interacción local entre una punta afilada situada en el extremo de una palanca flexible y la superficie de una muestra, manteniendo constante una pequeña fuerza de interacción. El movimiento de barrido lo realiza un escáner piezo-eléctrico y la interacción punta-muestra se monitoriza reflejando un láser en la parte trasera de la palanca, que se recoge en un detector fotodiodo, proporcionando imágenes tridimensionales de superficies con alta resolución espacial en tiempo real.

El Microscopio de Fuerza Atómica trabaja en diferentes modos de operación:

- a) El AFM de contacto nos permite medir la topografía en donde la punta barre la superficie de la muestra, aplicando una fuerza constante y sin levantar la punta de la superficie [26].
- b) El AFM de modo no-contacto mide las fuerzas atractivas que existen entre la fina punta que se encuentra en el cantiléver y la muestra; el aparato escanea y arrastra la punta sobre una superficie determinada de la muestra lo que provoca que la punta en el cantiléver se flexione. Con ayuda de un sistema láser se miden las flexiones mediante las cuales se genera una imagen topográfica de la superficie.

Es preciso mencionar que en el modo de contacto, se mantiene la punta menos de un nanómetro de la superficie, dentro de la región repulsiva de la curva de fuerza interatómica. La fuerza dominante es la repulsión. En el modo no-contacto, la punta se mantiene varios nanómetros de la superficie. La fuerza interatómica entre la punta y la superficie está dominada por interacciones de van der Waals.

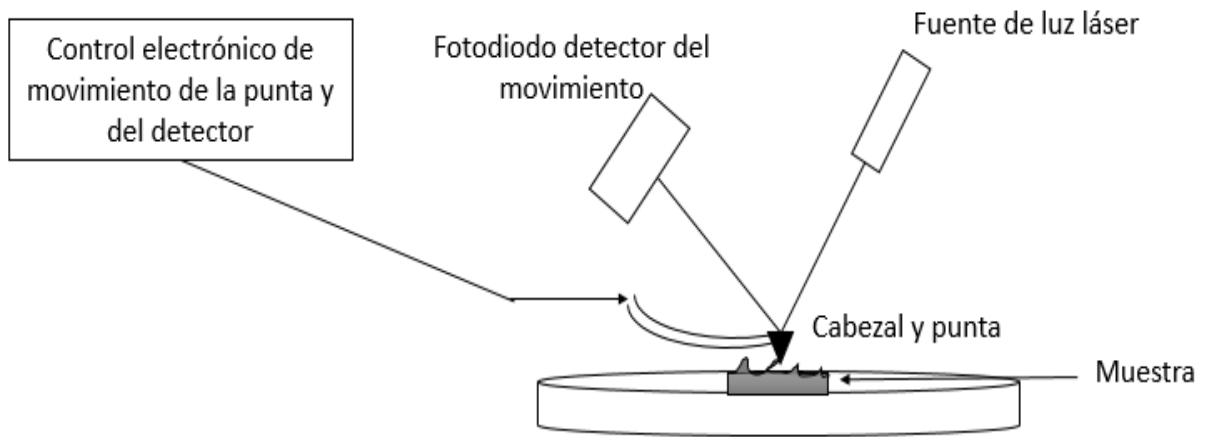


Figura9. Esquema de operación del AFM.

III.4.6. Perfilometría

La perfilometría es una técnica de caracterización que se utiliza para medir el espesor en películas delgadas, en el que el rango de espesores medibles varía desde 1 nm hasta el orden de los micrómetros [27,28]. El perfilómetro trabaja con una punta móvil que se pone en contacto con la superficie de la muestra, aplicando una fuerza constante, la cual genera el menor daño posible a la muestra de estudio. La punta tiene movimientos verticales de detección y de barrido paralelo a la muestra. Esta punta está conectada a un sistema electrónico que mide los desplazamientos verticales a lo largo de la trayectoria de barrido, logrando determinar la rugosidad de la superficie y los cambios de espesor de la muestra. Para medir el espesor de una película delgada con ayuda del perfilómetro es necesario que la muestra tenga una zona del sustrato que no cuenta con el depósito de la película delgada para que la punta pueda medir el cambio cuando se haga el barrido y así se pueda conocer el espesor del depósito como se puede observar en la figura 10.

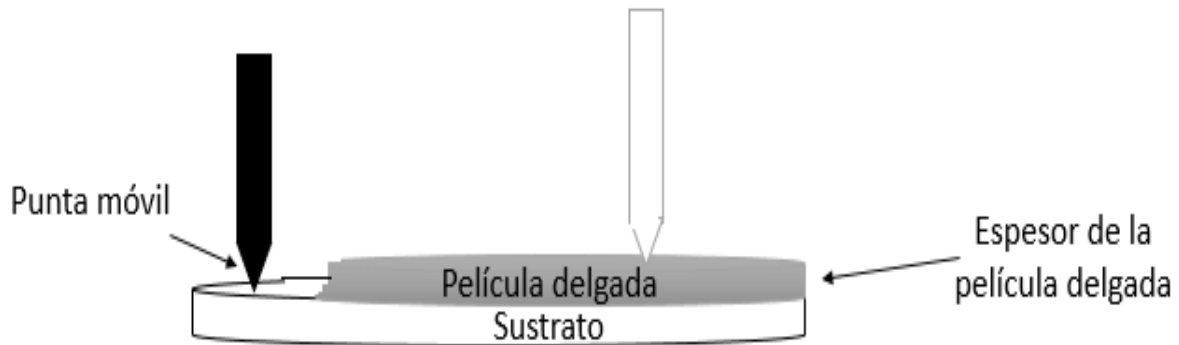


Figura10. Modo de operación de un perfilómetro para conocer el espesor de la película delgada.

III.5. Caracterización óptica

Las técnicas de caracterización óptica generalmente no son destructivas y requieren muy poca preparación en las muestras. En este trabajo utilizamos la espectroscopia UV-VIS-NIR, por lo cual la siguiente sección se dedica a explicar esta técnica.

III.5.1. Espectroscopia UV-VIS-NIR

Para que haya absorción de radiación, la energía del fotón excitador debe corresponder exactamente con la diferencia de energía entre el estado fundamental y uno de los estados excitados de la especie absorbente. Como estas diferencias de energía son únicas para cada especie, el estudio de las frecuencias de radiación absorbida proporciona un medio para caracterizar un material, determinando experimentalmente una gráfica de absorbancia en función de la longitud de onda o de la frecuencia [29]. La absorbancia (A) de un medio se define mediante la ecuación:

$$A = -\log_{10} T \quad (15)$$

En donde la transmitancia (T) es la cantidad de luz que atraviesa un cuerpo, en una determinada longitud de onda. Cuando un haz de luz incide sobre un cuerpo, una parte de la luz es absorbida, transmitida y otra reflejada. El valor de la transmitancia óptica de un cuerpo se observa en la siguiente expresión:

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (16)$$

En el que I es la intensidad del haz al pasar por el material e I_0 es la intensidad del haz original. Por lo tanto se obtiene:

$$A = -\log_{10} \frac{I}{I_0} \quad (17)$$

Esta relación de absorbancia nos dice que a mayor cantidad de luz absorbida, mayor será la absorbancia del cuerpo y menor cantidad luz será transmitida por dicho cuerpo.

Uno de los métodos más básicos para investigar las propiedades de los materiales a través de su interacción con la luz, es medir cuánta luz es reflejada, transmitida o absorbida por ese material. Como se vio anteriormente, un material absorbe la luz cuando los fotones incidentes crean movimientos atómicos o de carga en el material. Si se mide esa absorción como una función de la energía del fotón, se puede obtener una idea de su estructura electrónica y atómica [30]. Sin embargo la absorbancia cambia si se modifica la morfología del material que se quiere analizar.

Para medir la absorbancia se utiliza un espectrofotómetro, el cual, es un espectrómetro equipado con rejillas de salida y transductores fotoeléctricos que facilitan la determinación de la relación entre la potencia radiante de dos haces en función de la longitud de onda. Un espectrómetro es un instrumento que proporciona información relacionada con la intensidad de radiación en función de la longitud de onda, comúnmente se les llama policromadores [31].

En la figura 11 se puede observar un esquema del funcionamiento de un espectrofotómetro de doble haz. La fuente de radiación es la encargada de hacer incidir luz sobre la muestra, generalmente consiste en lámparas de tungsteno, xenón y deuterio. Asimismo el monocromador nos permite seleccionar cualquier longitud de onda de la luz incidente y el sistema de fotodetección se encarga de recoger y detectar la señal luminosa que atraviesa a la muestra, el cual envía las señales a una computadora.

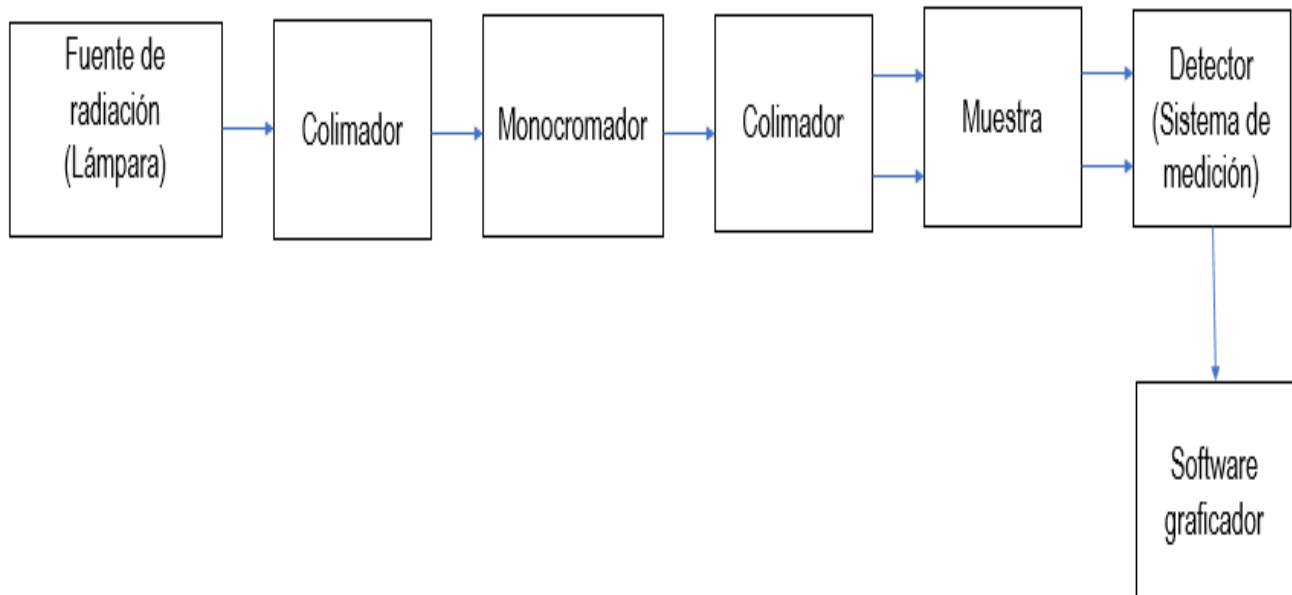


Figura11. Esquema de operación de un espectrofotómetro de doble haz.

III.6. Análisis estadístico de las partículas por el software ImageJ

Las partículas en el proceso Sputtering pueden ser regulares o irregulares. Al caracterizar una partícula cuasi-esférica en una sola dimensión, se utiliza el diámetro del área proyectada equivalente (d_a), el cual, es el diámetro de una esfera que posee igual área proyectada (A) que la partícula que se desea caracterizar y esta expresada en la siguiente relación:

$$d_a = \sqrt{\frac{4A}{\pi}} \quad (18)$$

Cuando se tienen proyecciones de partículas irregulares, se establece el área de dicha proyección y se estima el diámetro de un círculo equivalente como se observa en la figura12.



Figura12. Conceptualización de área proyectada.

Otra medida de la forma de la partícula es la “cercanía” a un círculo perfecto. El parámetro que cuantifica esta propiedad se denomina circularidad y se define como:

$$C = \frac{4\pi A}{P} \quad (19)$$

En donde A es el área proyectada de la partícula considerando un círculo y P es el perímetro de la partícula. Es una variable que toma valores menores o iguales a 1(círculo perfecto). Las imágenes que se ven en el microscopio son áreas proyectadas, de manera que las dimensiones dependen de la orientación de las partículas [33].

Al obtener la gráfica de distribución normal en los resultados de los diámetros de las partículas de aluminio, la mayoría de los valores estarán cercanos al promedio mientras que una menor cantidad de valores estarán ubicados en los extremos (ver figura 13).

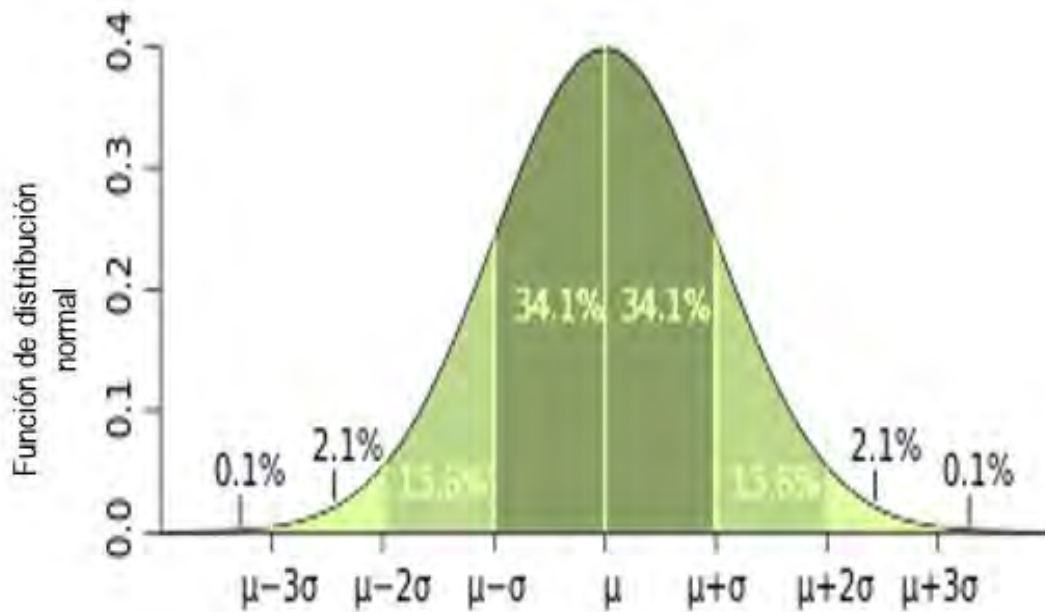


Figura13. Curva de probabilidad normal, σ es la desviación estándar y μ es la media aritmética.

La ecuación de distribución normal aritmética posee la conocida forma de campana y se define como sigue:

$$y = f^N = \frac{dF^N}{dx} = \frac{d\phi}{dx} = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{(x-\bar{x})^2}{2\sigma^2}\right] \quad (20)$$

En donde ϕ representa un término general para la frecuencia normalizada acumulativa; σ es la desviación estándar y \bar{x} es el tamaño medio. La desviación estándar es una medida del grado de dispersión de los datos con respecto al valor promedio. Dicho de otra manera, la desviación estándar es simplemente la variación esperada con respecto a la media aritmética [34].

Algunas propiedades de la gráfica de distribución normal son las siguientes:

- a) Es simétrica respecto de su media aritmética μ
- b) Distribución de probabilidad en un entorno de la media:
 - En el intervalo $[\mu - \sigma, \mu + \sigma]$ se encuentra comprendida, aproximadamente, el 68,26% de la distribución.
 - En el intervalo $[\mu - 2\sigma, \mu + 2\sigma]$ se encuentra, aproximadamente, el 95,44% de la distribución.
 - En el intervalo $[\mu - 3\sigma, \mu + 3\sigma]$ se encuentra comprendida, aproximadamente, el 99,74% de la distribución.

Estas propiedades son de gran utilidad para el establecimiento de intervalos de confianza.

