



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
POSGRADO EN CIENCIAS E INGENIERÍA DE MATERIALES
INSITUTO DE CIENCIAS APLICADAS Y TECNOLOGÍA

**“MODIFICACIÓN MORFOLÓGICA DE NANOESTRUCTURAS METÁLICAS MEDIANTE
IRRADIACIÓN CON LÁSER PULSADO”**

TESIS:

PARA OPTAR POR EL GRADO DE
MAESTRÍA EN CIENCIAS E INGENIERÍA DE MATERIALES

PRESENTA:

ARTEMISA MAZÓN MARTÍNEZ

TUTOR PRINCIPAL:

DRA. CITLALI SÁNCHEZ AKÉ
INSITUTO DE CIENCIAS APLICADAS Y TECNOLOGÍA

COMITÉ TUTOR:

DR. JORGE ALEJANDRO REYES ESQUEDA
INSTITUTO DE FÍSICA

DR. CRESCENCIO GARCÍA SEGUNDO
INSTITUTO DE CIENCIAS APLICADAS Y TECNOLOGÍA

CIUDAD UNIVERSITARIA, CIUDAD DE MÉXICO, 17 AGOSTO 2020



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Para David,
que esto solo sea el comienzo de
nuestro camino juntos.

Agradecimientos

Quisiera agradecer en primera instancia a la Dra. Citlali Sánchez Aké por su guía y apoyo durante el desarrollo de este proyecto, que se vio más allá del ámbito académico. También por darme la oportunidad de participar en congresos y siempre estar presente con consejos y motivación.

Al Dr. Jorge Alejandro Reyes Esqueda miembro del comité tutor por sus comentarios y sugerencias y en especial al Dr. Crescencio García Segundo por todo el apoyo brindado y su generosidad, y su entusiasmo y

A los miembros del jurado la Dra. Bertha Molino Brito, al Dr. Jaime Santoyo Salazar, al Dr. Guillermo Santana Rodríguez y al Dr. Rubén Mendoza Cruz por sus comentarios y observaciones para mejorar el presente trabajo.

Al Carlos Raúl Magaña Zavala y Samuel Tehuacanero del Laboratorio Central de Microscopía del Instituto de Física de la UNAM (IFUNAM) por su paciencia y excelente trabajo al realizar la microscopía electrónica de barrido de las muestras caracterizadas en esta tesis.

A la Dra. Tiziana Cesca del grupo de Nanoestructuras de la Universidad de Padova, Italia, por proveer las muestras de nanoprismas. A Alejandro Esparza por el depósito de las películas delgadas utilizadas.

Al Instituto de Investigaciones Aplicadas y Desarrollo Tecnológico (ICAT) por permitirme hacer uso de sus instalaciones y recursos. Particularmente a las personas del Laboratorio de Fotofísica y Películas Delgadas, el Dr. Mayo Villagrán, el Dr. Tupak García, la Dra. Beatriz de la Mora, la Dra. Rosalba Castañeda por los consejos, discusiones, apoyo y hacerme sentir como en un pequeño hogar. A mis compañeros Jos, Gina, Isaac, Fernando, Albelto, Diana, Diana, Atzin, Erick, Ulises, José Luis y Osmar por su amistad, apoyo y tantas risas. En particular gracias a Jean, por tantos obstáculos superados juntos (y contando).

A la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM) y a sus profesores por permitirme una formación académica excelente y brindar tantas oportunidades a sus estudiantes. Así como por la beca otorgada a través del proyecto IG100418 del Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación Tecnológica (PAPIIT) durante el último semestre de la maestría y al proyecto de CONACyT 2019 A1-S-23112 por los recursos para poder realizar este proyecto.

A CONACyT por la beca otorgada que me permitió realizar y concluir los estudios de maestría con éxito.

Finalmente, quiero agradecer a todas las personas que me han acompañado durante esta etapa de mi vida. Toño, Omar, Sebastián y Marianita por todo el cariño, apoyo incondicional que me han brindado y su amistad.

A mi madre Artemisa, mi hermana Eira y mi hermano Lisandro por siempre impulsarme a cumplir mis sueños, porque puedo ser la persona que soy gracias a su apoyo y amor. A la familia que formé durante este tiempo, David, Casilda, Helga y Pichirilo.

Resumen

Las nanoestructuras metálicas han tenido un gran desarrollo en los últimos años debido a sus propiedades ópticas lineales y no lineales, las cuales las hacen materiales prometedores en una gran variedad de aplicaciones en distintas ramas de la industria. Su respuesta óptica depende de propiedades tales como tamaño, geometría, distribución espacial y medio circundante por mencionar algunas, por lo que existe interés en desarrollar métodos capaces de producir nanoestructuras con características específicas.

Trabajos previos han demostrado que al irradiar con láser pulsado nanoestructuras metálicas (desde películas delgadas a nanopartículas con diferentes geometrías) que se encuentran sobre sustratos dieléctricos a fluencias a las cuales el material alcanza o incluso supera su temperatura de fusión, se puede modificar su morfología. Se han investigado los distintos procesos físicos (como fusión, evaporación y ablación entre otros) que toman parte en esta transformación, sin embargo, no muchos estudios experimentales reportan los umbrales exactos de fluencia para cada proceso. Esto sería de vital importancia para identificar el mecanismo exacto que modifica la morfología de las nanopartículas.

La poca cantidad de resultados reportados se debe en a la falta de control en la distribución espacial de energía del pulso láser (perfil de haz), lo que genera que la temperatura a la que se calienta el material no sea homogénea y el umbral de modificación no sea claro. Un mejor conocimiento de los procesos físicos involucrados y los umbrales en lo que se presentan puede llevar a un mejor control en la síntesis de las nanopartículas.

En este trabajo se proponen dos distintos perfiles de distribución de energía para el estudio del efecto de la fluencia en la modificación por irradiación láser, de películas delgadas de Au y nanoprismas en arreglos ordenados de Au, Cr y una combinación bicapa de ambos metales. El primero es un perfil obtenido mediante un homogeneizador que suaviza las irregularidades en el perfil de intensidades del haz y lo hace más uniforme. El segundo es el perfil de intensidades generadas por la difracción del haz láser mediante una abertura circular en el régimen de campo lejano. Se pretende utilizar estos perfiles de intensidad particularmente para estudiar la modificación de dos nanoestructuras distintas que han sido ampliamente estudiadas en la literatura: películas delgadas metálicas obtenidas por sputtering y nanoprismas metálicos en arreglos ordenados.

Se estudió la modificación de películas delgadas de Au de espesores 20 y 35 nm depositadas por sputtering sobre vidrio SLG (soda lime glass) por irradiación láser con pulsos de 7 ns y longitud de onda de 355 nm. Para los nanoprismas, se eligieron Au, Cr y una combinación bicapa de ambos metales sobre los sustratos SLG y SiO₂. Esto para estudiar la influencia de las propiedades físicas del sustrato en la modificación de las nanoestructuras, ya que ambos tienen una composición química similar pero propiedades termodinámicas distintas.

Mediante la difracción por la abertura circular, se logró obtener un perfil de distribución de intensidad del haz láser bien definido. Esto permitió estudiar las diferentes etapas de modificación de las películas delgadas y los nanoprismas, así como determinar los umbrales de dicha modificación.

En películas delgadas, se observó cualitativamente la modificación generada por el haz láser por medio de imágenes obtenidas en un microscopio óptico, ya que el aumento en la fluencia induce

un cambio en el espectro de absorción óptica en función de la fluencia, lo que se ve como un cambio en el color de la película con respecto al que se tenía inicialmente.

En los nanoprismas, este perfil obtenido por difracción permitió estudiar distintas etapas en la modificación de la morfología en función de la fluencia, por ejemplo redondeamiento de las puntas, una geometría esférica, desplazamiento del lugar inicial del nanoprisma, evaporación y finalmente para algunos casos una modificación en el sustrato en el que se encontraban. Cada uno de los metales estudiados presentó distintas etapas en su modificación a distintas fluencias. En algunos casos, se encontraban separadas por apenas unos cuantos mJ/cm^2 , lo que habla de la sensibilidad de la modificación en las nanopartículas. Se encontró además que el sustrato es de fundamental importancia, ya que los nanoprismas sobre SiO_2 requieren más energía de irradiación para modificarse que los que se encontraban en el SLG para todos los metales estudiados.

Abstract

Metallic nanostructures have had a great development in the last years due their linear and non-linear optical properties, which make them promising materials in a variety of applications in different branches of the industry. These optical properties depend on their physical properties such as size, geometry, spatial distribution and surrounding media, to name a few, so there is interest in the development of methods capable of producing nanostructures with specific characteristics.

Previous works have shown that by irradiating metallic nanostructures (from thin films to geometries with a nanometric scale), at fluences above its melting threshold on a dielectric substrate with short pulses, its morphology can be modified. The different physical processes that take part in this transformation have been investigated, however, not many experimental studies report the fluence thresholds for each one, even failing to know exactly if they can be kept separately when irradiating.

Knowledge of the threshold at which each process occurs is of vital importance when modifying the morphology of nanostructures, since it can bring a better understanding of the physical processes involved and this can lead to better control in the synthesis of nanoparticles. The low number of reported results is mainly due to the lack of control in the spatial distribution of energy of the laser pulse, which causes that the temperature at which the material is heated is not homogeneous and the threshold of modification is not clear.

In this work, two different irradiation profiles are proposed to study the effect of fluence on the modification of metallic nanostructures. One is a flat *top hat* profile obtained using a homogenizer, and the other is the profile of intensities generated by laser beam diffraction through a circular aperture in the far field regime. It is intended to use these profiles particularly to study the modification of two different nanostructures that have been studied in the literature: thin films obtained by sputtering and metallic nanoprisms in ordered arrangements.

The modification of Au thin films of 20 and 35 nm thicknesses deposited by sputtering on SLG glass (soda lime glass) was studied by laser irradiation with pulses of 7 ns and wavelength of 355 nm at different fluences. For the nanoprisms, Au, Cr and a bilayer combination of both metals were chosen on the SLG and SiO₂ substrates with the same laser parameters. Two substrates were chosen to study the influence of their physical properties on the modification of nanostructures, since both have a similar chemical composition but different thermodynamic properties.

By diffraction through the circular opening, a well-defined intensity profile was obtained. This allowed us to study the modification process of the nanostructures and their modification thresholds. In thin films, it was observed qualitatively by means of images obtained in a transmission light microscope that the increase in fluence induces a change in the absorption peak of the nanoparticle spectrum towards red, as predicted by theoretical models. In nanoprisms, this profile allowed studying the process of modifying the morphology as a function of fluence, finding that the difference between the stages of modification is a of some mJ/cm². Furthermore, it was found that the substrate is of fundamental importance, since the nanoprisms on SiO₂ require more irradiation energy for the modification process than those found in the SLG for all metals.

Tabla de contenido

Agradecimientos	3
Resumen.....	4
Introducción	8
Objetivos	9
Objetivo principal.....	9
Objetivos particulares	9
Hipótesis.....	10
Capítulo 1: Marco teórico	12
1.1 Propiedades ópticas de las nanoestructuras	12
1.2 Métodos de síntesis de nanoestructuras	19
1.2.1 Litografía de nanoesferas	20
1.2.3 Irradiación con láser pulsado	22
1.3 Efecto del perfil del haz en el procesamiento por láser pulsado	34
1.3.1 El uso de difracción de Fraunhofer para un perfil controlado	36
Capítulo 2: Técnicas experimentales y metodología	40
2.1 Síntesis de las muestras	40
2.2.1 Depósito de películas delgadas por sputtering	40
2.1.2 Litografía de nanoesferas	41
2.2 Irradiación con láser pulsado	43
2.2.1 Caracterización del haz láser	43
2.2.2 Montaje experimental con el homogeneizador	45
2.2.3 Montaje experimental con abertura circular	46
2.3 Caracterización por SEM	49
Capítulo 3: Resultados y discusión	53
3.1 Irradiación usando el homogeneizador	53
3.2 Irradiación de películas delgadas con el perfil de intensidad de Airy	57
3.3 Irradiación de nanoprismas metálicos con el perfil de intensidad de Airy	67
3.3.1 Irradiación de los nanoprismas de Cr	68
3.2.2 Irradiación de los nanoprismas de Au	79
3.2.3 Irradiación de los nanoprismas bicapa Au/Cr	89
3.2.4 Comparación de la modificación de los nanoprismas de los distintos metales.....	101
Conclusiones	105
Apéndice: Reproducibilidad y simetría del perfil de irradiación (Disco de Airy)	106
Bibliografía	123

Introducción

En los últimos años ha ido en aumento el desarrollo de una rama de la nanotecnología que tiene como objetivo estudiar y explotar las propiedades plasmónicas de los materiales conductores a nanoescala. Esta rama, conocida como nanoplasmónica, ha llamado el interés de la comunidad científica debido a su potencial en diversas aplicaciones, las cuales abarcan desde áreas médicas y biológicas hasta electrónicas y ambientales. Dichas propiedades dependen tanto del material del que estén hechas las nanoestructuras, como de su geometría, distribución espacial y sustrato sobre el que están soportadas.

Con este interés, se han desarrollado diversas técnicas de síntesis de nanoestructuras con las cuales se han logrado obtener una amplia gama de geometrías y distribuciones, sin embargo, no todas las técnicas pueden lograr todas las geometrías o las distribuciones espaciales necesarias para obtener los arreglos de nanoestructuras de interés. Entre estas técnicas destacan para este trabajo la litografía coloidal y la síntesis por irradiación láser.

La irradiación con láser pulsado es una técnica que permite la modificación de materiales de manera controlada. Como su nombre lo indica, consiste en hacer incidir un haz láser sobre la superficie de un material lo que deposita una gran densidad de energía sobre su superficie. Esta energía eleva la temperatura lo que lleva a procesos físicos que modifican la zona de incidencia del láser. Tiene numerosas aplicaciones en la electrónica, optoelectrónica, procesamiento de materiales e incluso la industria automotriz. En todas estas aplicaciones se requiere de gran precisión, lo cual lo hace una técnica muy popular actualmente si además se considera el hecho de que es fácilmente controlable y limpia ambientalmente.

En particular, para ciertas condiciones de la irradiación se puede lograr sintetizar nanopartículas de morfología casi esférica a partir de películas delgadas o de otras nanopartículas de diversas morfologías. Para el caso de las películas delgadas, las nanopartículas esféricas resultantes, el tamaño y distribución final depende tanto de las variables del láser (longitud de onda, energía, duración de pulso láser, número de pulsos) como de las del material irradiado (composición, espesor, sustrato). Suelen tener una distribución aleatoria espacial y se tiene una variación en los tamaños. Entre las ventajas de sintetizar nanopartículas por este método se encuentran su rapidez, bajo costo, ser libre de residuos químicos, y que la modificación se puede hacer de manera localizada y bajo ciertas condiciones la superficie del sustrato que las soporta permanece intacta.

Para poder lograr arreglos ordenados mediante la síntesis por irradiación láser, autores [1] han propuesto su combinación con la técnica de litografía coloidal. La litografía coloidal es una técnica que es fácil, de bajo costo, eficiente, rápida y puede sintetizar distintas geometrías de nanoestructuras con alto grado de control y reproducibilidad. Consiste en el recubrimiento de una superficie con partículas coloidales monodispersas cuyo tamaño van desde nanómetros a varios micrómetros. Estas partículas se auto ordenan de una manera periódica funcionando como una máscara para el depósito de otro material sobre esta plantilla. Después del depósito, al remover las partículas coloidales mediante métodos químicos o físicos queda un arreglo periódico del material depositado. La nanoestructura resultante de este arreglo depende del tamaño de partícula coloidal y el espaciamiento entre ellas principalmente, por lo que entre sus desventajas está que para una distribución espacial definida solo se puede tener un tamaño de

nanoestructura resultante [2]. Además, no es posible obtener todas las geometrías de nanoestructuras deseadas, y la geometría más común obtenida es de prismas.

Al combinar ambas técnicas irradiando las nanoestructuras obtenidas por litografía coloidal con láser pulsado, se han logrado modificar su morfología y obtener nanopartículas esféricas en arreglos ordenados. Aunque ya se ha estudiado extensivamente cómo la energía del láser modifica las nanoestructuras, aún no se tiene una comprensión completa de los mecanismos involucrados en la irradiación con láser. Estudios previos han determinado que la interacción depende de la longitud de onda del láser, la duración del pulso, la intensidad de irradiación, las propiedades térmicas y ópticas del material, la presión y composición de los alrededores entre otros. Cada uno de estos parámetros induce mecanismos que conjuntamente afectan el resultado final [3,4].

En el caso de la irradiación con pulsos láser de duración de nanosegundos puede existir, dependiendo de los factores mencionados, el calentamiento del material, transformaciones de fase heterogéneas y homogéneas, formación de una nube de plasma, transferencia de calor, generación y propagación de ondas mecánicas y fenómenos de transporte de masa entre otros. Estos procesos están interrelacionados entre sí, suceden en los mismos intervalos temporales y por tanto es difícil diferenciar uno de otro experimentalmente.

Pocos trabajos le dan la importancia necesaria a la distribución de energía del perfil del haz láser con el que se realiza la irradiación. En general, varios trabajos no mencionan qué tipo de perfil se tiene ni las consideraciones experimentales que se hacen para calcular la energía. Ya que además el perfil cambia dependiendo del modelo del láser, y todos presentan fluctuaciones en la distribución de la energía espacialmente, se tiene problema cuando se quiere un estudio preciso de la evolución del cambio de morfología de las nanoestructuras conforme se aumenta la energía del láser, lo cual es fundamental si se pretenden estudiar los procesos involucrados en dicha transformación. Un mejor entendimiento de los procesos involucrados en la modificación de nanoestructuras por medio de irradiación láser puede llevar a una mejora en la metodología de modificación de estos, haciéndolos un potencial método para futuras aplicaciones.

En este trabajo se realiza la irradiación de películas delgadas y nanoprismas metálicos con un perfil de haz con una distribución de energía espacial bien conocida, que permite estudiar la dependencia entre la fluencia de irradiación y el proceso de modificación de las nanoestructuras antes mencionadas.

Objetivos

Objetivo principal

El objetivo de esta tesis es producir un perfil de irradiación bien definido espacialmente para estudiar el efecto de la fluencia sobre la modificación de películas delgadas y nanoprismas metálicos por irradiación láser.

Objetivos particulares

- Producir un perfil de irradiación con una distribución de energía conocida.
- Con los perfiles producidos, estudiar el efecto de fluencia del láser al irradiar dos tipos de nanoestructuras metálicas: películas delgadas de Au y nanoprismas de Au, Cr, y una combinación bicapa de Au y Cr.

- Determinar los rangos de densidad de energía (fluencia) para los cuales al irradiar películas delgadas se produce ablación, formación de nanopartículas y modificación del sustrato.
- Determinar los rangos de densidad de energía (fluencia) para los cuales al irradiar los nanoprismas metálicos se genera modificación de su morfología, una morfología esférica, fragmentación, ablación y modificación del sustrato.
- Analizar las diferencias en la morfología de las nanopartículas producidas en dos sustratos con propiedades físicas distintas: SLG y SiO₂.

Hipótesis

El utilizar un homogenizador óptico va a suavizar las irregularidades del perfil del haz láser creando una distribución de energía más uniforme, en donde se va a poder calcular la fluencia a la cual se está irradiando las nanoestructuras que se quieren estudiar. Por otro lado, con la difracción del haz láser por una apertura circular se va a obtener una distribución de energía que se puede calcular mediante la relación del disco de Airy.

Los perfiles de irradiación mencionados tendrán una distribución de energía bien definida, lo cual va a permitir un conocimiento detallado de los rangos de fluencia en las distintas etapas de la modificación de nanoestructuras y películas delgadas metálicas, además de la fluencia a la cual se modifica el sustrato. Teniendo un perfil bien definido, se podrán caracterizar los umbrales a los cuales se dan los fenómenos físicos principales que ocurren en la irradiación con láser pulsado, como son la fusión y evaporación del material, y que llevan al cambio de morfología de las nanoestructuras.

La modificación de la morfología de las nanoestructuras va a depender tanto de las propiedades físicas y químicas del material del que están hechas como de la energía con la que se irradia. Las propiedades del sustrato también juegan un papel fundamental en las estructuras resultantes, lo cual ha sido un aspecto en su mayoría ignorado en la literatura.

Capítulo 1: Marco teórico

En la primera sección de este capítulo se estudia la interacción de la luz con nanopartículas, y cómo el tamaño, la geometría, orientación y sustrato en el que se encuentran afecta su respuesta óptica. En la siguiente sección, se hace una revisión de los métodos de síntesis de nanoestructuras que existen en la actualidad, con las ventajas y desventajas de cada uno dependiendo de la aplicación que se le quiera dar a las nanoestructuras finales. Se detalla con especial énfasis las características de la síntesis por litografía de nanoesferas y por irradiación con láser pulsado, que son las técnicas que se utilizan en este trabajo. De la segunda, se presentan además los casos específicos de irradiación de películas delgadas y nanoprismas metálicos. Finalmente, en la tercera sección se presentan las dificultades que se encuentran experimentalmente al querer caracterizar la irradiación de nanoestructuras debido a la distribución de energía en el perfil del haz, que generalmente en los láseres comerciales no está bien definida. Se propone como una de las posibles soluciones un perfil de intensidades generadas por la difracción del haz láser mediante una abertura circular en el régimen de campo lejano, y se presenta la solución en términos de la distribución de la energía resultante.

1.1 Propiedades ópticas de las nanoestructuras

Un plasmón es el cuanto de la oscilación de la densidad electrónica [5]. Estas oscilaciones son inducidas por ondas electromagnéticas incidentes sobre un material sólido y dependiendo de la morfología del material se distribuyen de distinta manera por el mismo. Se dividen en dos categorías principales dependiendo de su localización en el sólido: cuando se excitan dentro del material (plasmón de volumen) y cuando se excitan sobre la superficie (plasmón de superficie) [6,7].

Los plasmones de superficie se dan en la interfase entre un dieléctrico y un conductor, y a su vez se dividen en dos categorías dependiendo de cómo se encuentran distribuidos. Cuando el plasmón se propaga en la interfase en forma de una onda evanescente confinada en la dirección perpendicular, se le conoce como plasmón-polaritón de superficie. Cuando el plasmón se encuentra confinado por la geometría del material, en general estructuras de dimensiones nanométricas, no se propaga y se le conoce como resonancia de plasmón de superficie localizado. Ambos se dan por el acoplamiento entre campos electromagnéticos y las oscilaciones de los electores libres del material. Es debido a este acoplamiento que se observa una banda de absorción óptica en el espectro de las nanoestructuras, que se manifiesta como colores en las sustancias o sustratos que las contienen [8].

Estas propiedades han sido observadas desde la época del imperio romano en dónde se utilizaban partículas de metales como oro, plata y cobre para teñir vidrios sin llegar a conocer el fenómeno detrás del origen de los colores [9]. No fue hasta 1908 que Gustav Mie desarrolló una

solución que explica los colores de estos vidrios de manera teórica. Aunque ya se tenía una teoría de cómo la luz es dispersada por esferas pequeñas, Mie fue el primero en aplicar esta teoría para esferas de material metálico, encontrando una solución para las ecuaciones de Maxwell. Tiempo después se resolvieron para otras geometrías más complejas de nanoestructuras.

La teoría de Mie se basa en la interacción de los metales con la luz. El modelo de Drude-Sommerfeld considera a los electrones en la banda de conducción como una nube electrónica, o un gas en el que se estudia primero la interacción de un campo electromagnético con un electrón. Posteriormente, para obtener la respuesta colectiva, se multiplica el resultado de esta interacción por el número de los electrones que se encuentran en la banda de conducción [10].

Cuando un campo electromagnético incide en una nanoestructura metálica, se induce una polarización de los electrones libres respecto al núcleo iónico de ésta. La polarización de la carga genera un campo eléctrico interno en la nanopartícula que tiende a regresar a los electrones a una posición de equilibrio, similar a la fuerza restaurativa en un oscilador armónico. Cuando se remueve el campo eléctrico, la fuerza restaurativa provocará que los electrones desplazados oscilen con una frecuencia característica conocida como *frecuencia de plasmón*. Dicha oscilación se irá amortiguando por las colisiones con los núcleos de iones en el tiempo.

La interacción de la luz con los electrones de un material está descrita principalmente por la función dieléctrica, que puede ser deducida por cálculos teóricos o medida experimentalmente por técnicas como elipsometría. Esta función es única para cada material, ya que toma en cuenta las contribuciones atómicas, por tanto contiene información de la estructura electrónica del material y de sus transiciones en interbandas. Viene dada por la suma de una parte real y de una imaginaria $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)$, en donde la primera representa la polarización del material y la segunda la disipación de la energía por la materia. Ambas contribuciones son dependientes una de la otra y están relacionadas por las integrales de dispersión de Kramers-Kronig.

Para calcular la función dieléctrica de un metal se toman en cuenta los electrones libres, estos contribuyen con un fenómeno distinto a la absorción de la luz con respecto a los electrones que se encuentran en la banda de valencia. Basándose en el modelo de Drude para un sistema de n electrones libres por unidad de volumen, la función dieléctrica viene dada por:

$$\varepsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\Gamma\omega} \quad (1)$$

En donde ω_p es la frecuencia del plasma de Drude y Γ es la constante de relajación que está relacionada con el camino libre medio l de los electrones como $\Gamma = v_F/l$, en donde el término v_F es la velocidad de Fermi. Vale la pena notar que cuando se tienen partículas de menor tamaño que el camino libre medio la función dieléctrica es dependiente de las transiciones en interbandas.

En general es más común que se expresen las propiedades ópticas de las nanoestructuras en términos de secciones eficaces que están relacionadas a la pérdida de la intensidad de luz incidente mediante la absorción (la generación de calor) o esparcimiento (cambios en la dirección de propagación) en un medio determinado. De la ley de Beer Lambert se puede ver la relación entre la pérdida de la intensidad en función de estas secciones como:

$$\Delta I_{abs}(z) = I_0(1 - e^{-\sigma_{abs}z}) \quad (2)$$

$$\Delta I_{esp}(z) = I_0(1 - e^{-\sigma_{dis}z}) \quad (3)$$

Se toma la contribución de ambos fenómenos en una sección eficaz de extinción total que viene dada por:

$$\sigma_{ext} = \sigma_{abs} + \sigma_{esp} \quad (4)$$

Para encontrar su modelo teórico Mie resolvió las ecuaciones de Maxwell de una onda electromagnética en coordenadas esféricas definiendo condiciones de frontera en la superficie de la nanopartícula, en donde los parámetros que se utilizan para los cálculos son el tamaño y las funciones ópticas particulares del material del que están hechas las nanopartículas, además del medio que las rodea. Encontró las soluciones para las secciones eficaces de extinción y de esparcimiento como:

$$\sigma_{ext} = \frac{2\pi}{|k|^2} \sum_{L=1}^{\infty} (2L + 1) \text{Re}\{a_L + b_L\} \quad (5)$$

$$\sigma_{esp} = \frac{2\pi}{|k|^2} \sum_{L=1}^{\infty} (2L + 1) (|a_L|^2 + |b_L|^2) \quad (6)$$

En donde a_L, b_L son conocidos como los coeficientes de Mie. El término L da el orden de la onda parcial, es decir, el orden de las excitaciones multipolares en la nanopartícula. Esto es de importancia, ya que la relación entre el tamaño de la nanopartícula y la longitud de onda de la luz va a dar distintas distribuciones de las cargas en la superficie de las nanopartículas, y por tanto los campos eléctricos y magnéticos internos dependen de esto. Así, $L=1$ corresponde a un dipolo, $L=2$ a un cuadrupolo, $L=3$ a un octopolo etc. Esto se muestra esquemáticamente en la Fig. 1.1 [10].

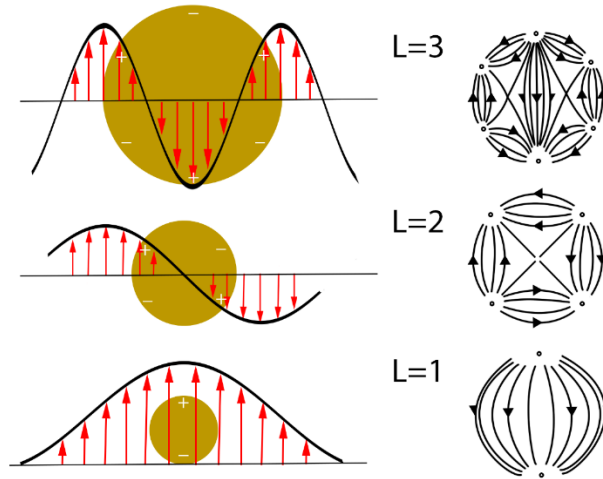


Figura 1.1 Polarizaciones parciales de las cargas por la onda magnética y los campos eléctricos correspondientes para $L=1, 2$ y 3 , es decir, los modos dipolares, cuadrupolares y octopolares [10].

El caso más sencillo es cuando la nanopartícula tiene un tamaño considerablemente menor a la longitud de onda ($R \ll \lambda$). Para estas condiciones no existen excitaciones multipolares, y sólo se tiene un dipolo que es al caso $L=1$. Se puede reducir la fórmula de Mie como:

$$\sigma_{ext}(\omega) = 9 \frac{\omega}{c} \varepsilon_m^{3/2} V_0 \frac{\varepsilon_2(\omega)}{[\varepsilon_1(\omega) + 2\varepsilon_m]^2 + \varepsilon_2(\omega)^2} \quad (7)$$

V_0 es el volumen de la nanopartícula, ε_m es la función dieléctrica del medio y $\varepsilon_1, \varepsilon_2$ son las partes real e imaginaria de la función dieléctrica del metal. En este régimen se puede descartar la contribución de la sección eficaz de dispersión. La condición para la mayor extinción, es decir, la sección eficaz de extinción en (7) va a tener un máximo cuando el denominador sea mínimo. Esto se cumple cuando $\varepsilon_1(\omega) = -2\varepsilon_m$, considerando que ε_2 no varía en la cercanía de la resonancia [10].

Ya que la fórmula (7) depende tanto de las funciones dieléctricas del material como indirectamente del radio de la nanopartícula, experimentalmente es una herramienta muy útil para estudiar la relación entre estas variables.

En la Fig. 1.1 se muestra esquemáticamente cómo cambia la polarización cuando la longitud de onda es de un tamaño similar o menor a la nanopartícula y cómo es la aparición de multipolos. En el espectro de extinción, la aparición de multipolos se ve reflejada como la aparición de más picos, ya que las resonancias multipolares tienen diferentes frecuencias de oscilación que la dipolar principal (Fig. 1.2).

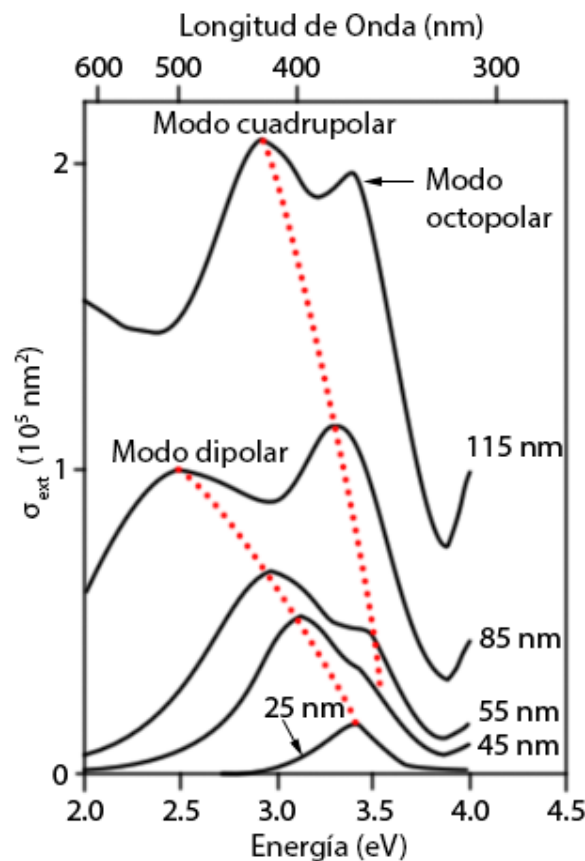


Figura 1.2 Aparición de los modos multipolares en el espectro de extinción para nanopartículas de plata de distinto tamaño. Las líneas punteadas muestran el corrimiento de los modos con el tamaño [11].

Se puede ver además de (7) que la posición del pico también está influenciada por el medio en el que se encuentran por ε_m . Se puede ver en Fig. 1.3 la dependencia de la posición del pico de absorción con el medio en el que se encuentra.

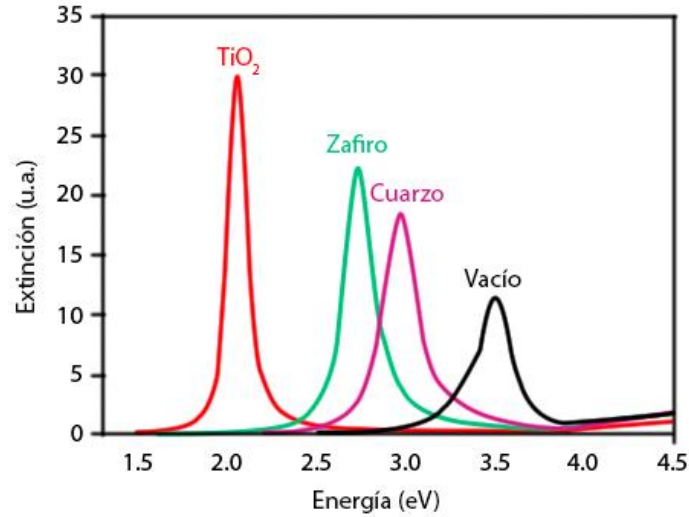


Figura 1.3 Cálculo teórico del corrimiento del espectro de extinción del primero modo de resonancia de nanopartículas de plata con radio de 10 nm en medios con distinta constante eléctrica [11].

La ventaja de la teoría Mie es que solo requiere saber la función dieléctrica del material y la morfología de las nanoestructuras para calcular el espectro de extinción. Esto aplica en general para todos los metales, pero en los metales nobles se necesita agregar la contribución de las transiciones en interbanda de los electrones, debido a la cercanía de la banda *d* respecto a la superficie de Fermi. Para el oro este tipo de transiciones ocurren a partir de las altas (o bajas longitudes de onda) y afectan al espectro de absorción como se muestra en Fig. 1.4. Se puede notar que el modelo de electrones libres de Drude tiene un límite en su aplicabilidad que empieza en la región de las transiciones en interbandas y que se ve reflejado como un aumento en ϵ_2 . Por esta razón las resonancias de Mie en metales nobles no se pueden calcular solamente de los electrones libres, sino que son una combinación de estos con las transiciones en interbanda.

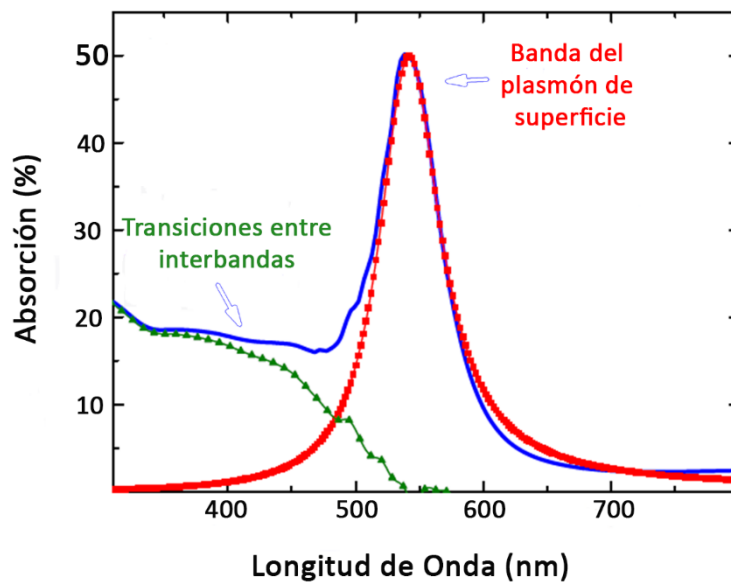


Figura 1.4 Muestra la contribución de las transiciones en interbandas (verde) y de la banda del plasmón de superficie (rojo) a la absorción total de una nanopartícula [12].