1. Weiner J, **2003**, Ho P-T. Light-matter interaction: fundamentals and applications, vol 1. Wiley, Hoboken
2. Szczytko J, Kappei L, Berney J, Morier-Genoud F, Portella-Oberli MT, Deveaud B. "Origin of excitonic luminescence in quantum wells: Direct comparison of the exciton population and Coulomb correlated plasma models", *Phys. Rev. B* (2005), doi: 10.1103/PhysRevB.71.195313
3. Charles Kittel, **2005**. "Introduction to Solid State Physics". 8a edición. (Wiley, New York)
4. N. W. Ashcroft and N. D. Mermin, **1976**, (1^a ed), "Solid State Physics", Harcourt College Publisher, Philadelphia
5. Xiao Caide, Sen-Fang Sui, **2000**, "Characterization of surface plasmon resonance biosensor", *Sensors* B66
6. L. F. Mondolfo, **1976**, "Aluminum Alloys: Structure and Properties", London: Butterworth and CO (Publisher)
7. Rakić, A. D. (**1995**). Algorithm for the determination of intrinsic optical constants of metal films: application to aluminum. *Applied optics*, 34(22), 4755-4767, doi.org/10.1364/AO.34.004755
8. Novotny L and Hecht B, **2012**, Principles of nano-optics 2nd ed (Cambridge, U. K.: Cambridge Univ. Press)
9. Doherty, P. E., & Davis, R. S. (**1963**). Direct Observation of the Oxidation of Aluminum Single-Crystal Surfaces. *Journal of Applied Physics*, 34(3), 619-628. <https://doi.org/10.1063/1.1729318>
10. J. E. Hatch, **1984**, Aluminum, "Properties and Physical Metallurgy", USA: American Society for Metals
11. L. F. Mondolfo, **1976**, "Aluminum Alloys: Structure and Properties", London: Butterworth and CO (Publisher)
12. Campbell, T., Kalia, R. K., Nakano, A., Vashishta, P., Ogata, S., & Rodgers, S. (**1999**). Dynamics of oxidation of aluminum nanoclusters using variable charge molecular-dynamics simulations on parallel computers. *Physical Review Letters*, 82(24), 4866. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.82.4866>
13. Hartmut Frey, Hamid R. Khan, **2015**, Handbook of Thin-Film Technology, doi10.1007/978-3-642-05430-3

14. Gerhard Franz, **2009**, *Low Pressure Plasmas and Microstructuring Technology*, c Springer-Verlag Berlin Heidelberg, ISBN 978-3-540-85848-5
15. T. Tom and B. D. James, **1969**, "Inert Gas Ion Pumping Using Differential Sputter Yield Cathode", *Journal of Vacuum Science and Technology*, [https://doi.org/10.1016/S0042-207X\(99\)00189-X](https://doi.org/10.1016/S0042-207X(99)00189-X)
16. R. Manoj, **2006**, "Characterization of Transparent conducting thin films grown by pulsed laser deposition and RF magnetron sputtering", Cochin University of Science and Technology, India
17. P. J Kelly, R. D Arnell, **2000**, *Magnetron sputtering: a review of recent developments and applications*, Centre for Advanced Materials and Surface Engineering, University of Salford; [https://doi.org/10.1016/S0042-207X\(99\)00189-X](https://doi.org/10.1016/S0042-207X(99)00189-X)
18. Thornton, J. A. (**1978**). *Magnetron sputtering: basic physics and application to cylindrical magnetrons. Journal of Vacuum Science and Technology*, 15(2), 171-177, <https://doi.org/10.1116/1.569448>
19. Miguel José Yacamán, José Reyes Gasga. *Microcopia electrónica "Una visión del microcosmos"*, ISBN 968-16-4621-5
20. Brent Fultz y James Howe, **2001**, "Transmission Electron Microscopy and Diffractometry of Materials" (Springer-Verlag Berlin Heidelberg), doi: 10.1007/978-3-642-29761-8
21. L. Reimer y H. Kohl, **2008**, "Transmission Electron Microscopy", (Springer Science+Business Media), doi: 10.1007/978-0-387-40093-8
22. A. J .Garratt-Reed y D .C .Bell, **2003**, "Energy-Dispersive X-Ray Analysis in the Electron Microscope" (BIOS Scientific Publishers Limited), <https://doi.org/10.1002/sca.4950250309>
23. S. J. B. Reed, **2005**, "Electron Microprobe Analysis and Scanning Electron Microscopy in Geology" (Cambridge University Press), <https://doi.org/10.1017/S0016756806002834>
24. Brent Fultz y James Howe, **2001**, "Transmission Electron Microscopy and Diffractometry of Materials" (Springer-Verlag Berlin Heidelberg), doi: 10.1007/978-3-642-29761-8
25. S.H. Cohen, M.T. Bray and M.L. Lightbody, **1994**, "Atomic Force Microscopy/Scanning Tunneling Microscopy", Ed. Plenum Press, New York

26. Yongho Seo, Wonho Je (2008); "Atomic force microscopy and spectroscopy", Rep. Prog. Phys. 71 016101 (23pp)
27. <http://idm-instrumentos.es/perfilometros-opticos-2d-y-3d/>
28. Bizarro Sordo M. (2007), "Propiedades de Aislamiento eléctrico del Óxido Ternario ZrAlO Preparado por Rocío Pirofítico". Tesis de Doctorado.
29. Bohren C. F. and Huffman D. R. (1983), "Absorption and scattering of light by small particles" (New York: Wiley), doi:10.1002/9783527618156
30. Novotny L. and Hecht B. (2012) ,"Principles of nano-optics ",2nd ed (Cambridge, U. K.: Cambrid Univ. Press)
31. D. Sinclair, (1991), "Visible and Ultraviolet Spectroscopy", Ed. John Wiley and Sons, INC.
32. <https://www.agilent.com/en/products/uv-vis-uv-vis-nir/uv-vis-uv-vis-nir-systems/cary-5000-uv-vis-nir>
33. www.criba.edu.ar/cinética/solidos/Capitulo2.pdf
34. www.criba.edu.ar/cinética/solidos/Capitulo3.pdf

DESARROLLO EXPERIMENTAL

IV.1. Preparación de los sustratos para el depósito de las películas delgadas de Al-Np

La preparación de los sustratos sobre los que se depositó el aluminio es de gran importancia, debido a que se requiere un mínimo nivel de impurezas para la caracterización nanoestructural y óptica. Se utilizaron como sustratos las rejillas de nitrocelulosa, vidrio, cuarzo y cuarzo recubierto con grafeno.

Las rejillas de 3 mm de diámetro en forma de disco recubiertas con nitrato de celulosa se utilizaron para la caracterización nanoestructural por Microscopia Electrónica de Transmisión y Microscopia Electrónica de Barrido. La película de nitrocelulosa se fabricó usando una solución al 3% de colodión en acetato de pentilo. Se vertió una gota (0,3 ml) de dicha solución sobre agua destilada y se dejó secar; la película seca se recogió usando una rejilla TEM de cobre de malla 50.

La preparación de los sustratos de cuarzo y vidrio fue realizada en tres pasos:

- a. Corte del material en cuadrados de 10 mm
- b. Baños ultrasónicos de 5 minutos de: tricloroetileno (C_2HCl_3) para retirar la grasa del sustrato, metanol (CH_4O) para quitar los residuos de tricloroetileno, acetona (C_3H_6O) para eliminar las partículas orgánicas, CH_4O para eliminar los residuos de la acetona
- c. Secado mediante chorros de alta presión de gas de nitrógeno (N_2)

Es preciso mencionar que la limpieza por baño ultrasónico es el resultado de introducir ondas de ultrasonido en el agua, a través de una serie de transductores. Estas ondas se transmiten por todo el recipiente de limpieza produciendo el fenómeno de cavitación.

Los sustratos de vidrio y cuarzo se utilizaron para la caracterización nanoestructural por Microscopia Electrónica de Barrido y Microscopia de Fuerza atómica. Además, el cuarzo se utilizó para la caracterización óptica con ayuda de un espectrofotómetro. A los sustratos de vidrio se les pegó una rejilla de nitrato de celulosa al centro como se observa en la figura 14 y se montó su configuración completa en un portasustratos metálico como se muestra en la figura 15.

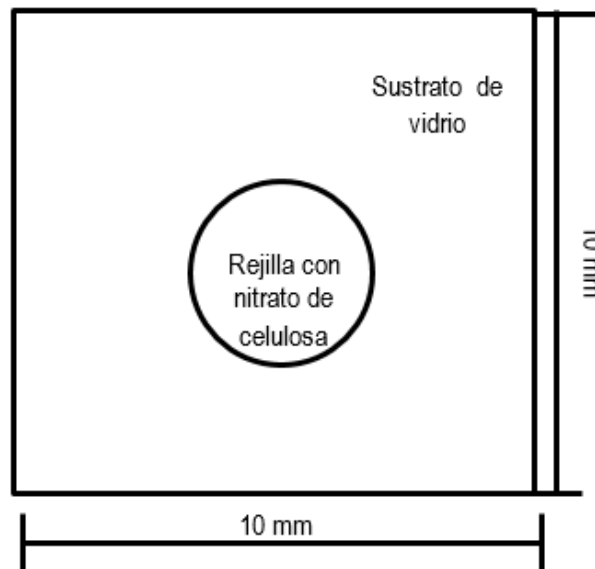


Figura14. Configuración completa del sustrato de vidrio. La rejilla con nitrato de celulosa fue adherida con una película de poliéster doblemente recubierta con adhesivo al centro de la superficie del sustrato.

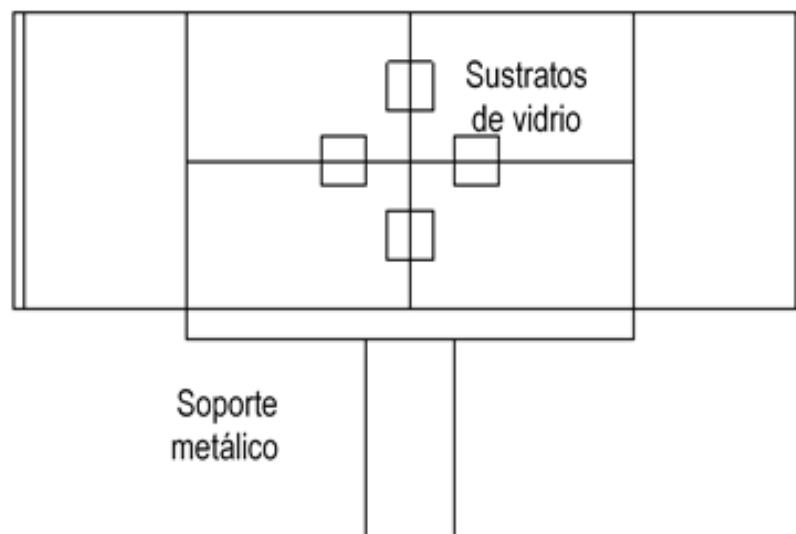


Figura15. Arreglo de la configuración completa del sustrato de vidrio con la rejilla de nitrato de celulosa adherida sobre el portasustratos metálico. Se colocaron los sustratos a una distancia de 10 mm con respecto al centro de la cruz. Al portasustratos metálico se le pegaron 4 sustratos de vidrio con la rejilla de nitrato de celulosa.

A los sustratos de cuarzo, se les fijó una rejilla de nitrato de celulosa en el extremo superior derecho y se montó la configuración completa de cada sustrato por separado en un portasustratos metálico como se puede ver en la figura 16.

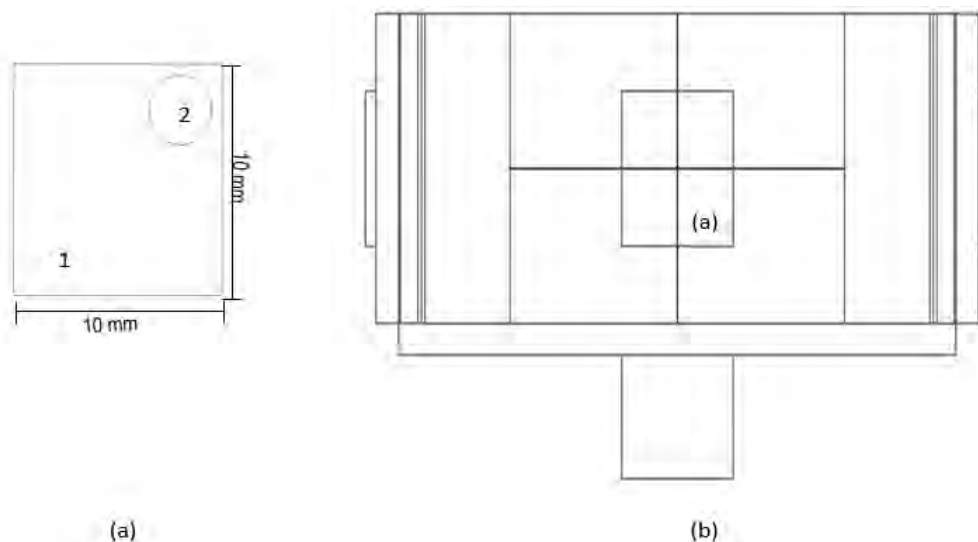


Figura16. Configuración completa del sustrato de cuarzo. En (a) se observa el sustrato de cuarzo (1) con una rejilla de nitrato de celulosa (2) anexada con cinta transparente doble cara, colocada en el extremo superior derecho del sustrato (1).En (b) se observa el montaje de (a) sobre el portasustratos metálico.

Los sustratos de cuarzo recubiertos de Grafeno se compraron de Chengdu Organic Chemicals Co., Ltd. Academia China de Ciencias. Debido a la limpieza con la que son provistos por el fabricante y la delicadeza de la película de grafeno, se usaron sin una limpieza previa. Estos sustratos tienen una cobertura de monocapa de grafeno de aproximadamente 97 % y una resistencia de la lámina de 200 Ω , con dimensiones de 10 x 10 mm. En particular, se fijaron al soporte metálico (portasustratos) con cinta doble cara transparente como se observa en la figura 16, sin adherir una rejilla de nitrato de celulosa como se ve en la figura 16(a). Los sustratos de cuarzo recubiertos con grafeno se utilizaron para la caracterización nanoestructural por SEM.

Más tarde, a los arreglos de la configuración completa de los sustratos de vidrio, cuarzo y cuarzo recubierto con una monocapa de grafeno, sobre el portasustratos se fijaron, cada uno por separado, a una cámara de reacción de vacío para comenzar el proceso de pulverización catódica.

IV.2. Proceso de pulverización catódica

El proceso de pulverización catódica fue hecho con la misma metodología para todos los sustratos utilizados. El método de pulverización catódica DC seguido para este trabajo, se describe a continuación.

Se utilizó un sistema de pulverización catódica con arreglo magnetrón actuado mediante fuente de corriente directa (figura17) diseñado y ensamblado en el IFUNAM con las siguientes características:

- a) Cámara de reacción de acero inoxidable 304 con 13 puertos que incluyen: puertos de alto vacío, pre vacío, un obturador, tres ventanas de vidrio de 7.5 cm de diámetro, un puerto de entrada de gas de trabajo, dos puertos para los medidores de vacío, un puerto para acoplar la fuente Sputtering tipo magnetrón, un puente de venteo y un puerto para un portasustratos con calefactor. La cámara de reacción de vacío tiene un volumen aproximado de 100 litros; este gran volumen brinda una enorme flexibilidad al sistema de ubicación del sustrato, que se opera manualmente.
- b) Bomba turbomolecular de $100 \frac{L}{S}$ y una presión base de 10^{-6} Torr
- c) El campo magnético de la fuente Sputtering es un arreglo de imanes permanentes de SmCo con intensidad máxima de 2 KGauss.
- d) La fuente de corriente directa es de 1.5 KWatts y una potencia máxima de 600 Watts.
- e) Sistema MKS-Baratron de control de flujo del gas de trabajo por presión.

Para el funcionamiento del sistema primero se limpió la cámara de vacío y la línea de evacuación. Enseguida se colocó el soporte metálico que llevaba adherida la configuración completa del sustrato a una distancia del magnetrón de 5 pulgadas y se cerró la cámara de vacío. Se usó un blanco de aluminio sólido con una pureza del 99,99% y gas argón de alta pureza como gas de trabajo [1].

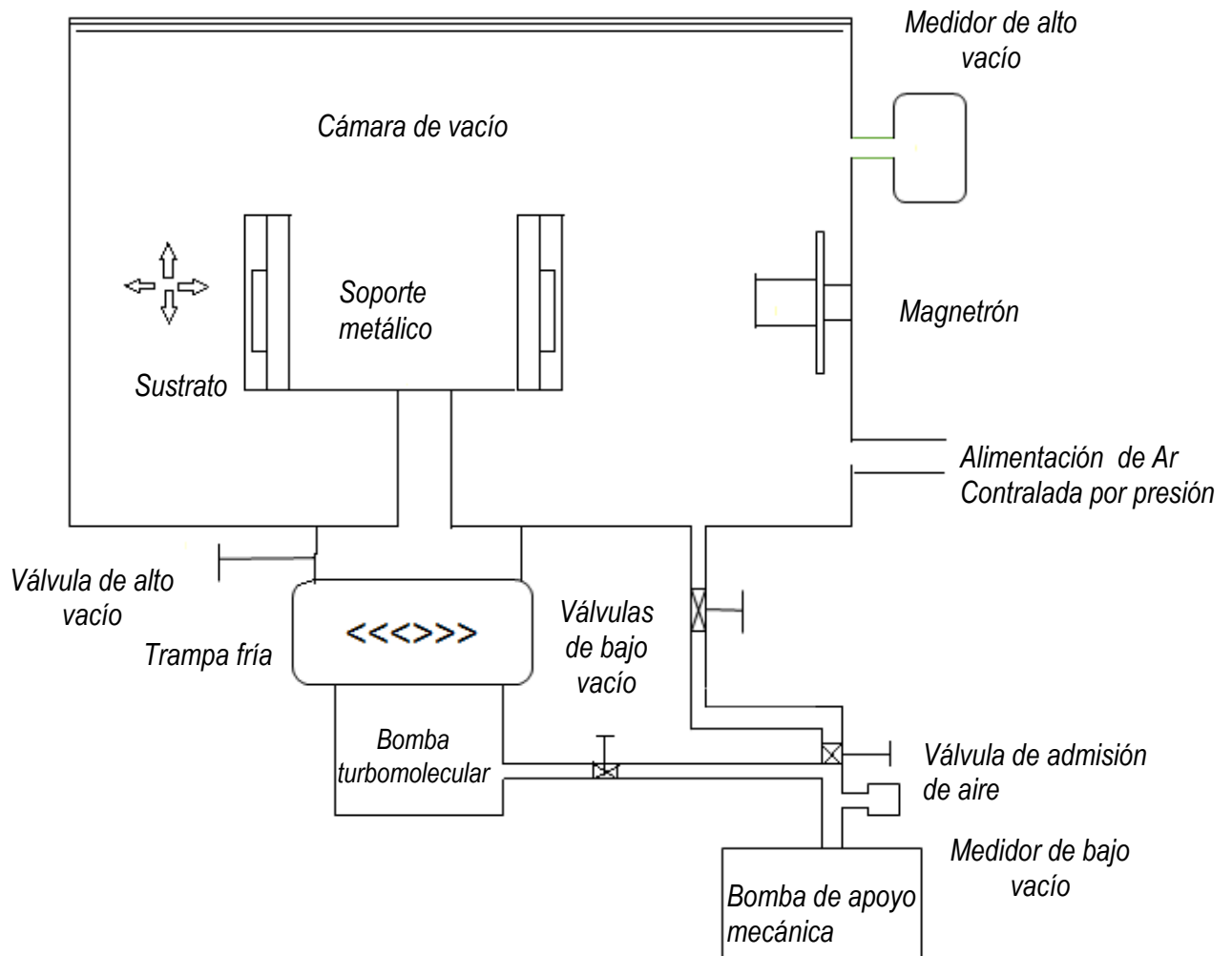


Figura17. Sistema de pulverización catódica con arreglo magnetrón actuando mediante fuente de corriente directa. Todas las válvulas de vacío y el sistema de ubicación del sustrato se operan manualmente. El acceso a la cámara de reacción de vacío se realiza a través de la tapa superior indicada en el diagrama.

Se comenzó la evacuación utilizando la bomba mecánica hasta alcanzar una presión del orden de 10^{-3} Torr. Al llegar a 10^{-3} Torr, se puso en funcionamiento la bomba de alto vacío Turbomolecular hasta alcanzar una presión del orden de 10^{-6} Torr. La presión de la cámara de reacción se midió con sensores tipo termopar para el intervalo de presión atmosférica a 10^{-3} Torr y para el intervalo de alto vacío se usó un sensor de cátodo frío tipo Pening, los dos sensores se encuentran instalados en la cámara de reacción.

Posteriormente, se introdujo el gas argón hasta llegar a una presión de $1 \text{ a } 3 \times 10^{-3}$ Torr. Enseguida se aplicó una potencia en la fuente de poder de corriente directa, dando inicio con la ionización del Argón generando una descarga gaseosa auto sostenida en el momento en que se alcanzó la potencia seleccionada, en donde, el plasma confinado a la región cercana al blanco dio origen a la erosión del aluminio. Cuando se inició el proceso de Sputtering, se tomó un tiempo de 3 a 5 minutos para retirar la capa de oxidación superficial del blanco. Posteriormente, se abrió el obturador y se tomó el tiempo de depósito. Ya que se obtuvo la película delgada, solo se giró el portasustratos 90° , para hacer crecer otra película delgada con las mismas condiciones de presión, potencia y tiempo de depósito. El portasustratos permite colocar hasta cuatro conjuntos de 4 sustratos cada uno.

Terminando el proceso de depósito, se apagó la fuente de poder de corriente directa y se cerró la válvula del gas de trabajo. Las películas obtenidas se dejaron en la cámara de reacción 20 minutos para evitar la adhesión de impurezas por la diferencia de la temperatura en el ambiente y el recubrimiento. Siguiendo el mismo procedimiento se realizaron películas delgadas de aluminio sobre los sustratos de vidrio, cuarzo y grafeno con los parámetros de depósito de la tabla 1.

Parámetros de depósito	Conjunto 1 (PDs1)	Conjunto 2 (PDs2)
Tiempo	3 segundos	5 segundos
Presión base	7×10^{-6} Torr	7×10^{-6} Torr
Presión de reacción	1.14×10^{-3} Torr	1.14×10^{-3} Torr
Potencial	0.2 Kw	0.1 Kw

Tabla 1. Parámetros de depósito utilizados para el proceso de pulverización catódica.

IV.3. Caracterización nanoestructural de los depósitos de aluminio

La caracterización de los depósitos de películas delgadas de aluminio sobre las rejillas de nitrato de celulosa se llevó a cabo mediante Microscopía Electrónica de Transmisión de alta resolución (HRTEM) utilizando un microscopio JEOL JEM-2010F FasTEM operado a 200 kV, con un aumento de 800000 X. Las imágenes HRTEM se grabaron con una cámara CCD y se procesaron con el sistema de micrografía digital GATAN versión 3.7.0. [2, 3].

Asimismo, la Microscopía Electrónica de Barrido se llevó a cabo utilizando un Microscopio Electrónico de Barrido de alta resolución de emisión de campo Schottky JEOL-JSM-7800F equipado con detector EDS de instrumentos Oxford y software AZtec 2.1, con un voltaje de 1 kV a 10 kV para el sustrato de cuarzo recubierto con una monocapa de grafeno y las rejillas de nitrato de celulosa. Las imágenes de SEM se analizaron en un programa de procesamiento de imagen digital ImageJ [2, 3].

Además la obtención de las imágenes topográficas se realizó mediante la Microscopía de Fuerza Atómica (AFM) utilizando un microscopio Jeol JSPM-4210 en modo de contacto y una punta de silicio Mikromasch NSC15 de alta resolución con un radio de curvatura menor a 10 nm. Las imágenes de AFM se procesaron utilizando el software WSxM 5.0.

Para medir el espesor de las películas delgadas obtenidas se empleó la técnica de perfilometría y se llevó a cabo con un perfilómetro marca Dektak modelo IIA. Se puso en contacto la punta móvil con la película delgada de aluminio sobre cuarzo y vidrio.

La punta estaba conectada a un sistema de medición que registraba los desplazamientos verticales que sufría en su recorrido a lo largo de la superficie de la muestra, de este modo se determinaron los cambios en el espesor.

IV.4. Caracterización óptica de los depósitos de cuarzo

Para las mediciones de las absorbancias, se caracterizaron 4 sustratos diferentes de cuarzo con una monocapa de aluminio (con los mismos parámetros de depósito del conjunto 2) en un espectrofotómetro Agilent Varían Cary 5000 UV-Vis-NIR [4] en el rango espectral de 175 nm a 3000 nm (equipado con una lámpara de arco de deuterio para la sección UV), en intervalos de separación de 1 nm.

Se ocupó una velocidad de barrido UV-Vis de $150 \frac{nm}{min}$, se hizo un cambio de fuente a 350 nm y otro de detector a 800 nm. El software Varían Cary WinUV se utilizó para ejecutar los datos registrados de absorbancia contra longitud de onda tomando como origen la absorbancia del aire. Los datos electrónicos se recuperaron mediante el uso de una unidad flash USB.

IV.5. Preparación de muestra para Difracción de rayos X

Se realizó difracción de rayos X directamente del blanco de aluminio sólido con pureza del 99.99% utilizando una lima de hierro para obtener aproximadamente 3 gramos de polvo de Al.

Se depositó el polvo de Al en un tubo de ensayo de plástico y se llevó a examinar al laboratorio de difracción de rayos X del IFUNAM. Se utilizó un difractómetro D8-ADVANCE, el cual cuenta con una Fuente de rayos X de 1 kW y un detector SSD160 unidimensional para mediciones de difracción de rayos X en polvo.

IV.6. Análisis estadístico de las partículas por el software ImageJ

Para obtener el diámetro de las partículas de aluminio, se utilizaron imágenes de SEM y STEM, en donde, se generaron imágenes binarias en el software ImageJ [2], en las cuales, se realizaron recuentos en base a intervalos de tamaño de área y la circularidad de las partículas.

Para el recuento de partículas se definió un tamaño de área proyectada máxima de 400 nm^2 y mínima de 10 nm^2 , además, se seleccionó una circularidad entre 0.7 y 1. Una vez elegidos los intervalos se obtuvo una tabla de resultados, en donde a partir del área de las partículas se calculó el diámetro de una esfera que posee igual área proyectada, el promedio del diámetro de las partículas y su desviación estándar. Enseguida se graficaron los diámetros de las partículas vs la función de distribución normal logrando una campana de Gauss.

1. Nakano, T.; Saitou, Y.; Oya, K. Transient evolution of the target erosion profile during magnetron sputtering: Dependence on gas pressure and magnetic configuration. *Surf. Coatings Technol.* 2017, 326, 436–442, doi:10.1016/j.surfcoat.2016.12.053.
2. Schneider, C. A.; Rasband, W. S.; Eliceiri, K. W. NIH Image to ImageJ: 25 years of image analysis. *Nat. Methods* **2012**, 9, 671–675, doi:10.1038/nmeth.2089.
3. Rueden, C. T.; Schindelin, J.; Hiner, M. C.; DeZonia, B. E.; Walter, A. E.; Arena, E. T.; Eliceiri, K. W. ImageJ2: ImageJ for the next generation of scientific image data. *BMC Bioinformatics* **2017**, 18, 529, doi: 10.1186/s12859-017-1934-z.
4. <https://www.agilent.com/en/products/uv-vis-uv-vis-nir/uv-vis-uv-vis-nir-systems/cary-5000-uv-vis-nir>

V.1. Difracción de Rayos X en polvo

A partir de la toma de los datos de la difracción de Rayos x en el blanco solido en un intervalo amplio de 2θ en función de la intensidad obtenido en el Difractograma de la figura 18, se identificó el elemento químico *Al*, cuya estructura cristalina es cúbica centrada en las caras (FCC) y corresponde al grupo espacial *Fm3m*, en el que, la letra F se refiere al tipo de celda de Bravais seguido por las operaciones de simetría.

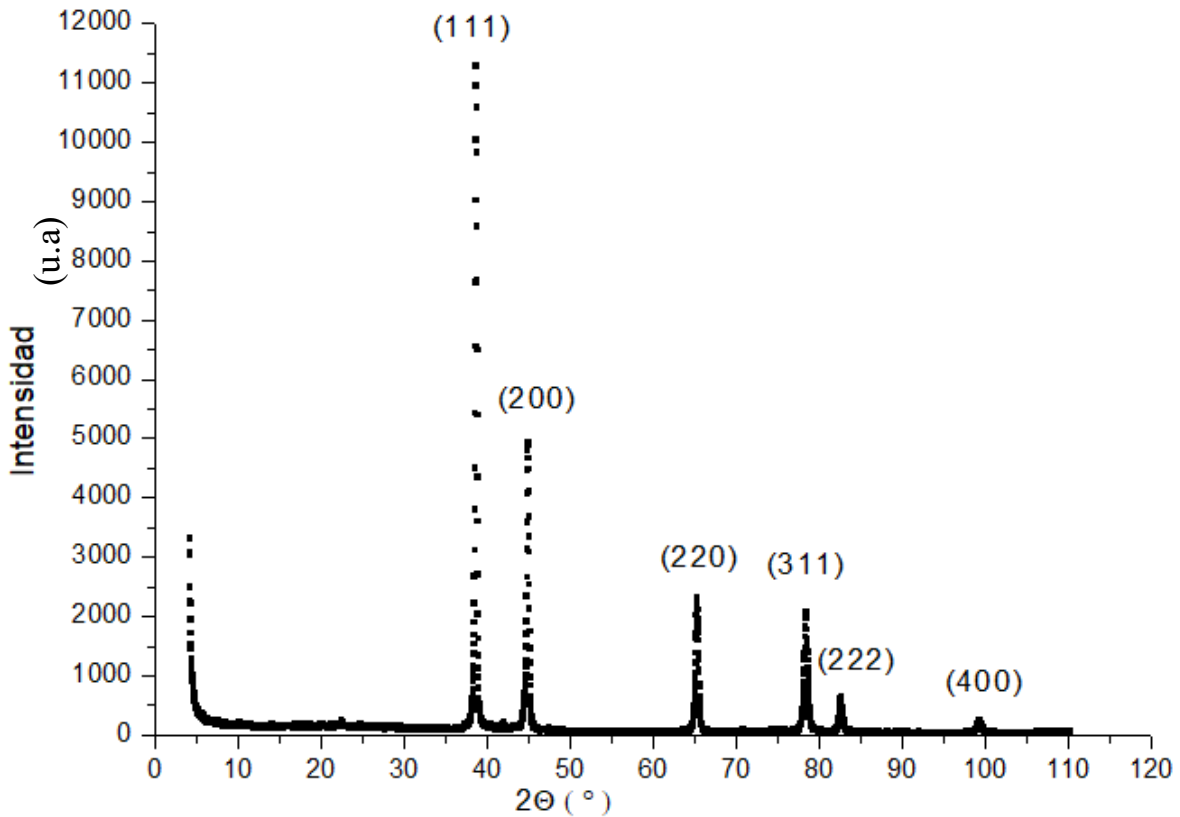


Figura18. Difractograma del blanco de aluminio con pureza del 99.99% en polvo.

Del Difractograma de aluminio de la figura 18, se puede obtener la magnitud de la distancia entre dos planos de átomos contiguos y paralelos d_{hkl} , utilizando los índices de Miller (hkl), su parámetro de red a y la estructura cristalina de simetría cúbica. Como la técnica de pulverización catódica es un método físico, se tiene que las películas delgadas depositadas tienen la misma composición química que el blanco, es decir, son de aluminio.

2Θ (°)	Intensidad (u.a)	Distancia interplanar	h	k	l
38.59	100	2.3328	1	1	1
44.86	47.47	2.0203	2	0	0
65.32	27.97	1.4286	2	2	0
78.51	30.67	1.2183	3	1	1
82.74	8.73	1.1664	2	2	2

Tabla2. Distancias interplanares del difractograma de Aluminio.

V.2. Determinación de Parámetros de depósito

El objetivo principal fue encontrar una alta reproducibilidad en los depósitos de nanopartículas de aluminio distribuidas aleatoriamente sobre la superficie de sustratos de cuarzo y nitrato de celulosa mediante el uso del sistema de pulverización catódica con arreglo magnetrón actuado mediante fuente de corriente directa. Para este proceso, se realizó una serie de depósitos prueba y se hizo una caracterización nanoestructural.

Para los depósitos prueba de aluminio se comenzó variando tres parámetros de depósito (PDs):

- i) Tiempo de depósito
- ii) Distancia del magnetrón al sustrato
- iii) Posición del sustrato en el plano de depósito.