Aunque la forma esférica es la más favorable termodinámicamente para las nanoestructuras y por tanto la más sencilla de sintetizar, se han desarrollado técnicas para poder obtener otras geometrías que presentan propiedades ópticas distintas. El modelado teórico se complica mucho ya que la polarizabilidad tiene que ser escrita como un tensor y la respuesta óptica modelada con métodos numéricos. Se ha encontrado que, por la geometría, distintos modos de oscilación son permitidos en una misma nanoestructura. Tomando como ejemplo los nanotubos se tiene dos diferentes orientaciones: cuando el eje mayor se encuentra paralelo a la dirección de la luz incidente u horizontal a esta como se muestra en la Fig. 1.5. La energía que se necesita para polarizar las cargas depende de la orientación del material respecto a la radiación incidente, por tanto, si se tiene una distribución de varios nanotubos en orientaciones aleatorias el espectro de absorción será la suma de ambas contribuciones.

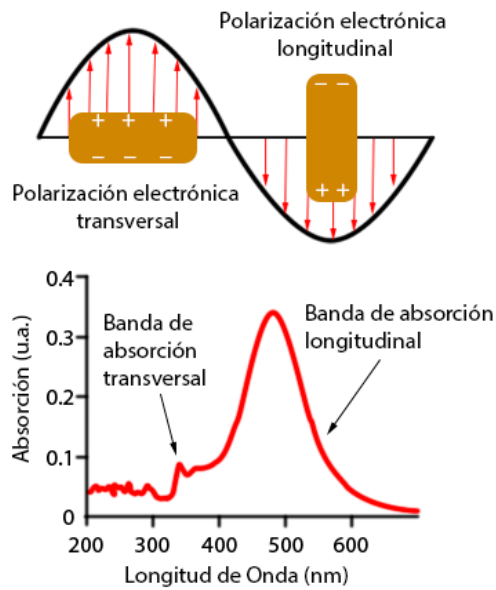


Figura 1.5 a) Oscilaciones electrónicas longitudinales y transversales de nanotubos b) Las contribuciones de las oscilaciones al espectro de absorción [13].

Lo mismo es válido para otras geometrías. Dependiendo de la forma que tenga la nanoestructura los picos se corren en el espectro de absorción o aparecen otros como se muestra en la Fig. 1.6.

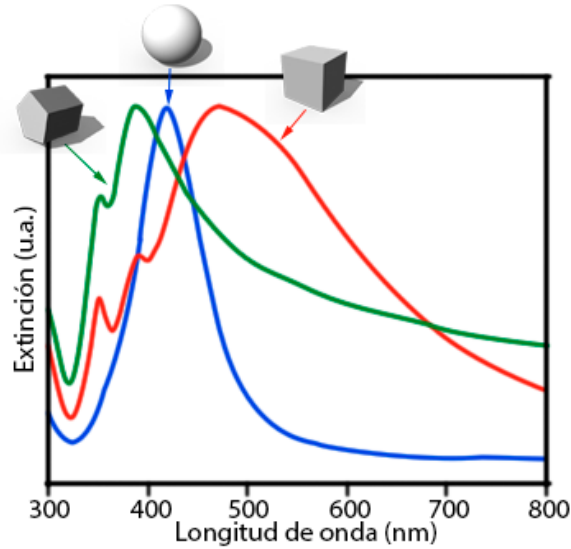


Figura 1.6 Espectros de extinción normalizados para nanoestructuras de Ag con distintas geometrías [11].

Hasta ahora se ha hecho una revisión de la teoría de las propiedades ópticas de una sola nanoestructura. Cuando se tiene un ensamble de nanoestructuras, independientemente de su morfología, si se encuentran lo suficientemente alejadas para no interactuar entre sí y se tiene la misma distribución de tamaños, el espectro resultante es simplemente la suma de la absorción de cada una de ellas. Si todas las nanoestructuras cuentan con la misma morfología y el mismo tamaño, entre mayor sea la concentración de nanoestructuras se tendrá una mayor absorción, es decir, el pico en el espectro de absorción será de mayor tamaño conservando su forma y sin desplazarse.

Por supuesto este es el caso ideal. En la realidad, la mayoría de los métodos de síntesis de nanoestructuras presentan distribuciones en los tamaños y posición espacial. Si se considera de nuevo que no hay interacción entre las nanoestructuras y todas presentan la misma morfología (pero ya no el mismo tamaño), entonces nuevamente el espectro de absorción es simplemente la convolución de la contribución de la absorción de cada una de las nanopartículas. La consecuencia de esto es que en el espectro se obtiene un mayor ensanchamiento en el pico de absorción. Para nanopartículas esféricas, de la fórmula (7) vemos que la sección eficaz de extinción está relacionada con el volumen y por tanto es proporcional a R^3 (para la sección eficaz de dispersión la relación es con R^6), por lo que el espectro es dominado por las nanopartículas de mayor tamaño. Es muy difícil entonces obtener información de todas las nanopartículas que componen el espectro de absorción [11].

Finalmente, recordando que al incidir radiación electromagnética en una nanoestructura se genera una polarización de las cargas y como consecuencia un campo eléctrico local, tomemos el caso cuando las nanoestructuras interactúan entre sí. En este caso se encuentra que la cercanía entre ellas es suficiente para que además del campo eléctrico de la luz incidente, sientan el campo eléctrico de las nanoestructuras vecinas, lo que hace que cambie la polarización de sus cargas. La forma del campo eléctrico interno depende de la morfología de las nanopartículas, por tanto el cambio de polarización depende de esto y de la distancia que exista entre ellas, o de su distribución espacial. En las nanopartículas esféricas esto se ve como un ensanchamiento y corrimiento al rojo del pico de absorción [10].

1.2 Métodos de síntesis de nanoestructuras

Como se revisó en la sección anterior, las propiedades ópticas de las nanoestructuras dependen de muchos factores. No solamente del material del que están hechas y del sustrato en el que se encuentran, también de su geometría, tamaño y distribución espacial. Esto es de mucha importancia, ya que algunas aplicaciones dependen de la posición del pico de absorción debido a la resonancia de plasmón de superficie localizado. Ejemplos como el anterior son la razón por las cuales se empezaron a desarrollar diversos métodos de síntesis que permitieran controlar los parámetros de los que depende su respuesta óptica. También se busca que los métodos tengan un bajo costo de producción para poder ser eventualmente comercializados.

La reducción química es una de las técnicas de síntesis más utilizadas. Consiste en dos partes principales: el uso de agentes reductores que tienen como propósito proveer electrones a iones metálicos para formar nanoestructuras, y posteriormente el uso de agentes estabilizadores que fomentan una fuerza repulsiva entre las nanoestructuras para evitar su agregación. Mediante los agentes estabilizadores, se controla el crecimiento, tamaño final y geometría de las nanoestructuras. Esta técnica presenta entre sus ventajas que es simple, rápida y tiene potencial para aumentar la producción para cumplir con la manufactura en masa de nanoestructuras. Debido a la enorme cantidad de posibles combinaciones de agentes reductores y estabilizantes, existen numerosos estudios que se enfocan en esta técnica y buscan ampliar el campo de posibilidades de la misma. Aun así, presenta como desventajas que los químicos que utiliza son tóxicos para la salud y el medio ambiente, suelen quedar restos de los componentes que se utilizan para sintetizar, por lo que no es una técnica eficiente cuando se quieren nanopartículas de un carácter completamente puro, las cuales por ejemplo, se utilizan para hacer funcionalización [14–16].

Por otra parte está el método de litografía por haz de electrones que consiste en utilizar un haz enfocado de electrones para remover material en un sustrato, dibujando patrones personalizados en donde el material que no es removido conforma las nanopartículas resultantes. Se tiene resolución del orden de pocos nanómetros dependiendo de la energía de los electrones incidentes y del material que se está modificando. Tiene la ventaja de que se puede hacer prácticamente cualquier geometría de nanoestructuras, incluso se pueden hacer varias en la distribución espacial deseada. El principal inconveniente es el equipo necesario para la técnica, cuyo precio es elevado, lo que lo hace poco accesible. Eso sumado a que cada una de las estructuras se sintetiza de manera individual, resultan en que esta técnica resulta poco eficaz si se quiere modificar grandes áreas en tiempos cortos, lo que dificulta la comercialización de estructuras formadas por este método [17–19].

La síntesis de nanopartículas por sputtering, también conocida como pulverización catódica, consiste en un proceso físico en el cual se produce la vaporización de un material mediante la colisión elástica de los átomos en un blanco con iones acelerados. Por conservación de momento, el material vaporizado sale disparado en línea recta hasta llegar a un sustrato en el cual se acumulan las partículas eyectadas formando nanopartículas. La cantidad de material evaporado depende de la aceleración de los iones, la cual a su vez depende de la presión del medio y la corriente que se le aplique al sistema. La morfología de las nanopartículas resultantes dependerá tanto de estos parámetros como el sustrato receptor, el material que está siendo depositado y el tiempo del depósito. Esta técnica presenta como ventaja que se puede realizar sobre grandes superficies, no utiliza elementos tóxicos y se puede utilizar para un amplio rango

de materiales. Entre las desventajas está que no se tiene un control completo de la distribución y morfología de las nanopartículas resultantes [20].

Uno de los métodos más populares para la síntesis de nanopartículas es el recocido térmico de películas delgadas metálicas sobre sustratos con los cuales la fase líquida del metal tenga una pobre adherencia. Para estas condiciones, cuando la película llega a una temperatura lo suficientemente alta para fundirse, comienza un fenómeno conocido como *dewetting*, el cual se caracteriza por el retraimiento del material sobre el sustrato para disminuir la tensión superficial. La morfología y distribución final de las nanoestructuras, que tienden a tener morfología redondeada sin ser completamente esféricas, depende de la temperatura, espesor inicial de la película, tiempo de recocido, material del sustrato y la película entre otros. Las ventajas de este método son que puede ser utilizado sobre un área de grandes proporciones con buena uniformidad y es relativamente barato. Sin embargo, las desventajas son que no presenta variedad en la geometría final de las nanoestructuras, es muy complicado obtener arreglos ordenados y como el sustrato sobre el cual están soportadas las nanoestructuras también se encuentra dentro de donde se realiza el recocido, puede llegar a modificarse debido a las elevadas temperaturas [21,22].

Existen muchos más métodos de síntesis para nanopartículas, pero no es el objetivo de este trabajo hacer una revisión de los mismos. Todas las técnicas para sintetizar nanopartículas que se utilizan tienen ventajas y desventajas, depende de la aplicación que se le quiera dar a las nanoestructuras elegir el que sea más conveniente. Es claro que no existe aún una técnica que cumpla todos los requerimientos respecto la relación entre control de la morfología, precio de producción y que sea ambientalmente amigable. En las secciones siguientes se hace una revisión de las técnicas utilizadas y las ventajas y desventajas que presenta cada una de ellas.

1.2.1 Litografía de nanoesferas

La litografía de nanoesferas es una técnica de bajo costo, sencilla de implementar y capaz de crear arreglos periódicos de nanoestructuras sobre áreas grandes de manera rápida y controlada. Se basa en el depósito de películas delgadas sobre nanoesferas de poliestireno que se ensamblan “naturalmente” y se utilizan como una máscara para el depósito.

El depósito de las nanoesferas sobre el sustrato requiere de métodos capaces de permitir su libre difusión. Uno de los métodos adaptados para este propósito es el *spin coating*, que consiste en la deposición de un líquido en una plataforma giratoria que al empezar a girar, por efecto de la fuerza centrífuga, lo distribuye de manera homogénea sobre la superficie [23]. Para esto, las nanoesferas se diluyen en agua creando un coloide, al que se le pueden agregar grupos funcionales que modifiquen la superficie de la nanoesfera acumulando carga negativa sobre esta. Esto ayuda a que las nanoesferas se repelan con el sustrato, favoreciendo la difusión libre de las nanoesferas por este [24].

Fuerzas capilares que se dan durante la difusión hacen que se atraigan las nanoesferas entre ellas, de forma que se acomodan en la configuración de menor energía. Esta configuración es un patrón hexagonal empaquetado como se muestra en la Fig. 1.7a [24,25]. Después de tener las nanoesferas en coloide distribuidas sobre el sustrato, el solvente se evapora uniformemente debido a la rotación de la muestra. De esta manera solo quedan las nanoesferas.

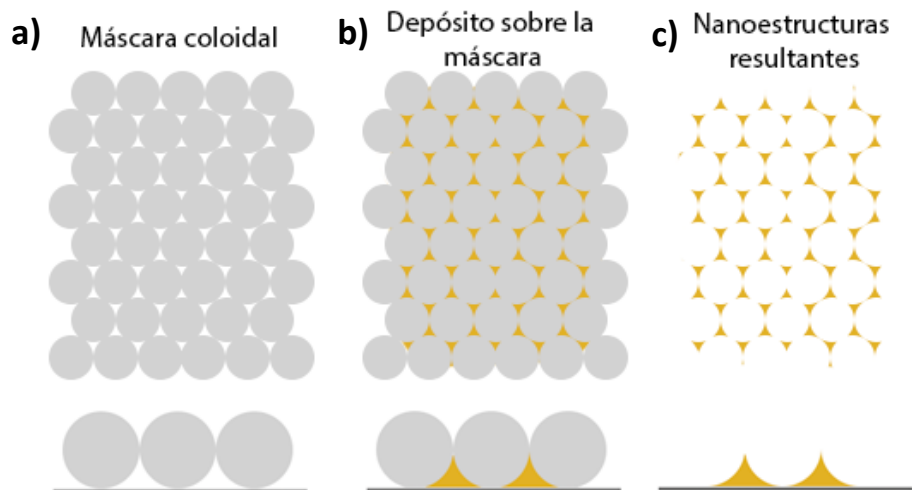


Figura 1.7 a) Máscara coloidal de nanoesferas poliméricas ordenadas en la configuración de menor energía b) La máscara después de depósito de la película metálica c) Nanoprismas resultantes después de depositar una película delgada de Ag y remover las nanoesferas [24].

Una vez que se tiene este arreglo de nanoesferas, se deposita una película delgada de un material metálico. Al remover las nanoesferas, las nanopartículas resultantes tendrán la morfología de los agujeros que se forman entre las nanoesferas Fig (1.7b), que para esos arreglos corresponde a la geometría de un prisma (Fig. 1.7c).

En esta configuración se obtienen nanoprismas cuya altura depende del tiempo de depósito de la película delgada. Modificando el tamaño de la nanoesfera se puede modificar el tamaño de los nanoprismas (lado) y su periodo (separación) como se muestra en la Fig. 1.8. Generalmente el tamaño de las nanoesferas es de cientos de nanómetros, dando como resultado nanoprismas de decenas de nanómetros de tamaño.

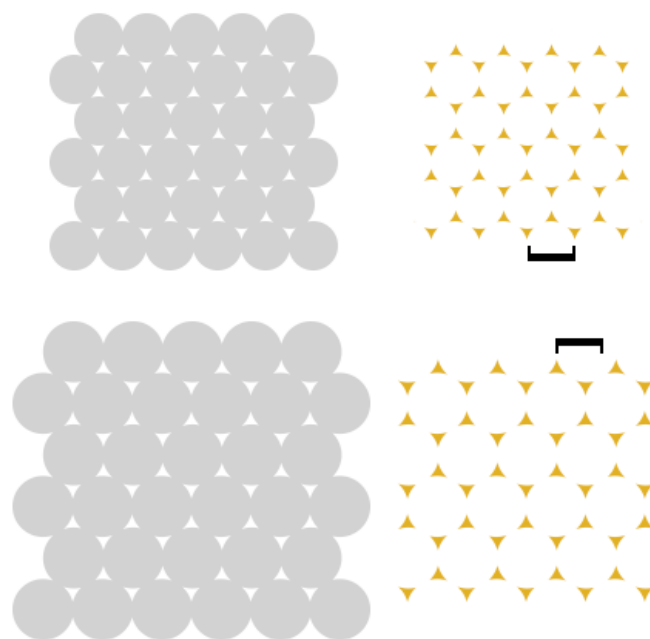


Figura 1.8 Patrones correspondientes a arreglos de nanoesferas de distintos diámetros. Se puede ver como la periodicidad y tamaño de las nanoestructuras resultantes es totalmente dependiente del tamaño de la nanoesfera.

Una de las desventajas que presenta esta técnica es la dependencia del tamaño de los nanoprismas con su periodo, por la relación que se tiene con el tamaño de las nanoesferas (Fig. 1.8). Esto quiere decir que existe relativamente poca flexibilidad para controlar la distribución tamaño y morfología de las nanoestructuras fabricadas, ya que al cambiar el tamaño de las nanoesferas que conforman la máscara, también se cambia el periodo de las nanoestructuras y las dimensiones de su tamaño. Se han explorado formas de sintetizar otras geometrías, apilando varias capas de nanoesferas o girando la muestra cierto ángulo antes de realizar el depósito [24]. Aun así, la combinación de geometrías y periodo de los arreglos sigue siendo limitada.

1.2.3 Irradiación con láser pulsado

La irradiación con láser pulsado es una técnica que consiste en hacer incidir luz láser sobre un material, lo que permite depositar una gran densidad de energía de manera controlada sobre su superficie. Dependiendo de los parámetros del láser y de las propiedades físicas del material, se generan fenómenos físicos que modifican su morfología llegando incluso, bajo ciertas circunstancias, a ablacionarlo por completo. Es una técnica muy popular que cuenta con numerosas aplicaciones, no solo para sintetizar nanoestructuras, también recubrimientos plasmónicos para mejorar la eficiencia de celdas solares, superlentes etc [26].

Se vio en la sección 1.1 que la energía de la luz incidente en metales puede ser absorbida por medio de la interacción de los fotones y los electrones libres del material. Cuando se llega a altas energías del láser, los electrones libres se excitan a niveles más altos de energía y por su rápida termalización, se crea un gas caliente de electrones que se difunde a través de la superficie del material irradiado. Al difundirse, hay colisiones entre los electrones y los fonones de la red cristalina. Debido a la diferencia de los momentos, se requieren varias colisiones para que haya un intercambio de energía eficaz entre ambos tipos de partículas. La absorción de la energía es entonces proporcional a la frecuencia entre las colisiones de los electrones con los fonones, y esto a su vez es proporcional a la estructura de la red cristalina [27].

Cuando se tienen pulsos cortos de luz (de pico segundos a atto segundos), el flujo de calor no es constante y depende de la duración del pulso los mecanismos físicos que se vuelven dominantes. El tiempo de termalización de los electrones es del orden de femtosegundos, mientras que el tiempo de relajación entre los electrones y los fonones de la red es del orden de picosegundos, ya que son necesarias varias colisiones entre estos para el intercambio de energía. Cuando la duración del pulso del láser con el que se está irradiando es de nanosegundos, es suficiente tiempo para que exista el acoplamiento electrón-fonón y por tanto estos lleguen a un equilibrio térmico. En el caso de pulsos ultracortos, del orden de femto y atto segundos, la nube electrónica y la red cristalina no llegan a un equilibrio térmico y se tratan como dos sistemas distintos [27,28].

La temperatura alcanzada depende también de la longitud de onda de la radiación incidente, al término de la función dieléctrica en la absorción del material, por tanto distintas longitudes de onda se van a absorber en distinta medida. Para cierta longitud de onda determinada, dependiendo del material, la absorción de luz se optimiza y la temperatura aumenta. Esto también es cierto respecto al incremento de la energía con la que se irradie el material deseado. De esta manera, se tiene que al incrementar la intensidad del láser la temperatura del material irradiado aumenta también. Se producen entonces transiciones de fase como fusión y

evaporación, que tienen como consecuencia los fenómenos que dan pie al cambio de morfología de las muestras dependiendo de las propiedades de las mismas [29]. En este trabajo la duración del tiempo de irradiación es del orden de nanosegundos.

La síntesis de nanopartículas por irradiación láser es una consecuencia de la búsqueda de procesos que lleven a un recocido térmico más eficiente. Recordando, el recocido térmico se basa en el calentamiento del material de manera homogénea hasta que llega a una fase líquida en donde comienza el proceso de modificación de su morfología. Dependiendo de la rampa de temperatura, puede durar de minutos a horas y su mayor desventaja es que el calentamiento se tiene que realizar en todo el sistema, nanoestructuras y el sustrato en el que se encuentran soportadas. Para altas temperaturas se puede llegar a dañar el sustrato, lo cual es indeseable para ciertas aplicaciones.

En cambio, en la irradiación con láser pulsado se puede hacer incidir mayor energía en menor tiempo modificando de una manera más rápida el material, y bajo ciertos parámetros, dejar intacto el sustrato. Además, se puede hacer de manera localizada, cambiando solo pequeñas zonas seleccionadas sin tener que calentar todo el material a la vez. Bajo un sistema automatizado, se podrían cubrir grandes zonas de modificación llegando a ser por tanto más eficiente que el recocido térmico.

En la irradiación se tienen dos regímenes principales: cuando hay evaporación y fusión. Se les conoce como régimen de ablación y de *dewetting* respectivamente. En el primero, el material se evapora ya que la temperatura alcanzada por la absorción de la radiación llega a un valor suficientemente alto, límite que se conoce como umbral de ablación, que tiene un valor característico dependiendo de las características de la muestra y de la luz incidente [27].

El segundo, de *dewetting*, da como resultado la formación de nanopartículas con geometría redondeada. Éste inicia cuando la temperatura es suficiente para que el material llegue a una fase líquida que induce un proceso de transporte de masas. Este proceso se debe a la condición de que las nanoestructuras o películas delgadas metálicas estén sobre un sustrato con alta polarización y por tanto exista poca adherencia con el metal en fase líquida, así al aumentar la temperatura se empiezan a tener inestabilidades y existe mayor atracción entre los átomos del metal que con los del sustrato [22].

Estas inestabilidades llevan a que el material comience a retraerse y busque la reducción de su energía libre tomando una forma o redondeada [30] (Fig. 1.9). Ambos regímenes pueden ocurrir en la irradiación de nanopartículas de cualquier morfología y películas delgadas, sólo hay que tomar en cuenta que las temperaturas umbrales dependen del tamaño y geometría. En la irradiación con láser pulsado de nanosegundos, el material se encuentra en fase líquida durante un periodo de tiempo bien definido, suficiente para que exista *dewetting* [31].

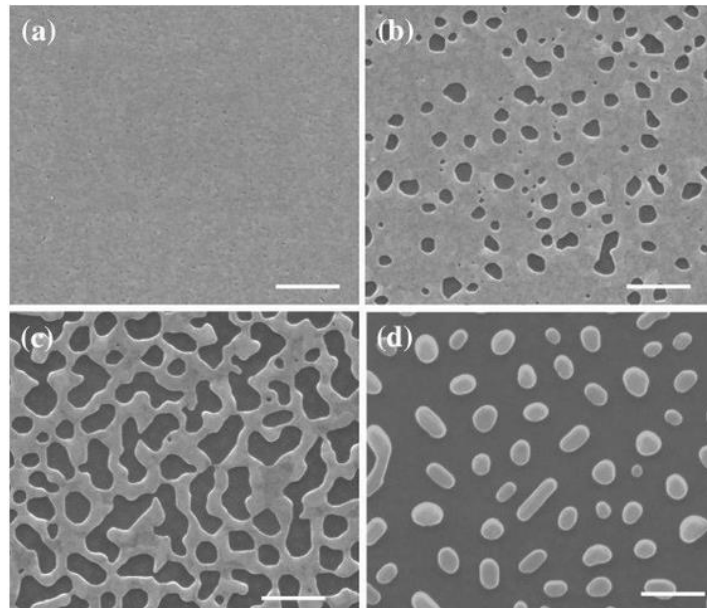


Figura 1.9 Imágenes SEM que muestran el cambio de morfología por *dewetting* de películas de 16 nm de espesor de plata, modificadas por recocido térmico de 10 minutos a temperaturas de a) 0 °C, b) 150 °C y d) 250 °C [32].

A continuación se revisan dos distintas estructuras que serán modificadas mediante la irradiación con láser pulsado: películas delgadas y nanoprismas en arreglos periódicos.

1.2.3.1 Irradiación de películas delgadas

Como su nombre lo indica, las películas delgadas son capas con un espesor del orden de nanómetros que se depositan sobre un sustrato. En este trabajo se hablará de películas delgadas sobre sustratos dieléctricos, ya que se busca que exista poca adherencia entre estos y el metal en la fase líquida, ya que es la condición para que exista *dewetting*. Los métodos de depósito han experimentado grandes avances en los últimos años debido a la variedad de aplicaciones que este tipo de nanoestructura han llegado a tener. Entre los métodos de síntesis se encuentran *sputtering* y ablación láser de un blanco entre otros [33,34].

Es importante mencionar que las películas delgadas sintetizadas por *sputtering* cambian su morfología de acuerdo al tiempo de depósito, o el espesor. Cuando se empieza a hacer el depósito del material se forman nanoislas que aumentan en tamaño conforme se aumenta el tiempo de depósito, hasta superar el límite de percolación en donde se alcanza un espesor para el cual se forma una película continua. Para espesores pequeños no se tiene el material homogéneamente distribuido sobre el sustrato, y aunque a mayores espesores se tienen películas completas se sigue viendo una morfología granular como muestra la Fig. 1.10. En la misma figura se puede ver como crece el tamaño de grano en la superficie de las películas con el espesor.

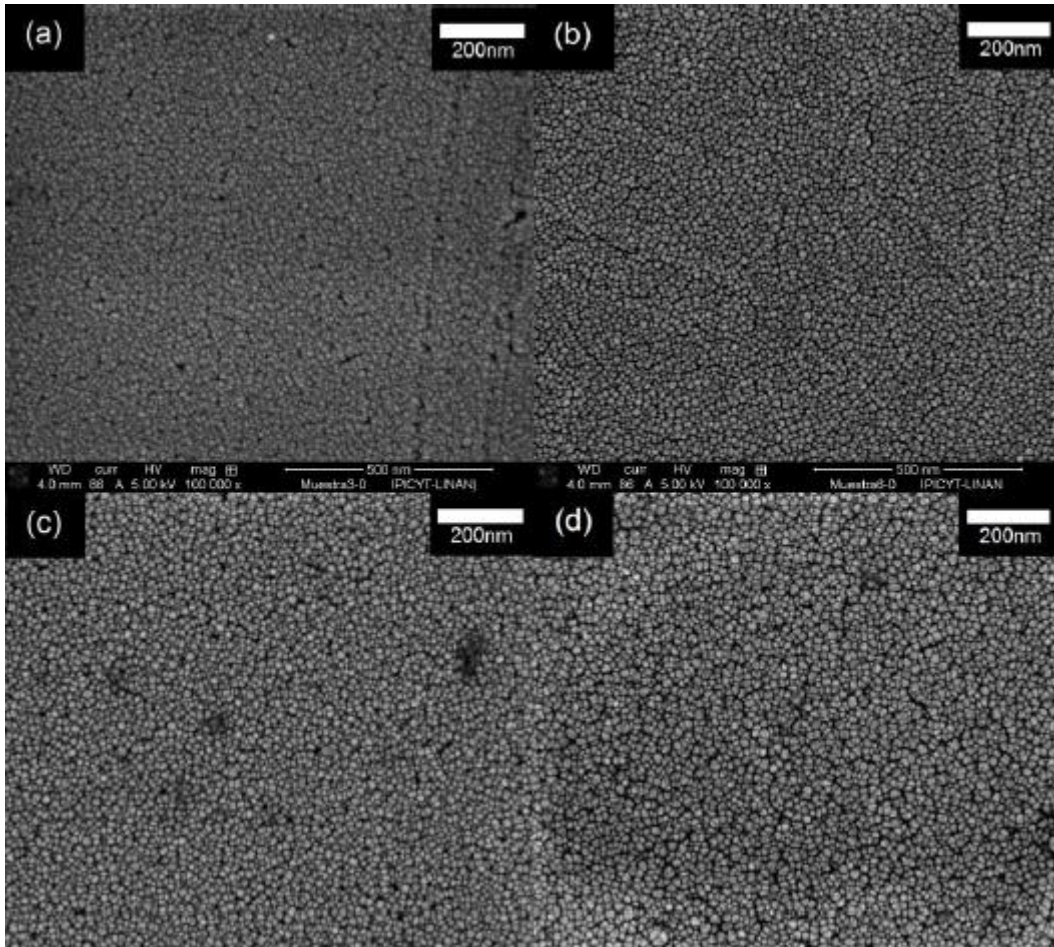


Figura 1.10 Imágenes SEM con sus respectivas ilustraciones de películas delgadas de Au depositadas por sputtering de a) 44 b) 55 c) 60 y d) 82 nm de espesor [35].

La fluencia requerida para lograr la modificación de las películas delgadas mediante su irradiación con el láser pulsado depende directamente del espesor inicial que tenga esta (Fig. 1.11).

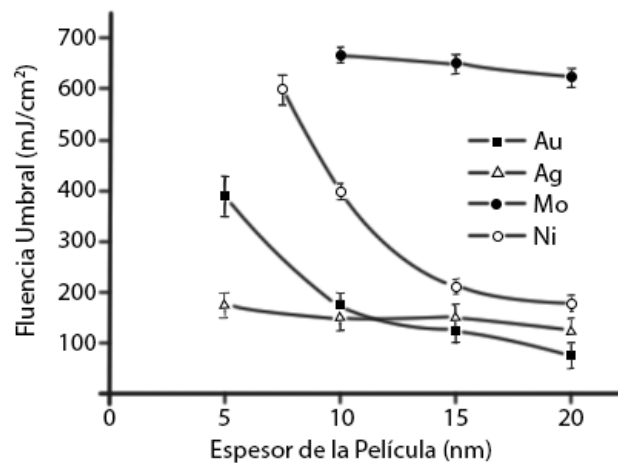


Figura 1.11 Gráfico de las fluencias umbrales de fusión experimentalmente observadas para Ag, Au, Mo y Ni sobre un sustrato de SiO₂ en función del espesor, para películas irradiadas con un excímero [36].

De igual manera, ha sido demostrado experimental y teóricamente [36] la dependencia de la media del tamaño de las nanopartículas resultantes con el espesor de la película (Fig. 1.12a-d). Se puede ver que entre mayor sea el espesor inicial, mayor el diámetro promedio de las nanopartículas (Fig 1.12e).

Otro parámetro fundamental en el estudio de la irradiación por láser pulsado de algún material es la fluencia. De esta depende la temperatura que alcanza el material irradiado, por tanto, dicta también el régimen de modificación en el que se va a encontrar el material. Un estudio muestra como es la dependencia de la modificación de películas delgadas de oro con la fluencia de un láser excímero de 248 nm de longitud de onda. Como se muestra en la Fig. 1.13, se irradiaron con distintas fluencias cuatro espesores de películas de Au distintos. Después se removió el Au del sustrato utilizando acetona como se puede ver en la columna derecha de la Fig. 1.13 [26].

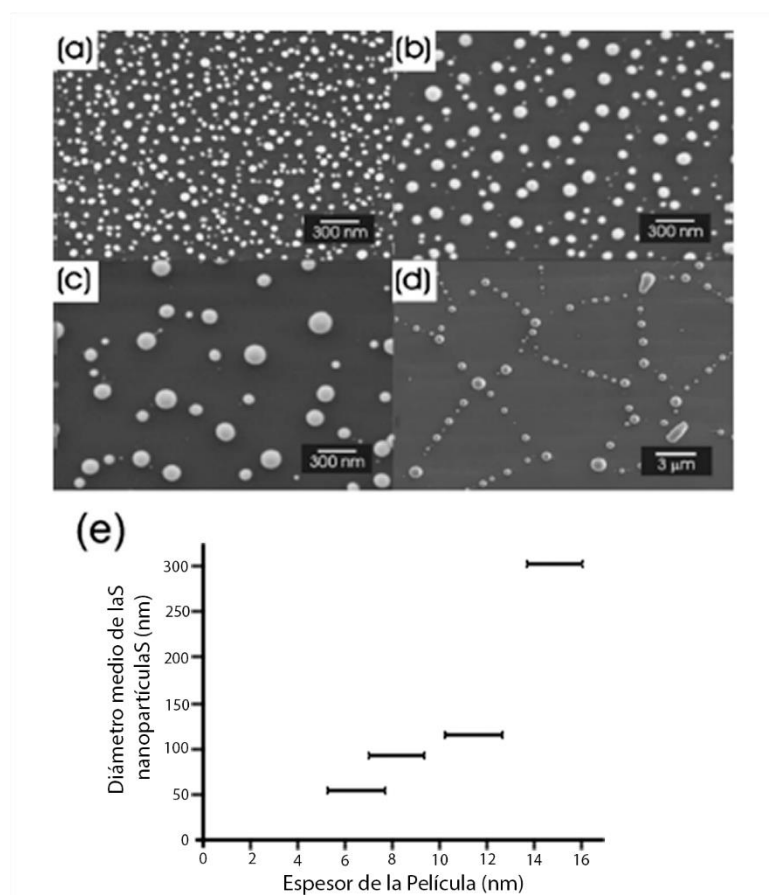


Figura 1.12 Imágenes SEM de las nanopartículas formadas por la irradiación con excímero de películas delgadas de Ni con espesores de a) 6.5, b) 8.2, c) 11.5, d) 15 nm (nótese el cambio de escala para esta micrografía). e) Gráfico del diámetro promedio de las nanopartículas contra el espesor inicial de las películas irradiadas [36].

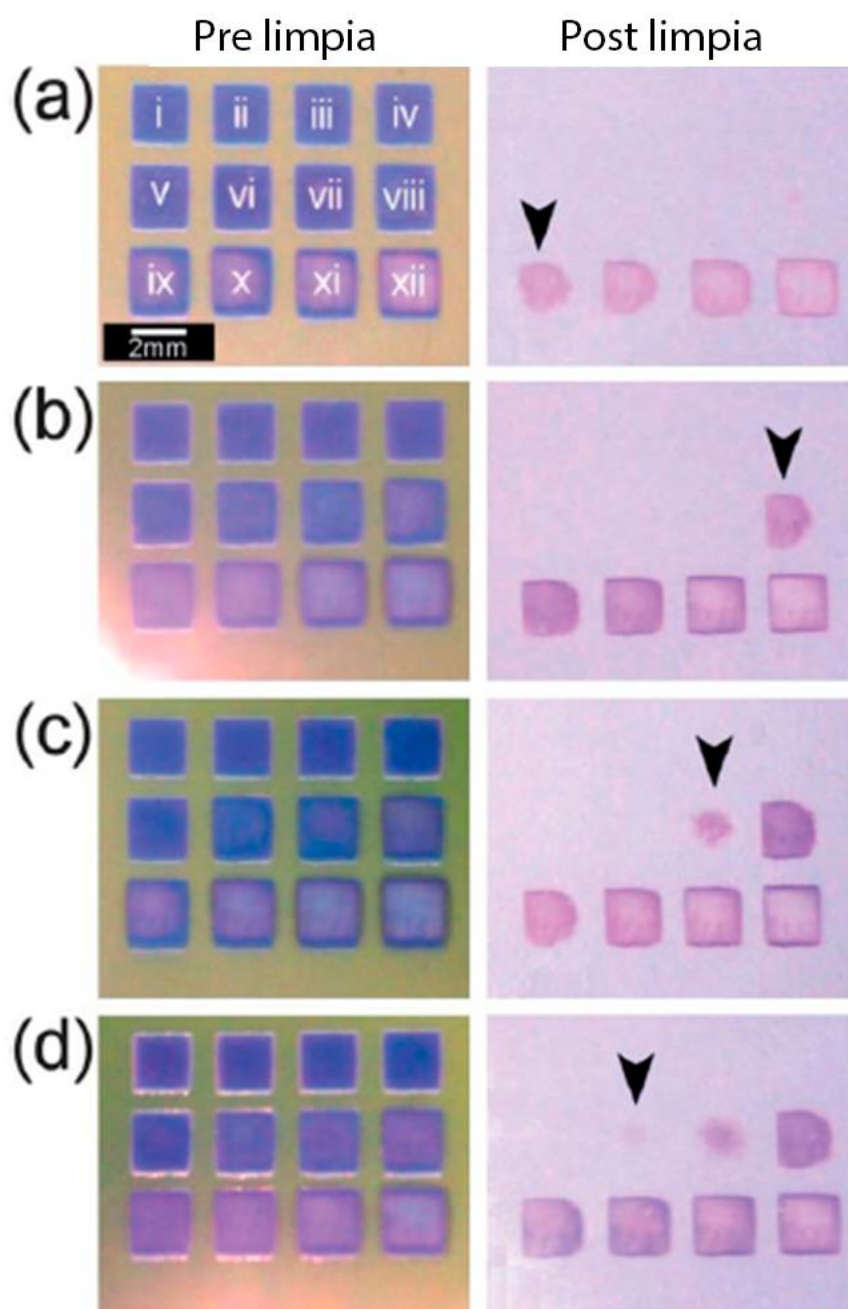


Figura 1.13 Fotografías de las películas irradiadas de Au sobre vidrio antes y después de ser limpiadas. El espesor de las películas fue de a) 4, b) 6, c) 8 y d) 10 nm. Las fluencias utilizadas se repiten para todos los espesores, están indicadas en a) y son de i) 250, ii) 300, iii) 350, iv) 400, v) 500, vi) 600, vii) 700, viii) 800, ix) 900, x) 1000, xi) 1200, xii) 1300 mJ/cm^2 [26].