La tarea principal fue variar los parámetros de depósito hasta lograr una Conformación Exitosa de Nanopartículas (CEN) de Aluminio con las siguientes características:

- a) Partícula esférica o esferoide.
- b) Distribución de partícula aleatoria.
- c) Distancia interpartícula de 1 nm: La separación entre partícula de aluminio debe ser al menos de 1 nm debido a la polarización de los electrones, ya que, si las partículas se encuentran con una separación menor se modifica la morfología de la partícula.
- d) Diámetro promedio de partícula variable pero siempre por debajo del camino libre medio del electrón para el aluminio.
- e) El sistema se considera como monocapa de nanopartículas cuando el espesor del campo sobre el sustrato no es mayor a dos veces el diámetro promedio de partícula.

Considerando los criterios para obtener la CEN de Aluminio se tomó en cuenta la posición del sustrato en el plano de depósito: haciendo coincidir el centro geométrico del sustrato con el punto de mayor erosión en el toroide producido por el desbaste iónico del magnetron, Figura 19 [1]. Este valor está a 10 mm del borde del sustrato al centro geométrico del soporte del sustrato, como se muestra en la Figura 15 y 16. Esta posición es exclusiva para un sustrato cuadrado de 10 mm de lado y un magnetron circular equilibrado de 50.8 mm de diámetro.

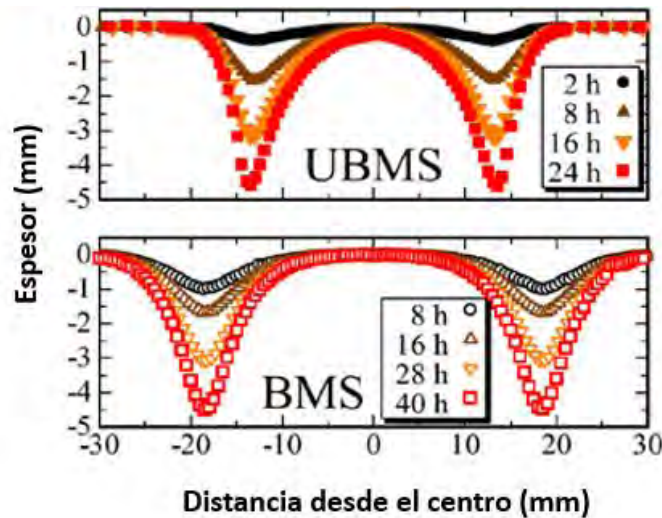


Figura19. Ejemplos del perfil de erosión en un sistema de pulverización catódica con arreglo magnetrón actuado mediante fuente de corriente directa: el blanco de Cu se pulverizó a 2,0 Pa y la potencia DC fue de 0.1 kW. En la parte superior se observa la configuración de pulverización de magnetrón no balanceado (UBMS). Mientras que en la parte inferior tenemos la configuración de pulverización de magnetrón balanceado (BMS) [1].

Se obtuvieron dos conjuntos de parámetros de depósito, en los cuales, se varió únicamente el tiempo de depósito y la potencia aplicada por la fuente de poder de corriente directa (Tabla1). Al comparar los dos conjuntos se observó lo siguiente:

1. En el conjunto 1 se aplicó el doble de potencia con la fuente de poder de corriente directa del conjunto 2 y se requirió menor cantidad de tiempo de depósito para obtener una película delgada con un espesor menor a 50 nm, sin embargo, con la caracterización nanoestructural se observó una gran cantidad de aglomeraciones y formas de partículas irregulares.
2. En el conjunto 2 se aplicó la mitad de la potencia con la fuente de poder de corriente directa del conjunto 1 y se requirió mayor tiempo de depósito para obtener una película delgada con un espesor menor a 50 nm, no obstante, con la caracterización nanoestructural se observaron formas de partículas esferoidales y una cantidad menor de aglomeraciones.

Hay que señalar que las películas delgadas del conjunto 1 eran más opacas que las del conjunto 2, es decir, los depósitos de las películas delgadas con los parámetros de depósito del conjunto 2 (PDs2) tenían un espesor menor.

Después de varios depósitos prueba, se determinó que es posible obtener una CEN de Al-NPs utilizando el conjunto 2 con los PDs: a) presión en la cámara de reacción de vacío de 1.14×10^{-3} Torr, b) una potencia DC de 0.1 kW, c) un tiempo de depósito de 5 s, d) una distancia del magnetrón al sustrato de 13 cm y e) una posición del sustrato en el plano de depósito representada en la Figura 13 y 14. Lo anterior se confirmó mediante la caracterización nanoestructural y óptica como se muestra en las secciones V.3 y V.4.

V.3. Caracterización nanoestructural

Con los parámetros de depósito del conjunto 1 (PDs1) que se determinaron en la sección V.2 se realizaron 15 depósitos de Al-NPs; 5 de ellos en rejillas de cobre recubiertas con nitrato de celulosa, 5 en cuarzo y otros 5 en vidrio.

Se caracterizaron los depósitos a través de observaciones en microscopía de SEM, STEM y AFM. La rejilla de nitrato de celulosa se utilizó para realizar observaciones en STEM y SEM, mientras que el cuarzo y el vidrio se ocuparon para analizar la morfología y los espesores en AFM.

En la figura 20 se muestra una micrografía STEM de las nanopartículas de aluminio depositadas sobre una rejilla de nitrato de celulosa, en donde, se observan formas de partículas irregulares y una distancia entre partícula casi nula. Asimismo en la figura 21 se observa una imagen en SEM de la misma rejilla de nitrato de celulosa, en la cual, se puede apreciar una morfología irregular en las partículas, además de que la película delgada no tiene un depósito uniforme sobre todo el sustrato debido a las aglomeraciones.

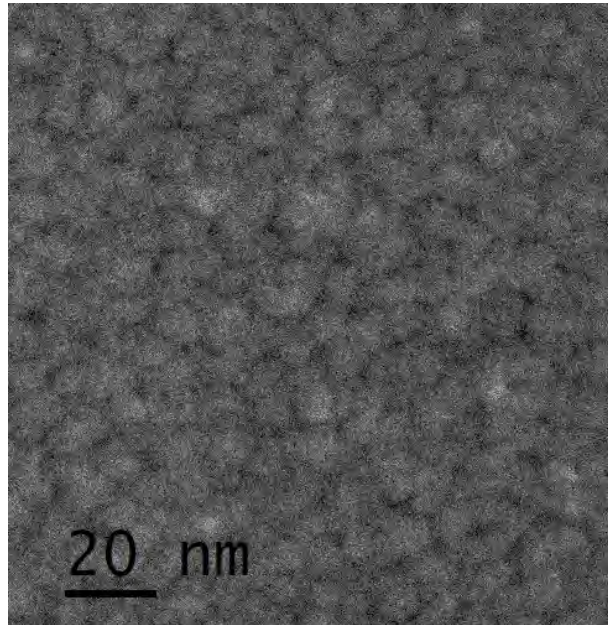


Figura20. Imagen STEM de las Al-NPs depositadas sobre una rejilla de nitrato de celulosa con los PDs1. Las partículas tienen formas irregulares y se observan aglomeraciones.

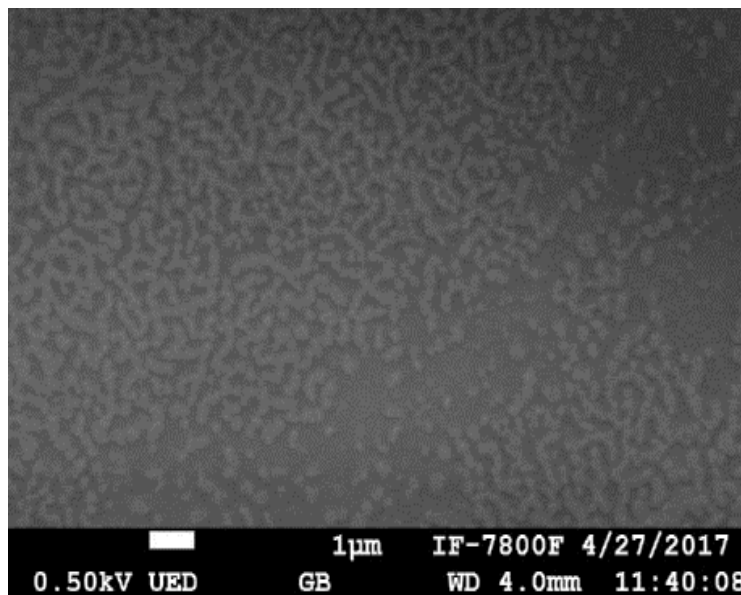


Figura21. Imagen SEM de las Al-NPs depositadas sobre una rejilla de nitrato de celulosa con los PDs1. Se observa una morfología irregular y aglomeraciones.

Por otro lado, para verificar la morfología de los depósitos con los PDs1, se analizaron los crecimientos de Al-NPs sobre vidrio y cuarzo con la técnica de Microscopia de Fuerza Atómica (AFM). En la figura 22 se observa una topografía en 2D y 3D del depósito de una película delgada sobre vidrio. La topografía en 2D se tomó en un área de 1200 nm x 1200 nm, en la cual, se pueden ver partículas de aluminio con formas irregulares distribuidas en todo el sustrato. En cuanto a la imagen en 3D se aprecia un depósito con un espesor máximo de 49.65 nm.

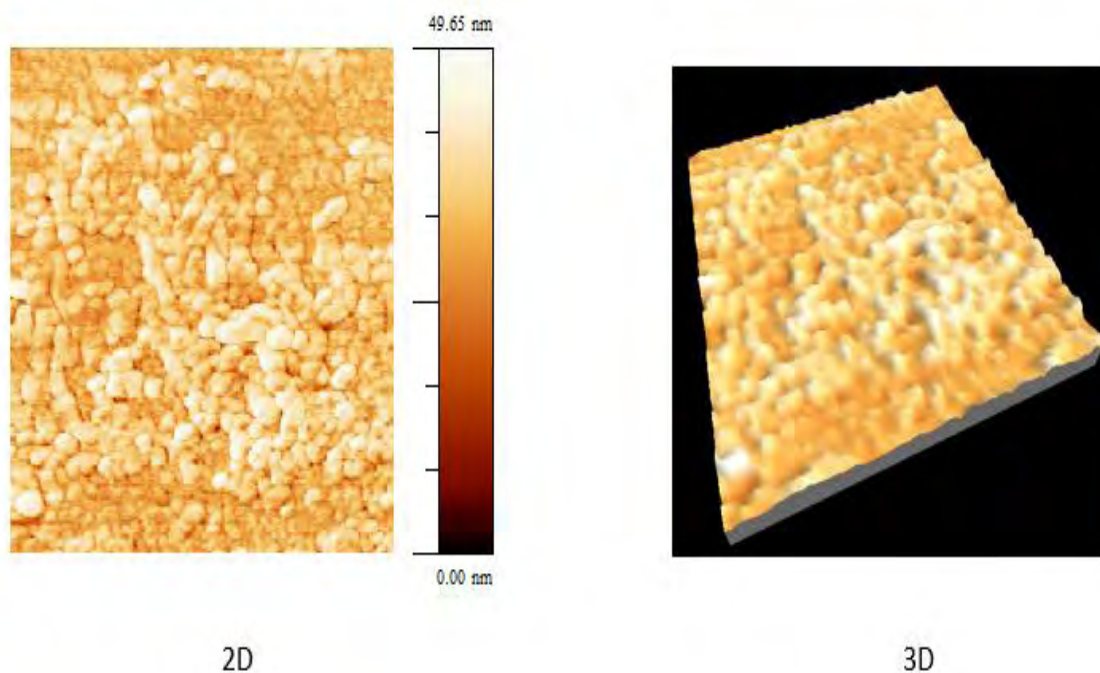


Figura22. Topografía de Al-NPs crecidas sobre vidrio por Microscopia de Fuerza Atómica (AFM) en un área de 1200 nm x 1200 nm.

En la figura 23 se observa una topografía en 2D y 3D del depósito de una película delgada de aluminio crecida sobre cuarzo con los PDs1. La topografía en 2D se tomó en un área de 1200 nm x 1200 nm, en la cual, se pueden percibir partículas de aluminio con formas irregulares y regulares distribuidas en todo el sustrato. En cuanto a la imagen en 3D se tiene un espesor máximo de 41.53 nm.

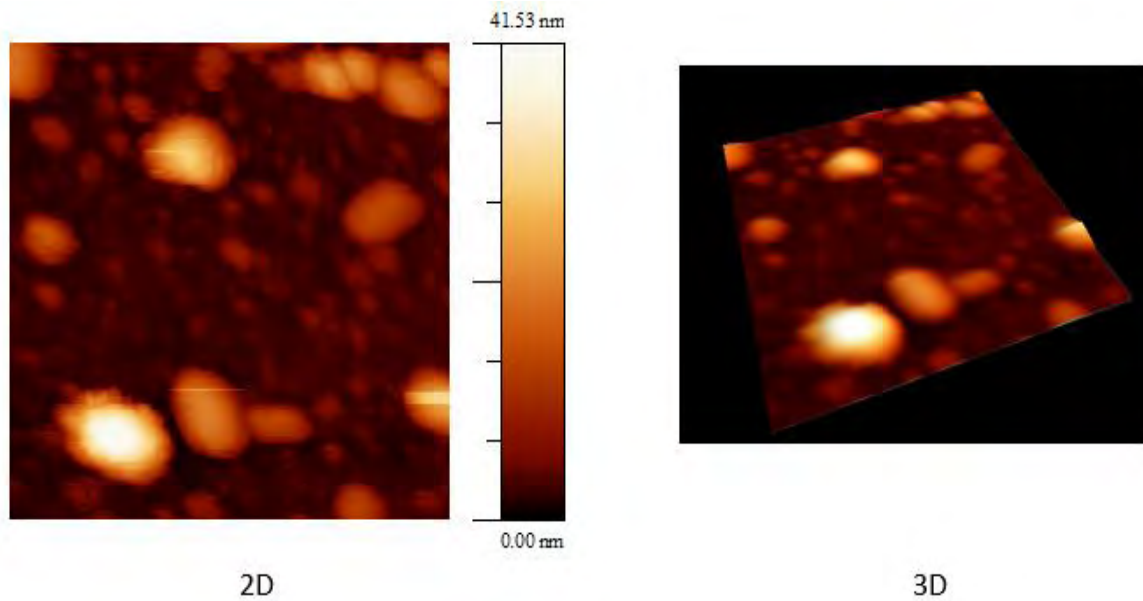


Figura23. Topografía de Al-NPs crecidas sobre cuarzo por Microscopia de Fuerza Atómica (AFM) en un área de 1200 nm x 1200 nm.

A partir de la caracterización nanoestructural observamos que los PDs1 no son óptimos debido a que no se obtiene una CEN, ya que los depósitos de Al-NPs cuentan con las siguientes características:

- a) Partículas irregulares
- b) Distribución de partícula aleatoria con muchas aglomeraciones
- c) Distancia interpartícula casi nula.
- d) Diámetro promedio de partícula de 30 nm

Vale la pena mencionar que en la caracterización nanoestructural del primer conjunto de parámetros de depósito se aprecia que entre más pequeño sea el espesor de la película delgada menor es la cantidad de aglomeraciones y la morfología de las partículas es más cercana a una esfera.

Con los parámetros de depósito del conjunto 2 (PDs2) que se determinaron en la sección V.2 se encontró una CEN y se realizaron 25 depósitos de Al-NPs, 10 de ellos en películas delgadas de nitrato de celulosa, 10 en sustratos de cuarzo y otros 5 en cuarzo recubierto con grafeno. Se caracterizaron los depósitos a través de observaciones en microscopia de SEM, TEM, HRTEM y AFM; posteriormente se realizó un análisis estadístico de las partículas observadas mediante recuentos automáticos realizados por el software ImageJ [2,3].

La rejilla de cobre recubierta con una película delgada de nitrato de celulosa se utilizó como sustrato porque es posible realizar observaciones en TEM y SEM. En la Figura 24 se observan dos micrografías TEM de una muestra de Al-NPs crecidas en nitrato de celulosa. En la micrografía (A) se muestra un par de partículas en alta resolución HRTEM. En la partícula inferior que aparece en esta micrografía, es posible identificar un patrón reticular que podría pertenecer a la estructura cristalina cubica centrada en las caras del aluminio. En esa misma partícula, en su contorno hay cierta discontinuidad en su patrón, lo cual, puede indicar la presencia de una capa de óxido de aluminio (Al_2O_3) [4], ya que, desafortunadamente, las nanoestructuras de este metal son bastante susceptibles a la oxidación durante y después de la fabricación. La micrografía (B) muestra una distribución alterada de Al-NPs crecidas en nitrato de celulosa. Esta alteración se produce porque los 200 kV del haz de electrones del microscopio de transmisión generan daños por radiación que cambian la configuración nanométrica de los depósitos de Al-NPs [5].

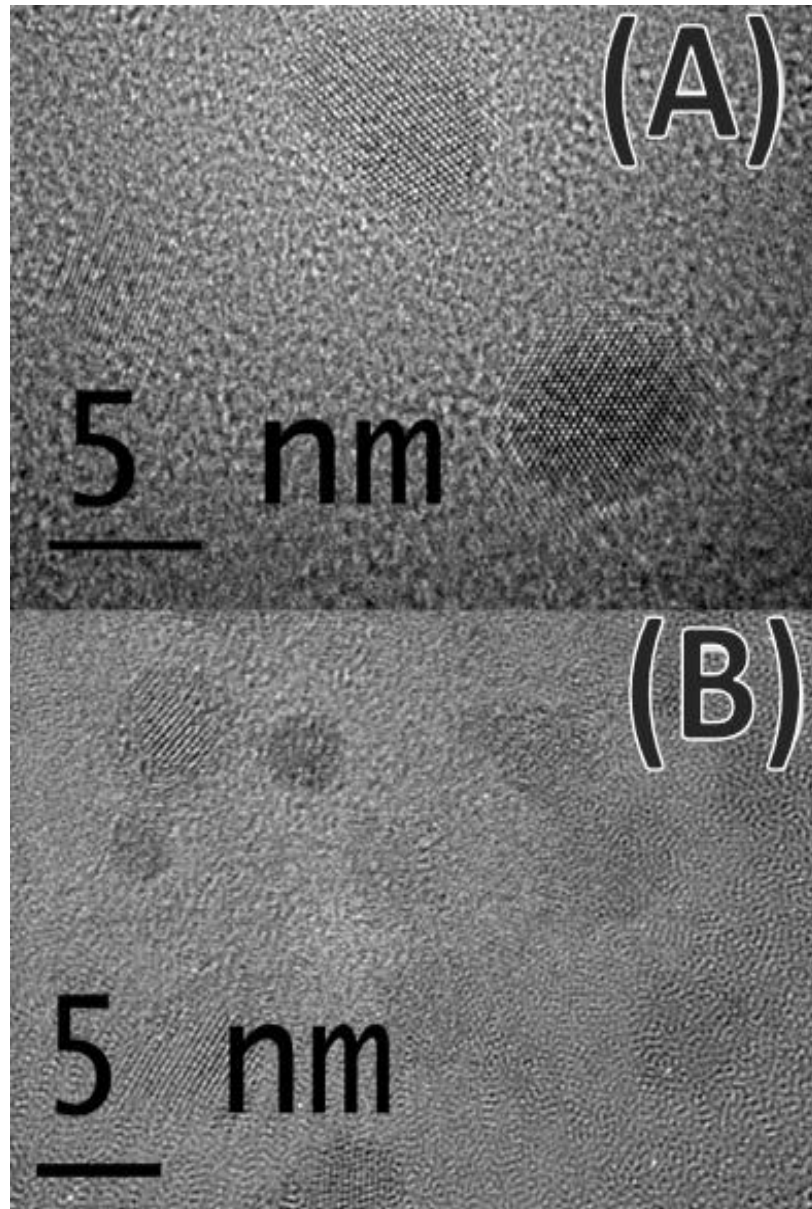


Figura24. *Imágenes HRTEM de nanopartículas de aluminio sobre rejilla de nitrato de celulosa con una amplificación de 5 nm. En la micrografía (A) se pueden identificar dos partículas de aluminio. La micrografía B) muestra un mayor número de partículas, esas partículas se alteran en su distribución y tamaño debido a los efectos de radiación del haz de electrones generado a 200 kV.*

La Figura 26 muestra la distribución del tamaño de nanopartículas de aluminio depositadas en nitrato de celulosa. Esta distribución de tamaño se obtuvo por medio de un análisis estadístico llevado a cabo automáticamente utilizando múltiples micrografías de STEM similares a la Figura 27. Debido al número de partículas utilizadas para la construcción de esta distribución de tamaño de partícula, y el bajo daño causado por la técnica de STEM, los datos tienen una mayor fiabilidad.

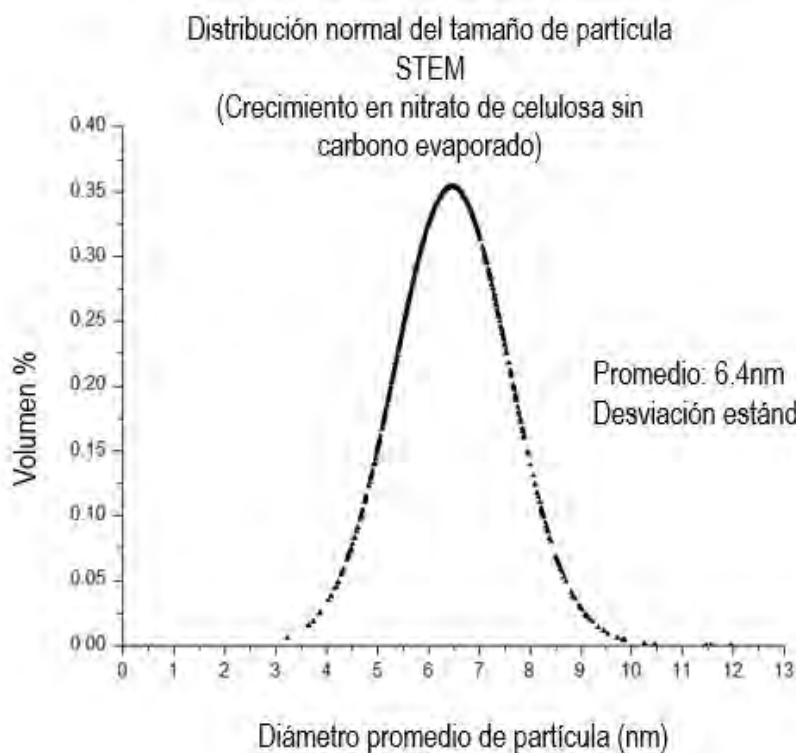


Figura 26. Análisis estadístico de nanopartículas de aluminio sobre rejilla de nitrato de celulosa en micrografías de STEM en un recuento de 1000 partículas. Es posible observar una distribución de partículas cuasi-normal. El diámetro de la partícula promedio es de 6.4 nm con una desviación estándar de 1.1 nm.

En la Figura 27 en la micrografía (A), es posible observar partículas con formas esferoidales que parecen formar una película delgada continua. Mientras, en la micrografía (B) al utilizar una mayor amplificación, se observa que no hay percolación o aglomeración de partículas. La distancia entre partículas es aproximadamente de 1 nm, sin embargo, la naturaleza de la técnica de STEM hace que sea imposible determinar con precisión esta distancia.

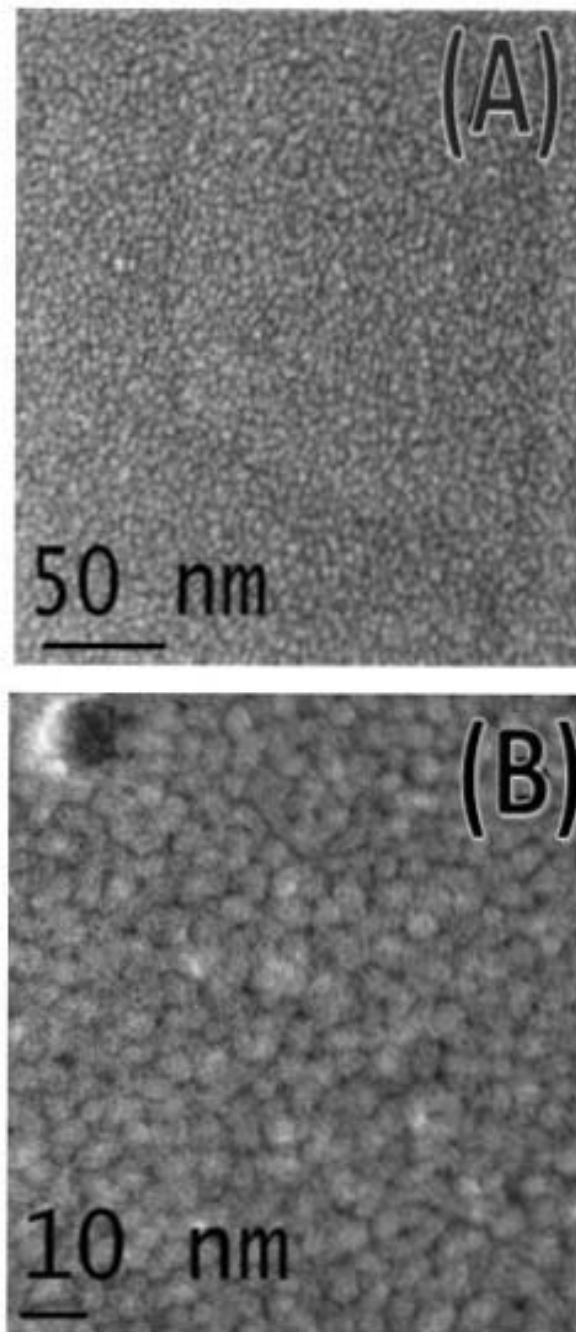


Figura27. Micrografías STEM de una película de aluminio depositada sobre nitrato de celulosa evaporado a una escala de 50 nm (A) y 10 nm (B). Debido a la naturaleza de la técnica de STEM se puede ver el crecimiento de partícula. Hay partículas cuasi esféricas distribuidas uniformemente con distancias entre partículas de 1 nm.

Algunos sustratos influyen en el crecimiento de las partículas metálicas, incluso cuando se utilizan técnicas puramente físicas, como el sistema de pulverización catódica DC. Por esta razón, es necesaria confirmar visualmente mediante micrografías y análisis estadísticos que las características de los depósitos de Al-NPs no cambian cuando el sustrato donde se depositan cambia, al menos para los sustratos utilizados en este estudio.

Para comprobar que las características de los depósitos de aluminio no cambiaban, primero se observaron las muestras de Al-NPs depositadas en cuarzo por SEM. La naturaleza del sustrato de cuarzo impidió las observaciones mediante microscopía de transmisión TEM. No obstante, las micrografías observadas en SEM sobre el sustrato de cuarzo no se pudieron obtener con buena calidad, debido a los efectos de carga (Figura 28).

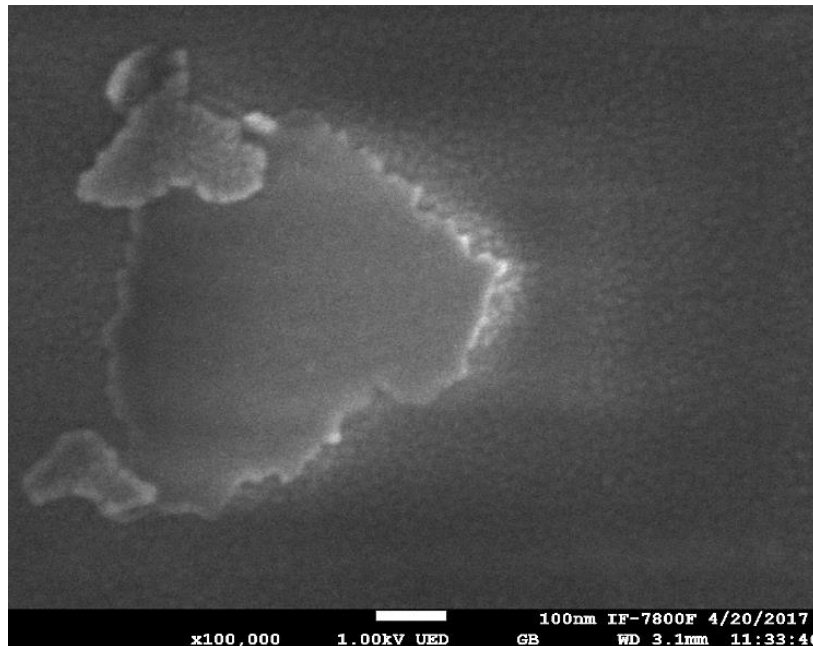


Figura28. Imagen SEM de los depósitos de películas delgadas de nanopartículas de aluminio sobre cuarzo. Se ocupó un aumento de 100,000 y una escala de 100 nm. En esta ilustración se observa el efecto de carga.

Sin embargo, los sustratos de cuarzo recubiertos con grafeno permitieron observaciones en SEM de excelente calidad, ya que la capa de grafeno en el cuarzo actúa como un medio para drenar los electrones que provienen del haz del microscopio y así se pueden evitar los efectos de carga, además, debido a su grosor aproximado de 0,4 nm [6], fue posible identificar que el grafeno no altera el crecimiento de Al-NP en el cuarzo. En otras palabras, los crecimientos de Al-NP en cuarzo recubierto con grafeno tienen las mismas características que los crecimientos de Al-NP en cuarzo. Asimismo se realizó un análisis elemental EDS (Espectroscopia de Dispersión de Energía) en SEM de las monocapas de Al-NP depositadas sobre cuarzo solo y recubierto con grafeno (Figura 29). Se ocupó un voltaje de aceleración de 5 kV, un vacío de 9.6×10^{-5} Pa y se utilizó un Detector de Energía Dispersiva para obtener la composición química de los elementos presentes en las monocapas de nanopartículas de aluminio sobre cuarzo solo y recubierto con grafeno.

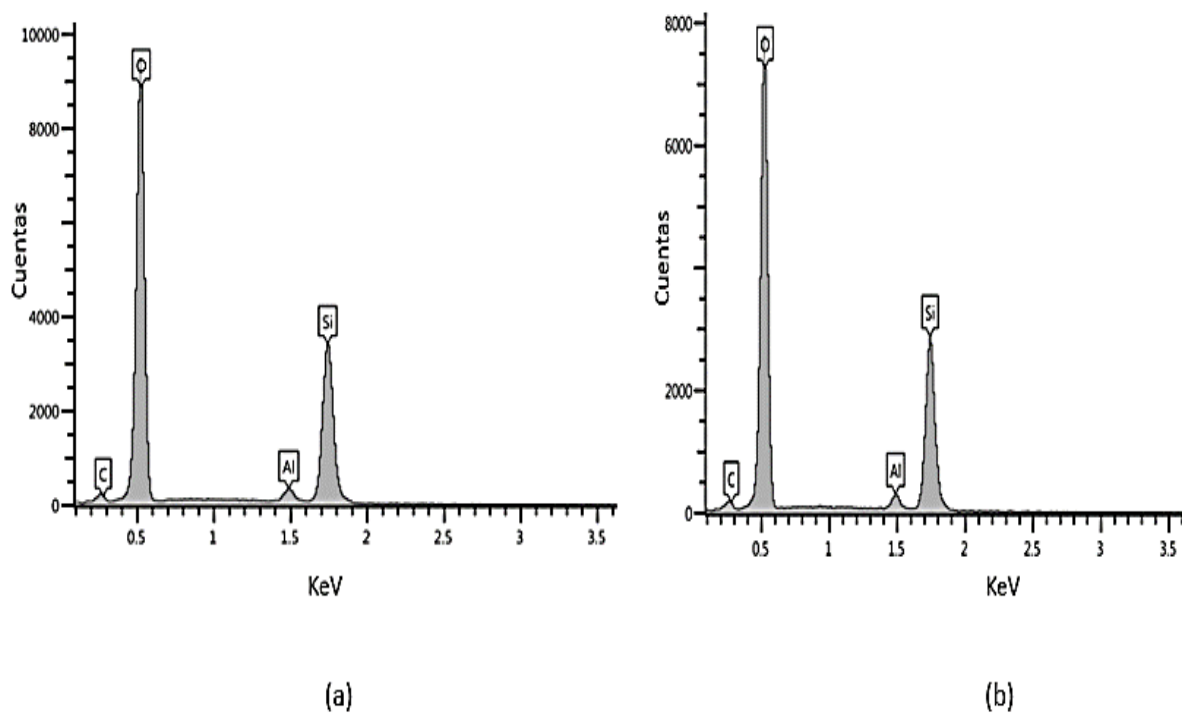


Figura 29. Espectros EDS de las muestras de Al-NP. En (a) se encuentra el EDS de Al-NP sobre cuarzo. En (b) se encuentra el EDS de Al-NP sobre cuarzo recubierto con una monocapa de grafeno.