Se puede concluir del hecho de que cuando se remueve la película con la acetona y quedan partes coloradas en donde se irradió la muestra, que existe una fluencia para la cual las nanopartículas quedan embebidas en el sustrato. Los autores discuten que conforme aumenta el espesor de la película, la fluencia a la cual se quedan las nanopartículas embebidas decrece. Esto sugiere que la transferencia de energía al sustrato para su calentamiento es más eficiente para mayores espesores, y por eso los sustratos alcanzan temperaturas mayores con menores fluencias para estos espesores [26]. También sugiere que las propiedades termodinámicas del

substrato influyen en la fluencia a la cual las nanopartículas se quedan embebidas al ser irradiadas.

Como se vio en la sección 1.1, muchos factores controlan la coloración e intensidad en la transmitancia del espectro de las nanopartículas resultantes, tales como tamaño, forma, cantidad y espaciamiento entre estas. Al ser sintetizadas por irradiación láser de película, a temperaturas por arriba del umbral de fusión, la forma que se espera es de carácter esférico. Conforme se aumenta la fluencia para todos los espesores, se puede esperar que exista remoción de material por vaporización, lo que lleva a que el número de nanopartículas disminuya [27].

Los resultados anteriormente mencionados se pueden relacionar con la irradiación de nanopartículas previamente sintetizadas con el láser pulsado. Se ha estudiado en otros trabajos la dependencia del diámetro de las nanopartículas resultantes después de la irradiación con la fluencia del láser. En la Fig. 1.14 se puede ver como el diámetro de nanopartículas irradiadas disminuye conforme se aumenta la fluencia. Esto se debe a que hay un intervalo de fluencias para el cual la fluencia es suficiente para evaporar parte del material pero no toda la nanopartícula, por tanto, las nanopartículas resultantes tienen forma esférica pero menor tamaño conforme la fluencia incrementa.

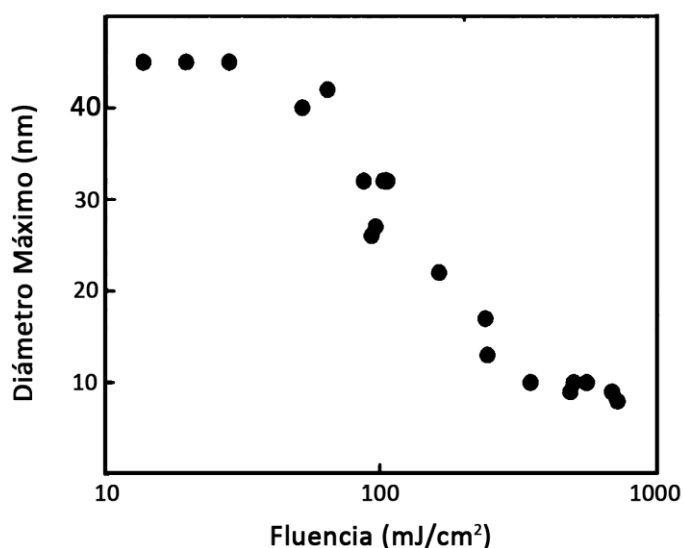


Figura 1.14 Diámetro máximo de las nanopartículas después de ser irradiadas, en función con la fluencia del láser. Las NPs de Au se encontraban inicialmente con una distribución de tamaños de 5-50 nm y fueron irradiadas con una longitud de onda de 532 nm [37].

Si comparamos la Fig. 1.13 con los modelos teóricos que muestran cómo cambia el espectro de absorción conforme se aumenta el diámetro de las nanopartículas (Fig. 1.15), es claro como la longitud de onda de máxima absorción del espectro se recorre hacia longitudes de onda más grandes con nanopartículas de mayor tamaño, es decir, se tiene un corrimiento al rojo. Es notable también como conforme el tamaño de la nanopartícula aumenta, se ensancha la banda de absorción. Esto se debe a que las nanopartículas empiezan a tener modos de oscilación que ya no sólo son dipolares, como se discutió en secciones anteriores (Fig. 1.2).

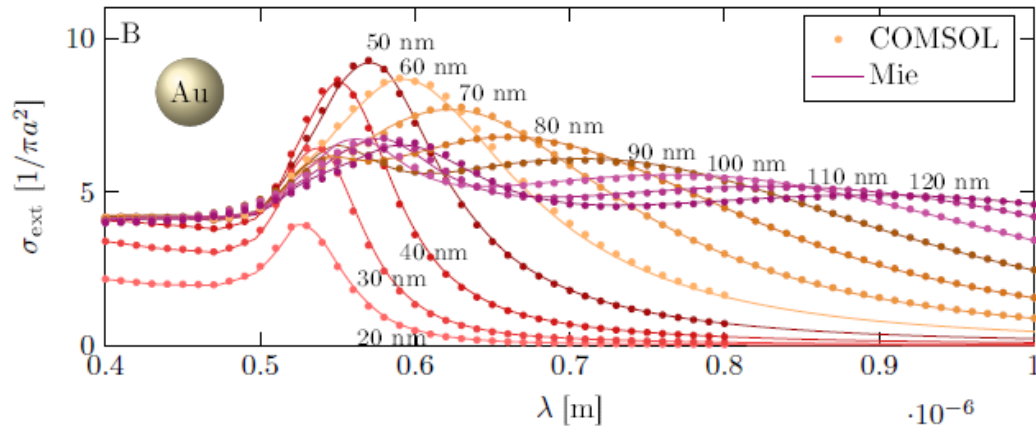


Figura 1.15 Resonancias del plasmón de superficie para nanopartículas de Au con varios radios [38].

Debido a la inhomogeneidad inicial de la morfología de las películas delgadas por el carácter de su crecimiento, las nanopartículas resultantes al hacer el tratamiento con irradiación láser tienen una distribución espacial aleatoria, y existen nanopartículas de varios diámetros. Es de gran dificultad obtener arreglos que permitan producir picos de absorción muy definidos como aquellos de los que se habla en la sección 1.1. Las ventajas que tiene esta técnica, por ejemplo ser libre de residuos, que se pueden realizar los cambios en un área localizada de un sustrato, ser rápida y de bajo costo comparada con la síntesis química o la litografía con haz de electrones, han hecho que exista un amplio estudio de la misma y existen varias propuestas para poder combinarla con otro método de síntesis. Una de estas propuestas es la de combinarla con la litografía de nanoesferas, que es la que se estudiará en este trabajo.

1.2.3.2 Irradiación de nanoprismas

Para poder sintetizar nanopartículas esféricas en arreglos periódicos, se ha propuesto la irradiación de nanopartículas previamente sintetizadas con otras morfologías que se encuentren previamente en este tipo de distribución. Al tener ya un arreglo periódico, se busca solamente modificar las geometrías iniciales para se vuelvan esféricas [25].

Dependiendo de los parámetros del láser se puede tener una modificación paulatina de los nanoprismas. Como el espectro de absorción depende de la morfología, se puede tener una banda de absorción que se pueda ajustar a la longitud de onda deseada, dentro de cierto rango posible. Además, al volverse esféricas las nanopartículas, como tienen los mismos tamaños y la distancia entre ellas es igual, se tiene un pico de absorción bien definido (Fig. 1.16), es decir, con poco ensanchamiento y en una longitud de onda característica [39].

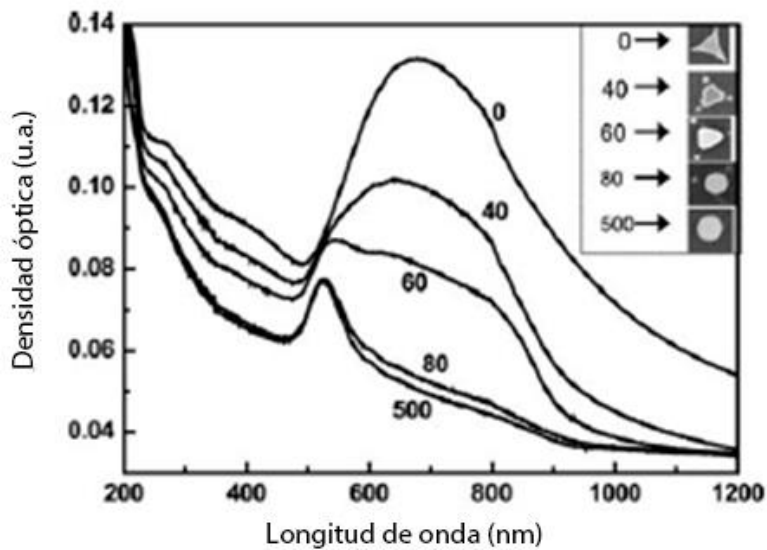


Figura 1.16 Evolución del espectro óptico de nanoprismas de Au en arreglos periódicos sobre cuarzo al ser irradiados con $\lambda=355$ nm con el número de pulsos indicados, se puede ver como el espectro cambia conforme la morfología inicial se va modificando hasta obtener una forma esférica [39].

En la irradiación de nanoestructuras metálicas, con geometrías ya definidas, con láser pulsado se pueden considerar válidos los mismos fenómenos que ocurren en las películas delgadas, pero se deben tomar en cuenta ciertas modificaciones para mantener la validez de la teoría [40]. Sabiendo que las propiedades ópticas tienen una dependencia con el tamaño y orientación a esta escala, se pueden tener distinta absorción de luz para nanoestructuras de distintos tamaños y geometrías. Además, la distribución de calor en la nanoestructura también es dependiente de su geometría, al contrario de la película delgada que se asume como un continuo [40].

La geometría de las partículas iniciales es fundamental para entender los umbrales de ablación y *dewetting*. Mientras que en una nanoesfera por su geometría se asume que en la irradiación con láser pulsado de nanosegundos la distribución de temperaturas al calentarla es totalmente homogénea, es decir, la temperatura es la misma sobre toda la superficie [41,42], esto no es cierto para nanoestructuras con diferente geometría. En la Fig. 1.17 se muestra la simulación de la distribución de temperaturas de un nanoprisma de Cr de 30 nm de espesor después de un pulso láser de 20 ns de duración con una longitud de onda de 248 nm. Es evidente que en el nanoprisma la temperatura entre el centro y las puntas es distinta por tanto existe un gradiente de temperaturas que puede llegar a hacer que la modificación no sea homogénea en toda la estructura.

En este trabajo se revisa el caso de la irradiación de nanoprismas, que es la geometría que se va a modificar [4]. En este caso también la altura que tengan este tipo de estructuras va a afectar la distribución de temperaturas, recordando que la altura final de los nanoprismas es dependiente del tiempo de depósito. La altura de los nanoprismas es además un factor determinante en el tamaño final de las nanopartículas después de la irradiación. Entre más material conforme la nanoestructura irradiada mayor será el tamaño de la nanopartícula final.

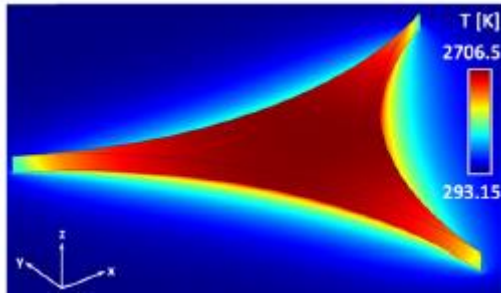


Figura 1.17 Distribución de la temperatura en un nano triángulo de Cr de 30 nm de espesor sobre SiO₂ después de un pulso láser de $\lambda = 248$ nm y 200 mJ/cm² de fluencia con 20 ns de duración [4].

Existen algunos estudios del efecto de la fluencia en el cambio de morfología de nanoprismas [1,25]. Modelos demuestran que no sólo la temperatura aumenta cuando la fluencia aumenta, sino que también el tiempo en el que la nanoestructura en fase líquida incrementa con la fluencia [4,40] (Fig 1.18).

Debido a esto, para altas fluencias el tiempo de *dewetting* es mayor llegando incluso a superar la duración del pulso láser, lo que da más tiempo de transporte de masa y de formar una geometría esférica en un solo pulso. Aprovechando este fenómeno se pueden hacer irradiaciones a distintas fluencias y observar la modificación progresiva de los nanoprismas como se muestra en la Fig. 1.18, en donde se muestra la irradiación con pulsos de ns de nanotriángulos de Cr sobre SiO₂.

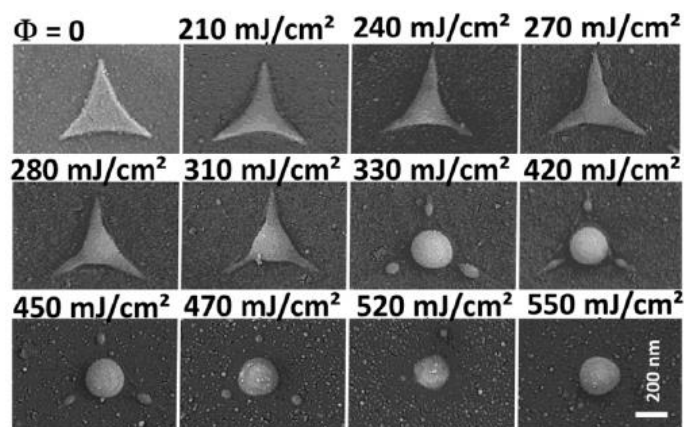
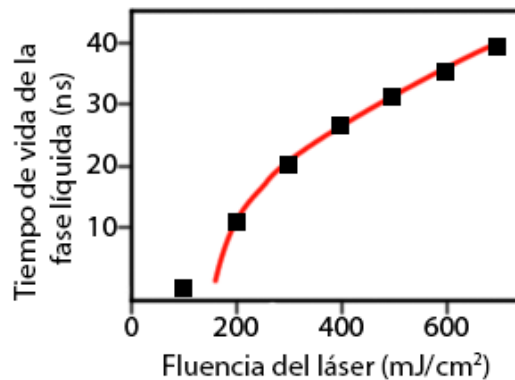


Figura 1.18 a) Muestra la dependencia del tiempo en fase líquida de nanotriángulos de Cr con la fluencia con un láser excímero KrF $\lambda=248$ nm y tiempo de pulso de 25ns b) Cambios en la morfología de nanoprismas de Cr sobre SiO₂ irradiados con distintas fluencias [4].

En esta progresión de imágenes se puede ver que conforme se aumenta la fluencia, el nanotriángulo cambia progresivamente su morfología hasta llegar a una geometría esférica. En la irradiación con 330 mJ/cm^2 se observa una nanopartícula grande rodeada de tres pequeñas. Esto se debe a la diferencia de temperaturas que existe entre las puntas y el centro que se mostró en la Fig. 1.18, para bajas fluencias las puntas no llegan a la temperatura necesaria para empezar el *dewetting*, mientras el centro sí. A fluencias más altas que 470 mJ/cm^2 la energía es suficiente para que las nanopartículas pequeñas sean completamente esféricas y además se vea lo que podrían ser otras de tamaño menor a las tres anteriores que la rodeaban, que pueden ser originadas por la fragmentación de las nanopartículas grandes. Finalmente, en la fluencia más alta sólo queda una nanopartícula sin rastro de las otras tres que se encontraban rodeándola. Estas pueden haber desaparecido del sustrato por ablación o formar parte de la partícula central.

Es notable también que, si se compara las micrografías de 330 y 520 mJ/cm^2 , el tamaño de la nanopartícula se redujo para la fluencia más alta. Esto puede ser porque la temperatura ya está por arriba de la temperatura de evaporación, y por tanto hay pérdida de material. Otra explicación posible es que parte del material se haya fragmentado y sean las nanopartículas pequeñas que se empiezan a notar en el sustrato a partir de la fluencia de 450 mJ/cm^2 .

En la irradiación con fluencias más altas que el umbral de ablación (Fig. 1.19), los nanotriángulos han desaparecido por completo. Es notable además que aparecen marcas sobre el sustrato, entonces se concluye que para cierta fluencia los nanotriángulos alcanzan temperaturas por arriba del punto de evaporación del sustrato, formando surcos en este con la forma que tenían las nanoestructuras que lo calentaron. La fluencia a la cual se modifican los sustratos no sólo depende de las propiedades de las nanoestructuras que soportan, también dependerá de las mismas propiedades físicas del sustrato [41].

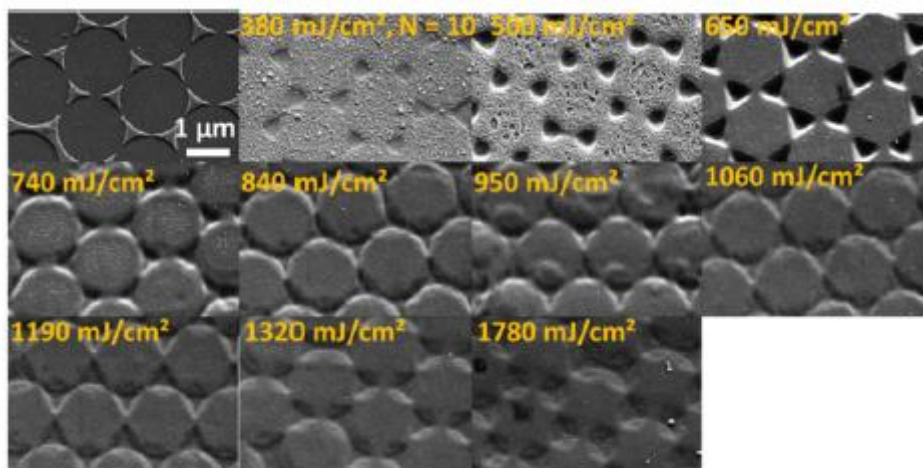


Figura 1.19 Los mismos nanoprismas de Cr que la figura anterior pero irradiados con una fluencia superior al umbral de fusión. Es claro como todo el material ha desaparecido y en su lugar está el sustrato modificado con surcos que primero aumentan de profundidad y después longitudinalmente [4].

Se tiene un interés particular por tener arreglos de nanopartículas de metales nobles como Au y Ag. Esto se debe a que presentan alta estabilidad química y física, son materiales biocompatibles, es fácil funcionalizar su superficie con moléculas biológicas y el hecho de que el Au tenga un gran número de electrones de conducción fácilmente polarizables, que es uno de los requisitos principales para los efectos no lineales derivados de interacción con ondas electromagnéticas [9]. Se han hecho análisis de la irradiación de arreglos ordenados de

nanoestructuras para el Au, pero se ha encontrado que para pulsos de nanosegundos, las nanopartículas resultantes no se encuentran en la posición inicial y además presentan una distribución de distintos tamaños como se puede notar en la Fig. 1.20.

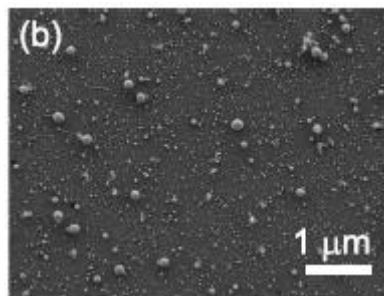


Figura 1.20 Nanoprismas de oro después de ser irradiados con una fluencia de 75 mJ/cm^2 [1].

Este desplazamiento ha sido explicado ya que el centro de masas de la nanopartícula se mueve en sentido normal al sustrato al darse el fenómeno de *dewetting*, y por la poca adherencia que se tiene con el sustrato se produce un “salto” en donde la nanopartícula se mueve de su lugar. Este “salto” puede llegar incluso al provocar el total desprendimiento de la nanopartícula del sustrato [43]. Algunos métodos han sido demostrados eficientes para evitar este desplazamiento, como la irradiación con varios pulsos de baja energía que modifiquen paulatinamente la nanoestructura hasta alcanzar la forma final deseada o la irradiación con un láser con un pulso de menor duración [3,32]. Aunque son funcionales no son muy eficientes, ya que para el primero se tiene que encontrar experimentalmente el número de pulsos adecuado dependiendo de los parámetros del láser, además las nanoestructuras cambian su forma con cada irradiación. La desventaja del segundo caso es que los láseres de pulsos ultra cortos suelen tener mayor costo.

Como solución, se ha propuesto el uso de una capa de un metal con propiedades distintas a la de los metales nobles que promueva el aumento de la adhesión entre sustrato y el Au. Este metal se implementa en la técnica de litografía de nanoesferas depositando una capa delgada del metal, Cr en este trabajo, y a continuación depositando una capa de Au de mayor espesor [1].

La adhesión aumenta debido a que la capa del Cr favorece la formación de un enlace covalente con el sustrato debido a su capacidad de oxidación. Al irradiar la muestra, las dos capas metálicas se combinan para formar una aleación que, por la presencia de óxidos, previene que la nanopartícula resultante se desplace de su lugar inicial (Fig. 1.21).

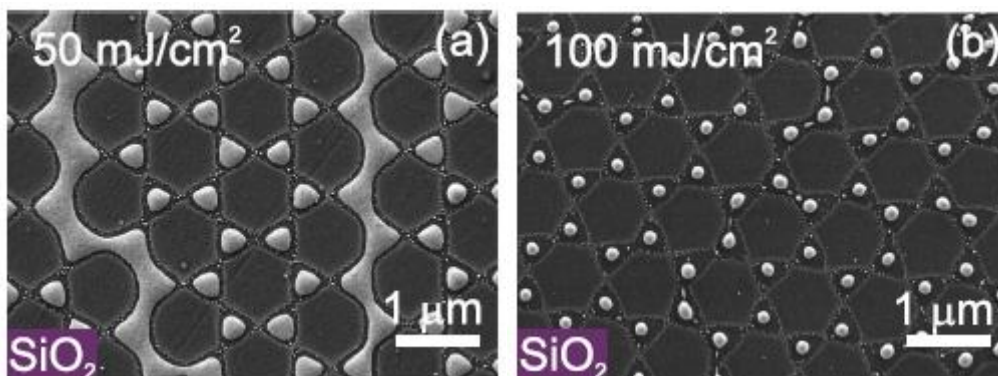


Figura 1.21 a) Cambio de morfología de nanopartículas de Au con Cr sobre SiO_2 irradiados con una fluencia de 50 mJ/cm^2 b) Los mismos nanopartículas irradiados con una fluencia de 100 mJ/cm^2 . Se puede ver que con esta energía las nanopartículas resultantes ya no se encuentran desplazadas de su lugar inicial [1].

En la Fig. 1.21b se puede ver el efecto deseado, la formación de nanopartículas con un solo pulso de nanosegundos sin desplazamiento de su lugar inicial. Usar una película de otro metal entre el substrato y el metal noble se propuso inicialmente para mejorar la adhesión de películas delgadas de Au sobre vidrios [44,45]. En el caso de modificación de nanoprismas metálicos, es una propuesta nueva para mejorar la adhesión y por tanto la posición de los mismos [1], y en este trabajo se busca ahondar en una caracterización que permita estudiar de manera fina este proceso.

1.3 Efecto del perfil del haz en el procesamiento por láser pulsado

Existen varios tipos de distribución de energía espacial para un láser, conocido como perfil del haz. Los perfiles más comunes de encontrar son el perfil plano, conocido como “top hat” en inglés, y el gaussiano. Estos tipos de perfil se encuentran a menudo en los láseres comerciales. En general los excímeros son los que tienen una distribución de perfil plano, mientras que los Nd: YAG tienen una distribución de perfil gaussiano. Sin embargo, experimentalmente estos perfiles no son funciones perfectas y muestran irregularidades en la distribución de la energía. Un ejemplo de esto se encuentra en la Fig. 1.22, en donde se muestran los perfiles de distintos láseres comerciales de la marca EKSPILA que reporta el fabricante.

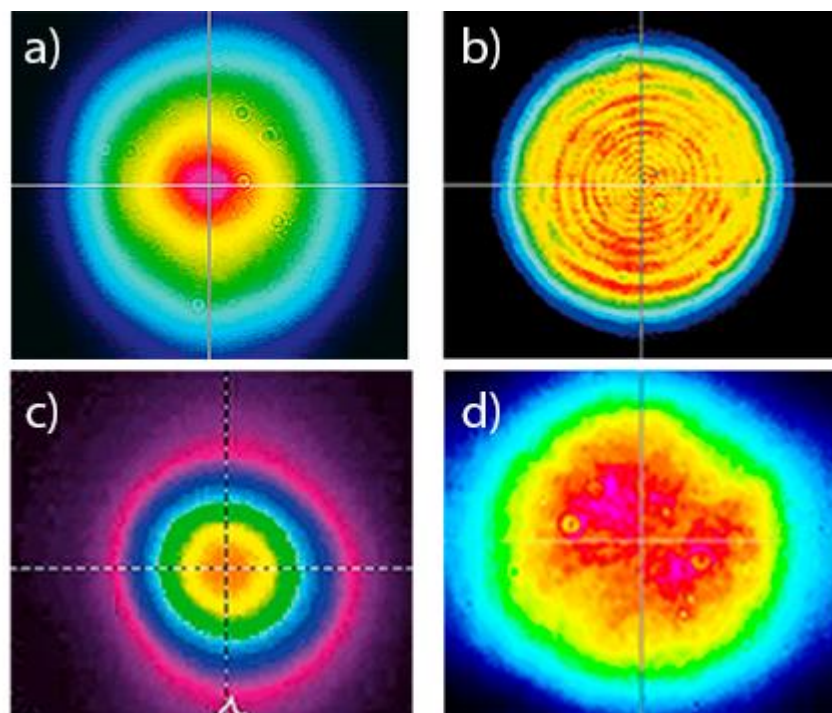


Figura 1.22 Perfil de intensidad reportado por el fabricante, para láseres comerciales EKSPILA a) PL2230 b) NL310 c) UltraFlux y d) NY342 series [46].

Algunos de los modelos además cuentan con cristales dobladores para poder obtener la emisión de los armónicos de la longitud de onda principal con sus respectivos separadores de longitud de onda. Estos elementos permiten tener más longitudes de onda, sin embargo, también pueden llegar a modificar el perfil.

En general, al reportar la irradiación con láseres no se utiliza el parámetro de la energía, ya que se tiene que tomar en cuenta el área irradiada. Se utiliza el término fluencia, la cual está definida como $F = E/A$, en donde E es la energía del pulso láser y A el área irradiada o tamaño del spot. Por esto, se puede pensar en la fluencia como una densidad de energía. De esta manera, se puede notar como la distribución de la energía cambia conforme el área cambia de tamaño.

Uno de los principales retos para calcular la fluencia es medir el área del spot irradiado, ya que al aumentar la energía con la que se irradia, la distribución de energía también incrementa proporcionalmente. Entonces el diámetro de la zona modificada depende de la energía del pulso y del tipo de material irradiado, ya que cada material tiene un umbral de modificación distinto. Esto es claro en la Fig. 1.23, en donde está la comparación de la irradiación de un papel fotográfico y una película de Au con las mismas fluencias. Se puede notar que para las mismas fluencias, el diámetro de la modificación es mayor siempre para la película de Au. Esto puede llevar invariablemente a un error en el cálculo de la fluencia.

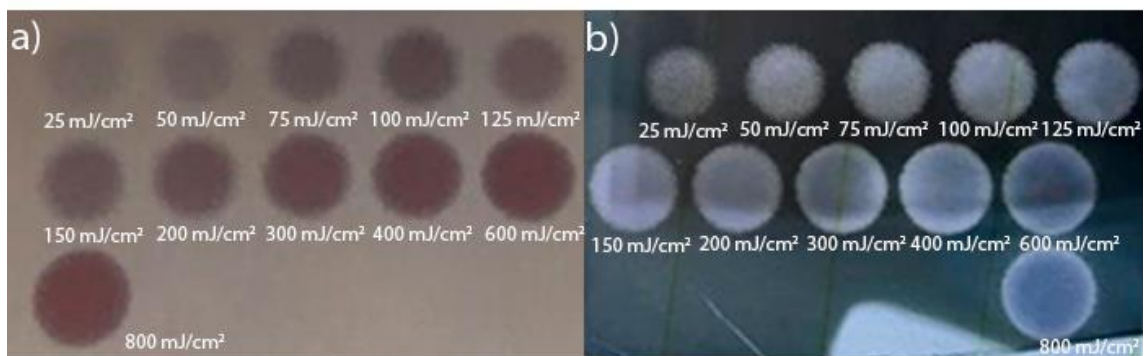


Figura 1.23. Ejemplo de irradiaciones con la misma fluencia de dos materiales con respuesta óptica distinta que son a) papel fotográfico y b) película de oro de 40 nm de espesor.

Se podría evitar este error si se tiene un haz gaussiano, ya que existen ecuaciones para calcular la cintura del haz al enfocarlo con una lente de características conocidas. Independiente del error que se pueda cometer en la medición, se mostró en la Fig. 1.22 que en general no se tiene un perfil gaussiano bien definido. Además, los medidores de energía que se usan para medir son pirómetros, que integran la energía total de la irradiación y entregan un valor y no una distribución.

Al reportar la irradiación de materiales con láser pulsado, son pocos los autores que también reportan como es el cálculo de la fluencia en el perfil del haz utilizado. La mayoría no reporta el área de irradiación o como la miden. También se asume en algunos casos, como los mostrados en la Fig. 1.22 como un perfil plano y se calcula la fluencia de acuerdo a esto. También hay casos en el que se asume que el perfil gaussiano con el que se irradia está bien definido. Los autores que si reportan el cálculo de la fluencia generalmente obtienen un perfil bien definido mediante arreglos ópticos.

Se ha demostrado que los nanoprismas, por su escala, son muy sensibles a los cambios de fluencia. Por ejemplo, al irradiar nanoprismas de oro de 40 nm de altura y 530 nm de lado con un pulso láser de 300 ps de duración y una longitud de onda de 800 nm, se encontró que en un incremento de fluencia de 15 mJ/cm² se pasa de nanoestructuras esféricas a una completa ablación del material (Fig. 1.24).

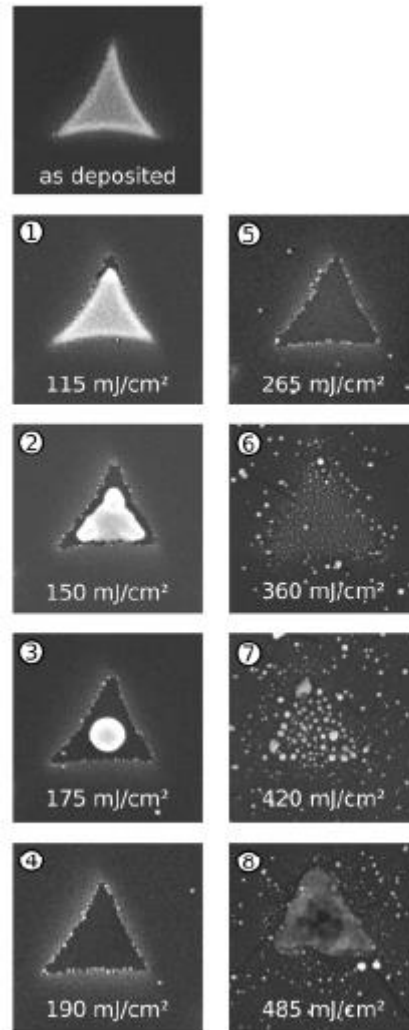


Figura 1.24. Cambio de morfología de nanoprismas de Au de 40 nm de altura irradiados con un láser de picosegundos de longitud de onda de 800 nm [3].

Si la inhomogeneidad del perfil Gaussiano que se encuentra en la Figura 1.22 o cualquier otro perfil utilizado llegara a ser en algún punto mayor a 15 mJ/cm^2 , entonces no quedaría bien definido el umbral de cambio para las nanoestructuras. Además, hay que considerar que para otros parámetros de los materiales irradiados el intervalo de cambio puede ser menor y por tanto quedaría completamente enmascarado por dicha inhomogeneidad. Esto hace que el método de considerar un perfil gaussiano perfecto no sea siempre el más conveniente, y menos la asunción de un perfil Gaussiano como uno plano.

Debido a esto, es necesaria una técnica de estudio que permita saber con total certeza con que fluencia se están modificando las nanoestructuras.

1.3.1 El uso de difracción de Fraunhofer para un perfil controlado

Como se mencionó anteriormente, tener una calibración absoluta de la distribución de energía en el perfil del haz es fundamental para poder hacer un estudio exacto de la interacción de irradiación láser con un material. Esto es complicado cuando no se tiene un perfil del haz en donde se tenga una distribución homogénea de la fluencia en el spot del láser que se está iluminando.

En un estudio de la modificación de nanoestructuras por irradiación con pulsos ultracortos [3] (del orden de fs), los autores proponen una solución a este problema utilizando una función conocida, en donde la distribución de la fluencia se encuentre bien definida y además es función de la posición en el spot irradiado. De esta manera, la determinación de la fluencia local se reduce a medir la distancia desde el centro del haz. Por esto, para poder producir una distribución bien definida de la intensidad, los autores emplearon difracción de Fraunhofer.

Se le conoce como difracción al efecto que ocurre cuando la luz se encuentra con un obstáculo. Es consecuencia del comportamiento ondulatorio de la luz y por tanto no es exclusivo de esta, ya que se aprecia cuando una porción de onda ya sea mecánica o electromagnética es obstruida de alguna manera. Pasando el obstáculo, se forma un patrón conocido como patrón de difracción que depende tanto de las características de la onda como las del objeto que causa la obstrucción.

En la luz, la difracción es consecuencia del principio de Huygens-Fresnel, que establece que para una onda monocromática que se propaga en un medio *“cada punto de un frente de onda en un instante dado sirve como una fuente puntual de frentes de onda esféricos secundarios, que tienen la misma frecuencia que el frente de onda principal. La amplitud del campo óptico en cualquier punto es la superposición de las fuentes de onda secundarias”*. Entonces, cuando la luz que se propaga se encuentra con un obstáculo, como en la Fig. 1.25, la amplitud del campo óptico se ve limitado a la convolución de los frentes de onda secundarios que se pueden propagar después del obstáculo. Esta convolución es la que forma el patrón de difracción.

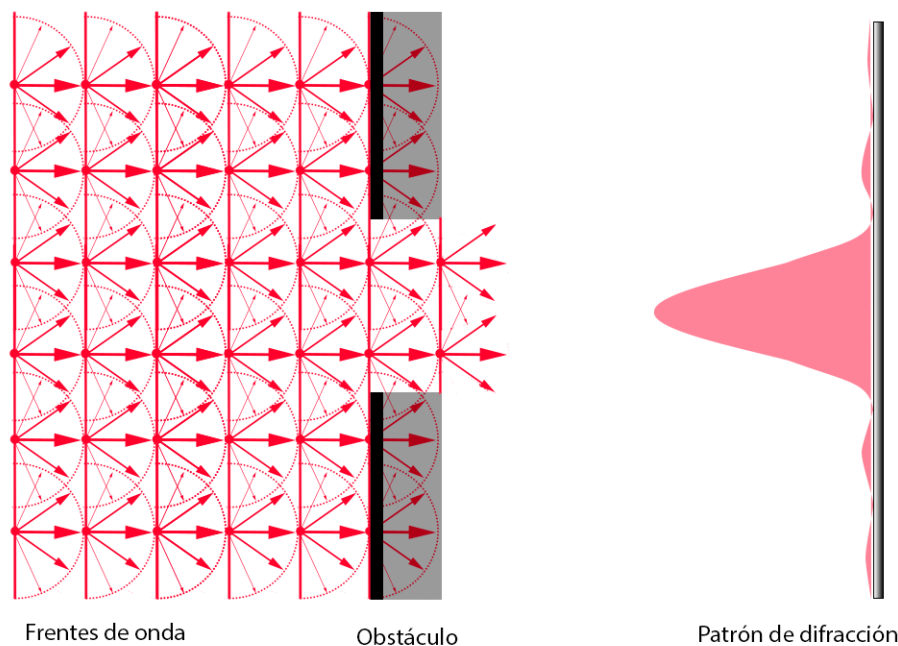


Figura 1.25. Muestra un frente de onda bloqueado por un obstáculo. Las fuentes secundarias que logran pasar forman un nuevo frente de onda, que en campo lejano se ve como el patrón de difracción que se muestra en la figura que es el resultado de la convolución de los frentes que no fueron obstruidos por el obstáculo [47].