En la tabla 3 se comparan los porcentajes en peso y atómico de los EDS de las muestras de Al-NPs crecidas en cuarzo solo y recubierto con una monocapa de grafeno. En los porcentajes atómicos y de peso de los crecimientos de Al-NPs se puede observar una composición similar, variando únicamente los porcentajes de carbono debido al grafeno utilizado.

Elemento	% W (a)	% Atómico (a)	% W (b)	% Atómico (b)
C	1.87	3.11	1.94	3.22
O	50.83	62.28	50.85	62.26
Al	2.75	3.03	2.54	2.87
Si	44.54	31.58	44.66	31.65
Total:	100.00	100.00	100.00	100.00

Tabla3. Composición química de los elementos presentes en las monocapas de Al-NPs. En (a) se muestra el porcentaje en peso y atómico del crecimiento de Al-NP sobre cuarzo. En (b) se observa el porcentaje en peso y atómico del crecimiento de Al-NP sobre cuarzo recubierto con una monocapa de grafeno.

Como se mencionó anteriormente, el uso de una capa de grafeno en la superficie del sustrato de cuarzo es imperceptible para el crecimiento de Al-NPs, y al mismo tiempo, permite la observación de SEM ayudando a la atenuación de los efectos de carga. También fue posible analizar mediante SEM los crecimientos de Al-NP realizados en la película de nitrato de celulosa montada en una rejilla de cobre de TEM.

Vale la pena comparar el depósito de la película delgada de aluminio en la rejilla de nitrato de celulosa y cuarzo recubierto con una monocapa de grafeno. En la figura 30 notamos que ambas muestras guardan una gran similitud, observando un crecimiento de partícula análogo en las micrografías de SEM de (A) y (B).

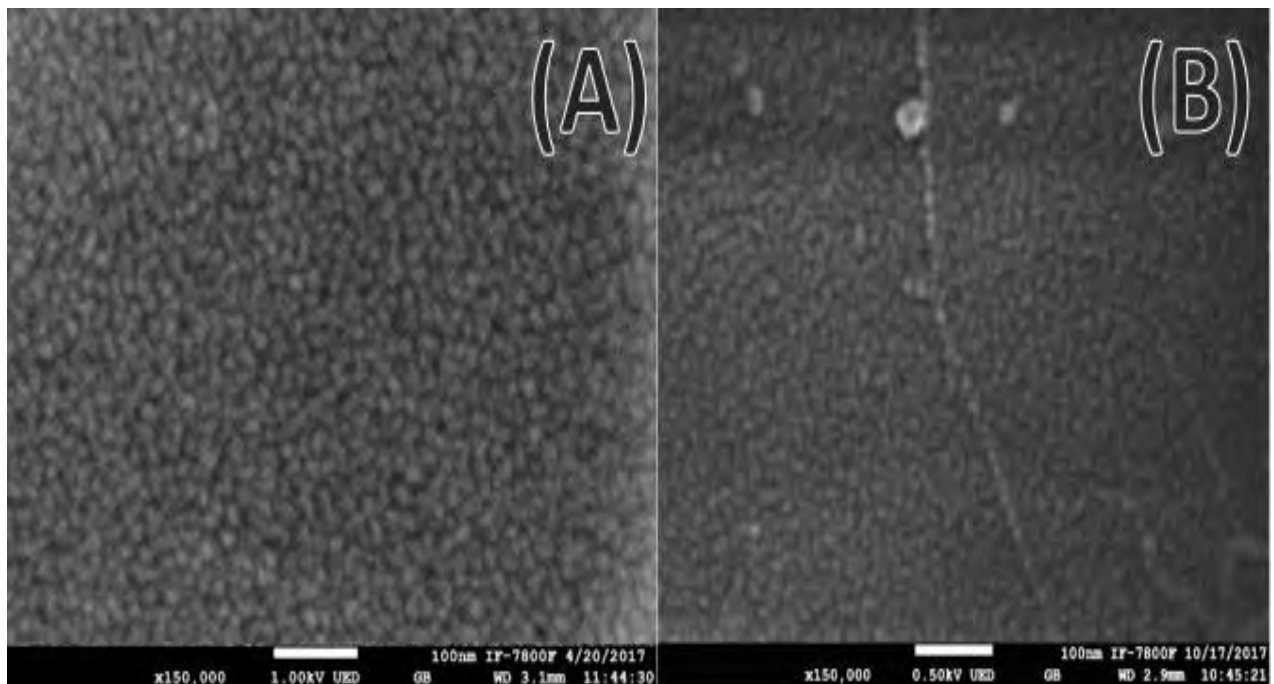


Figura30. Imágenes SEM de monocapas de nanopartículas de aluminio sobre rejilla de nitrato de celulosa (A) y cuarzo recubierto con una monocapa de grafeno (B). Se ocupó un aumento de 150,000 y una escala de 100 nm. En ambas ilustraciones se observa el crecimiento de partícula con una morfología similar cuasi esférica.

Cualitativamente es posible identificar dos características:

1. Las características nanométricas de los crecimientos realizados en nitrato de celulosa son prácticamente idénticas cuando se observan mediante SEM y cuando se observan mediante STEM.
2. Las características nanométricas de las partículas de aluminio crecidas en cuarzo recubierto de grafeno son prácticamente idénticas a las características de las partículas de Al cultivadas en nitrato de celulosa.

Para probar cuantitativamente estas similitudes, se realizó un análisis estadístico en los crecimientos de partícula de los depósitos de Al-NPs en cuarzo recubierto con grafeno y en nitrato de celulosa. La figura 31 muestra la distribución del tamaño de las partículas de Al-NP crecidas en cuarzo recubierto con grafeno y la figura 32 muestra la distribución del tamaño de las partículas de Al-NP crecidas en una rejilla de cobre recubierta con una película delgada de nitrato de celulosa, observadas por SEM.

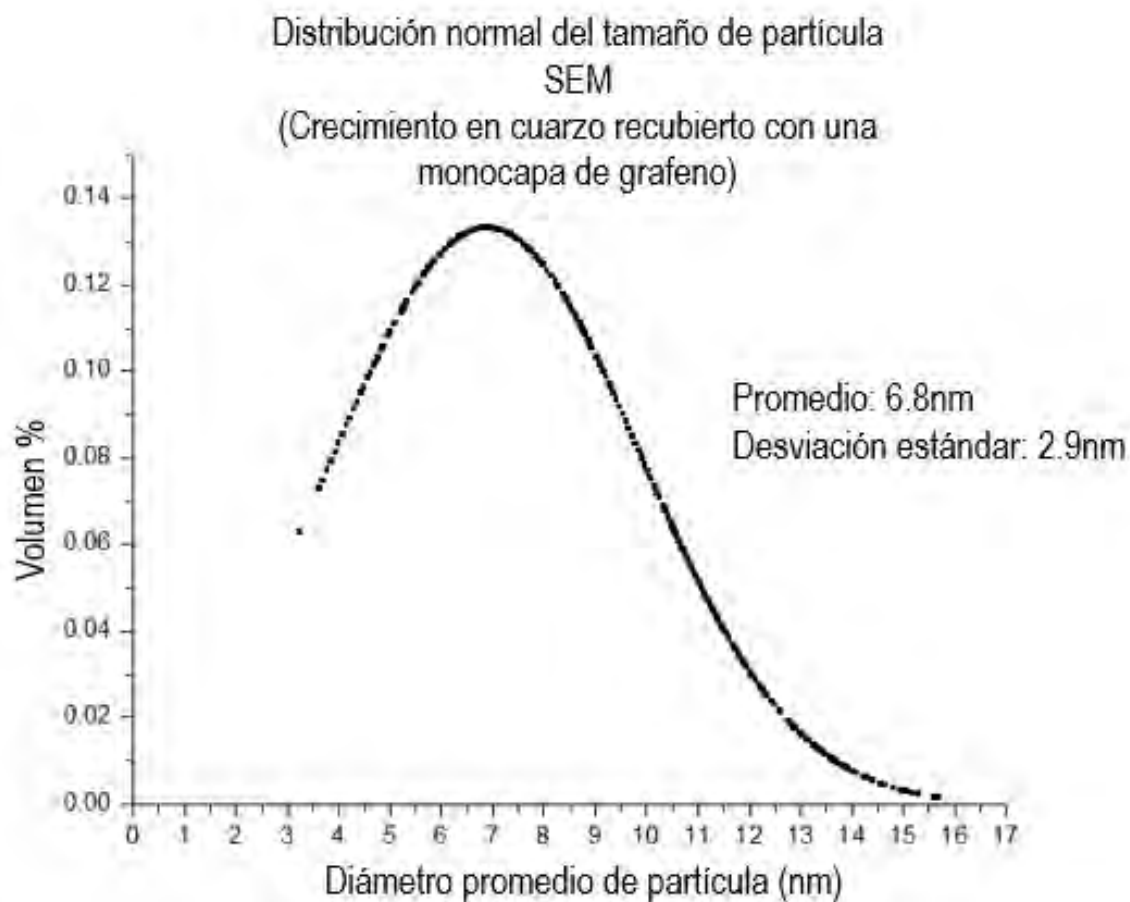


Figura31. Distribución del tamaño de partícula de Al-NP crecida en cuarzo recubierto con una monocapa de grafeno. La estadística se hizo usando micrografías SEM y contando una población de más de 1000 partículas. Se observa una distribución de partículas cuasi-normal. El diámetro promedio de partícula es de 6.8 nm y la desviación estándar es de 2.9 nm.

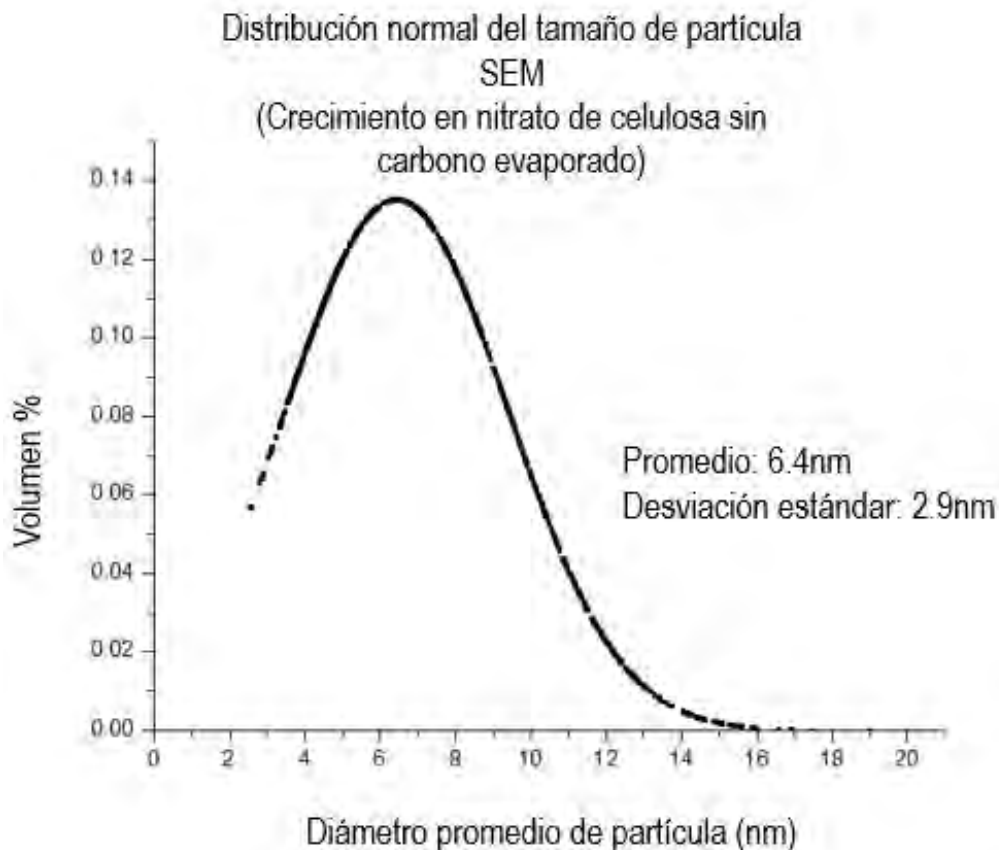


Figura32. Distribución del tamaño de partícula de Al-NP crecida en rejilla de cobre recubierta con nitrato de celulosa. La estadística se hizo usando micrografías SEM y un recuento de más de 1000 partículas. Se observa una distribución de partículas cuasi-normal. El diámetro promedio de partícula es de 6.4 nm y la desviación estándar es de 2.9 nm.

Para las muestras de la figura 31 y 32, se usaron más de 1000 partículas de población, y se contaron automáticamente. El tamaño promedio de las partículas de aluminio es de 6.8 y 6.4 nm con una desviación estándar de 2.9 nm para ambos sustratos. Esto último nos permite afirmar que los depósitos son un conjunto de nanopartículas con forma esferoidal distribuidas uniformemente sobre la superficie de los sustratos estudiados. Estas partículas tienen un diámetro promedio menor a 10 nm y son altamente reproducibles. Asimismo, la similitud del promedio de los diámetros de las nanopartículas de aluminio crecidas y las desviaciones estándar, confirma que los crecimientos son virtualmente iguales en ambos sustratos.

Por otro lado, para verificar la morfología de los depósitos del conjunto 2 de PDs, se analizaron los crecimientos de Al-NPs sobre vidrio y cuarzo con la técnica de AFM. En la figura 33 se observa una topografía en 2D y 3D del depósito de una película delgada sobre vidrio. La topografía en 2D se tomó en un área de 1200 nm x 1200 nm, en la cual, se pueden percibir partículas de aluminio esferoidales distribuidas en todo el sustrato. A causa del uso del sistema de pulverización catódica con arreglo magnetrón actuado mediante fuente de corriente directa notamos que las partículas grandes de aluminio están formadas por otras partículas de aluminio más pequeñas. En cuanto a la imagen en 3D se tiene un espesor máximo de 9.84 nm.

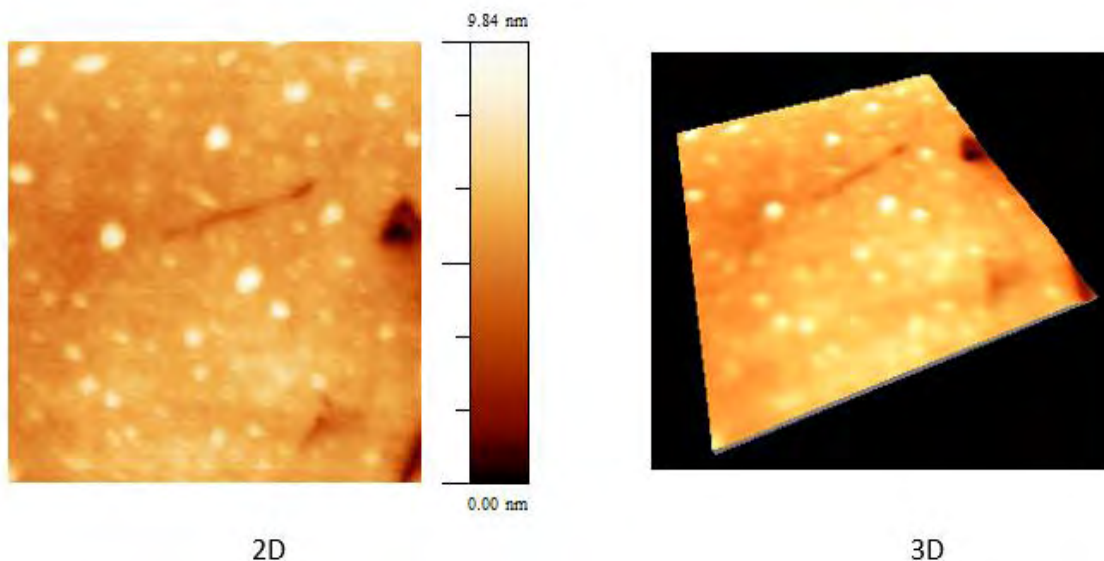


Figura33. Topografía de Al-NPs crecidas sobre vidrio por Microscopia de Fuerza Atómica (AFM) en un área de 1200 nm x 1200 nm.