Kirchhoff fue el que puso este principio en una base matemática, demostrando que se puede expresar de forma aproximada como una integral que es la solución a una onda homogénea en un punto en el campo. En general no es sencillo determinar una solución exacta para una configuración particular de difracción.

En este trabajo la configuración que se va a estudiar, corresponde a la difracción causada por una abertura circular de área D , que forma un patrón de difracción en un plano que está a una distancia R de esta. La difracción se divide en dos regímenes: el de Fresnel (campo cercano) y el de Fraunhofer (campo lejano), y la región en la que predomine uno sobre otro va a depender de la relación entre D y R . Ya que en este trabajo se quiere trabajar con el régimen de campo lejano, se tiene que cumplir la relación:

$$R > \frac{D^2}{\lambda} \quad (8)$$

La forma básica de la integral para la difracción de Fraunhofer es:

$$U = \frac{1}{\lambda R} \sqrt{\frac{E}{D}} \iint_{\text{apertura}} e^{-ik(p\xi + q\eta)} d\xi d\eta \quad (9)$$

Con λ la longitud de onda, R la distancia de la abertura a la pantalla en donde se forma el patrón de difracción, E la energía total que pasa por la abertura y D el área de la misma. En particular, para una abertura circular de radio a , se eligen coordenadas polares (ρ, θ) :

$$\rho \cos \theta = \xi \quad \text{y} \quad \rho \sin \theta = \eta \quad (10)$$

Que representan cualquier punto en la abertura, y definen (w, ϕ) como las coordenadas de cualquier punto en el patrón de difracción como:

$$r \cos \phi = p \quad \text{y} \quad r \sin \phi = q \quad (11)$$

Entonces la integral de difracción es:

$$U = \frac{1}{\lambda R} \sqrt{\frac{E}{D}} \int_0^a \int_0^{2\pi} e^{-ikr\rho \cos(\theta-\phi)} \rho d\rho d\theta \quad (12)$$

La integral en $d\theta$ es la representación de la función de Bessel de n-ésimo orden:

$$J_n(x) = \frac{i^{-n}}{2\pi} \int_0^{2\pi} e^{ix \cos \alpha} e^{in\alpha} d\alpha \quad (13)$$

Por tanto, reduciendo la integral e integrando y normalizando se llega a la relación:

$$U = \frac{1}{\lambda R} \sqrt{\frac{E}{D}} \left[\frac{2J_1\left(\frac{kar}{R}\right)}{\frac{kar}{R}} \right] \quad (14)$$

De esto se sigue que para la intensidad:

$$I(P) = |U(P)|^2 = I_0 \left[\frac{2J_1\left(\frac{kar}{R}\right)}{\frac{kar}{R}} \right]^2 \quad (15)$$

En donde I_0 es la intensidad en el centro del patrón de difracción y viene dada por:

$$I_0 = \frac{ED}{\lambda^2 R^2} \quad (16)$$

Al máximo central del patrón de difracción descrito por esta fórmula se le conoce como disco de Airy, ya que este fue el primero en derivarla. Se tiene un máximo principal con una forma circular rodeado de anillos que corresponden a los máximos secundarios, como se ve en la Fig.21. Una de las ventajas que representa este tipo de difracción, es que el 83% de la energía total de la irradiación se encuentra en el pico central [47,48].

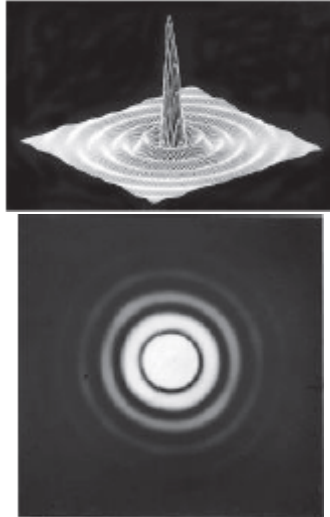


Figura 1.26 a) Perfil de intensidad de Airy creado por una apertura circular b) Disco de Airy visto desde arriba [47].

Para cumplir la condición en (8) pueden existir dos casos: que la abertura tenga un área grande (del orden de cientos de micrómetros) o muy pequeña (del orden de decenas de micrómetros). En el primer caso, se tiene que la distancia a la pantalla R para que se cumpla la desigualdad es del orden de centenas de metros (en algunos casos puede llegar a medir un kilómetro), condiciones que son difíciles de tener en un laboratorio. En el otro caso, cuando la apertura tiene un radio pequeño, se necesita una distancia relativamente menor, pero se pierde una cantidad considerable de energía al pasar la apertura.

Sin embargo, la observación del patrón de Fraunhofer es posible en el plano focal de una lente delgada. De esta manera se tiene un método con una distancia finita (la distancia focal de la lente) que asegura las condiciones de campo lejano [49,50].

Considerando la lente, se modifican las ecuaciones (15) y (16) como:

$$I(r) = I_0 \left[\frac{2J_1\left(\frac{kar}{f}\right)}{\frac{kar}{f}} \right]^2 \quad (17)$$

$$I_0 = \frac{ED}{\lambda^2 f^2} \quad (18)$$

En donde f es la distancia focal de la lente [3,47]. Así se puede tener una distribución de energía conocida.

Capítulo 2: Técnicas experimentales y metodología

En este capítulo se explica la metodología seguida para realizar la caracterización de la distribución de la energía de los dos perfiles de haz, la irradiación de películas delgadas y nanoprismas y la posterior caracterización de las muestras por microscopía de barrido electrónico. Primero se explica cómo es la síntesis de los nanoprismas proveídos para este trabajo por el grupo de Nanoestructuras del Depto. de Física de la Universidad de Padova, de tres distintos metales a estudiar: Au, Cr y una combinación bi-capa de ambos metales. También se hace una revisión de la síntesis y caracterización de las películas delgadas de Au por el Laboratorio de Películas delgadas del ICAT. En la segunda sección se caracteriza el perfil de haz de un láser de un EKSPLA Nd:YAG para los tres armónicos y se comprueba que la irradiación con este perfil dificulta el conocimiento de la fluencia exacta de irradiación. Posteriormente, se describen los dos métodos propuestos para obtener un perfil de irradiación bien definido: un homogeneizador para obtener una distribución de intensidades plana tipo *top hat* y un perfil producido mediante difracción de campo lejano. Se muestra el esquema experimental utilizado en cada uno de los casos, y finalmente en la tercera sección se describe el método propuesto para observar la morfología de las nanopartículas después de la irradiación, mediante SEM sin perder resolución de las imágenes.

2.1 Síntesis de las muestras

2.2.1 Depósito de películas delgadas por sputtering

El sputtering, o pulverización catódica es un proceso físico mediante el cual se produce la vaporización de un material mediante la colisión elástica con iones acelerados con los átomos de un blanco. El material vaporizado sale en línea recta hasta un sustrato receptor, que va recolectando las partículas del material ya que éstas se quedan adheridas a su superficie por fuerzas de Van der Waals. El grosor de la película final, para parámetros constantes, depende únicamente del tiempo que dura el sputtering.

Las películas de Au utilizadas para la irradiación fueron depositadas sobre vidrio tipo Corning Soda Lime Glass 2947 (SLG) en el Laboratorio de Películas Delgadas del Instituto de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico (ICAT), con un sputtering de DC a 30 W con una atmósfera de Ar de 3×10^{-3} Torr. Los voltajes variaron entre 1170 y 1520 V, mientras que las corrientes entre 0.009 y 0.015 A. Utilizando estos parámetros, se obtuvieron espesores de 20 y 35 nm con una incertidumbre del 3% para el espesor. Los espectros de absorbancia de las películas obtenidas se muestran en la Fig. 2.1

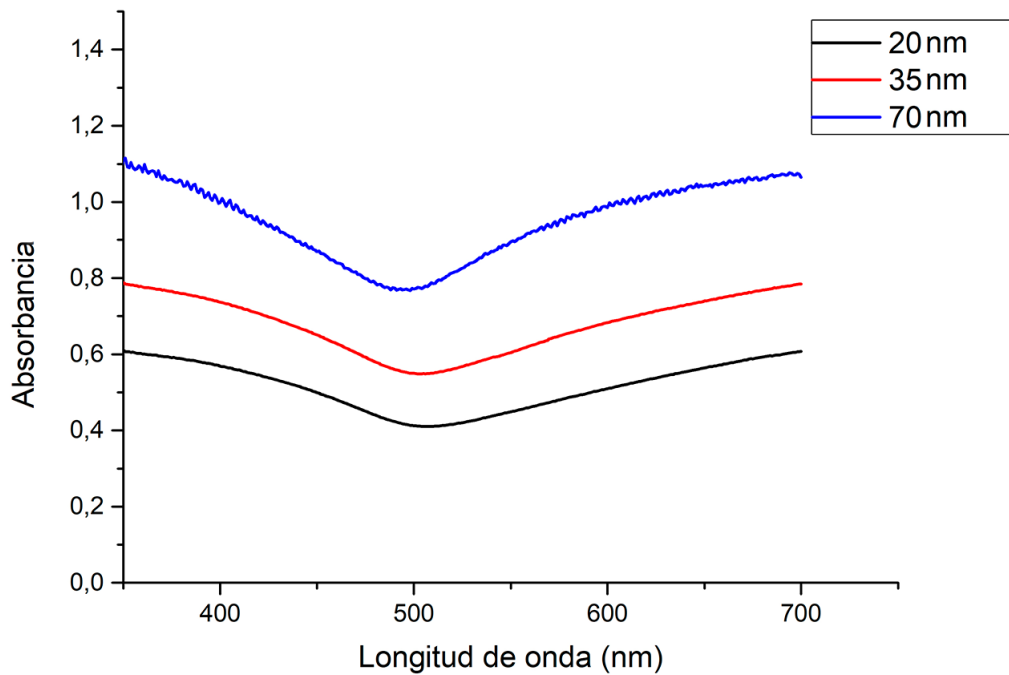


Figura 2.1 Absorbancia de tres películas delgadas de Au con distintos espesores.

2.1.2 Litografía de nanoesferas

Los nanoprismas fueron recibidos ya sintetizados por una colaboración que se tiene con el Grupo de Nanoestructuras del Depto. De Física de la Universidad de Padova⁽¹⁾, quienes fueron los encargados de fabricarlos. Las muestras recibidas consisten en arreglos hexagonales de nanoprismas metálicos (NPAs por sus siglas en inglés Nano Prism Array) producidos por litografía de nanoesferas. Se utilizaron nanoesferas comerciales de poliestireno (Microparticles GmbH, Germany) de 522 nm de diámetro para crear una monocapa a forma de máscara sobre dos sustratos distintos, soda lime glass (SLG) y fused silica (SiO₂).

Una vez que se tiene la máscara se deposita una película delgada de Au o Cr sobre esta. Posteriormente se remueven las nanoesferas con cinta adhesiva, obteniendo finalmente los arreglos ordenados de los que se observa una muestra representativa en la Fig. 2.1. Se obtienen nanoprismas con lados de 390 ± 40 nm separados por una distancia de 610 ± 30 nm entre sí. La altura está determinada por el espesor de la película depositada. Fueron caracterizados en SEM después de su síntesis (Fig. 2.2), y aunque en morfología son indistinguibles, el espectro de absorbancia significativamente distinto para cada metal.

⁽¹⁾ <http://materia.dfa.unipd.it/nsg/index.htm>

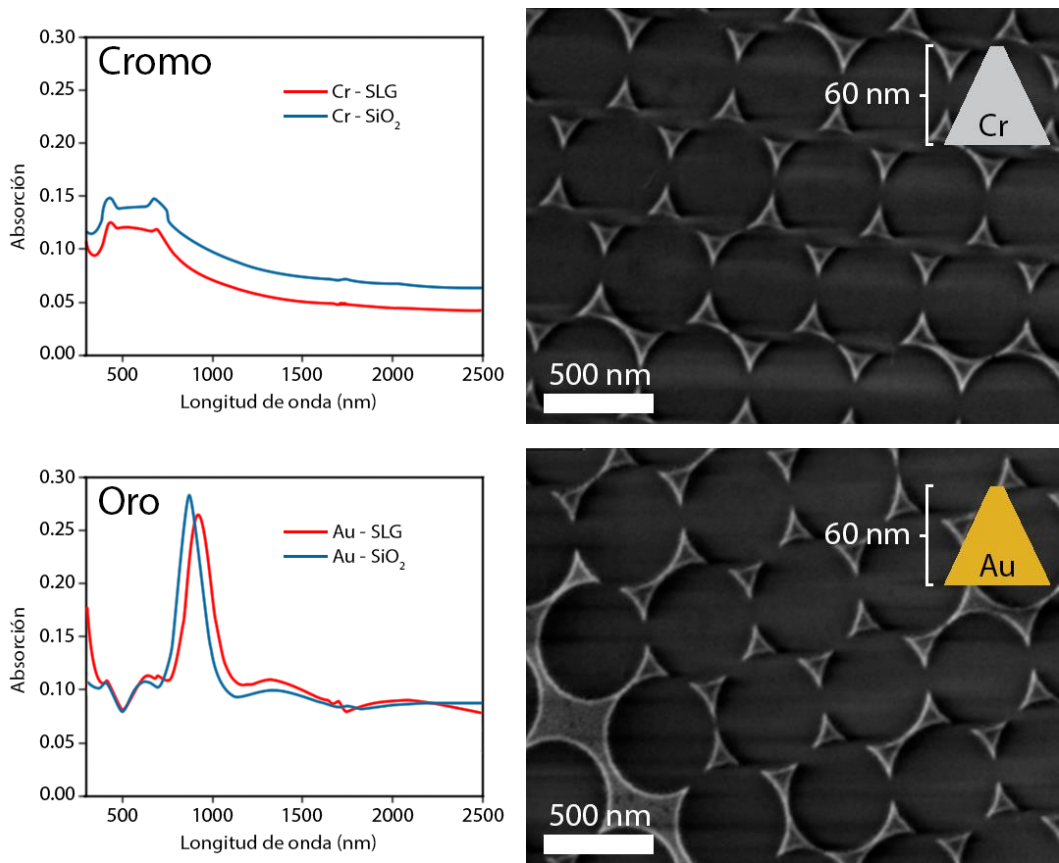


Figura 2.2 Absorción de los nanoprismas de Au y Cr para cada uno de los sustratos en los que fueron depositados junto con sus respectivas micrografías SEM.

Para la obtención de los prismas bi capa se utilizó la misma técnica, depositando primero una película delgada de Cr y después una de Au para obtener una altura total de 65 nm.

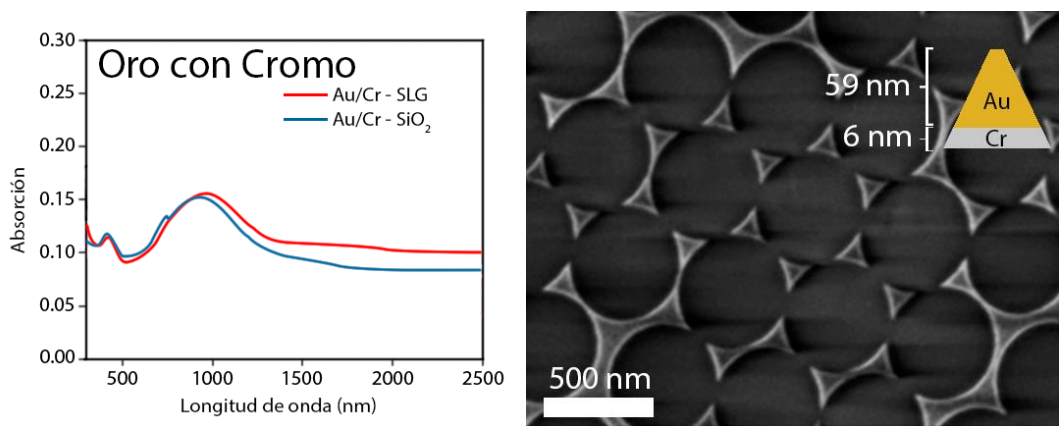


Figura 2.3 Espectro de absorción e imágenes SEM de los nanoprismas de Au/Cr .

Es notable que la combinación de ambos metales cambia drásticamente la forma de la banda de absorción de los nanoprismas, aunque es notable como sigue estando el mismo pico que en Au (alrededor de 100 nm) y el de Cr (alrededor de 400 nm). Se eligió la longitud de onda de 355 nm para irradiar las muestras, ya que ambos metales presentan alta absorción en ese valor.

Los materiales utilizados fueron elegidos por el interés en estudiar el efecto de sus distintas propiedades físicas en la modificación por irradiación láser de las nanopartículas. En la tabla 1 se muestran las distintas propiedades físicas de los materiales utilizados. Se puede ver

comparando los dos substratos que la temperatura de fusión y de reblandecimiento es mayor en el fused silica.

	Fused silica SiO ₂	Soda-lime glass SLG	Cr	Au
Conductividad térmica k_c (W/ m K)	1.38	0.94	94	320
Capacidad calorífica específica C_p (J/ kg K)	730	720	448	129
Densidad ρ (kg/m ³)	2203	2500	7150	19290
Temperatura de fusión (K)	1983	1500	2870	1337
Punto de evaporación (K)	2503		2945	1676
Temperatura de reblandecimiento (K)	1870	1000		
Longitud de absorción óptica (nm) at 355 nm			11	18
Absorbancia medida a 355 nm	0.02	0.04	0.2*	0.15*

Tabla 1. Propiedades físicas de los materiales utilizados.

Comparando los dos metales que se eligieron para sintetizar los nanoprismas, notamos que la temperatura de fusión del Au es menor que la del Cr. Por esto, se espera que se formen nanopartículas de Au a menor fluencia que en Cr y también que el material se ablacione antes para el Au.

Para el Cr se debe tomar en cuenta que, al no ser un metal noble, existe oxidación entre este y los substratos favoreciendo un enlace covalente. Ya que este tipo de enlaces es más fuerte que los generados por atracciones de Van der Waals, se espera que las fluencias necesarias para poder transformar y posteriormente ablacionar el material sean mayores que para el Au.

2.2 Irradiación con láser pulsado

La irradiación de las muestras con láser pulsado se llevó a cabo a temperatura ambiente y presión atmosférica en la Ciudad de México. Se utilizó el tercer armónico con longitud de onda $\lambda = 355$ nm de un láser pulsado Nd:YAG marca EKSPLA, que tiene duración del pulso de 7 ns. Se utilizaron dos montajes experimentales distintos respecto al método que se utilizó para corregir el perfil del haz, el primero utilizando un homogeneizador para lograr el perfil *top hat* y el segundo utilizando difracción de Fraunhofer.

2.2.1 Caracterización del haz láser

Antes de realizar las irradiaciones de los nanoprismas para cada uno de los montajes, se realizó un análisis previo del perfil del haz a la salida del láser y después de atravesar las componentes ópticas utilizadas. Este modelo de láser tiene longitud de onda fundamental de 1064 nm y armónicos de 532 y 355 nm, las cuales se caracterizaron en una cámara CCD como se muestra en la Fig. 2.4.

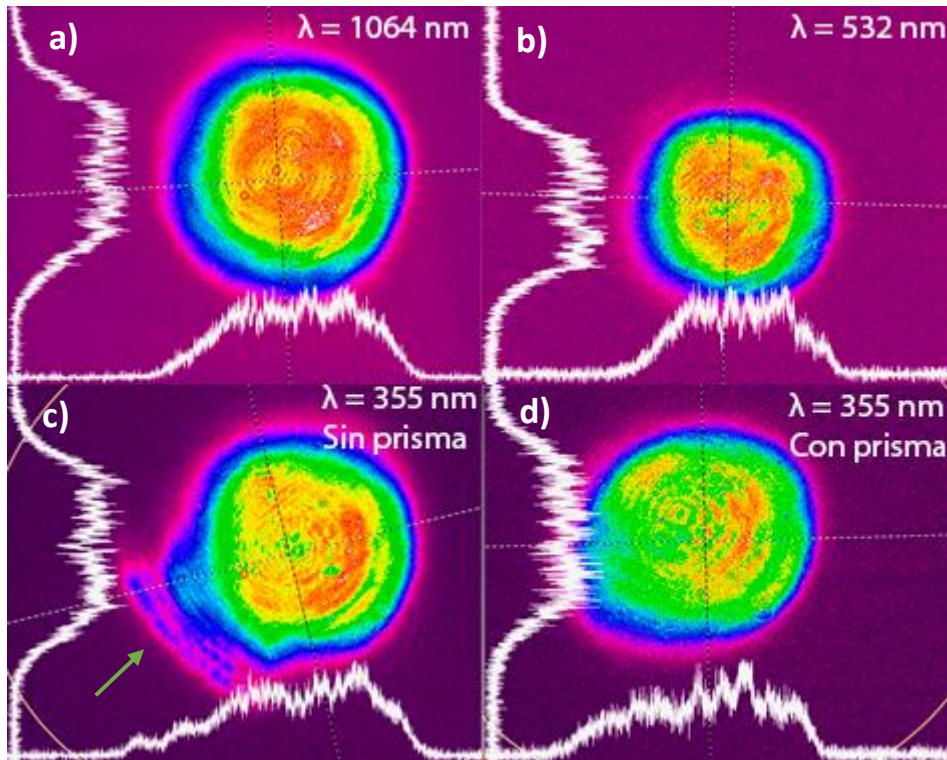


Figura 2.4. Imágenes obtenidas con una cámara CCD para el perfil del haz con una energía de 8 mJ y para longitudes de onda de a) 1065, b) 352, c) y d) 355 nm. En el caso de las figuras b) y c), el perfil se caracterizó después de los separadores para las longitudes de onda correspondientes. El perfil que se muestra en d) se caracterizó después de un prisma de cuarzo. El diámetro del haz medido con un papel fotográfico fue 7 mm para el perfil en a) y de 6 mm para el perfil en b) y c).

Se puede ver que, como se describió en la sección 1.3, que el perfil no es una función Gaussiana perfecta, sino que presenta irregularidades que se acentúan al disminuir la longitud de onda. Para 1064 nm el perfil parece predominantemente gaussiano (Fig. 2.4a), ya que la máxima energía se encuentra en el centro del haz y disminuye radialmente hacia afuera. Cuando se tiene 532 nm de longitud de onda (Fig. 2.4b), se modifica el perfil, sin embargo, sigue pareciéndose a la longitud de onda anterior. Aunque las dos imágenes fueron tomadas para la misma energía del láser, 8 mJ, se nota una variación en el tamaño del spot debido a la sensibilidad que tiene a cámara dependiendo de la longitud de onda que se esté caracterizando. Al ser más sensible para la luz verde, o 532 nm, se tuvieron que modificar los niveles de saturación en la imagen obtenida para poder observar el perfil.

Para la longitud de onda de 355 nm, tomando la imagen pasando el separador de armónicos que viene integrado con el láser (Fig. 2.4c), se puede apreciar junto al haz señalada con una flecha verde hay una mancha que corresponde a la longitud de onda de 532 nm. Esto implica que, a pesar del separador en el láser, ambas longitudes de onda salen superpuestas. Para separarlas e irradiar exclusivamente con la longitud de onda de 355 nm se utilizó un prisma de cuarzo. En la Fig. 2.4d se muestra el perfil después del prisma, la mancha desapareció y la intensidad disminuye ya por lo que se concluye que efectivamente que el perfil que se observaba era la superposición de dos longitudes de onda. Ya no se tiene un perfil que asemeje a uno gaussiano, ya que el pico en la distribución se encuentra inclinado hacia la derecha y presenta más oscilaciones en la energía que las longitudes de onda anteriores.

En la sección 1.3 se discutió la necesidad de tener un perfil bien definido para poder conocer con exactitud la energía con la que se modifican los nanoprismas y películas delgadas. Esto queda aún más claro al analizar los resultados de irradiar nanoprismas con el perfil del haz que

se muestra en a Fig. 2.4d. La inhomogeneidad del láser se ve reflejada en el gradiente de modificación como se muestra en la Fig 2.5.

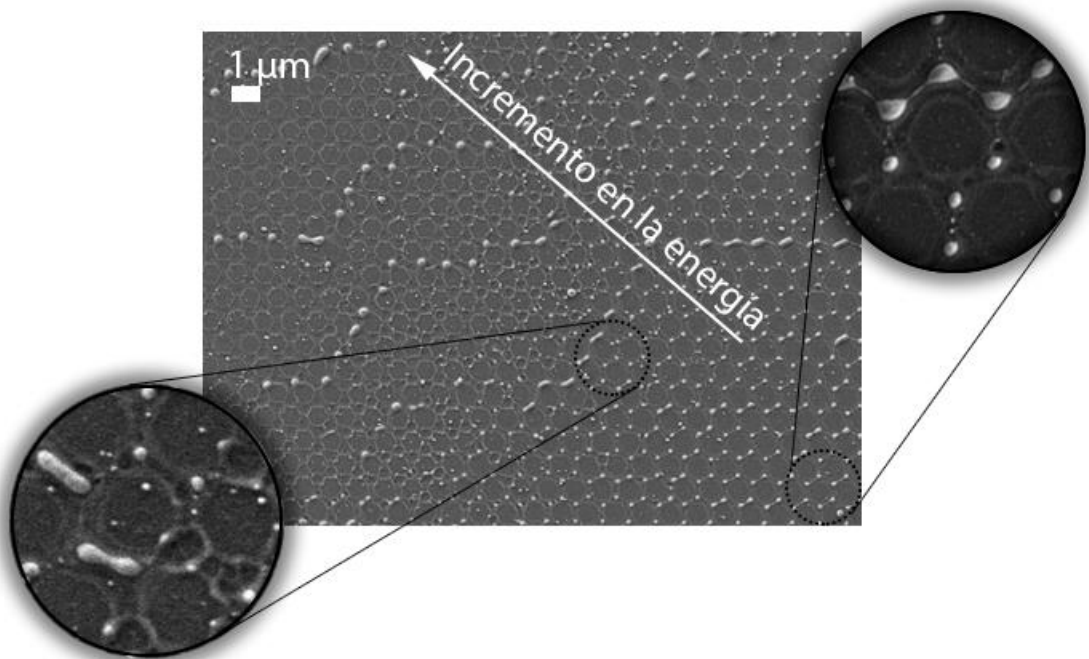


Figura 2.5 Imagen SEM que muestra la irradiación de nanoprismas de Cr sobre SiO₂ de 90 nm de altura y sintetizadas con nanoesferas de 1030 μm de diámetro, irradiadas con una fluencia medida de 400 mJ/cm² con el perfil de la Fig. 2.4d.

La imagen mostrada en la Fig. 2.5 mide alrededor de 20 μm de longitud, mientras que se tiene un diámetro de aproximadamente 3000 μm para el spot del láser enfocado. Nótese que es un área pequeña comparada con el área de irradiación, y se ve cómo en la parte inferior derecha de la imagen en la Fig. 2.4 se obtuvieron estructuras modificadas que se encuentran en su lugar, mientras que en la parte superior izquierda la morfología de las nanopartículas es muy distinta. En general, distintos tipos de modificación se encuentran en diferentes puntos del área irradiada en todo el spot. Este gradiente de modificación no puede ser por el perfil aproximadamente gaussiano del láser, ya que la forma en la que se encuentran no es completamente simétrica, y la diferencia del orden de magnitudes se relaciona más con los picos de variación de la energía de la Fig. 2.4d. Este perfil no puede ser fácilmente modelado para obtener cuál es la energía en cada una de las variaciones, por lo que no es de utilidad para la caracterización que se pretende hacer en este trabajo.

De esta manera es evidente que es necesario algún método óptico fácilmente modelable y reproducible para la irradiación de los nanoprismas. A continuación, se describen los utilizados para este trabajo.

2.2.2 Montaje experimental con el homogeneizador

Se utilizó un homogeneizador que se colocó pasando un espejo, después de este sistema se colocó una lente convexa con distancia focal de 50 cm que enfocaba el haz a la muestra como se muestra en la Fig. 2.6. El propósito de la lente es la de controlar el tamaño del spot, ya que el

homogeneizador hace que la luz diverja rápidamente. Con la ayuda de la lente se obtuvo un diámetro del spot de 3 mm y se calculó la fluencia de acuerdo a $F = E/A$.

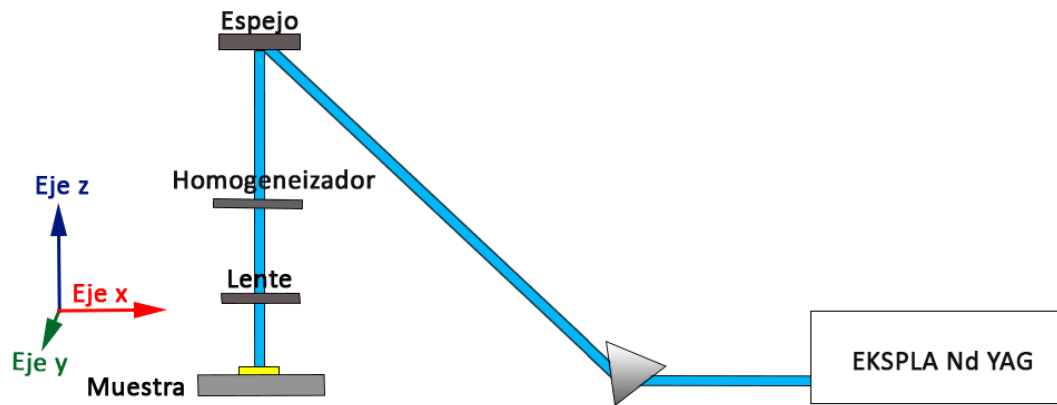


Figura 2.6 Esquema experimental que muestra el montaje para la irradiación con el homogeneizador.

La muestra fue colocada sobre una mesa móvil con motores para poder desplazarla de forma controlada y de esta manera hacer varias irradiaciones a distintas fluencias. El perfil se caracterizó en la cámara CCD a distintas distancias del homogeneizador sin encontrar diferencias entre sí, además del tamaño debido a la divergencia (Fig. 2.7).

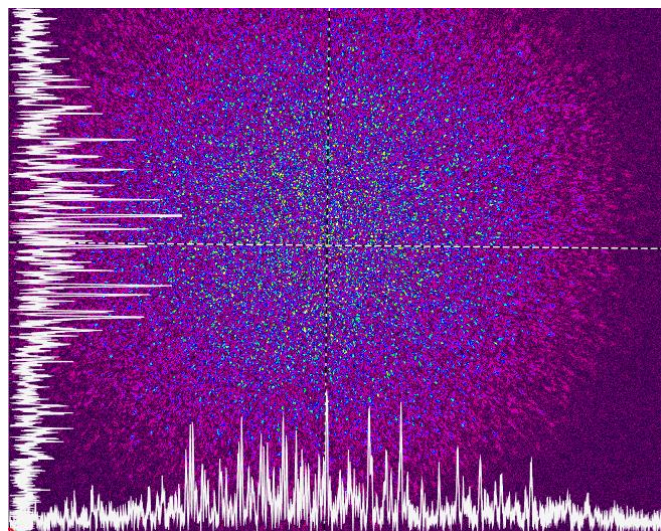


Figura 2.7 Imagen obtenida con la cámara CCD del perfil de haz con el homogeneizador.

Aunque aparentemente la distribución de energía es más homogénea, se puede ver en los perfiles que se tienen picos de mucha intensidad a lo largo de todo el perfil.

2.2.3 Montaje experimental con abertura circular

Este montaje se basa en la difracción de Fraunhofer como fue visto en la sección 1.3.2. Se utilizó una abertura circular de 0.8 mm de diámetro. Después de esta se colocó una lente como se

muestra en la Fig. 2.8 con una distancia focal $f = 50$ cm. La muestra se colocó en todos los casos en el plano focal de la lente utilizada como se muestra a continuación:

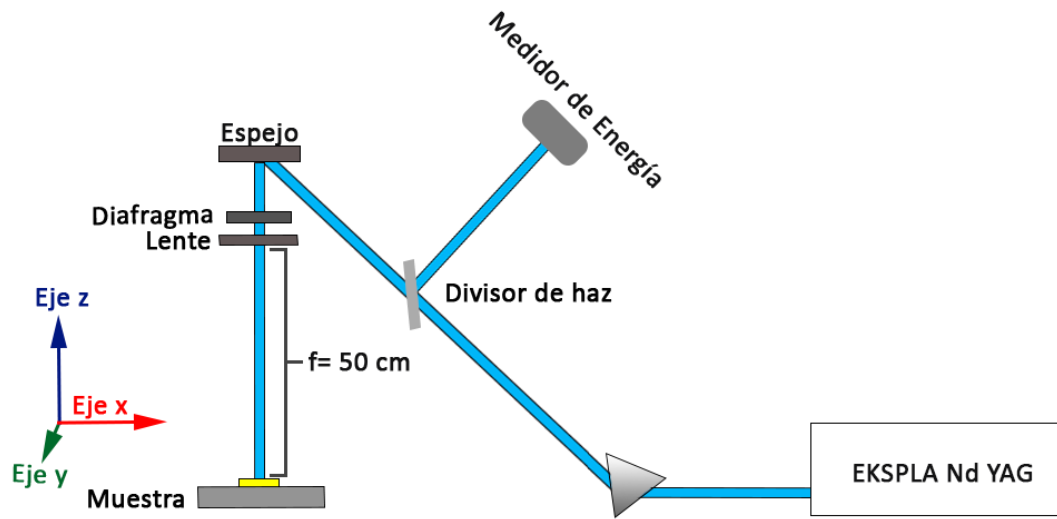


Figura 2.8 Esquema experimental que muestra el montaje para la irradiación utilizando la difracción de Fraunhofer.

La intensidad máxima I_0 depende de la energía total que pasa por la apertura como se indica en (18), energía que se mide con un medidor. Ya que se quiere tener una medición con el menor error posible, se adiciona un divisor de haz y se coloca un medidor de energía adicional (previamente calibrado) para tener la energía correspondiente a cada pulso individual. El error que se tiene para medir la energía es del 5% para todas las irradiaciones, que se obtiene de la calibración del medidor de energía. Recordando la relación:

$$I(r) = I_0 \left[\frac{2J_1\left(\frac{kar}{f}\right)}{\frac{kar}{f}} \right]^2 \quad (17)$$

$$I_0 = \frac{ED}{\lambda^2 f^2} \quad (18)$$

Se probaron distintos valores para la distancia focal. Para cada uno de los valores, se obtuvo un perfil teórico como se muestra en la Fig. 2.9:

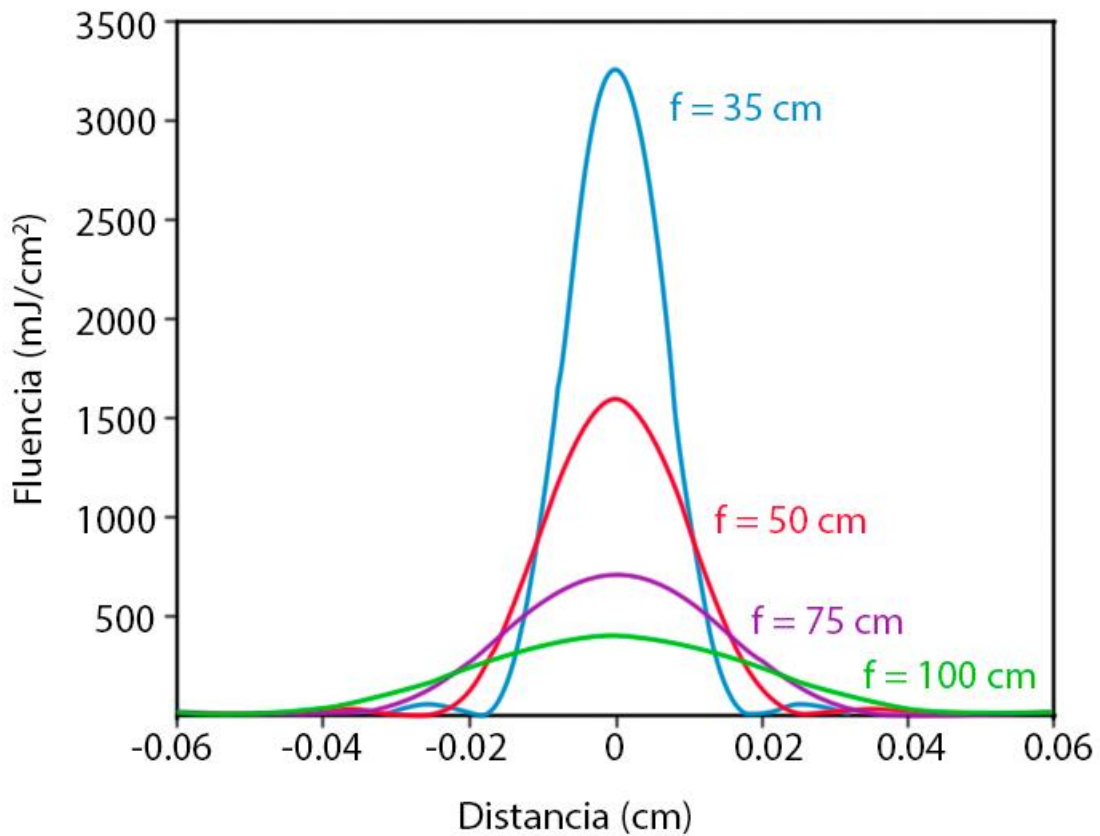


Figura 2.9 Perfil de intensidades de Airy de una apertura de 0.8 mm de diámetro y la misma energía para distancias focales de 35 (azul), 50 (rojo), 75 (morado) y 100 (verde) cm.