En la figura 34 se observa nuevamente una topografía en 2D y 3D del depósito de una película delgada sobre cuarzo, en donde, la topografía en 2D se tomó en un área de 1200 nm x 1200 nm, en la cual, se pueden percibir partículas de aluminio esferoidales distribuidas en toda el área de manera aleatoria y aglomeraciones producidas por el método físico utilizado. En cuanto a la imagen en 3D se observa el depósito de las partículas de aluminio con un espesor máximo de 15.12 nm.

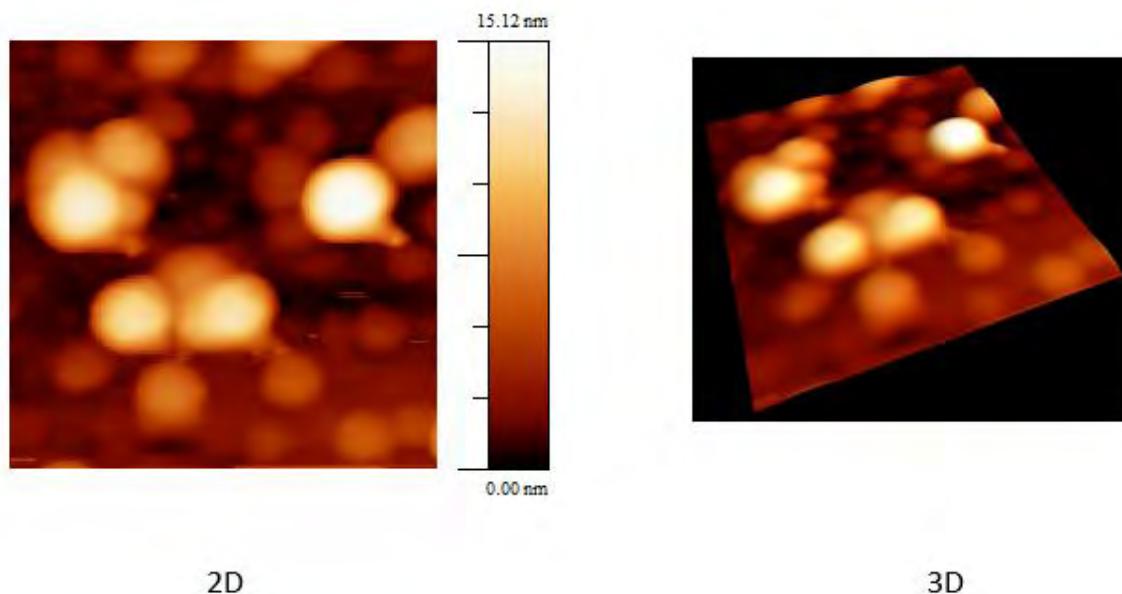


Figura34. Topografía de Al-NPs crecidas sobre cuarzo por Microscopia de Fuerza Atómica (AFM) en un área de 1200 nm x 1200 nm.

En relación con la medida del espesor del depósito, se usó un perfilómetro con una resolución de 10 nm. Como no se obtuvieron resultados de la prueba de perfilometría, se infirió que la película delgada de aluminio tiene un espesor por debajo del grosor de la resolución del equipo. En este sentido, y considerando los tamaños promedio de las Al-NP, se puede estimar que existe una distribución de partículas homogénea que forma una sola capa con un espesor menor al doble del tamaño promedio de las nanopartículas. En otras palabras obtuvimos una monocapa de nanopartículas de aluminio uniformemente distribuidas sobre la superficie de nitrocelulosa, cuarzo y grafeno.

V.4 Caracterización óptica

Al evaluar las resonancias plasmónicas de un conjunto de nanopartículas metálicas por medio de la técnica espectroscópica UV-Vis-NIR, se debe considerar la baja resolución espacial del espectrofotómetro Cary Varían 5000 [7]. En estas mediciones, lo que se observa es un fenómeno colectivo, es decir, el haz del equipo excita millones de nanopartículas a la vez. Es por eso que la reproducibilidad en los espectros de absorbancia prueba que hay homogeneidad a nivel milimétrico. Para evaluar la existencia de homogeneidad y la reproducibilidad milimétrica en los depósitos de nanopartículas de aluminio, realizamos crecimientos en sustratos de cuarzo en diferentes series de producción.

La Figura 35 muestra los espectros de absorbancia de cuatro cuarzos con película delgada de aluminio tomados al azar en diferentes series de producción de los PDs2. El decaimiento en las absorbancias en los espectros de absorción que se aprecian en la figura 36, se debe al cambio de la fuente en 350 nm en la región UV, cambio del detector y de red de difracción a 800 nm en la región del infrarrojo cercano, así como un cambio de detector a 2500 nm del espectrofotómetro.

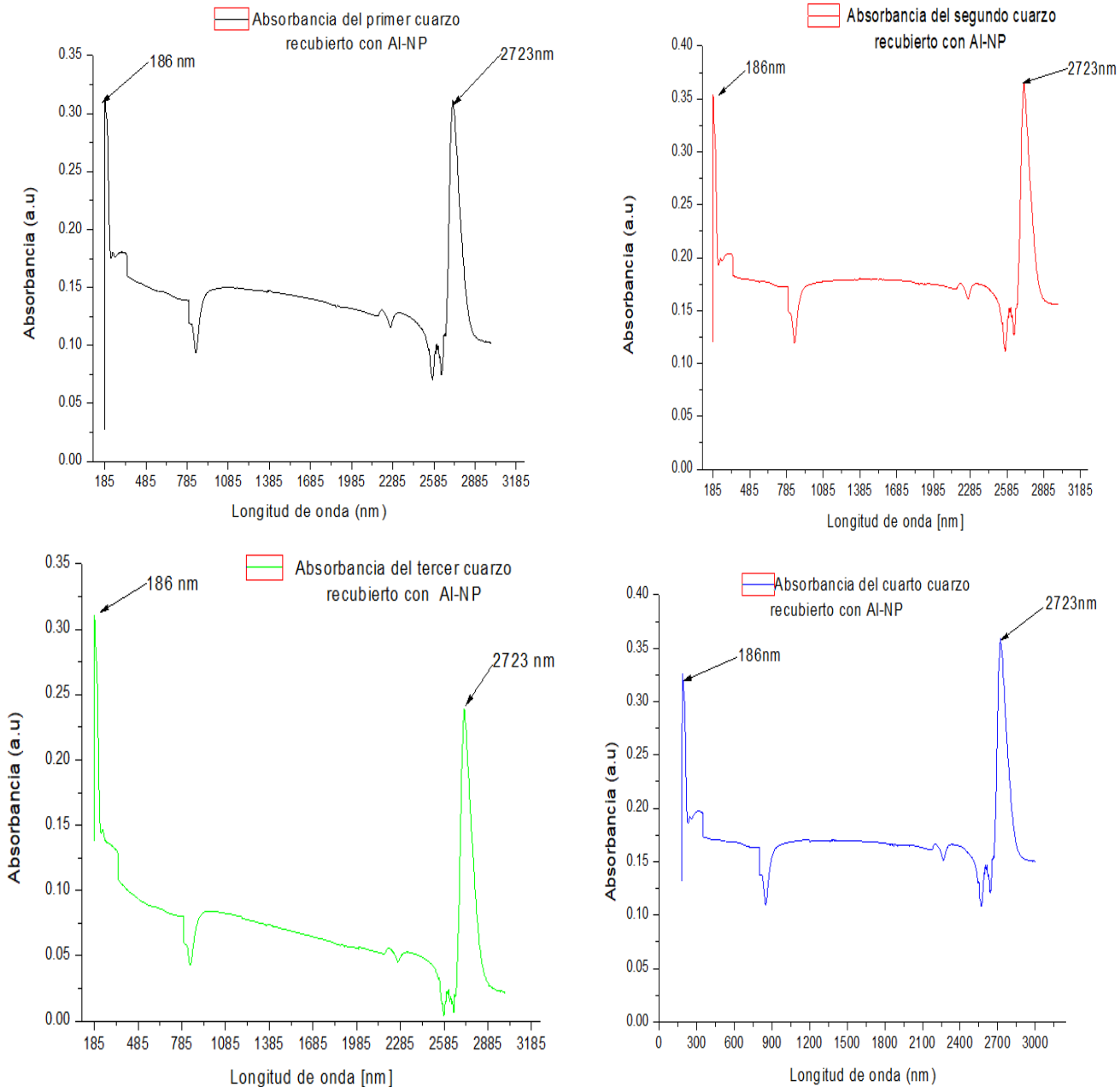


Figura35. Espectros de absorbancia de cuatro cuarzos recubiertos con una monocapa de nanoparticulas de aluminio (línea continua).Se observa una resonancia de plasmón de 186 nm y una absorción de 2723 nm. Los parámetros de depósito de las monocapas de nanoparticulas de aluminio son: tiempo de depósito de 5 segundos, presión base de 7×10^{-6} Torr, presión de reacción de 1.14×10^{-3} Torr y potencial de 0.1 kW.

Comparando las cuatro muestras en la figura 36 se distinguen varias características importantes: Primero, los cuatro espectros tienen patrones similares con ligeras variaciones en su absorbancia total (área bajo la línea continua de color). Esto se debe a cambios nanométricos en el grosor de la monocapa de Al-NPs. Es importante mencionar que el control de esos cambios está más allá de la capacidad de cualquier sistema de pulverización catódica DC, porque el depósito del blanco no es homogéneo, por causa de la distribución localizada del plasma debido al campo magnético arqueado, que produce un perfil de flujo no uniforme de iones positivos que pulverizan. En general, la máxima ionización en el plasma al usar el magnetrón, ocurre cuando el vector \vec{B} es paralelo al objetivo [1, 8,9]. En otras palabras, los iones se generan con frecuencia donde la componente z del campo magnético B_z es cero. Debido a que los iones no se ven afectados significativamente por el campo magnético, se aceleran directamente hacia el objetivo y provocan la pulverización catódica.

Asimismo, se identifica una resonancia plasmónica bien definida en 186 nm. En trabajos previos se ha informado que esta resonancia se debe al modo dipolar para partículas de diámetro menor a 10 nm [10,11], en donde, las longitudes de onda para los picos de las resonancias plasmónicas en función del tamaño lateral de la estructura, nos dice que conforme las partículas de Aluminio sean más pequeñas, la longitud de onda de resonancia se moverá hacia longitudes de onda del UV lejano. Además en los trabajos [10-12] se discute que para partículas cuasi esféricas con tamaño inferior a 10 nm depositadas en sílice, se espera que ocurra una resonancia en el ultravioleta de onda corta alrededor de 180 nm. Lo anterior es congruente con la resonancia reportada en la Figura 37.

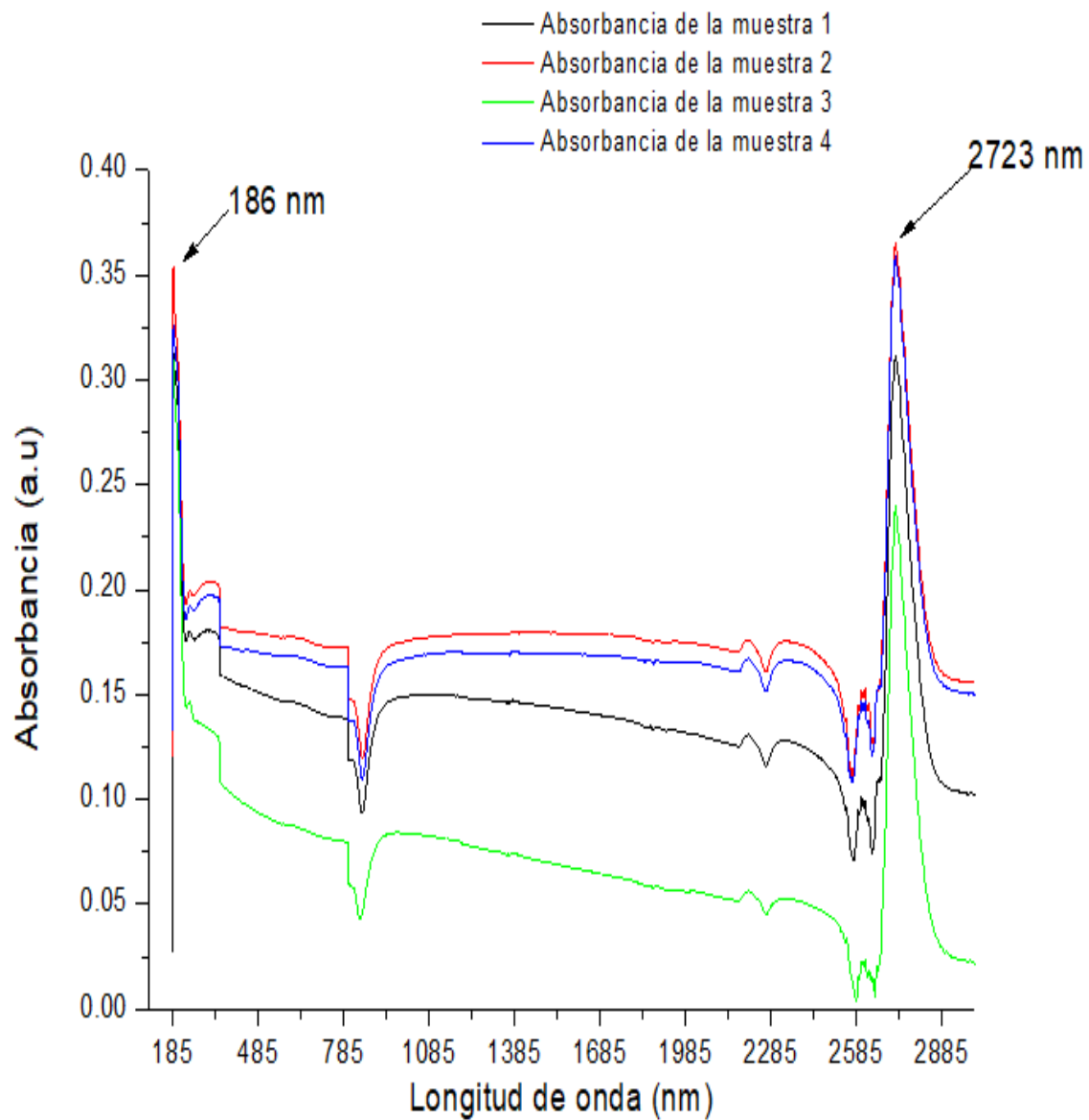


Figura36. Espectros de absorción de cuatro muestras tomadas al azar de un conjunto de muestras depositadas en diferentes series. En la sección ultravioleta del espectro, es posible identificar una resonancia plasmónica bien definida a 186 nm para las cuatro muestras. En la sección infrarroja de longitud de onda corta, se observa una absorción a 2723 nm. Este pico no es una resonancia plasmónica, sino una absorción en el infrarrojo de onda corta debido al sustrato de cuarzo de grado electrónico utilizado en este estudio [11].