La elección de la distancia focal es fundamental para el análisis ya que, como se muestra en (17), de este parámetro junto con el tamaño de la apertura van a depender el radio del disco de Airy y la relación de este radio con I_0 . De esta relación se va a tener un gradiente de fluencia respecto a la distancia del centro del patrón (Fig. 2.10). Esto quiere decir que para un valor del radio de Airy establecido, al cambiar I_0 y cambiar el tamaño del pico en el perfil, mayor será el cambio de fluencia por unidad de distancia que se tenga. Esto implica que en estos casos no sea distinguible el umbral de modificación de las muestras, ya que predominarían las fluencias mayores debido a la propagación de calor, y se perdería información del proceso de modificación. Por esto se prefieren picos pequeños en comparación con el radio.

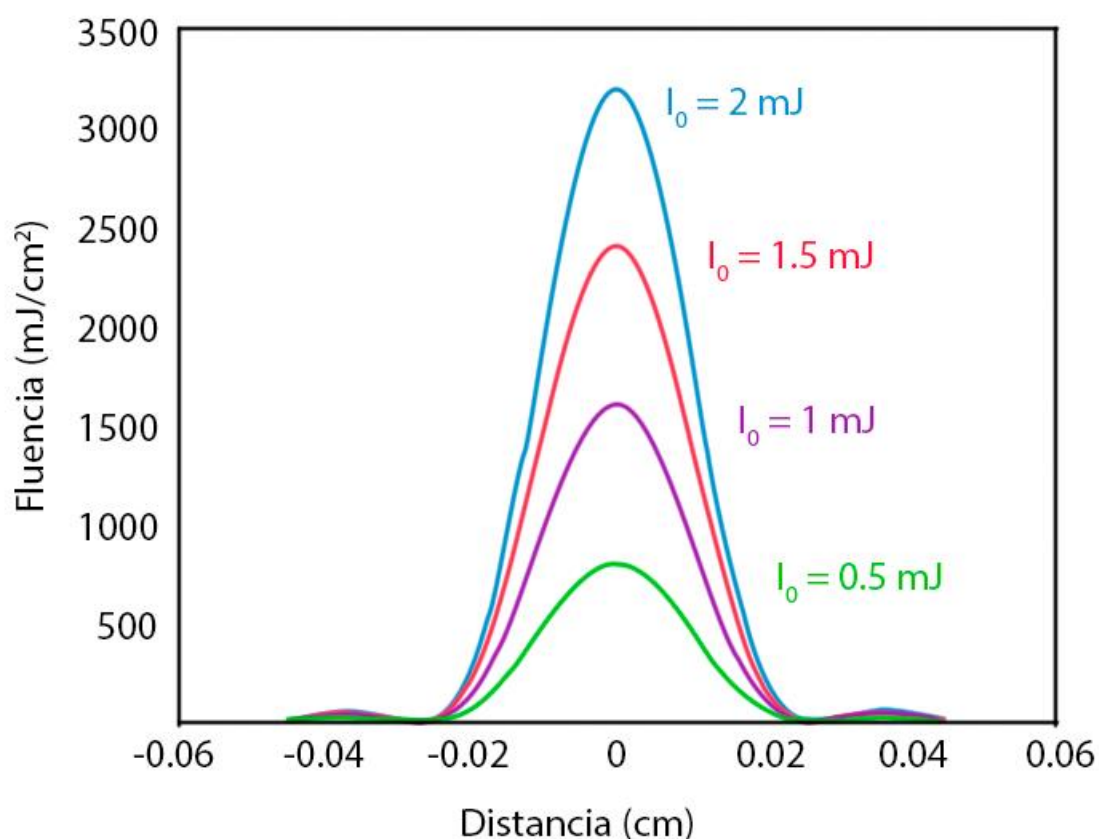


Figura 2.10 Perfil de intensidades del disco de Airy con el área de la abertura de 0.8 mm de diámetro y la distancia focal de 50 cm, variando los valores de la energía total (y por tanto los de I_0) de 2 (azul), 1.5 (rojo), 1 (morado) y 0.5 (verde) mJ.

De acuerdo a esto se eligió una distancia focal de 50 cm que se mantuvo fijo para todas las medidas, variando solo I_0 como se muestra en la Fig. 2.10. Con estos parámetros para la difracción de Fraunhofer, utilizando la fórmula del disco de Airy se encuentra un radio de Airy de $271 \mu\text{m}$. Una vez obtenido este perfil, se procedió a realizar la irradiación de las distintas muestras.

2.3 Caracterización por SEM

La manera actual más conocida para observar morfología de muestras a escalas nanométricas es mediante el uso de un microscopio electrónico de barrido. Las imágenes se producen por medio de la interacción de electrones con los átomos de los elementos de la muestra, produciendo distintas señales dependientes del tipo de interacción. Estas señales son detectadas y traducidas en imágenes. El equipo utilizado es un JSM-7800 Schottky Field Emission Scanning Electron Microscope que se encuentra en el Laboratorio Central de Microscopio del Instituto de Física de la UNAM. Las imágenes fueron obtenidas con la ayuda de los técnicos Samuel Tehuacanero Cuapa y Carlos Magaña Zavala.

Como se mencionó anteriormente, el conocimiento exacto de la posición en la que se toma la imagen es fundamental para el cálculo de la fluencia, en particular para conocer la modificación en función de la fluencia el caso de la irradiación con el perfil del disco de Airy. Al tomar la imagen

SEM del perfil del haz completo como está representado en Fig. 2.11, se encuentra que se distingue la forma circular del mismo y puede verse cierta simetría en el mismo:

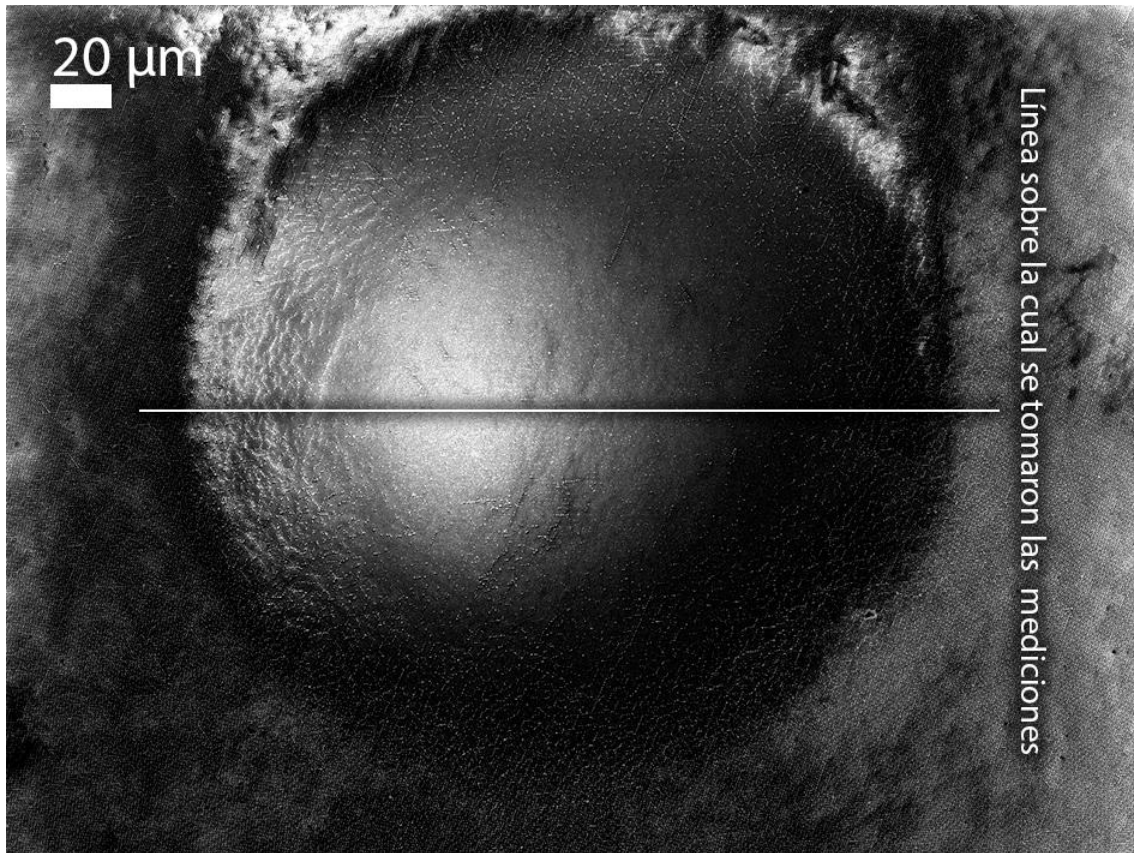


Figura 2.11 Spot irradiado de una película de nanoprismas de Au/Cr con el perfil de Airy.

De esta manera, se puede ver el spot completo y medir la distancia desde el centro, pero no se tiene ninguna información de la morfología de los nanoprismas. Es importante recalcar que se ven deformaciones del perfil no porque este no sea homogéneo, si no debido a la naturaleza de las muestras, ya que el sustrato al ser dieléctrico acumula carga en él. Esta carga se ve como cambios en el brillo y contraste de la imagen. Este fenómeno será recurrente en la observación de las imágenes SEM de los resultados.

Para observar las nanoestructuras se desarrolló un método de reconstrucción del spot a partir del barrido de imágenes individuales que se fueron tomando de un extremo a otro del spot irradiado sobre la línea horizontal que se ve en la Fig. 2.11, pasando por el centro. Cuando se avanza sobre la línea radial para tomar la siguiente imagen, se deja una estructura como referencia para superponer la siguiente micrografía (Fig. 2.12). Juntando todas las micrografías se puede reconstruir todo el spot sin necesidad de perder información.

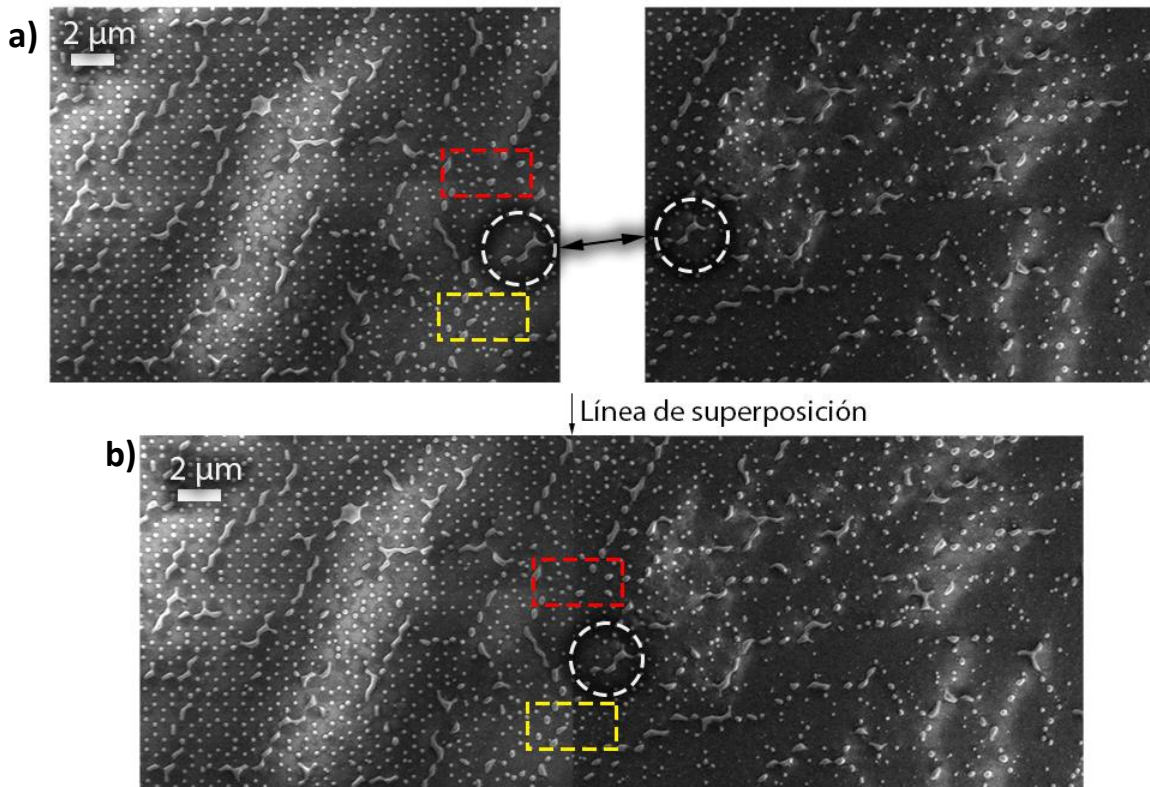


Figura 2.12 Muestra de la reconstrucción del spot de irradiación mediante la superposición de micrografías tomadas a lo largo del diámetro del spot de irradiación del haz señalado en la Fig. 2.10. En a) se muestran las micrografías y en un círculo blanco la estructura que se utiliza para superponerlas; b) muestra la imagen resultante de la superposición. Los rectángulos se muestran ampliados en la Fig. 2.13.

En la Fig. 2.13 se puede ver un acercamiento a los rectángulos de color rojo y amarillo marcados en la Fig. 2.12., estos rectángulos se encuentran centrados en la línea en la que se hizo la superposición. Es notable como la imagen original (Fig. 2.12a) y la reconstrucción (Fig. 2.12b) contienen las mismas estructuras. La única diferencia es el cambio en contraste sobre la línea de reconstrucción que para este ejemplo es mínimo. En algunas ocasiones es más notable el cambio de contraste en las micrografías reconstruidas, consecuencia de la carga, dando la impresión de no continuidad.

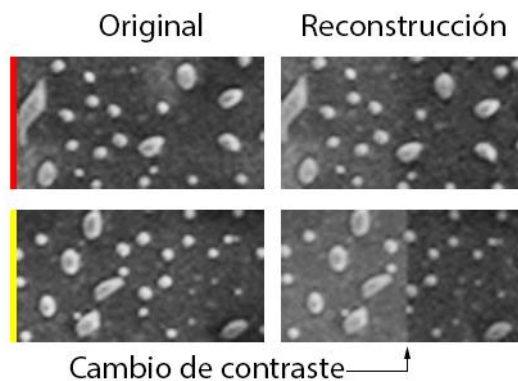


Figura 2.13 Muestra la comparación del original y la reconstrucción de los rectángulos de la Fig. 2.12. Los colores corresponden a los colores de los rectángulos de la misma figura.

Esto permitió ver la transición del cambio de morfología en un spot grande. Se puede medir la distancia al centro con la imagen ya reconstruida y por tanto saber la fluencia local que se tiene

en ese punto de la irradiación. Queda agregar que hasta donde es de nuestro conocimiento, esta es la primera vez que se hace este tipo de reconstrucción, por tanto queda mucho que perfeccionar, sobre todo respecto a la acumulación de carga que hace que la imagen no parezca continua. Fuera de esto es un método efectivo para nuestros propósitos. En la Fig. 2.14 se puede ver a grandes rasgos como queda la imagen reconstruida. Debido al tamaño de la imagen, no es posible con este aumento distinguir las nanoestructuras, pero se puede ver el cambio de brillo del centro respecto a los lados, lo cual se debe a la falta de material en este debido a la ablación de las nanoestructuras.



Figura 2.14. Muestra de la reconstrucción completa del spot de irradiación reconstruido con el método descrito.

Capítulo 3: Resultados y discusión

En este capítulo se describen los resultados obtenidos para las irradiaciones con las dos distribuciones de energía descritas en el Capítulo 2. La primera parte se trata el resultado de irradiar los nanoprismas metálicos con el perfil obtenido con el homogeneizador, demostrando que por el efecto speckle, no es un perfil adecuado para los objetivos de este trabajo. En la segunda parte se discuten los resultados obtenidos al irradiar las películas delgadas y los nanoprismas metálicos con el perfil obtenido usando difracción de Fraunhofer en el régimen de campo lejano. Para las películas delgadas de Au, se hace la caracterización de los resultados de la irradiación con los colores observados mediante un microscopio de transmisión óptica, y se complementa con imágenes SEM de las nanopartículas resultantes. En el caso de los nanoprismas, se hace la caracterización únicamente por SEM utilizando el método descrito en la sección 2.3 para la reconstrucción del perfil.

3.1 Irradiación usando el homogeneizador

Con el esquema experimental presentado en la Fig. 2.6 se procedió a irradiar nanoprismas bicapa de Au con Cr sobre SiO₂ (Fig. 2.3) con una altura de 20 nm, a fluencias de 25, 50, 75 y 100 mJ/cm². La fluencia se calculó utilizando la relación $F = E/A$ en donde la energía se variaba para cada fluencia obteniendo su valor con un medidor antes del pulso, mientras que el área se mantuvo fija utilizando una lente después del homogeneizador dando una forma circular de 3 mm de diámetro (Fig. 2.7). En la Fig. 3.1 se muestra la caracterización SEM de cada una de las fluencias.

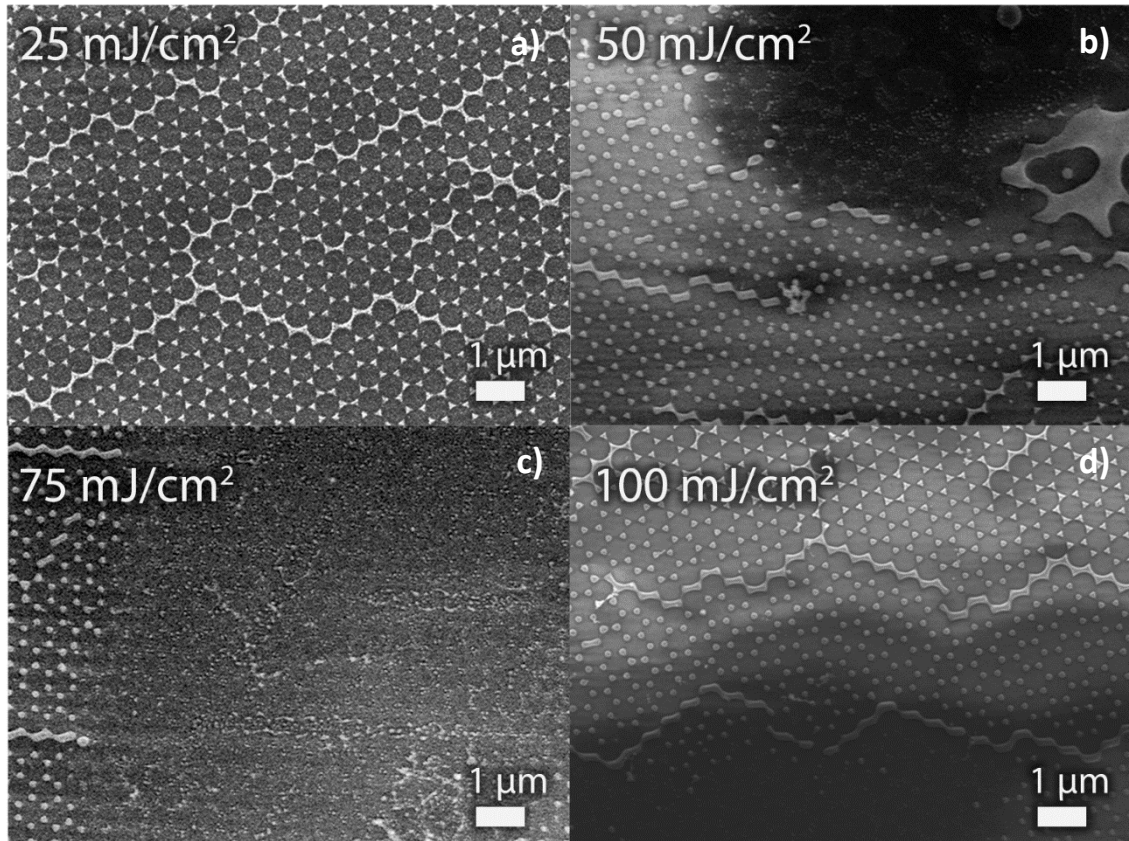


Figura 3.1 Imágenes SEM de las irradiaciones con el homogeneizador de una muestra de nanoprismas bicapa de Au con Cr sobre SiO₂ con a) 25, b) 50, c) 75 y d) 100 mJ/cm² de fluencia.

Se puede apreciar como la modificación de los nanoprismas no es homogénea en el área observada para ninguna de las fluencias. En todas las micrografías se encuentran áreas en donde se tienen distintas etapas de modificación de los nanoprismas, en la Fig. 3.1a la fluencia de 25 mJ/cm² no es suficiente para elevar la temperatura lo necesario para inducir cambios, y se aprecian los nanoprismas en su morfología original. En comparación la Fig 3.1b ya existen zonas en donde la morfología de los nanoprismas ha cambiado hacia una geometría esférica, pero se ve también una zona conjunta oscura en donde aparentemente parte del material ha sido ablacionado. Estas mismas zonas se observan en la Fig. 3.1c que corresponde a la fluencia de 75 mJ/cm², aunque la zona con material que parece que fue en parte removido abarca un área mayor. Finalmente, para la fluencia de 100 mJ/cm² representada en Fig. 3.1d existen todas las zonas mencionadas en los incisos anteriores, de arriba hacia abajo se observa una progresión de tener los nanoprismas sin modificar a una geometría redondeada, que finalmente deriva en la aparente ablación completa del material. Esto concuerda con los picos observados en la Fig. 2.6 (puntos brillantes), que son mucho más energéticos que el resto del perfil. Este tipo de distribución de energía causa que se tengan cambios abruptos en los regímenes de modificación. Estos cambios abruptos se pueden apreciar mejor en la Fig. 3.2, que corresponde a un acercamiento a la Fig. 3.1.

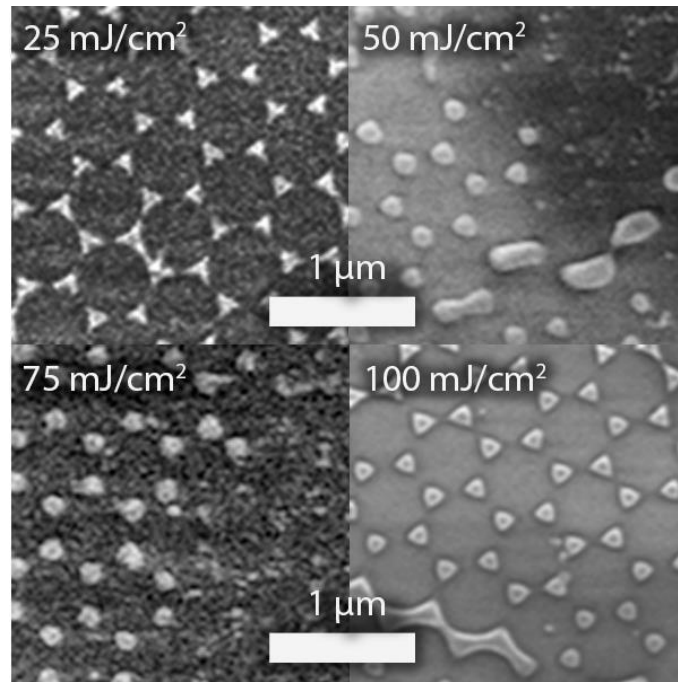


Figura 3.2 Acercamiento de las imágenes SEM de la Fig. 3.1.

En la Fig. 3.3 se muestra la irradiación de los mismos nanoprismas con una fluencia de 125 mJ/cm². Al igual que en la Fig. 3.1d, se observan varios regímenes de modificación. Cabe destacar que se hicieron más irradiaciones con el homogeneizador con distintos dispositivos ópticos en varias combinaciones de arreglos. Por ejemplo, sin lente o utilizando un atenuador de energía antes y después del homogeneizador, pero siempre obteniendo resultados similares a los mostrados en las Fig. 3.1 y Fig. 3.3, independientemente de los elementos ópticos que se adicionaron y el orden en que se acomodaron. Se asume que la inhomogeneidad en la distribución del cambio de morfología de los nanoprismas es debido a las fluctuaciones espaciales de energía en el spot también conocido como efecto speckle (Fig 3.3b), que se ve en la Fig 3.3c como cambios de tono.

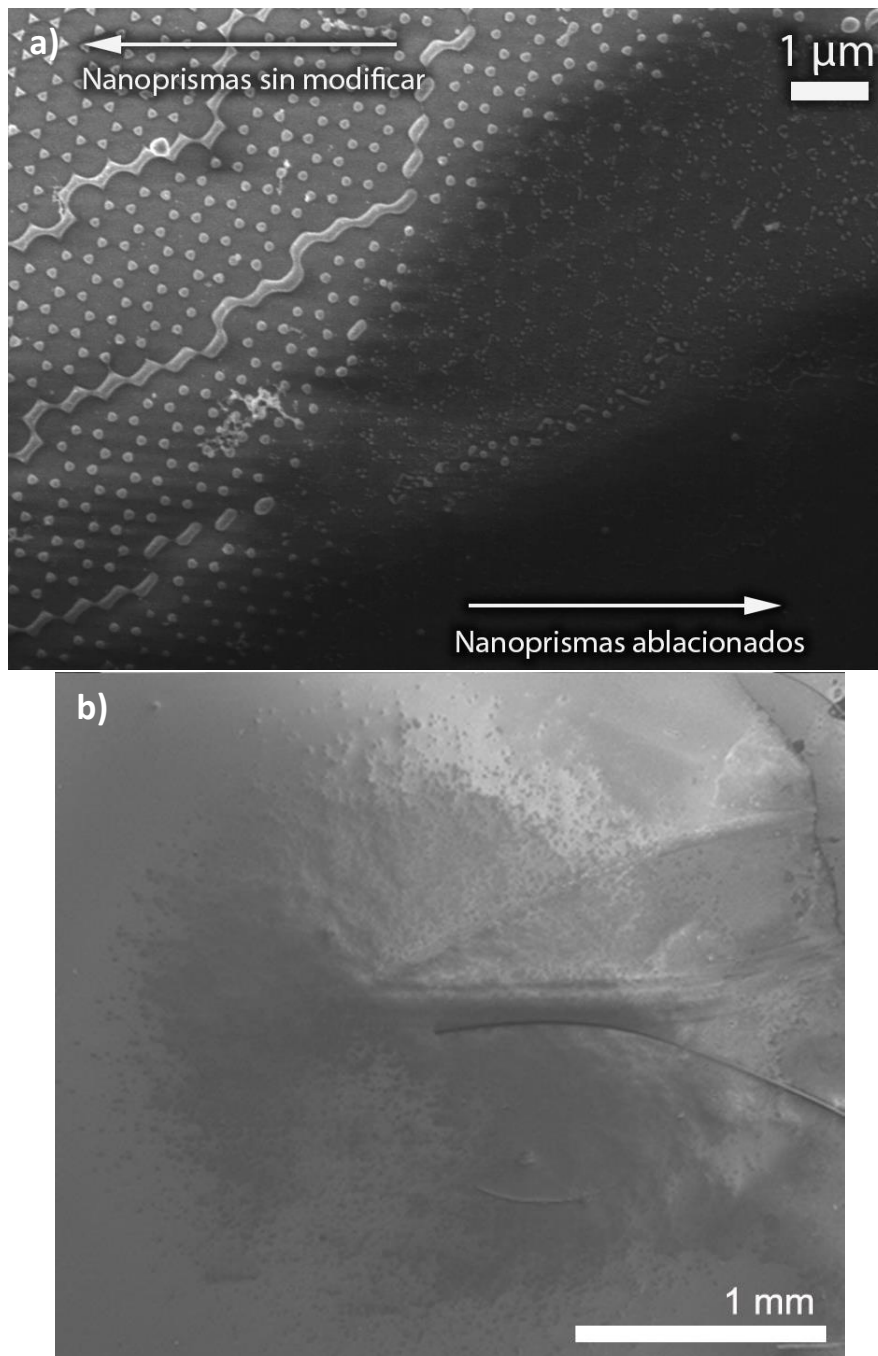


Figura 3.3 a) Micrografía SEM de los mismos nanoprismas que la Fig. 3.1 pero irradiados con una fluencia de 125 mJ/cm²; b) micrografía SEM del spot de irradiación con el homogeneizador para la misma fluencia.

Este efecto de manchas o “granulado” en el spot del láser se puede explicar por el principio de funcionamiento del homogeneizador. Este tipo de dispositivos suaviza las irregularidades en la distribución espacial de un haz láser mediante la difuminación típicamente ocasionada por un efecto de difracción. Como se mencionó en la sección 1.3.1, cada punto de una superficie iluminada es a su vez una fuente de ondas esféricas secundarias. Al tener la misma frecuencia (ya que la luz del láser es monocromática), y considerando que al pasar el homogeneizador se van a ocasionar diferencias en su camino óptico, las ondas esféricas secundarias van a interferir entre sí pasando el homogeneizador formando un patrón en donde la intensidad varía aleatoriamente. Esto se conoce como patrón de speckle (o de moteado) [51,52].

Podemos concluir que el perfil no es lo suficientemente homogéneo para cumplir con el objetivo de este estudio y, por tanto, se dejó de trabajar con él.

3.2 Irradiación de películas delgadas con el perfil de intensidad de Airy

Estas irradiaciones se realizaron en este tipo de muestra con el fin de corroborar que el tamaño del spot y la distribución de energía corresponden efectivamente a una distribución de Airy. Las películas delgadas han sido estudiadas con anterioridad en el laboratorio de fotofísica del ICAT en el cual se desarrolló este proyecto, además de numerosos reportes en la literatura [26,36,53] del proceso de modificación al irradiarlas con láser. Se mencionó en la sección 1.3 la dificultad de medir el área del spot del haz (o área de la irradiación), ya que el área visiblemente modificada en un material irradiado óptica del mismo. Además, debido a las dimensiones del disco de Airy (del orden de micras) no fue posible medir el diámetro de éste en la cámara CCD, ya que su resolución espacial no es suficiente. Al conocer el proceso de modificación de las películas delgadas por irradiación láser y el cambio en la respuesta óptica derivada de esta modificación, se espera poder conocer el perfil espacial con el que se realiza la irradiación.

Se utilizaron películas delgadas de Au con espesores de 20 y 35 nm depositadas por sputtering sobre porta muestras de vidrio Corning (SLG 2947) en el Laboratorio de Películas Delgadas del ICAT. Se irradiaron con energías de 1.95 y 1.43 mJ correspondientes a los perfiles de la Fig. 3.4. Se pueden observar dos máximos secundarios a ambos lados del disco de Airy, cuya intensidad máxima es considerablemente menor que la del máximo principal, como se espera debido a la difracción de Fraunhofer de una rendija circular.

Los resultados de las irradiaciones se muestran en la Fig. 3.5, en imágenes que fueron obtenidos mediante un microscopio óptico de transmisión. En todos los casos se puede ver claramente un perfil con una simetría circular que presenta anillos de colores. En la Fig. 3.6 se muestra una comparación del perfil de haz teórico con la muestra irradiada (película de Au de 20 nm de espesor previamente mostrada en la Fig. 3.5), en la que se puede asociar la fluencia con la posición radial. Se puede ver que los anillos de colores corresponden a donde se encuentra el círculo principal, o el disco de Airy. Si nos fijamos en el anillo oscuro que rodea los círculos de colores notamos que corresponde al primer mínimo del patrón de difracción. En este mínimo la película no se modifica y queda intacta.

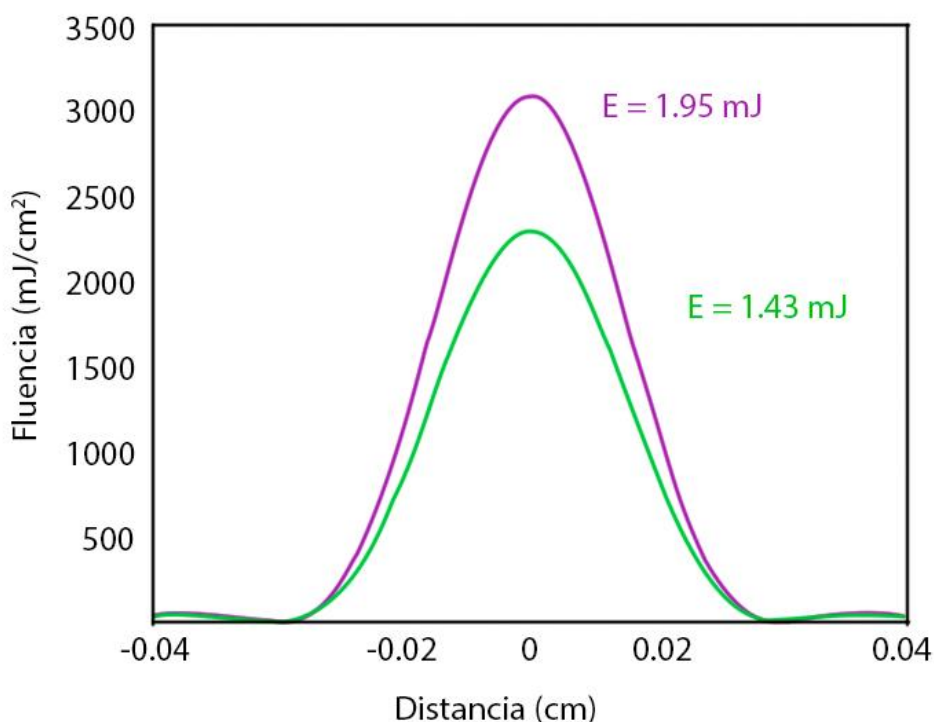


Figura 3.4 Comparación de los perfiles de las distintas energías con las que se irradiaron las películas.

El siguiente anillo, en donde aparentemente hay ausencia de metal, corresponde al primer máximo secundario del patrón de difracción. Del perfil se puede apreciar que el valor de la fluencia en este máximo corresponde a fluencias menores a 200 mJ/cm², parecidas a las que se tiene en la orilla del disco de Airy. El efecto que se tiene sobre la película es parecido entonces al que se tiene cercano al primer mínimo, que es una remoción total del material como se va a explicar en la discusión. Un fenómeno similar se observa en la Fig. 3.7, que corresponde al mismo ajuste, pero con la película de espesor de 35 nm.

Es claro en las Fig. 3.6 y 3.7 como en ambos casos los mínimos y el primer máximo secundario del perfil calculado teóricamente coinciden con la presencia o ausencia respectivamente en la película irradiada. Se puede notar en el disco central, el cambio de colores de las películas irradiadas, de un tono rosa cerca del centro que conforme avanza hacia los extremos, se va tornando azul. Esto concuerda con la literatura, ya que como se vio en la sección 1.2.3.1, cuando el valor de la fluencia se incrementa el tamaño de las nanopartículas disminuye (Fig. 1.4), y su espectro de absorción presenta un corrimiento al azul (o a menores longitudes de onda, ver Fig. 1.15). Este corrimiento al azul significa que las partículas absorben mejor estas longitudes de onda, y por tanto se ve un color rosado. Para fluencias bajas, como en la orilla del disco de Airy, el corrimiento del pico es hacia el rojo (o mayores longitudes de onda) y se ve un color azulado.

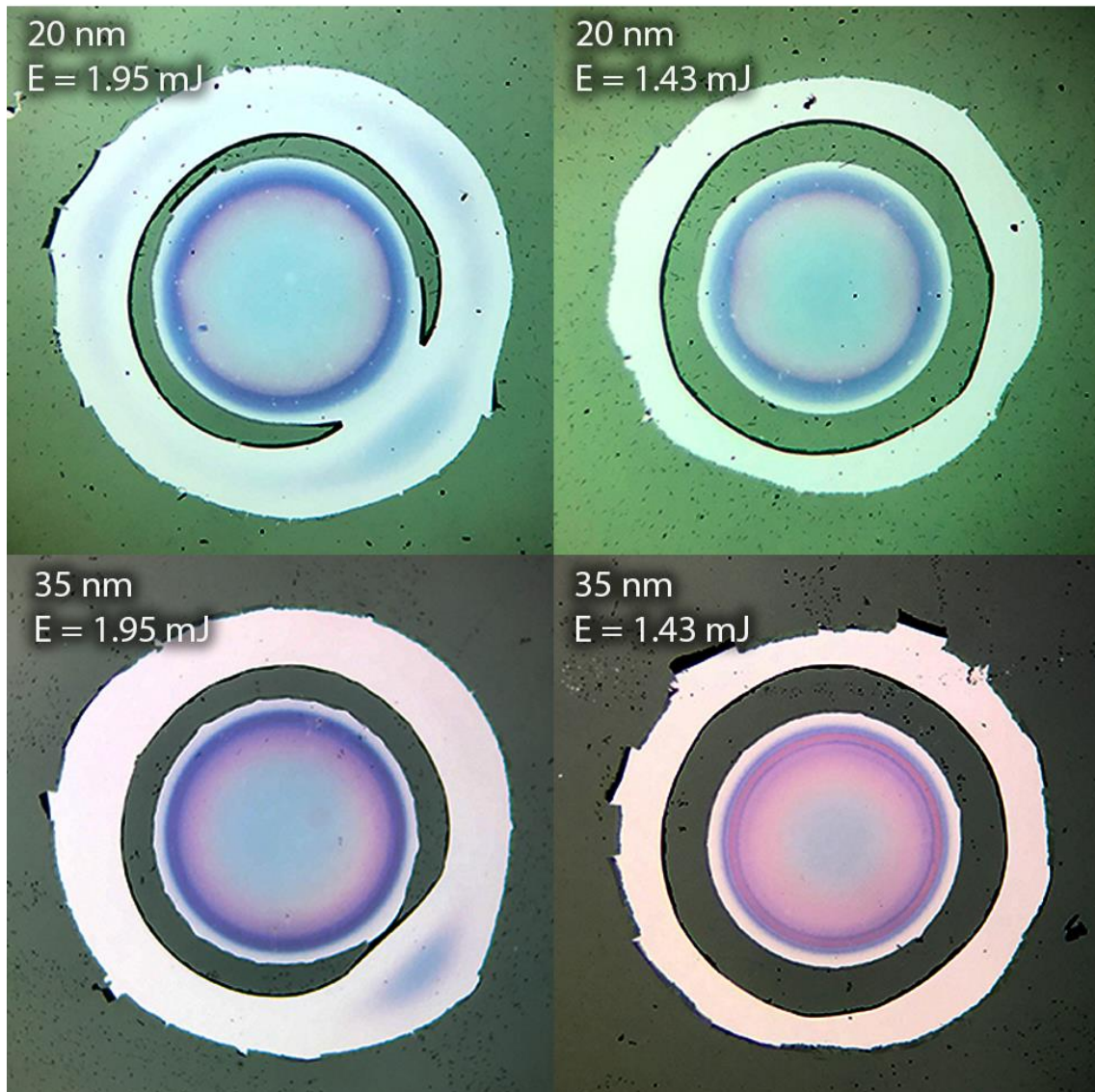


Figura 3.5 Imágenes obtenidas en el microscopio óptico en el que se ven películas de distintos espesores irradiadas con dos energías distintas. En todos los casos, se puede distinguir claramente el disco de Airy junto con el mínimo y máximo secundarios.

Las imágenes fueron filtradas con Adobe Photoshop CC 2015 para hacer más intenso el contraste y tener una mejor visualización de los colores. Se aplicó el mismo filtro en todas las muestras para no modificar la comparación entre estas. Ya que se tienen dos distintos perfiles de irradiación, se muestra para ambos espesores una comparación de cómo es el cambio de color en función de la fluencia. Recordando que un perfil tiene una energía total mayor al otro y por tanto un distinto valor en el máximo de fluencias (Fig. 3.4), un valor fijo de la fluencia corresponde a distintas posiciones radiales dentro del spot. De esto sigue que, aunque el perfil de intensidades de las irradiaciones para las dos energías es distinto en ambos se pueden encontrar el mismo rango de valores de las fluencias, pero a distintas distancias del centro del perfil.

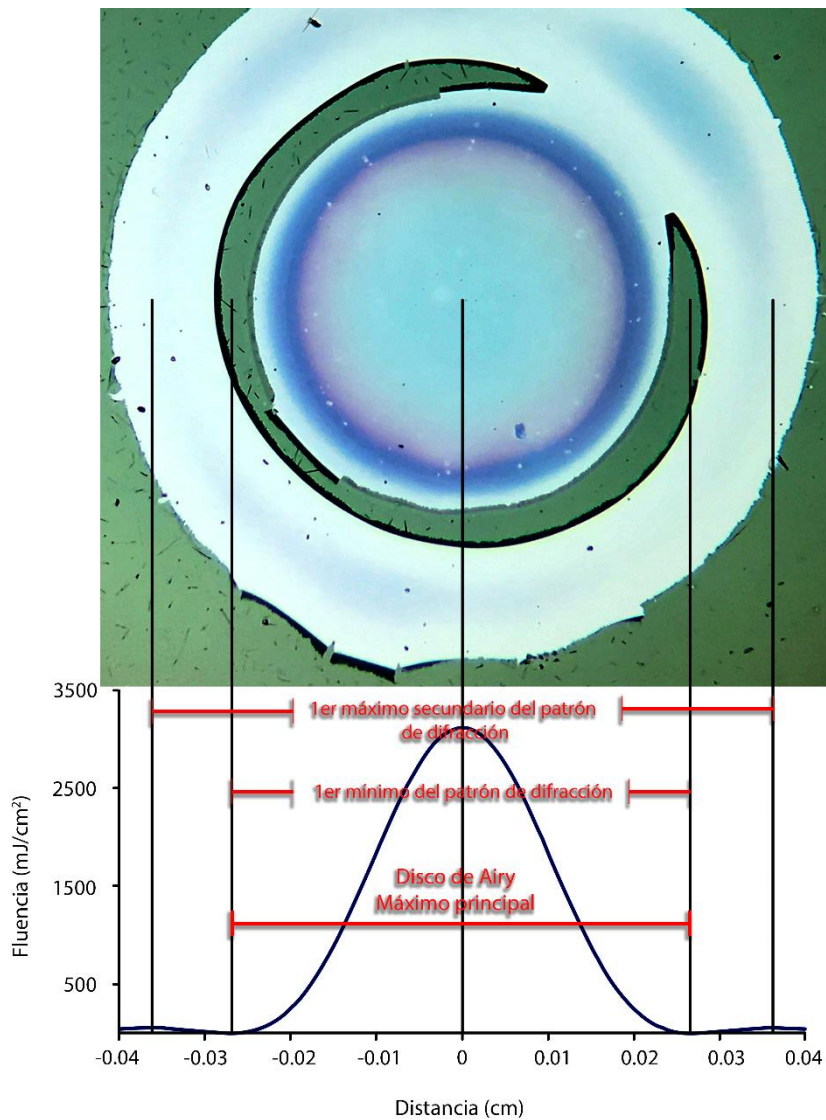


Figura 3.6 Película de oro de 20 nm con el perfil de intensidad de Airy con el que fue irradiada, calculado para una energía total de 1.95 mJ.

Cada valor de la fluencia induce la formación de nanopartículas de un tamaño determinado, a las que corresponde una banda de absorción y por tanto un color observable. Como ya se ha explicado, para diferentes valores de la energía del láser, una fluencia fija (y por tanto tamaño de nanopartículas y color observado) se encontrará a distintas distancias radiales desde el centro del spot, distancia que dependerá del ancho del disco de Airy y su altura máxima. Como se conoce el perfil del haz, es posible comparar en varias muestras (repeticiones) el efecto de la irradiación a una fluencia determinada.

Esta caracterización se hizo en la Fig. 3.8 para la película de 20 nm, eligiendo el mismo valor de la fluencia para ambas irradiaciones y tomando una imagen de la coloración. Es notable como para este espesor de Au el color que domina en el espectro de transmitancia es el azul, de lo que se sigue que el pico de absorción de las nanopartículas se encuentra en el rojo. Esto concuerda con tamaños de nanopartículas para las cuales el diámetro va desde decenas de nanómetros hasta alrededor de 100 nm (Fig. 1.15) [38]. Aunque como se mencionó en el marco teórico, el tamaño de la nanopartícula no es el único factor que afecta al espectro, ya que por ejemplo la forma y la distribución de las nanopartículas también tiene un efecto importante en el espectro de absorción.

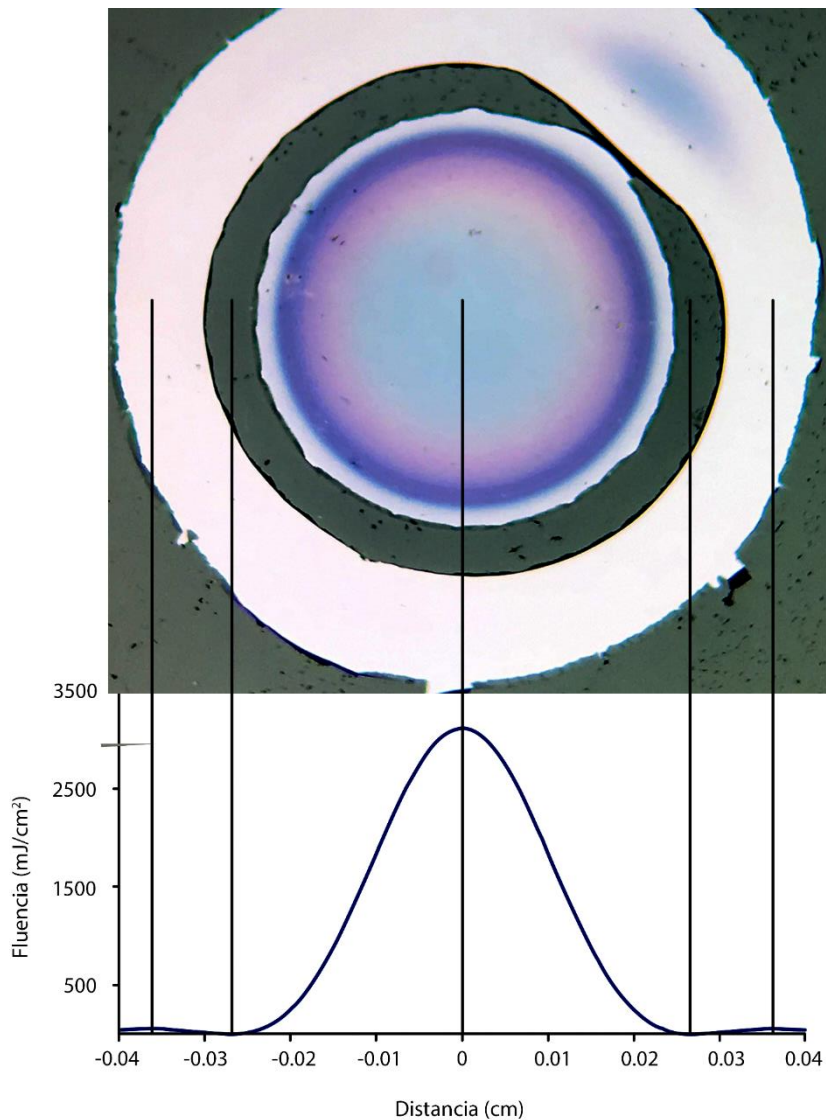


Figura 3.7 Película de oro de 35 nm con el perfil de intensidad de Airy con el que fue irradiada, calculado para una energía total de 1.95 mJ. Se puede ver la similitud con la figura anterior.

En la comparación de las dos energías en cada columna (Fig. 3.8), se tienen tonalidades muy similares en todas las fluencias. Para 100 mJ/cm^2 no se observa ningún color, lo que podría indicar ausencia de material. En 200 mJ/cm^2 se tiene una tonalidad oscura de azul, misma que va cambiando de tono hasta volverse de un azul más claro en la fluencia más alta para la que se hizo este análisis. Lo más importante de la figura es que se comprueba la reproducibilidad del efecto de la fluencia, cada fila en la figura contiene imágenes de posiciones radiales distintas pero el mismo valor de la fluencia.

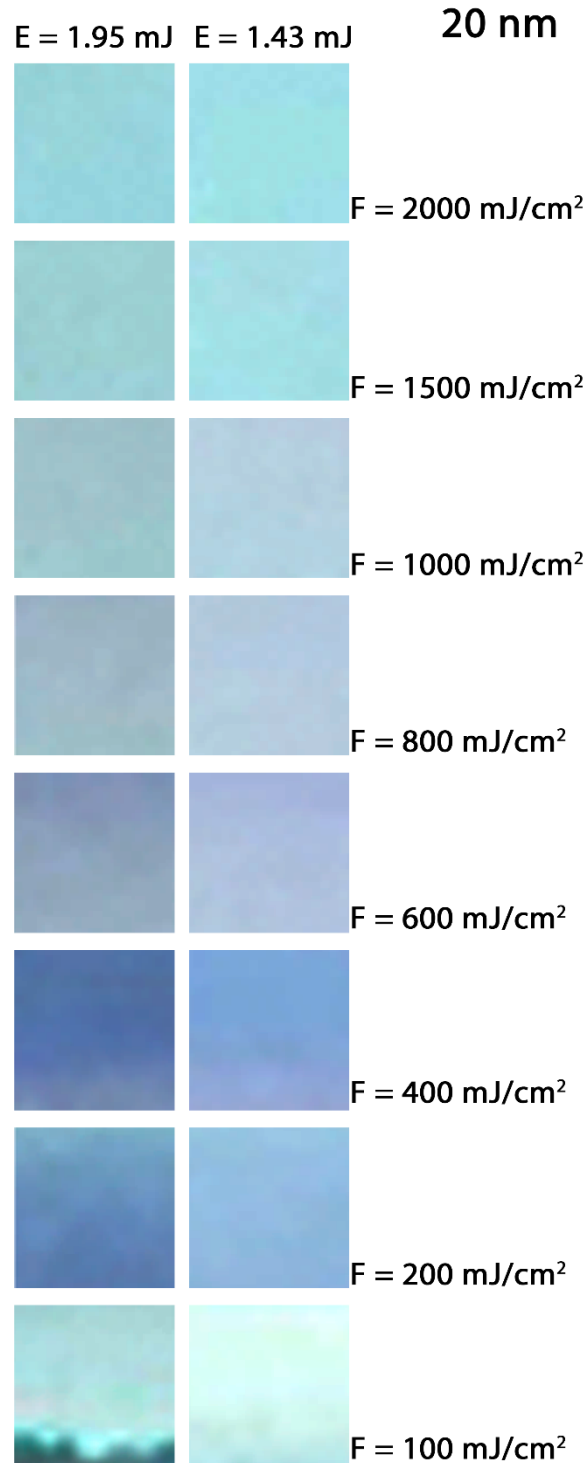


Figura 3.8 Comparación de la irradiación con el perfil obtenido con energías 1.95 y 1.43 mJ para la película de Au de 20 nm a distintas fluencias. Cada fila muestra imágenes de posiciones radiales distintas pero el mismo valor de la fluencia.

Para la película de 35 nm mostrada en la Fig. 3.9, se tiene que el color que predomina el espectro es de tonalidad rosada. A bajas fluencias, a partir de 100 mJ/cm^2 , se tiene un tono más azul y conforme se aumenta la fluencia se va volviendo rojizo. Esto corresponde a un corrimiento del pico de absorción hacia longitudes de onda menores. Nuevamente se confirma que la coloración observada depende completamente de la fluencia.

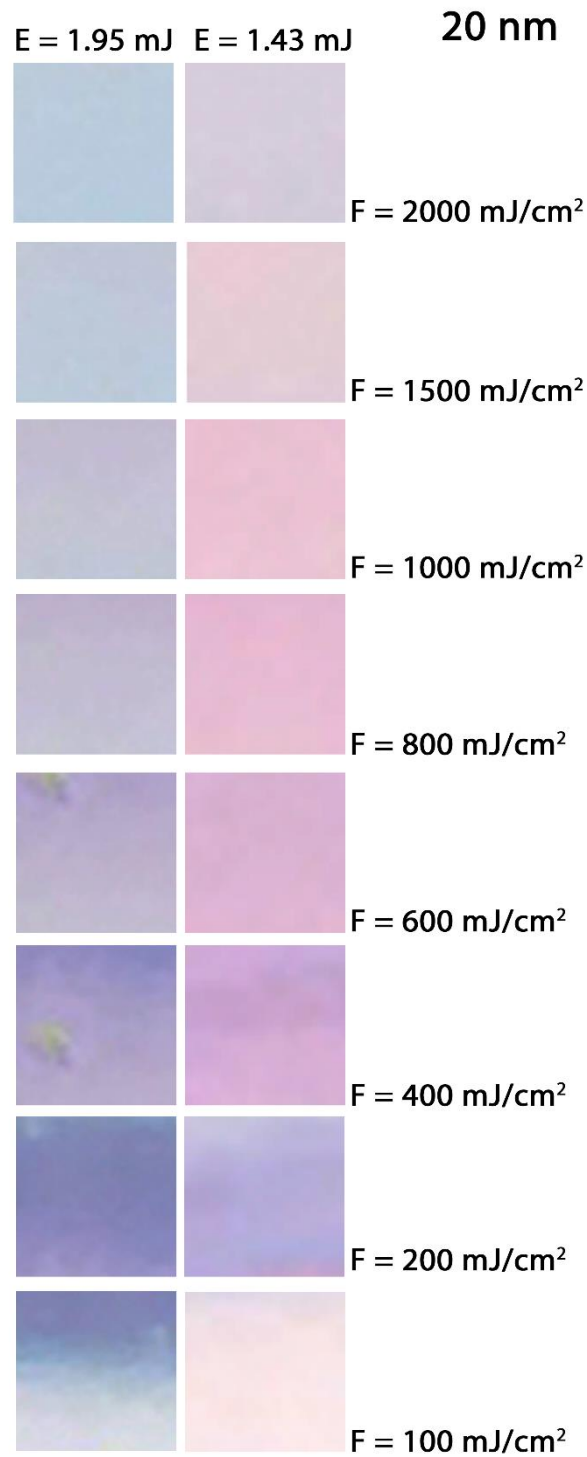


Figura 3.8 Comparación de la irradiación con el perfil obtenido con energías 1.95 y 1.43 mJ para la película de Au de 35 nm a distintas fluencias. Cada fila muestra imágenes de posiciones radiales distintas pero el mismo valor de la fluencia.

Para completar el análisis de las películas, se tomaron micrografías de las muestras irradiadas dentro del radio de modificación de las películas delgadas. Mediante el método que se describió en la sección 2.3, se reconstruyó el área de la irradiación. De esta manera, se recuperaron las micrografías más representativas para las irradiaciones de la película de 20 nm de espesor.

En la Fig. 3.9 se tiene las micrografías para las fluencias de 2000, 1500, 500 y 300 mJ/cm^2 para la irradiación con la energía total de $E=1.95$ mJ. En la Fig. 3.10 se tiene las micrografías para las mismas fluencias, pero para la energía total de $E=1.43$ mJ/cm^2 . En ambas figuras existe además una micrografía adicional que muestra el umbral en donde se encuentra la película sin modificar para ambas irradiaciones.

Comparando los resultados, para ambas irradiaciones en la fluencia de 2000 mJ/cm^2 mostrada en las Fig. 3.8a y 3.9a se siguen viendo partículas esféricas pero su densidad es menor. Para las siguientes micrografías, correspondientes a las fluencias de 1500 y 500 mJ/cm^2 (Fig. 3.8 y 3.9 b,c,d respectivamente), se distingue lo que podrían ser partículas aunque por la resolución de la imagen no se puede identificar exactamente la forma que tienen. En la fluencia de 300 mJ/cm^2 se ven menos nanopartículas que para el resto de los valores de la fluencia, aunque no se puede asegurar que hayan desaparecido por completo.

Finalmente, para las Fig. 3.8e y 3.9e, se tiene el umbral de modificación de la película. Para el primer caso se tiene a 228 μm del centro que corresponde a una fluencia de 78 mJ/cm^2 , mientras que en el segundo caso se tiene a 226 μm del centro que corresponde a 55 mJ/cm^2 . Se tiene entonces una diferencia de 23 mJ/cm^2 para el umbral de modificación de la película.

Se puede considerar que la razón de la diferencia entre los dos umbrales es que el espesor de las películas delgadas depositadas por sputtering no es homogéneo en toda el área depositada, ya que el crecimiento se da como nanoislas que van aumentando en tamaño conforme se aumenta el espesor. Por esto, la modificación generada por el láser podría ser distinta en cada punto de la película. Adicionalmente, si la abertura para generar el patrón de difracción no es perfecta, efectos de borde podrían deformar el extremo del disco de Airy. Esto se puede ver en la Fig. 3.11 en los bordes del círculo blanco de irradiación que presentan irregularidades. Ya que el centro del perfil se encuentra tomando como referencia los bordes del perfil, las irregularidades que se ven en los bordes pueden inducir a un error en la medida.

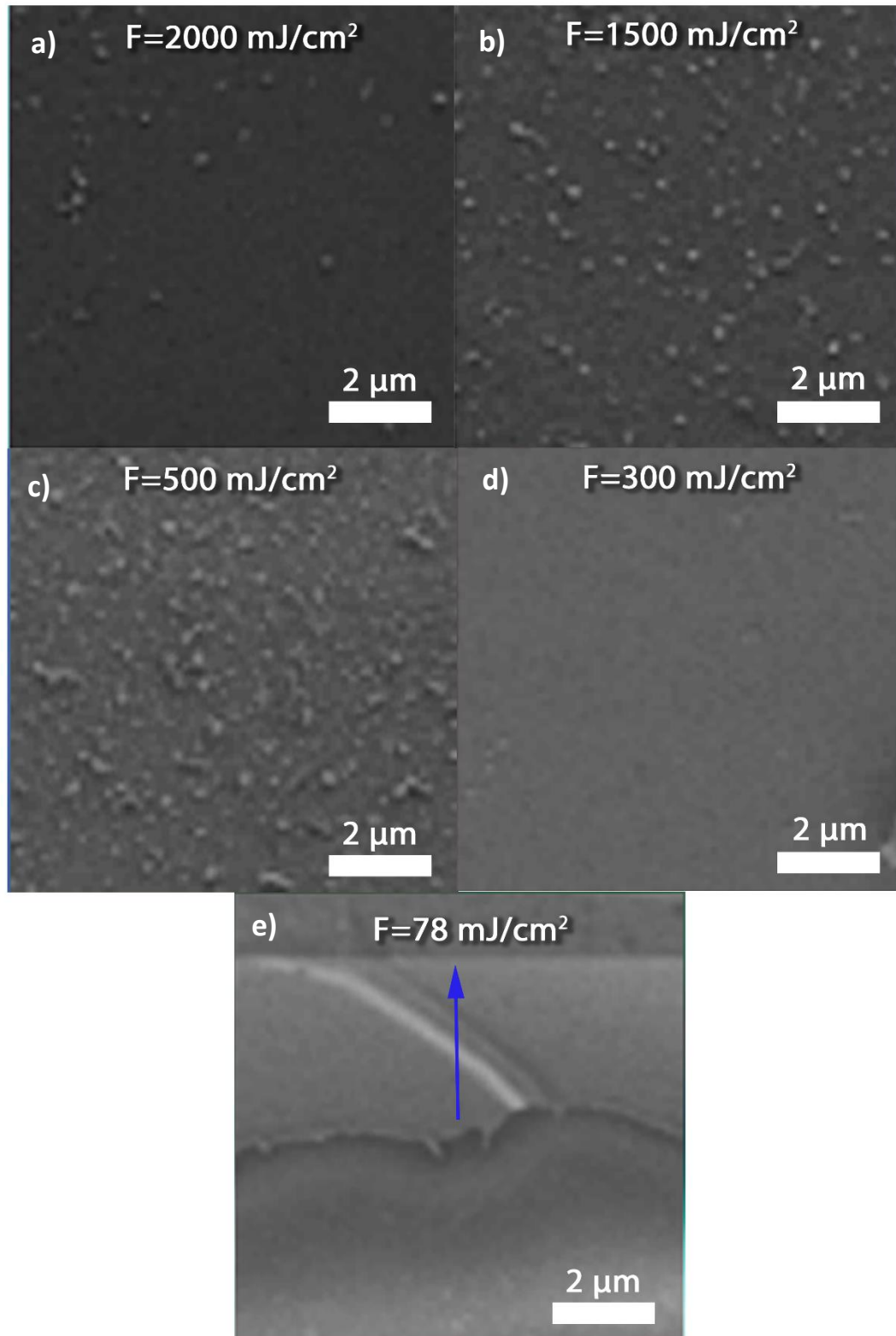


Figura 3.8 Micrografías de la irradiación con el perfil obtenido con energía total de 1.95 mJ para la película de Au de 20 nm de espesor a distintas fluencias.

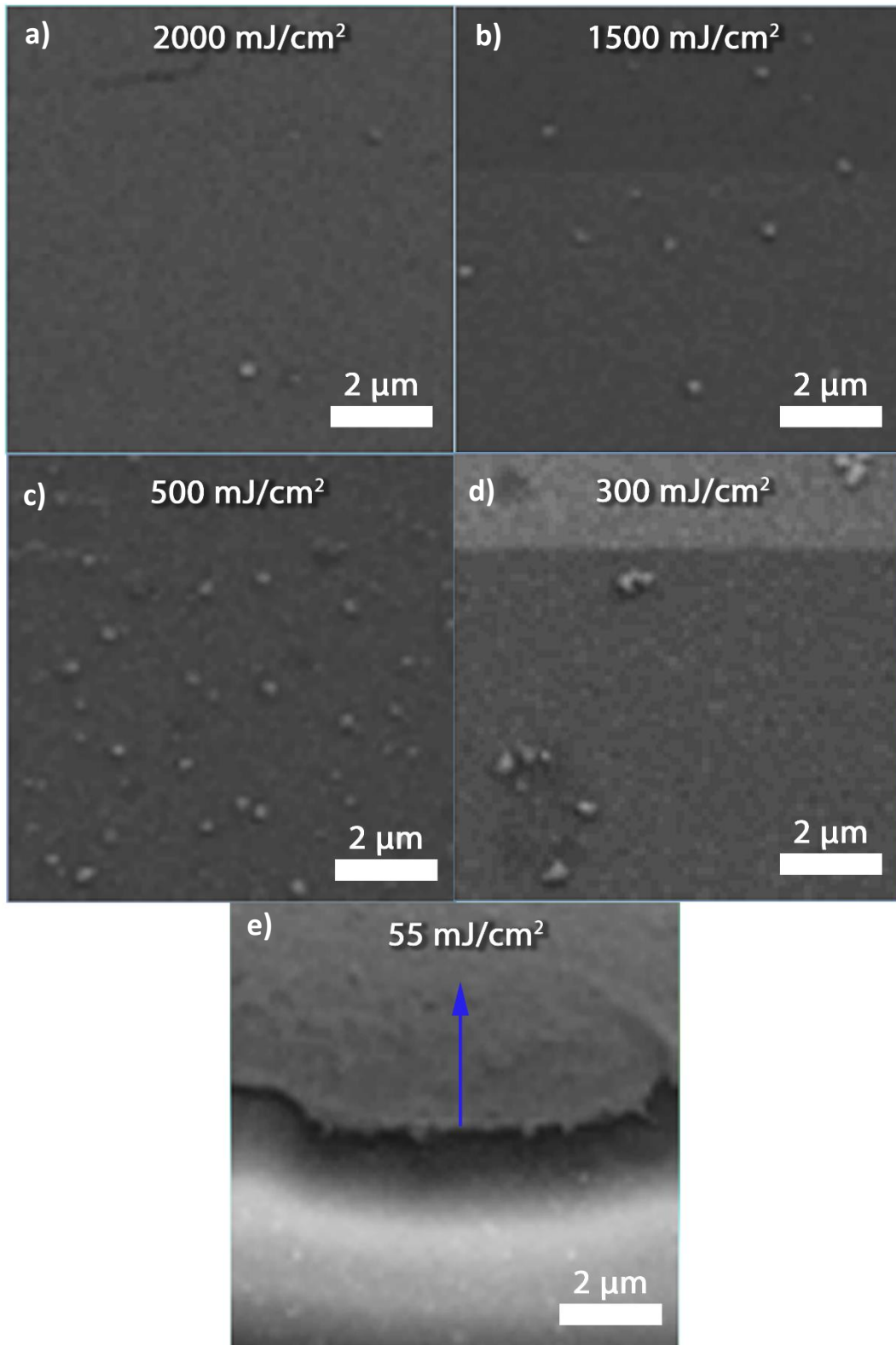


Figura 3.9 Micrografías de la irradiación con el perfil obtenido con energía total de 1.43 mJ para la película de Au de 20 nm de espesor a distintas fluencias.

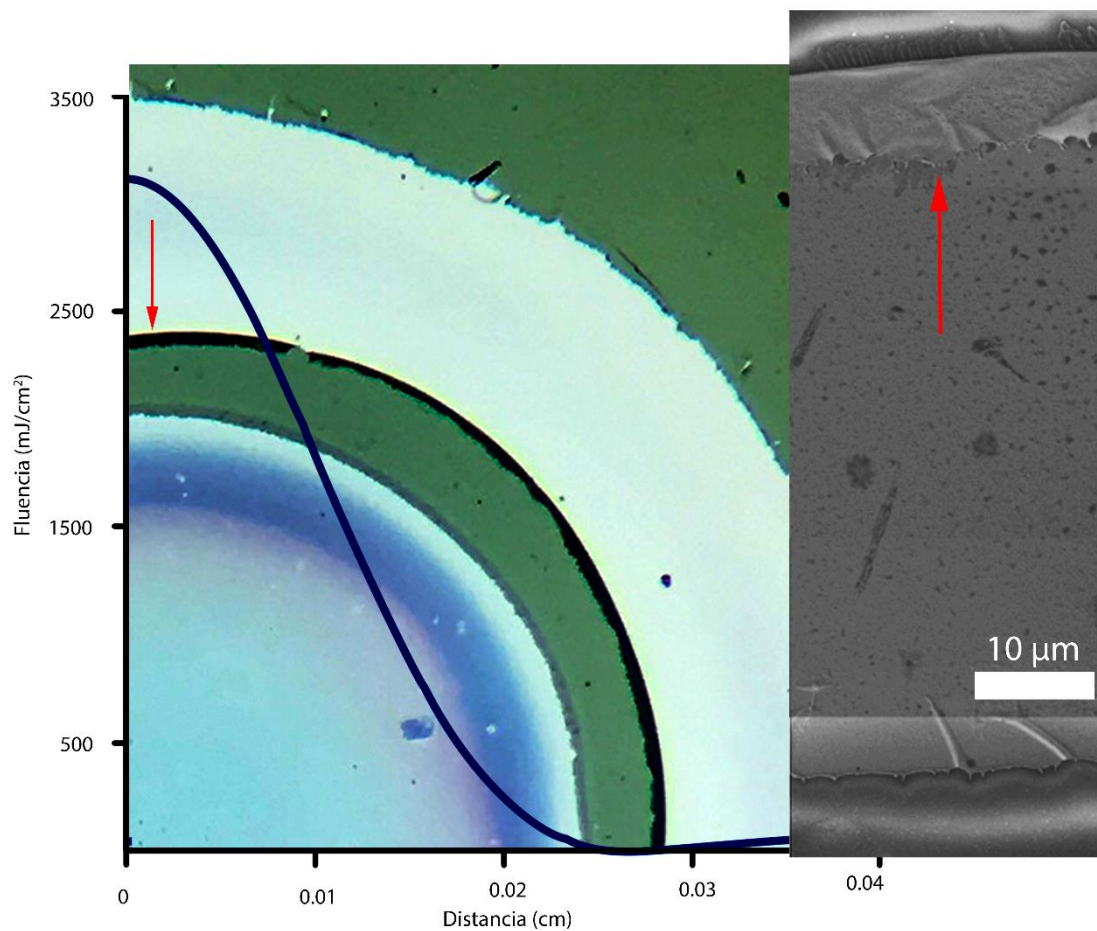


Figura 3.11 Parte del spot irradiado de la película de 20 nm con la energía de 1.95 mJ, con una micrografía respectiva que muestra cómo la película está levantada y parece doblada sobre sí misma en un borde. Este borde son bajas fluencias, y se puede ver que alrededor de todo el borde la película muestra el mismo fenómeno.

Los resultados obtenidos en la literatura anteriormente [36] mostraron para una película de espesor de 20 nm las fluencias en las que se observa experimentalmente el umbral de fusión de la película se encuentran alrededor de 100 mJ/cm^2 . Considerando que las irradiaciones para esos experimentos fueron realizadas con un láser excímero con longitud de onda de 248 nm, al comparar con los resultados obtenidos para las muestras de este trabajo con una longitud de onda de 355 nm, notamos que están dentro del mismo orden de magnitud.

3.3 Irradiación de nanoprismas metálicos con el perfil de intensidad de Airy

En esta sección se describe el resultado de la irradiación de los nanoprismas metálicos. Se eligieron los rangos de fluencia con base en un trabajo anterior [1], en el cual se observó que para fundir el Cr se necesitan mayores fluencias que para el Au, por tanto los nanoprismas de Cr se irradian con una energía mayor. Se hicieron dos repeticiones en todas las muestras para poder comparar los resultados. En el apéndice A se muestra un análisis detallado de la comparación de los resultados de ambas irradiaciones para el Cr, en donde se demuestra la simetría radial del perfil y la reproducibilidad de la técnica. Basados en esos resultados, en esta sección se muestra solamente el resultado de una de las irradiaciones por cada uno de los materiales de los nanoprismas.

Al igual que en el caso de las películas, se midió la energía total de cada pulso con el medidor de energía, y se calculó el perfil aplicando (17) y (18). Debido a la escala nanométrica de los prismas en la muestra, no es posible observarla en el microscopio óptico como en el caso de las películas delgadas, por lo que la única caracterización que se presenta es mediante la reconstrucción de imágenes adquiridas por SEM. Al escalar y alinear las micrografías reconstruidas con el perfil de irradiación (Fig. 3.12), se puede caracterizar el progreso de la modificación de la morfología de los nanoprismas en función de la fluencia.

3.3.1 Irradiación de los nanoprismas de Cr

Se irradiaron nanoprismas de Cr sobre SiO₂ con una energía total de 0.227 mJ, lo que produce un perfil de fluencias como se observa en la Fig. 3.12. Se dividió la micrografía resultante en secciones en las Fig. 3.13 y 3.14 por el tamaño de la imagen, las distancias que se eligieron para dividir no tienen ningún otro significado más que facilitar la visualización del proceso de modificación de las nanoestructuras. Con el fin de ver cómo se modifican los nanoprismas conforme la fluencia aumenta, se analizaron los resultados de mayores a menores distancias midiendo desde el centro del perfil.

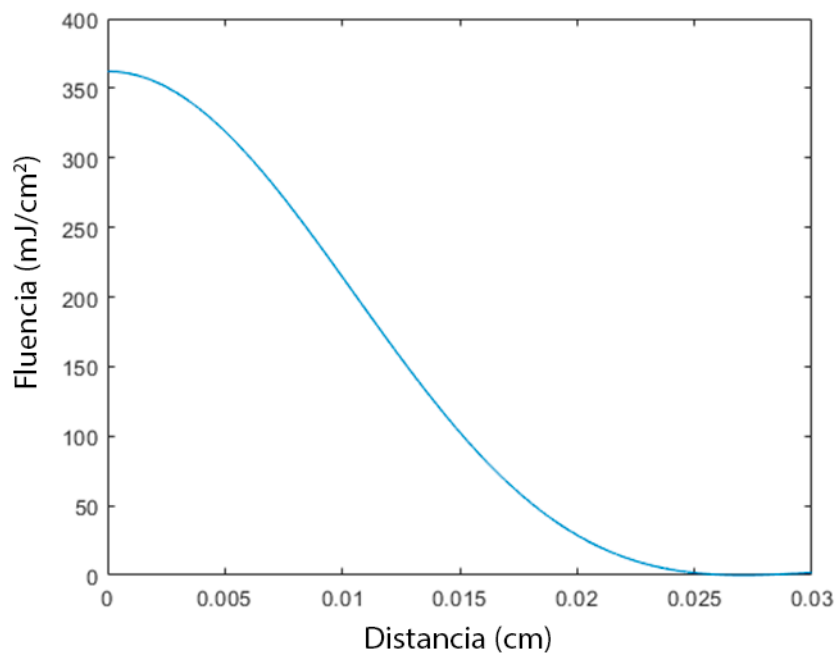


Figura 3.12 Perfil de intensidades con el que se irradiaron los nanoprismas de Cr sobre el sustrato de SiO₂.