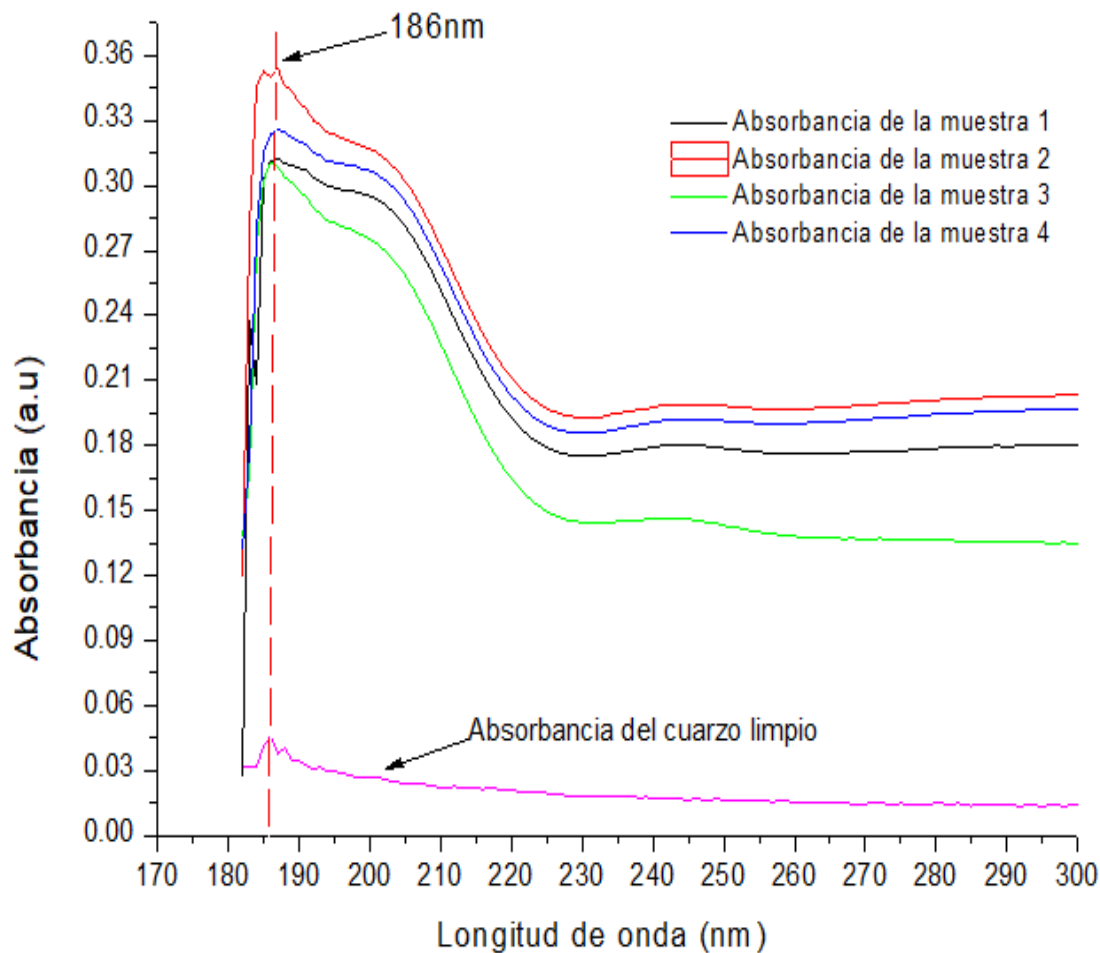


Figura37. Espectros de absorción de cuatro muestras tomadas al azar de un conjunto de muestras depositadas en diferentes series de producción. En esta ampliación, se identifica la resonancia plasmónica bien definida en 186 nm.

Conjuntamente se propone que esta resonancia de modo dipolar es insensible a la distribución de tamaños de Al-NPs depositadas, es decir, el tamaño promedio de las partículas de aluminio no importa, si está por debajo de 10 nm aparecerá una resonancia bien definida. Aún más llamativo es el hecho de que incluso cuando se forma una capa de óxido de aluminio en la superficie de todas las partículas, la resonancia plasmónica se observará si la capa de óxido está dentro de ciertos límites [13].

De igual manera, se identificó un pico a 2723 nm como se puede observar en la figura 38. Este pico no es una resonancia plasmónica, sino una absorción en el infrarrojo de onda corta debido al sustrato de cuarzo de grado electrónico utilizado en este estudio (línea rosa continua de la figura 38) [14].

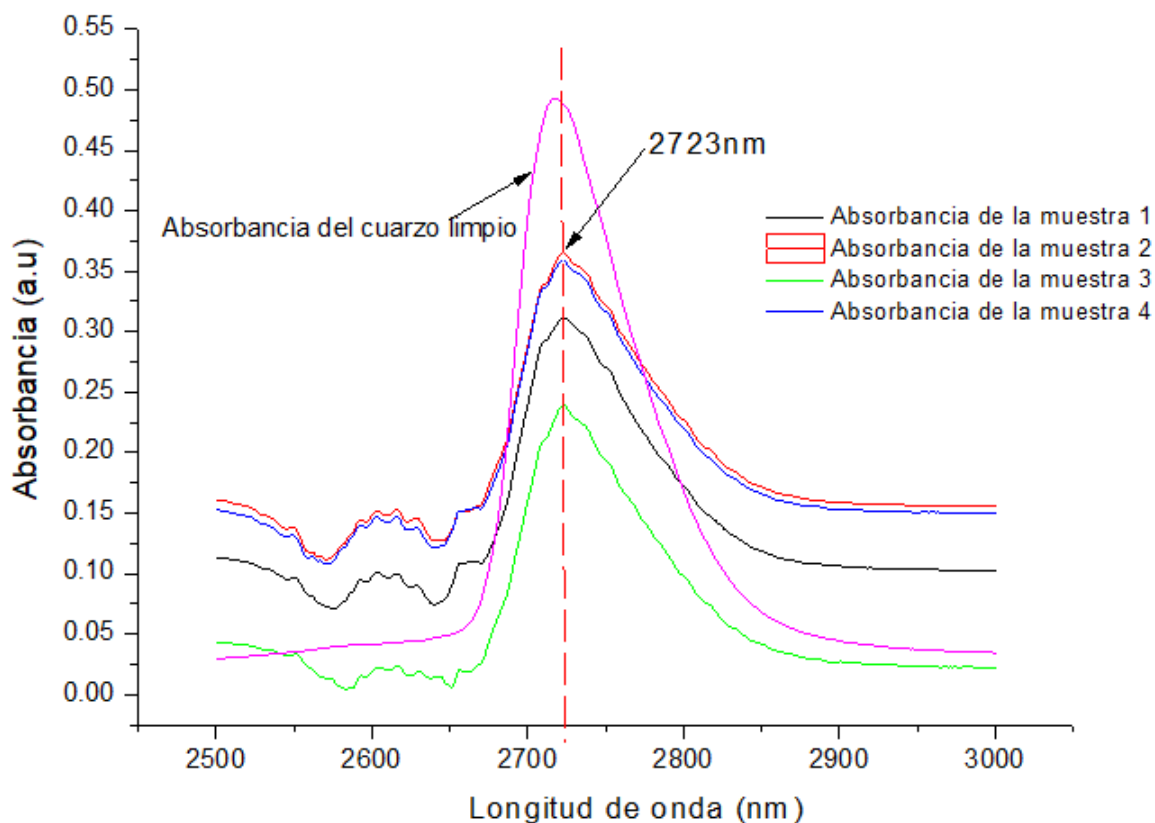


Figura38. Espectros de absorción de cuatro muestras tomadas al azar de un conjunto de muestras depositadas en diferentes series de producción. En esta ampliación del espectro en la región del infrarrojo cercano, se identifica la absorción en el infrarrojo de onda corta debido al sustrato de cuarzo definida en 2723 nm.

Por todo lo mencionado anteriormente, se puede afirmar que los depósitos de Al-NPs, cuentan con alta reproducibilidad y homogeneidad a nivel nanoestructural y milimétrico. Desde un punto de vista experimental, el Aluminio muestra un comportamiento plasmónico interesante en la radiación ultravioleta, siendo un metal bastante estable en ausencia de humedad [15] y a temperaturas moderadas [16].

1. Nakano, T.; Saitou, Y.; Oya, K. Transient evolution of the target erosion profile during magnetron sputtering: Dependence on gas pressure and magnetic configuration. *Surf. Coatings Technol.* **2017**, *326*, 436–442, doi:10.1016/j.surfcoat.2016.12.053.
2. Schneider, C. A.; Rasband, W. S.; Eliceiri, K. W. NIH Image to ImageJ: 25 years of image analysis. *Nat. Methods* **2012**, *9*, 671–675, doi:10.1038/nmeth.2089.
3. Rueden, C. T.; Schindelin, J.; Hiner, M. C.; DeZonia, B. E.; Walter, A. E.; Arena, E. T.; Eliceiri, K. W. ImageJ2: ImageJ for the next generation of scientific image data. *BMC Bioinformatics* **2017**, *18*, 529, doi:10.1186/s12859-017-1934-z.
4. Gutierrez, Y.; Ortiz, D.; Sanz, J. M.; Saiz, J. M.; Gonzalez, F.; Everitt, H. O.; Moreno, F. How an oxide shell affects the ultraviolet plasmonic behavior of Ga, Mg, and Al nanostructures. *Opt. Express* **2016**, *24*, 20621, doi:10.1364/OE.24.020621.
5. Tehuacanero-Cuapa, S.; Reyes-Gasga, J.; Rodríguez-Gómez, A.; Bahena, D.; Hernández-Calderón, I.; García-García, R. The low-loss EELS spectra from radiation damaged gold nanoparticles. *J. Appl. Phys.* **2016**, *120*, 164302, doi:10.1063/1.4965862.
6. Shearer, C. J.; Slattery, A. D.; Stapleton, A. J.; Shapter, J. G.; Gibson, C. T. Accurate thickness measurement of graphene. *Nanotechnology* **2016**, *27*, doi:10.1088/0957-4484/27/12/125704.
7. <https://www.agilent.com/en/products/uv-vis-uv-vis-nir/uv-vis-uv-vis-nir-systems/cary-5000-uv-vis-nir>
8. Hartmut Frey, Hamid R. Khan. *Handbook of Thin-Film Technology*, **2015**, doi:10.1007/978-3-642-05430-3
9. P. J Kelly, R. D Arnell, *Magnetron sputtering: a review of recent developments and applications*, Centre for Advanced Materials and Surface Engineering, University of Salford, **(2000)**; [https://doi.org/10.1016/S0042-207X\(99\)00189-X](https://doi.org/10.1016/S0042-207X(99)00189-X)
10. Muñoz-Rosas, A. L.; Rodríguez-Gómez, A.; Arenas-Alatorre, J. A.; Alonso-Huitrón, J. C. Photoluminescence enhancement from silicon quantum dots located in the vicinity of a monolayer of gold nanoparticles. *RSC Adv.* **2015**, *5*, 92923–92931, doi:10.1039/C5RA19114A

11. Taguchi, A.; Saito, Y.; Watanabe, K.; Yijian, S.; Kawata, S. Tailoring plasmon resonances in the deep-ultraviolet by size-tunable fabrication of aluminum nanostructures. *Appl. Phys. Lett.* **2012**, *101*, 81110, doi:10.1063/1.4747489.
12. Ekinci, Y.; Solak, H. H.; Löffler, J. F. Plasmon resonances of aluminum nanoparticles and nanorods. *J. Appl. Phys.* **2008**, *104*, 83107, doi:10.1063/1.2999370.
13. Gutierrez, Y.; Ortiz, D.; Sanz, J. M.; Saiz, J. M.; Gonzalez, F.; Everitt, H. O.; Moreno, F. How an oxide shell affects the ultraviolet plasmonic behavior of Ga, Mg, and Al nanostructures. *Opt. Express* **2016**, *24*, 20621, doi:10.1364/OE.24.020621.
14. Brown, R.N.; Kahan, A. Optical absorption of irradiated quartz in the near IR. *J. Phys. Chem. Solids* **1975**, *36*, 467–476. [CrossRef]
15. F. Sterl, N. Strohfeldt, R. Walter, R. Griessen, A. Tittl, and H. Giessen, “Aluminum as novel material for active plasmonics in the visible wavelength range,” *Nano Lett.* *15*(12), 7949–7955 (**2015**), doi: 10.1021/acs.nanolett.5b03029
16. M. W. Knight, N. S. King, L. Liu, H. O. Everitt, P. Nordlander, and N. J. Halas, “Aluminum for plasmonics,” *ACS Nano* *8*(1), 834–840 (**2014**), doi:10.1021/nn405495q

En este trabajo se abordó uno de los principales desafíos técnicos presentados para la fabricación de nanoestructuras de aluminio, ya que se logró obtener nanoestructuras con resonancias plasmónicas altamente reproducibles crecidas por una técnica simple de bajo costo y fácil fabricación.

Se demostró que es posible determinar parámetros de depósito óptimos (PDs), de modo que, mediante el uso de un sistema de pulverización catódica con arreglo magnetrón actuado mediante fuente de corriente directa, se puede alcanzar una Conformación Exitosa de Nanopartículas (CEN) de Aluminio sobre sustratos de vidrio, rejilla de cobre recubierta con una película delgada de nitrato de celulosa, cuarzo y cuarzo recubierto con una monocapa de grafeno. Se encontraron dos conjuntos de parámetros de depósito.

Los Parámetros de depósito óptimos del conjunto 2 (PDs2) cumplieron con los criterios de CEN, ya que las películas delgadas de Al-NPs cuentan con formas de partículas regulares distribuidas aleatoriamente sobre todo el sustrato y una distancia interpartícula de un nanómetro. Los PDs2 óptimos son: a) presión en la cámara de reacción de vacío de 1.14×10^{-3} Torr, b) una potencia DC de 0.1 kW, c) un tiempo de depósito de 5 segundos, d) una distancia del magnetrón al sustrato de 13 cm.

Para obtener la Conformación Exitosa de Nanopartículas de Aluminio en los PDs2, se tomó en cuenta la posición del sustrato en el plano de depósito, haciendo coincidir el centro geométrico del sustrato con el punto de mayor erosión producido por el desbaste iónico del magnetrón. Lo anterior se confirmó mediante la caracterización nanoestructural y óptica. No obstante, los Parámetros de depósito del conjunto 1 (PDs1) no cumplieron los criterios de CEN, debido a que las formas de partículas eran irregulares y tenían una distancia interpartícula casi nula.

En particular, se realizaron monocapas de Al-NPs con una excelente distribución uniforme sobre la superficie de los sustratos mencionados anteriormente, con formas esferoidales y diámetros de partícula promedio por debajo de 10 nm. El sistema se considera como monocapa de nanopartículas cuando el espesor del campo sobre el sustrato no es mayor a dos veces el diámetro promedio de partícula.

Con la ayuda de la caracterización nanoestructural de las monocapas de Al-NP, se identificó que existe una gran reproducibilidad a nivel nanoestructural y mediante mediciones de absorbancia se observó que la reproducibilidad se extiende a escalas milimétricas. En otras palabras, se logró preservar la forma, tamaño promedio y distribución de las nanopartículas en cada depósito realizado en áreas considerablemente grandes.

En el sustrato de cuarzo recubierto con una monocapa de grafeno se demostró por Microscopia Electrónica de Barrido que el grafeno no modifica el crecimiento de las partículas y permite la observación de las mismas sobre un sustrato sólido.

Por otro lado, se encontró que para partículas con diámetro promedio menor a 10 nm se tiene una resonancia bien definida en el ultravioleta lejano (186 nm), debido a la oscilación colectiva de los electrones de las partículas, sin embargo, al aumentar el diámetro de la partícula y el espesor de la película delgada, la resonancia se recorre ligeramente hacia el ultravioleta cercano y la intensidad de la resonancia aumenta. Conjuntamente se comprobó que esta resonancia de modo dipolar es insensible a la distribución de tamaños de Al-NPs depositadas incluso cuando se forme una capa de óxido de aluminio en la superficie de todas las partículas, la resonancia plasmónica se observará.

Finalmente los análisis por EDS y XRD nos permiten concluir que el método Sputtering es adecuado para obtener películas delgadas con la composición química equivalente a la del blanco con una alta reproducibilidad, puesto que el método permite fácilmente controlar y repetir con precisión el crecimiento de partícula.

PUBLICACIONES ORIGINADAS DE LA TESIS

A continuación se reportan las contribuciones publicadas a partir de esta tesis.

VII.I. Artículo publicado en revista indizada de circulación internacional

1. **Simple fabrication and characterization of an aluminum nanoparticles monolayer with well-defined plasmonic resonances in the far ultraviolet**, Metals, doi: 10.3390/met8010067

Publicado: 18 de Enero de 2018

María del Pilar Aguilar-Del-Valle, Héctor de Jesús Cruz-Manjarrez y Arturo Rodríguez-Gómez*.

VII.II. Participación en Congreso Internacional

1. **Growth of metallic thin films over the surface of dielectric substrates by dc sputtering: the influence of deposition parameters**. Symposium F.5, Sensing Materials at the XXVI International Materials Research Congress. Cancún, Quintana Roo. México, 20 al 25 de agosto de 2017.

María del Pilar Aguilar del Valle y Arturo Rodríguez Gómez.