De esta manera se tiene entonces la Fig. 3.13, que muestra las micrografías desde 170 a 130 μm (67-144 mJ/cm²). Las distancias más alejadas del centro del perfil corresponden a las fluencias más bajas. Más adelante se hará un análisis más detallado de las fluencias de modificación, pero de manera cualitativa se puede observar que en 170 μm (Fig. 3.13a) los prismas se encuentran sin modificar, ya que sus puntas se muestran bien definidas. Es cuestión de moverse unos cuantos micrómetros (Fig. 3.13b) para que estas puntas se empiecen a suavizar hasta alcanzar una forma completamente redondeada (Fig. 3.13c). Es importante notar que mantienen esta forma durante un intervalo bien definido de fluencias (Fig. 3.13c-d).

En la siguiente sección por analizar, que va de 130 a 100 μm (144-214 mJ/cm^2), podemos ver al inicio de la reconstrucción (Fig. 3.14a) la morfología redondeada, pero con un tamaño menor de los nanoprismas (esto quedará más claro en el análisis que se hará posteriormente). Nuevamente, al recorrer pocos micrómetros (Fig. 3.14b) podemos observar que los nanoprismas son menos visibles, hasta que queda lo que parecen residuos (Fig. 3.14c) y al llegar a 100 μm desaparecen completamente (Fig. 3.14d). A partir de esta distancia y hacia el centro del perfil no se observan más cambios en las micrografías, por lo que suponemos que el material fue ablacionado completamente (no se muestran las imágenes correspondientes al resto del perfil para su análisis).

Una vez mostrado como es el progreso de la modificación, se tomó una muestra de una zona representativa de los nanoprismas y se observó a mayor aumento, midiendo su distancia al centro y calculando la fluencia local con el respectivo perfil de intensidades (Fig. 3.12). Se buscó que la distancia medida correspondiera a la primera vez que se observó la modificación de los nanoprismas (de bajas a altas fluencias, o lo que es lo mismo, de mayores a menores distancias). De esta manera, se obtiene la secuencia de modificación de los nanoprismas en función de la fluencia en Fig. 3.15.

Se puede notar con más detalle en la Fig. 3.15, el proceso de modificación del redondeamiento de las puntas para la fluencia de 77 mJ/cm^2 , y continúa progresivamente hasta alrededor de 97 mJ/cm^2 , fluencia a partir de la cual se observa la morfología redondeada. En esta comparación es notable como en la fluencia de 138 mJ/cm^2 las nanopartículas no tienen el mismo tamaño que en fluencias anteriores, observación que se repite para 155 y 167 mJ/cm^2 . De esto se concluye que existe pérdida de material progresiva. Para la fluencia de 176 mJ/cm^2 prácticamente no queda material, y en esta secuencia se demuestra como al aumentar la fluencia este estado permanece igual hasta el máximo principal del perfil.

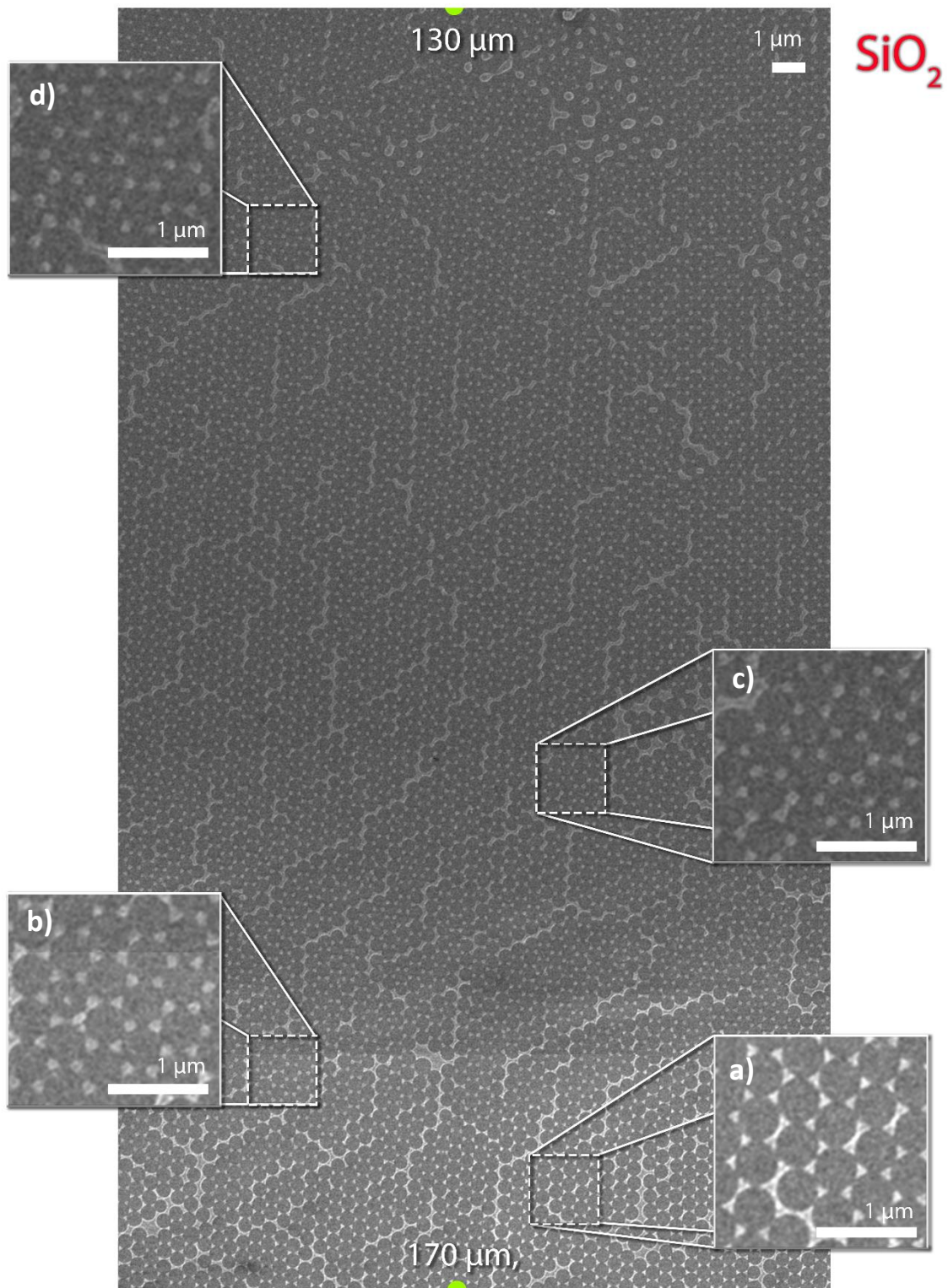


Figura 3.13 Micrografías de la reconstrucción de nanoprismas irradiados con el perfil mostrado en la Fig. 3.12 de 170 a 130 μm , en donde se pueden ver de manera cualitativa a) los nanoprismas de Cr sin modificar, b) las puntas de los nanoprismas suavizadas y c-d) una morfología completamente redondeada.

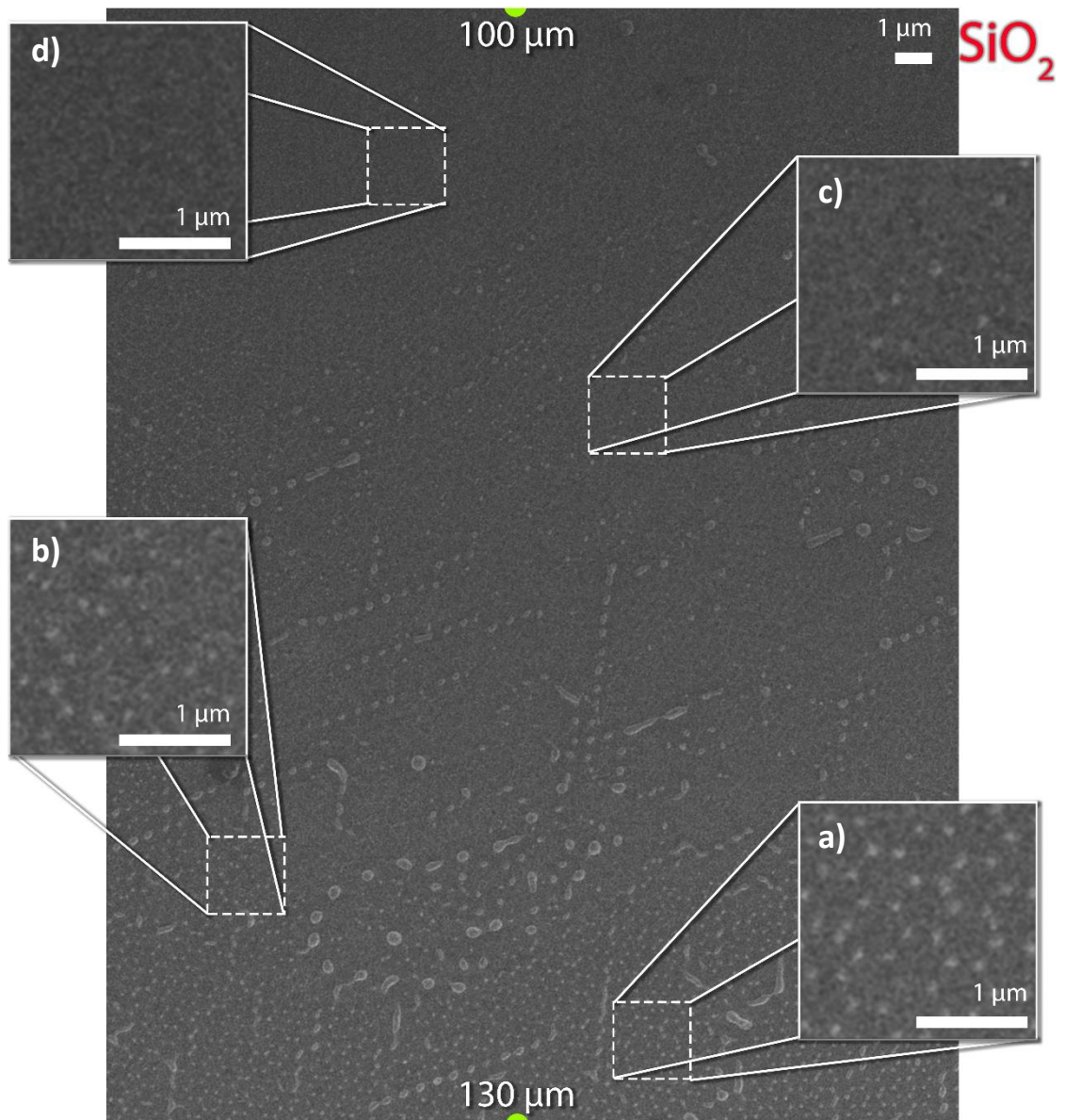


Figura 3.14 Micrografías de la reconstrucción del perfil mostrado en la Fig. 3.12 de 130 a 100 μm , en donde se pueden ver de manera cualitativa a) los nanoprismas de Cr completamente redondeados o nanopartículas, b-c) la desaparición del material sobre el sustrato suavizadas y d) la completa ablación del material.

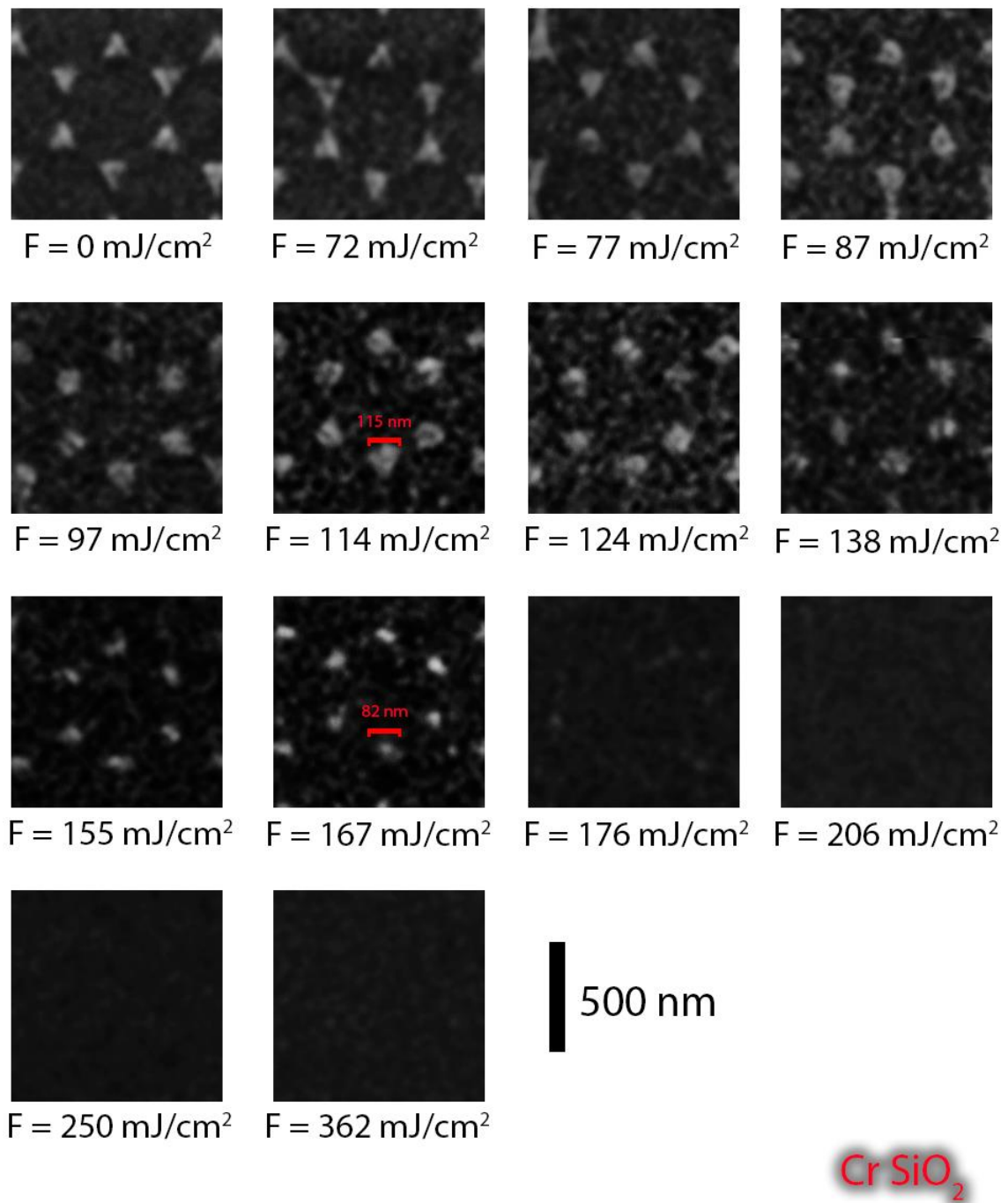


Figura 3.15. Cambio de morfología en función de la fluencia de los nanoprismas de Cr sobre el sustrato de SiO_2 .

Se realiza un análisis análogo de nanoprismas de Cr pero sobre el substrato de SLG. La energía total de irradiación fue de 0.220 mJ, dando el perfil que se muestra en la Fig. 3.16. Este perfil es similar al de la irradiación para el substrato anterior (Fig. 3.12), pero como la energía total es mayor, el pico de intensidades también es mayor.

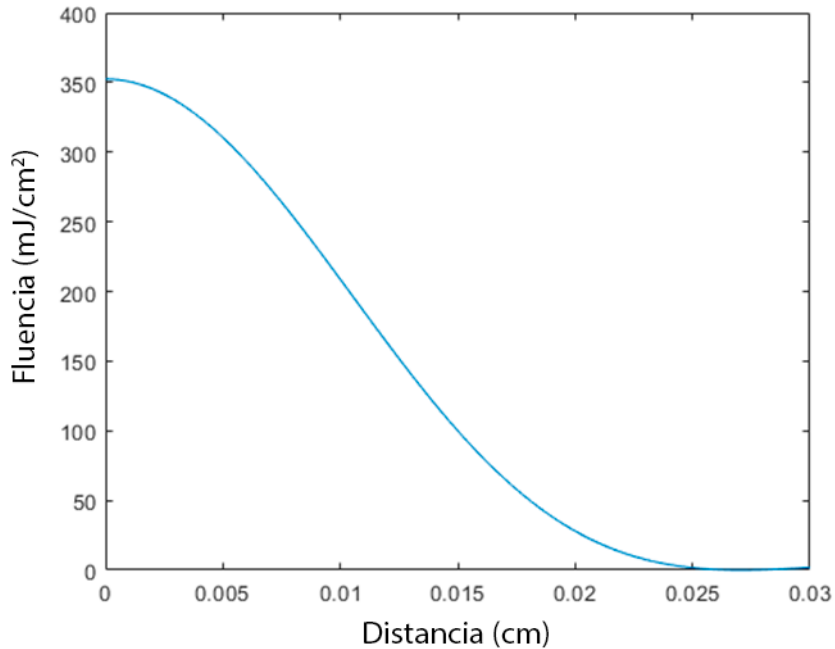


Figura 3.16 Perfil de intensidades con el que se irradiaron los nanoprismas de Cr sobre el substrato de SLG.

El primer intervalo por analizar es de 200 a 170 μm (28-65 mJ/cm^2), como se muestra en la Fig. 3.17. En este intervalo de 30 μm se observa que a bajas fluencias (3.17a) los nanoprismas no se modifican. Al igual que el substrato anterior, a pocos micrómetros de diferencia se puede apreciar que las puntas se empiezan a modificar progresivamente (Fig 3.17c) hasta llegar a estar completamente redondeadas (3.17d).

En la Fig. 3.18 que va de 170 a 150 μm (65-100 mJ/cm^2) se puede observar que se mantiene la misma morfología redondeada (Fig. 3.18a) y al igual que el caso anterior, se empieza a perder material y por tanto a tener nanopartículas, pero de menores dimensiones (Fig. 3.18b). Conforme se avanza al centro, se nota claramente que hay un umbral en el que la cantidad de material disminuye drásticamente (Fig. 3.18c) hasta desaparecer por completo en pocos micrómetros (Fig. 3.18d).

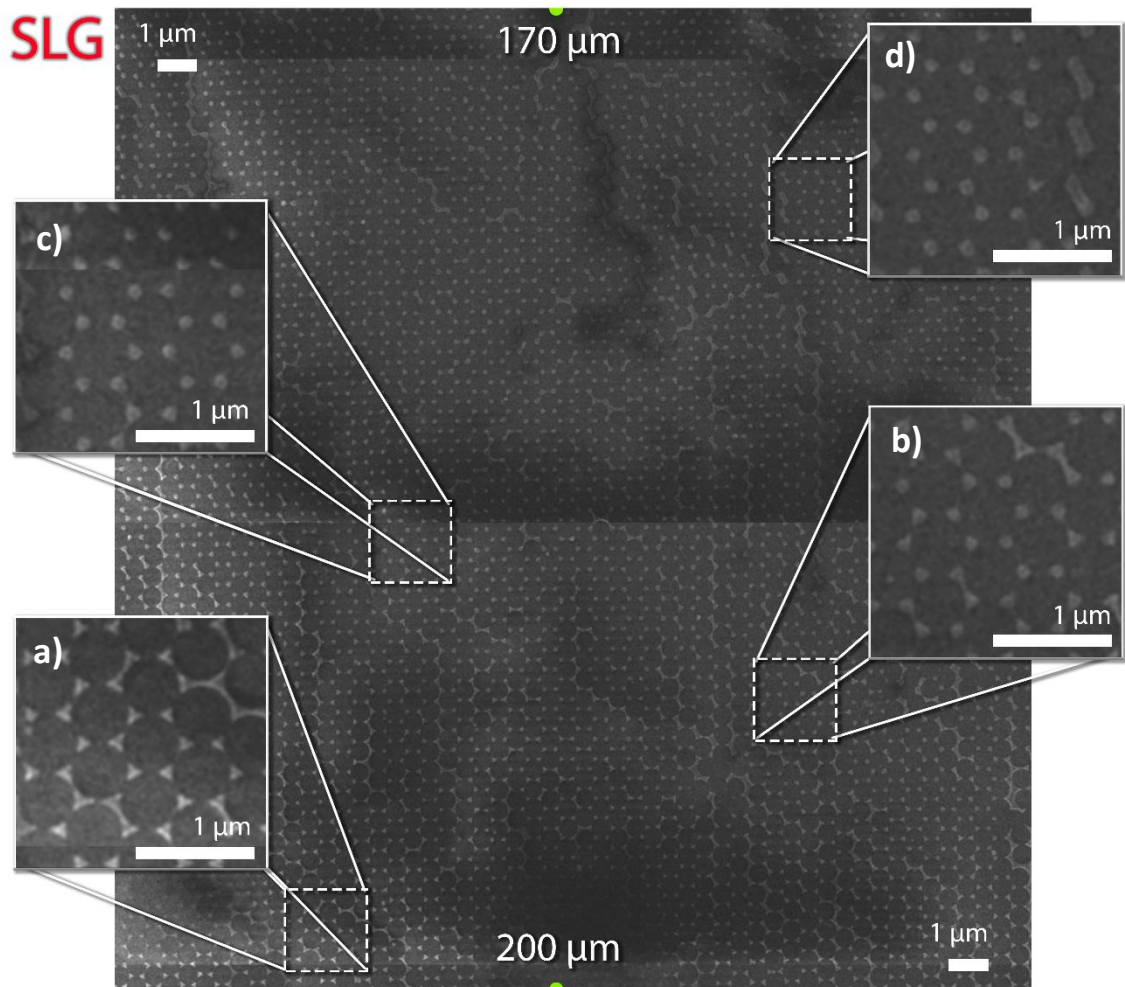


Figura 3.17 Micrografías de la reconstrucción del perfil mostrado en la Fig. 3.16 de 200 a 170 μm, en donde se pueden ver de manera cualitativa a) los nanoprismas de Cr sin modificar, b) las puntas de los nanoprismas suavizadas, c) una morfología casi redonda pero todavía rasgos triangulares y-d) una morfología completamente redondeada.

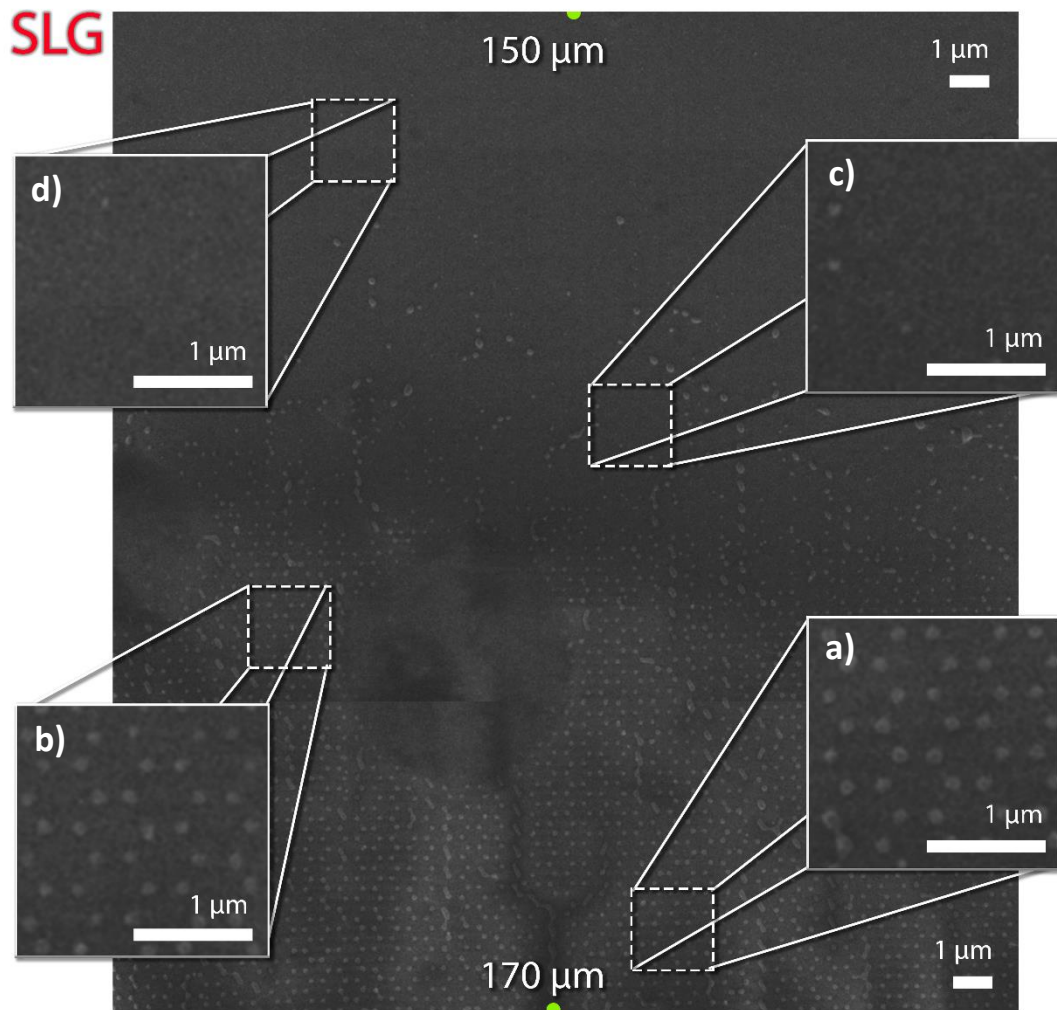


Figura 3.18 Micrografías de la reconstrucción del perfil mostrado en la Fig. 3.16 de 170 a 150 μm , en donde se pueden ver de manera cualitativa a) los nanoprismas de Cr completamente redondeados o nanopartículas, b) La misma morfología redondeada pero con menor tamaño, c) poco material en el sustrato y d) la completa ablación del material.

La Fig. 3.19 corresponde al intervalo de 130 a 90 μm (140-231 mJ/cm^2), y se puede notar que existen marcas sobre el sustrato que son distintas a las nanoestructuras observadas anteriormente. Estas marcas se pueden dividir en dos tipos: elipses grandes sin orden aparente y elipses más pequeñas que muestran una distribución parecida a la de los nanoprismas iniciales. Ejemplos de las primeras están indicadas en la Fig. 3.19 con flechas azules, mientras que las segundas son las que se pueden ver en los acercamientos 3.19a y 3.19b. Es importante notar que en el sustrato anterior no se observa una zona similar en donde existan marcas parecidas.

Las elipses desordenadas se deben a contaminación o degradación de la muestra que existían previos a la irradiación, lo que se comprobó por medio de un análisis en SEM de zonas no irradiadas de la muestra. Al no saber la razón del daño, no se puede caracterizar el efecto de la irradiación en estas zonas. Por esto, para el análisis solo se toman en cuenta las zonas que rodean estas elipses.

Las elipses más pequeñas podrían corresponder a perforaciones en la superficie del sustrato, producidas por la conducción del calor desde los prismas hasta el sustrato. Otros reportes de irradiación de nanopartículas metálicas sobre vidrios han demostrado que, para altas fluencias, la temperatura en la superficie puede sobrepasar la temperatura de evaporación. En este caso

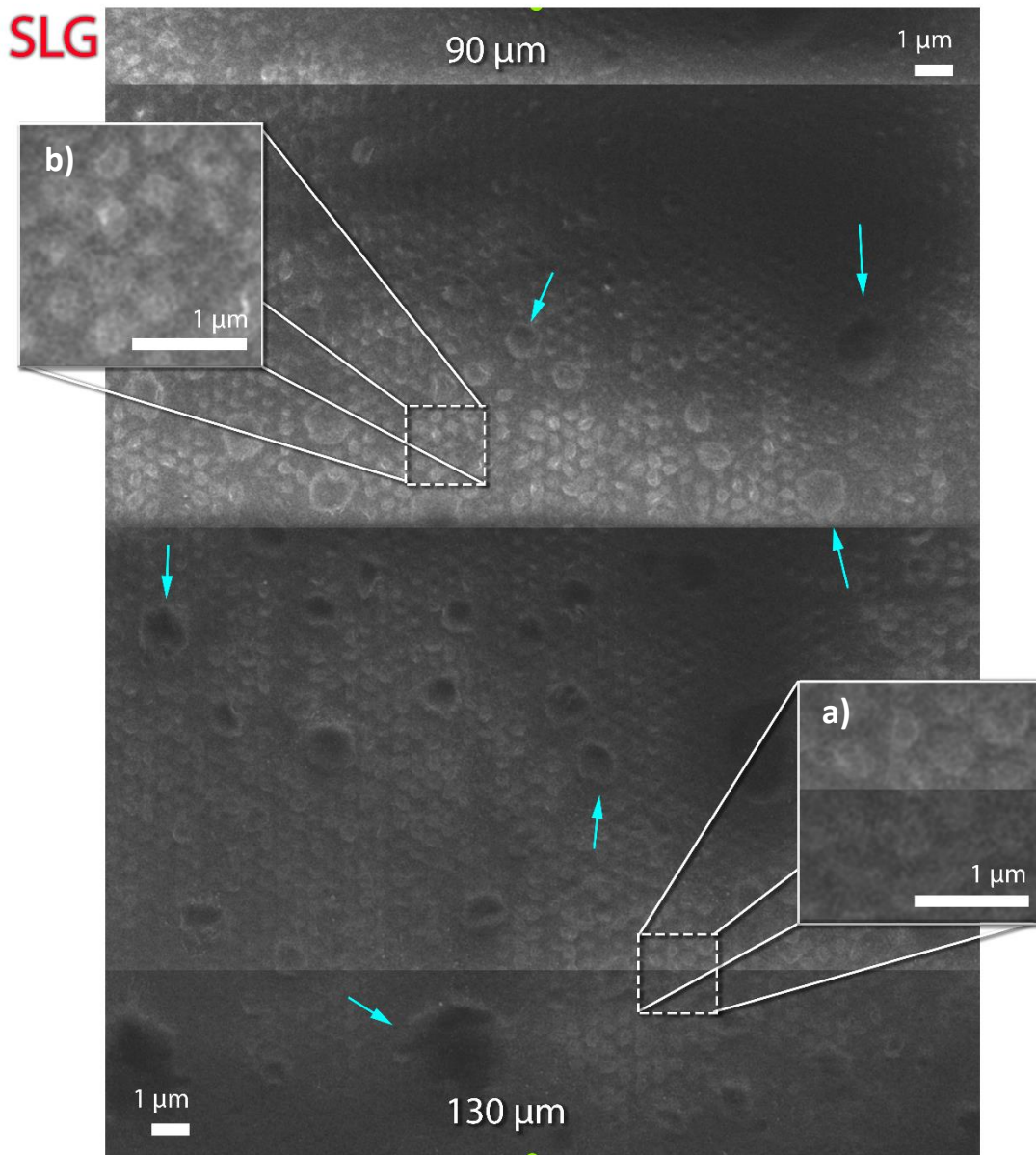


Figura 3.19 Micrografías de la reconstrucción del perfil mostrado en la Fig. 3.16 de 130 a 90 μm en donde se pueden ver de manera cualitativa a-b) la modificación del sustrato por los nanoprismas de Cr.

dado que el SLG tiene un punto de fusión relativamente bajo respecto al Cr, es lógico que se presente evaporación localizada en la posición de los prismas. Pruebas que permitan conocer la topografía de la superficie, como un escaneo mediante el Microscopio de Fuerza Atómica (AFM por sus siglas en inglés) son necesarias para poder confirmar que tipo de modificación se está realizando al sustrato.

A partir de 90 μm y hacia el centro, ya no se observan cambios en las imágenes por lo que nuevamente no se muestra el resto de las micrografías. Al igual que el caso pasado, se muestra una secuencia de la modificación de los nanoprismas en función de la fluencia en la Fig. 3.20.

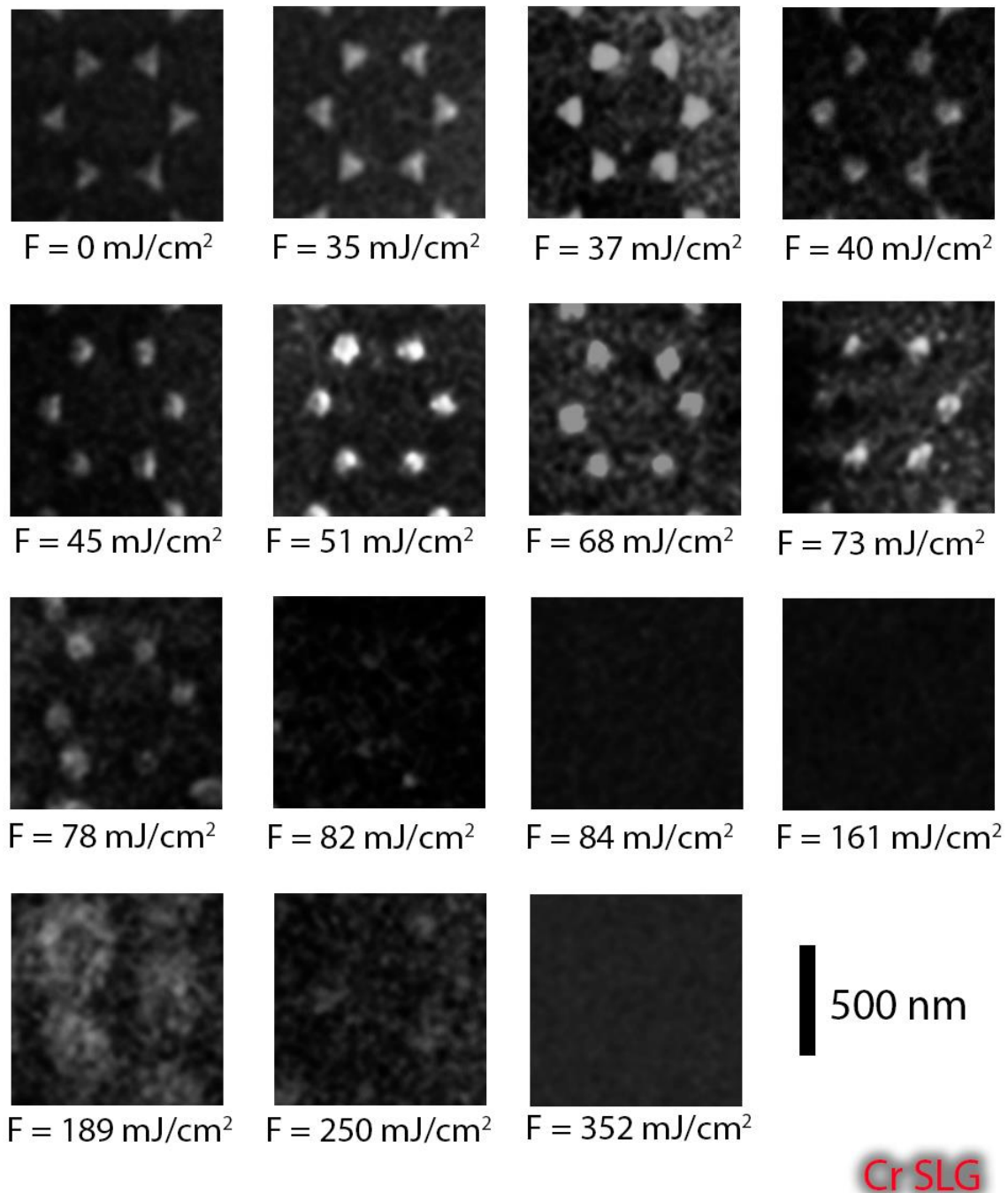


Figura 3.20. Cambio de morfología en función de la fluencia para los nanoprismas de Cr sobre el sustrato de SLG.

Se vuelve a notar el redondeamiento de las puntas a partir de 37 mJ/cm^2 , manteniéndose una morfología redondeada durante un intervalo de fluencias bien definido de 45 a 68 mJ/cm^2 . En la fluencia de 73 mJ/cm^2 las nanopartículas tienen menor dimensión y 5 mJ/cm^2 después empiezan a desplazarse de su lugar original, para desaparecer por completo en 82 mJ/cm^2 . A partir de esta fluencia, no se observan cambios hasta el intervalo de 189 a 250 mJ/cm^2 , que es donde se encuentra la modificación del sustrato. De esa fluencia y hasta la fluencia máxima, ya no se encuentra material ni modificación de ningún tipo.

Comparando la modificación secuencial de los nanoprismas de Cr para ambos sustratos, en las Fig. 3.15 y Fig 3.20 es notable que se requiere prácticamente el doble de fluencia para empezar

a modificar los nanoprismas de Cr en el sustrato de SiO₂, en comparación de los que sintetizados en el sustrato de SLG (77 y 37 mJ/cm² respectivamente). El proceso de modificación, observado como el redondeamiento de las puntas de los nanoprismas, comienza cuando se alcanza el punto de fusión del metal. En el caso del Cr, haciendo referencia a la Tabla 1, este punto se alcanza a los 2870 K para el material en bulto, valor que se utiliza para hacer estimaciones ya que el valor real de fusión de los nanoprismas es menor. Ya que se tiene la misma altura y material en los nanoprismas soportados por ambos sustratos, si la conducción del calor hacia estos fuera despreciable en ambos casos los nanoprismas se modificarían aproximadamente al mismo valor de la fluencia, pero este no es el caso.

La diferencia en fluencias puede deberse entonces a que existe una transferencia de calor más eficiente para el sustrato de SiO₂ que en el de SLG, por lo que la pérdida de calor de los nanoprismas por este fenómeno hace que se necesite una mayor fluencia para que lleguen a la temperatura de fusión. Esto concuerda con que el valor de la conductividad térmica es mayor para el SiO₂ que para el SLG (1.38 y 0.94 W/mK respectivamente).

Esta explicación se puede extender a todo el proceso de modificación que es similar en ambos sustratos (redondeamiento de las puntas, morfología de nanopartícula, disminución del tamaño de la nanopartícula y desaparición del material), para los cuales la fluencia que se necesita en el sustrato de SiO₂ siempre es mayor que la que se requiere para el SLG. Cada una de estas etapas corresponde a un régimen distinto conforme se aumenta la fluencia y por tanto la temperatura. El redondeamiento de las puntas ocurre cuando el material llega a su temperatura de fusión, misma que se mantiene durante el cambio de morfología del nanoprisma. Recordando la Fig. 1.18, el tiempo de vida en fase líquida también aumenta con la fluencia, lo que explica que para mayores fluencias las nanopartículas alcanzan la forma totalmente redondeada. La disminución del tamaño de la nanopartícula esférica ocurre para temperaturas en las que se empieza a alcanzar el punto de evaporación, de 2945 K para el material en bulto, aunque nuevamente el valor disminuye para el caso de nanoestructuras.

La única zona que se observó en el sustrato de SLG pero no en el SiO₂ es la que se muestra en la Fig. 3.19, en donde el sustrato queda modificado por los nanoprismas. Este resultado podría asemejarse con lo reportado en el trabajo [4] mostrado en la Fig. 1.19, en donde a altas fluencias los nanoprismas dejan agujeros antes de evaporarse, aunque los valores de las fluencias no son comparables, ya que en ese trabajo se irradiaron con una longitud de onda y duración de pulso distintas. Un estudio adicional es necesario para poder confirmar como es que se modifica el sustrato.

Una explicación posible por la que los nanoprismas modifiquen un sustrato y el otro no, es que la temperatura de reblandecimiento del SLG es menor que la del SiO₂ (1000 y 1870 K respectivamente). Esto implica que se necesitan menores temperaturas para modificarlo. Para los intervalos en los que ya no se ven nanopartículas de ningún tipo, se considera que el Cr se evapora por completo del sustrato.

3.2.2 Irradiación de los nanoprismas de Au

Los nanoprismas de Au fueron irradiados con energías menores a las del Cr, ya que pruebas previas mostraron tener un umbral de modificación en bajas fluencias [1]. Al igual que el Cr, se hicieron dos irradiaciones por sustrato. En el apéndice A se muestra la reproducibilidad y simetría del perfil obtenido, así que sólo se muestra el resultado de una irradiación por cada caso.

El perfil de irradiación se muestra en la Fig. 3.21., con una energía total de irradiación de 0.018 mJ. Si se compara con las Fig. 3.12 y 3.16 se nota la diferencia en el pico de máxima fluencia, que es un orden de magnitud menor para el Au.

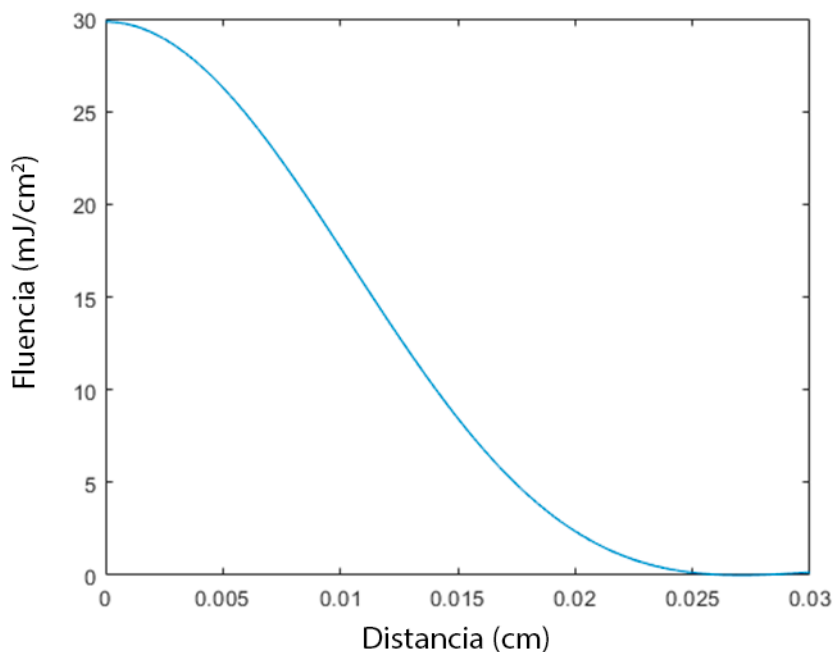


Figura 3.21 Perfil de intensidades con el que se irradiaron los nanoprismas de Au sobre el sustrato de SiO₂.

Análogamente al análisis anterior, el cambio de morfología se presenta dividiendo la reconstrucción de las micrografías en zonas para facilitar la visualización. En la Fig. 3.22 se tiene la zona que va de 160 a 120 μm (6-13 mJ/cm²), o nuevamente, de bajas a altas fluencias (recordemos que primero se hace un análisis cualitativo de la irradiación). En esta zona se tienen los prismas sin modificar (Fig. 3.22a), y unos micrómetros después (Fig. 3.22b) existe una mezcla de nanoprismas sin modificar, con nanoprismas removidos totalmente y algunas nanopartículas. En la Fig. 3.22c se observa un pequeño intervalo en el cual existen nanopartículas, pero totalmente desplazadas del lugar inicial, unos micrómetros más adelante (Fig. 3.22d) ya no se encuentra material.

No se muestra la zona de 120 a 100 μm (13-17 mJ/cm²) ya que durante ese intervalo no hay material visible, y la siguiente zona correspondiente a la Fig 3.23 muestra la posición radial de 100 a 60 μm (17-27 mJ/cm²). En la Fig. 3.23a existen pocas nanopartículas, y conforme aumenta la fluencia (Fig. 23b-c) comienzan a aparecer más nanopartículas de tamaños distintos. Cuando nos encontramos cerca del límite de la zona (Fig. 3.23d) es notorio que existe mayor número de nanopartículas de tamaños pequeños comparado con las iniciales a bajas fluencias.

Finalmente, en la Fig. 3.24 se tiene la última zona que va de 40 μm al centro del perfil (27-29 mJ/cm^2). Se nota de nuevo la presencia de nanopartículas pequeñas (Fig. 3.24a), que van desapareciendo conforme se aumenta la fluencia, y se van formando una coalescencia de estas en estructuras con morfología amorfa (3.24b-c).

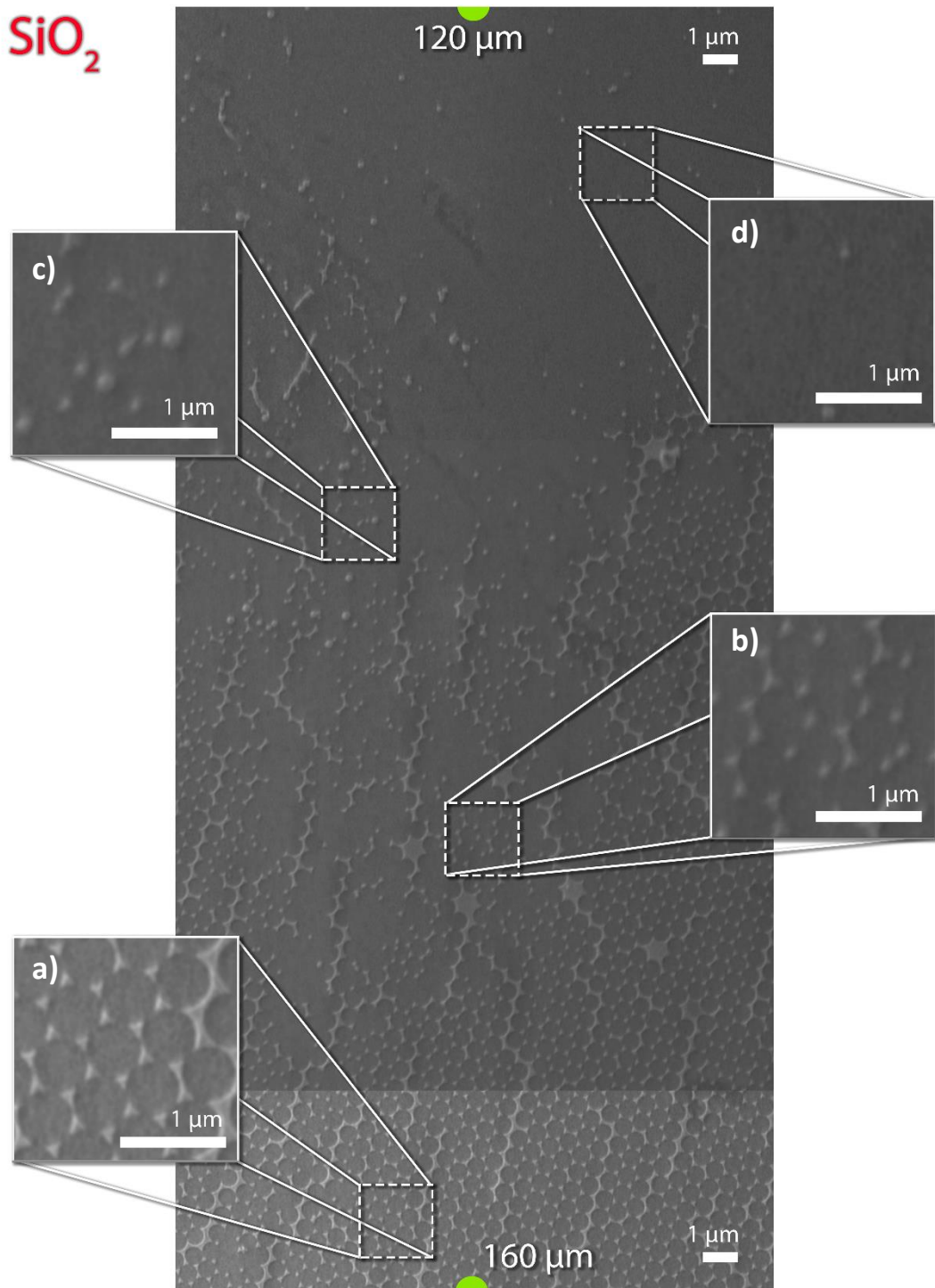


Figura 3.22 Micrografías de la reconstrucción del perfil mostrado en la Fig. 3.21 de 160 a 120 μm de los nanoprismas de Au irradiados, en donde se pueden ver de manera cualitativa a) los nanoprismas de Au sin modificar, b) una mezcla de distintas modificaciones, c) nanopartículas desplazadas del lugar inicial y-d) una ablación completa del material.

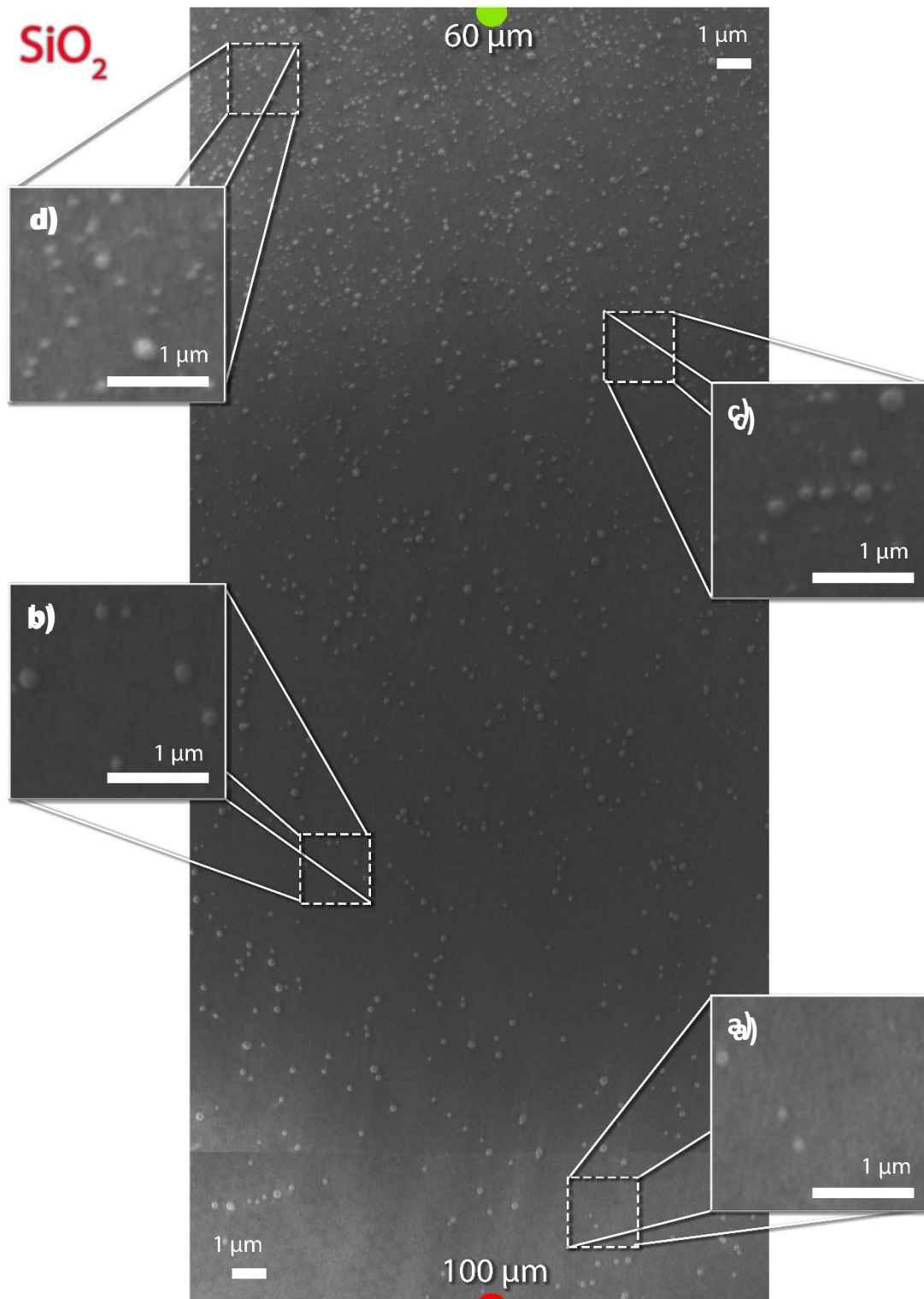


Figura 3.23 Micrografías de la reconstrucción del perfil mostrado en la Fig. 3.21 de 100 a 60 μm de los nanoprismas de Au irradiados, en donde se pueden ver de manera cualitativa a) pocas nanopartículas en el sustrato, b) aparición de más nanopartículas de un tamaño similar, c) aparición de nanopartículas de menor tamaño y-d) una distribución de varios tamaños de nanopartículas.

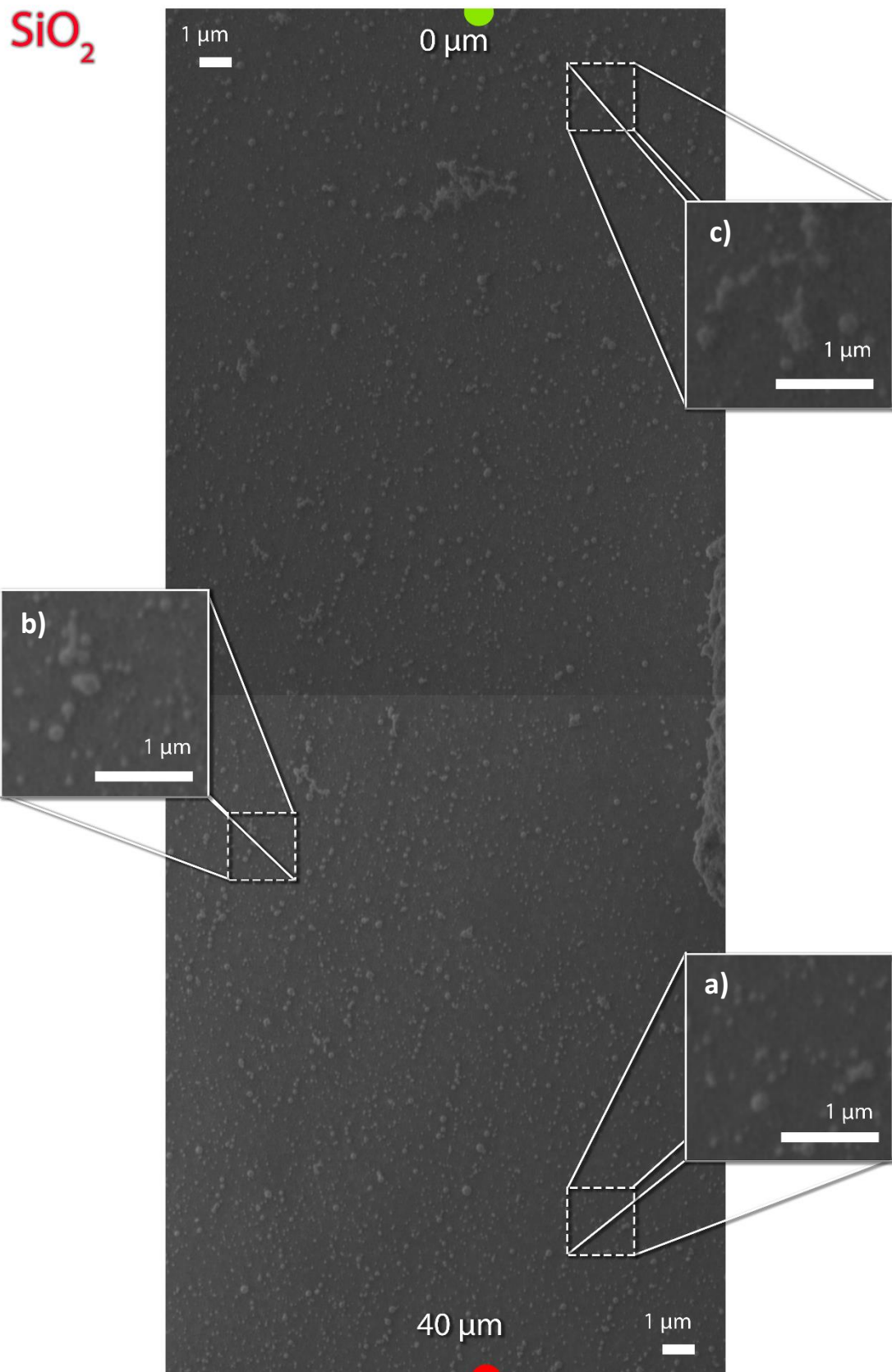


Figura 3.24 Micrografías de la reconstrucción del perfil mostrado en la Fig. 3.21 de 40 a $0\ \mu\text{m}$ de los nanoprismas de Au irradiados, en donde se pueden ver de manera cualitativa a) la distribución de los distintos tamaños de nanopartículas y b-c) como las nanopartículas empiezan a coalescer conforme aumenta la fluencia.

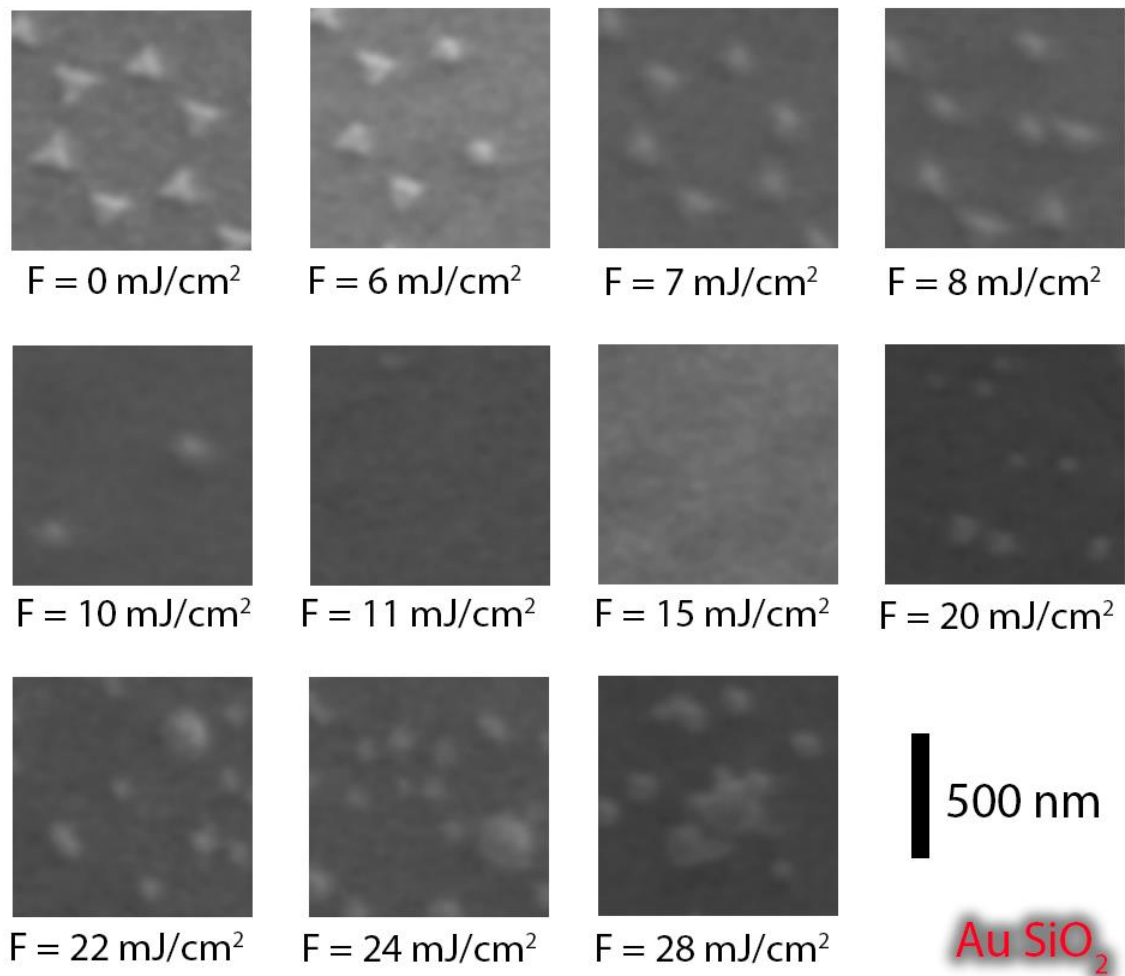


Figura 3.25. Cambio de morfología en función de la fluencia para los nanoprismas de Au sobre el sustrato de SiO₂.

En función de la fluencia (Fig. 3.25) podemos observar que los cambios en la película se dan para intervalos de pequeños de la fluencia. A partir de 6 mJ/cm² se tienen cambios repentinos en morfología de los nanoprismas y de 7 a 8 mJ/cm² se observa un desplazamiento de la posición inicial de los nanoprismas, además de un redondeamiento en las puntas. En 10 mJ/cm² ya se nota un cambio importante, ya que no quedan nanopartículas y se mantiene así hasta 20 mJ/cm², fluencia para la cual empieza a ser observable el metal nuevamente. A partir de esta fluencia, empiezan a aparecer más nanopartículas con distintos tamaños. Cercano al pico, en 28 mJ/cm² se nota que las nanopartículas empiezan a coalescer y se observan morfologías amorfas.

Se hace el mismo análisis nuevamente para el sustrato de SLG, que fue irradiado con una energía total de 0.0230 mJ/cm², que resulta en un perfil como el mostrado en la Fig. 3.26.

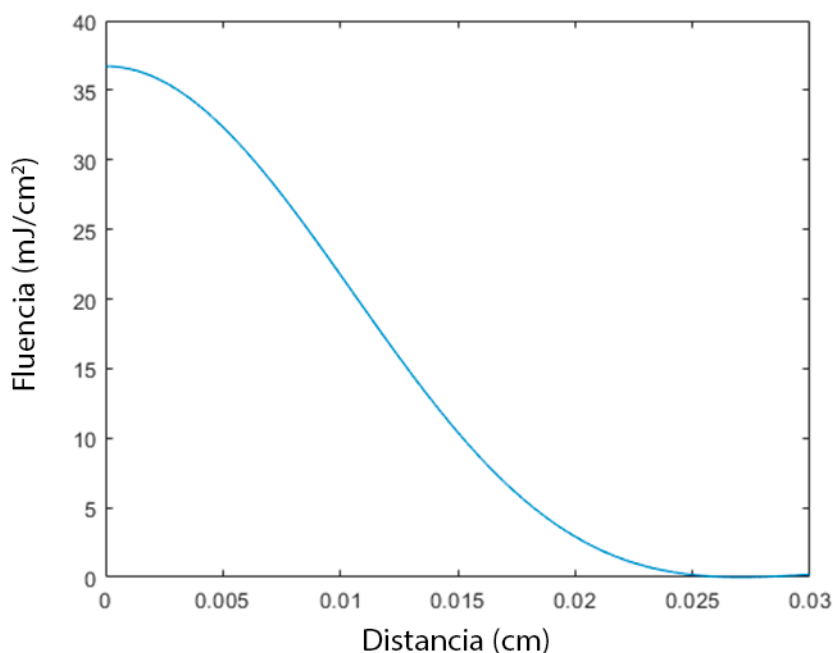


Figura 3.26 Perfil de intensidades con el que se irradiaron los nanoprismas de Au sobre el sustrato de SLG.

En el análisis por zonas, se puede ver que la Fig. 3.27 corresponde a la zona del perfil de la Fig. 3.27 que va de 180 a 140 μm (5-12 mJ/cm^2). Podemos en la Fig. 3.27a los prismas se observan sin modificación, en la Fig. 3.27b-c se empiezan a desplazar de su lugar hasta que en la Fig. 3.27d desaparecen completamente. En la Fig. 3.27d existen marcas sobre el sustrato que indican que antes de desaparecer los nanoprismas alcanzan una temperatura suficiente para poder empezar a modificar el sustrato, aunque nuevamente, otro tipo de estudio es necesario para poder identificar la naturaleza de la modificación.

En la Fig. 3.28 se puede ver la zona que va de 70 a 40 μm (28-33 mJ/cm^2). No se muestra el intervalo de 140 a 70 μm (12-28 mJ/cm^2) ya que no se observa material sobre el sustrato. A partir de 70 μm empiezan a aparecer nanopartículas pequeñas (Fig. 3.28a), que van aumentando en número más no en tamaño conforme se incrementa la fluencia (Fig. 3.28b-c). Conforme se disminuye la distancia al centro de 40 a 0 μm (33-36 mJ/cm^2) en la Fig. 3.29, se observa que aparecen más nanopartículas de tamaños pequeños (Fig. 3.29 a-b) hasta que empiezan a coalescer, como en el sustrato pasado.

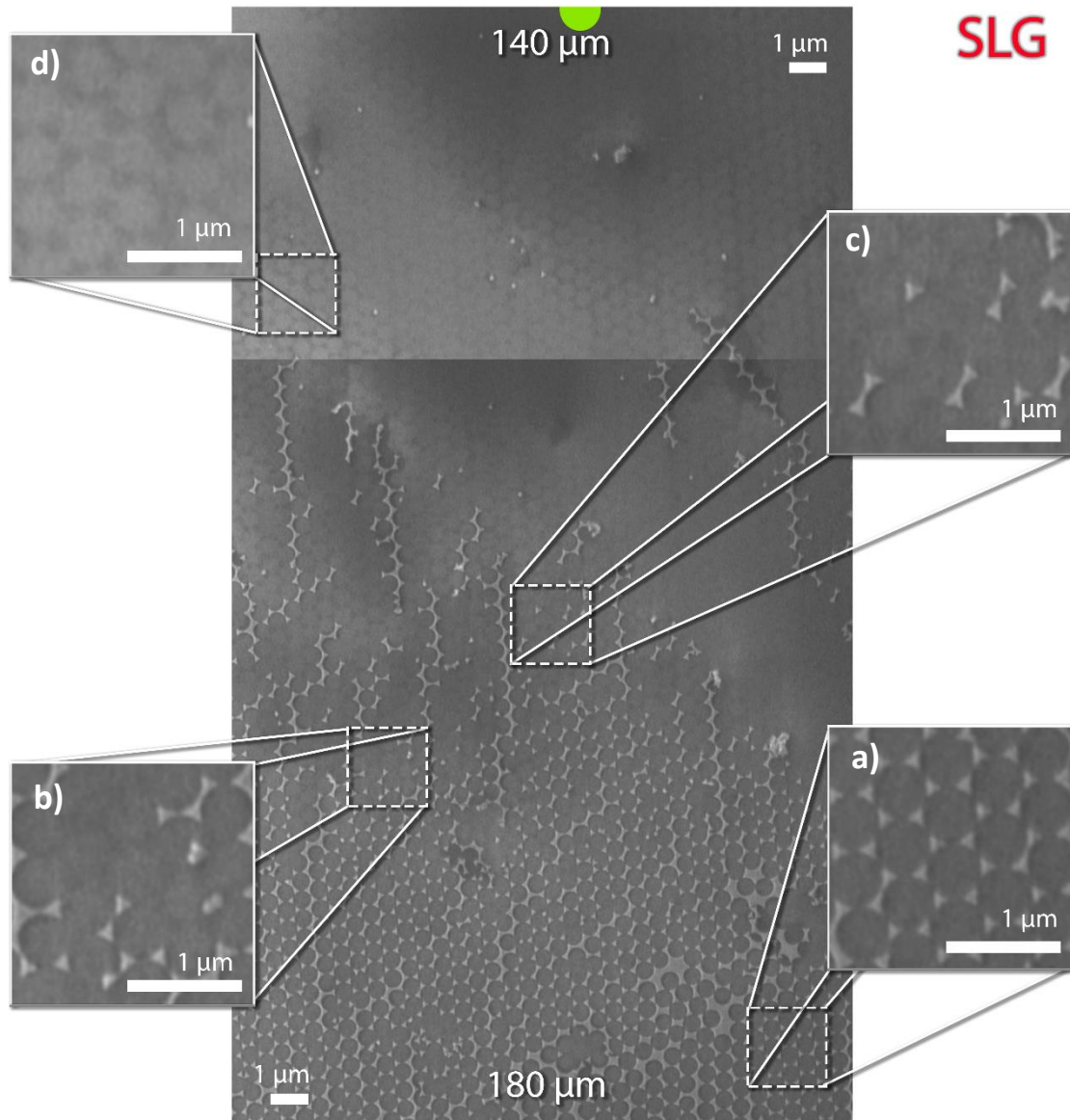


Figura 3.27 Micrografías de la reconstrucción del perfil mostrado en la Fig. 3.24 de 160 a 120 μm de los nanoprismas de Au irradiados, en donde se pueden ver de manera cualitativa a) los nanoprismas sin modificar, b) una mezcla de distintas modificaciones, c) nanopartículas desplazadas del lugar inicial y d) una ablación completa del material.

SLG

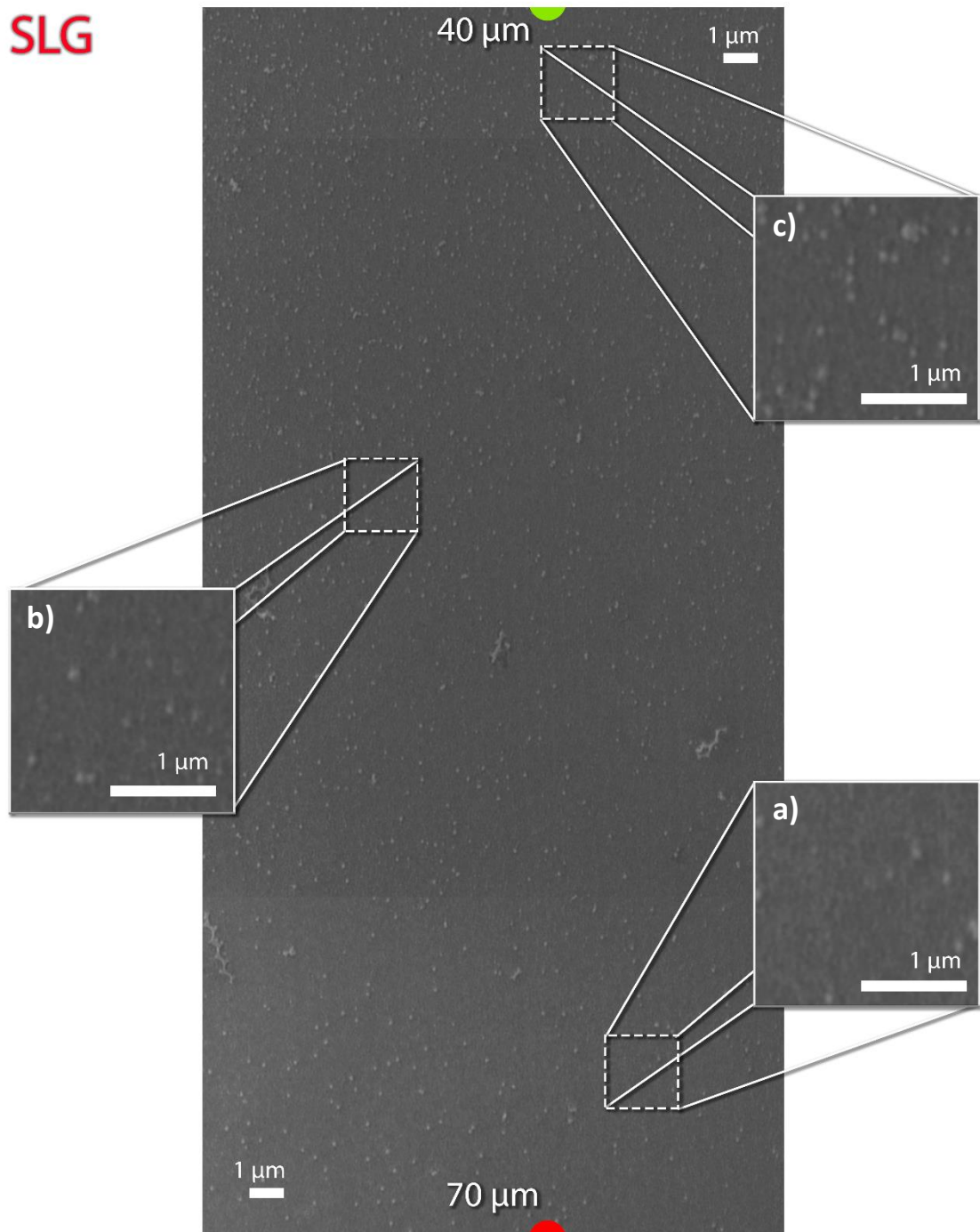


Figura 3.28 Micrografías de la reconstrucción del perfil mostrado en la Fig. 3.21 de 100 a 60 de los nanoprismas de Au irradiados, en donde se pueden ver de manera cualitativa a) pocas nanopartículas en el sustrato y b-d) aparición de más nanopartículas de un tamaño similar conforme se incrementa la fluencia.

SLG

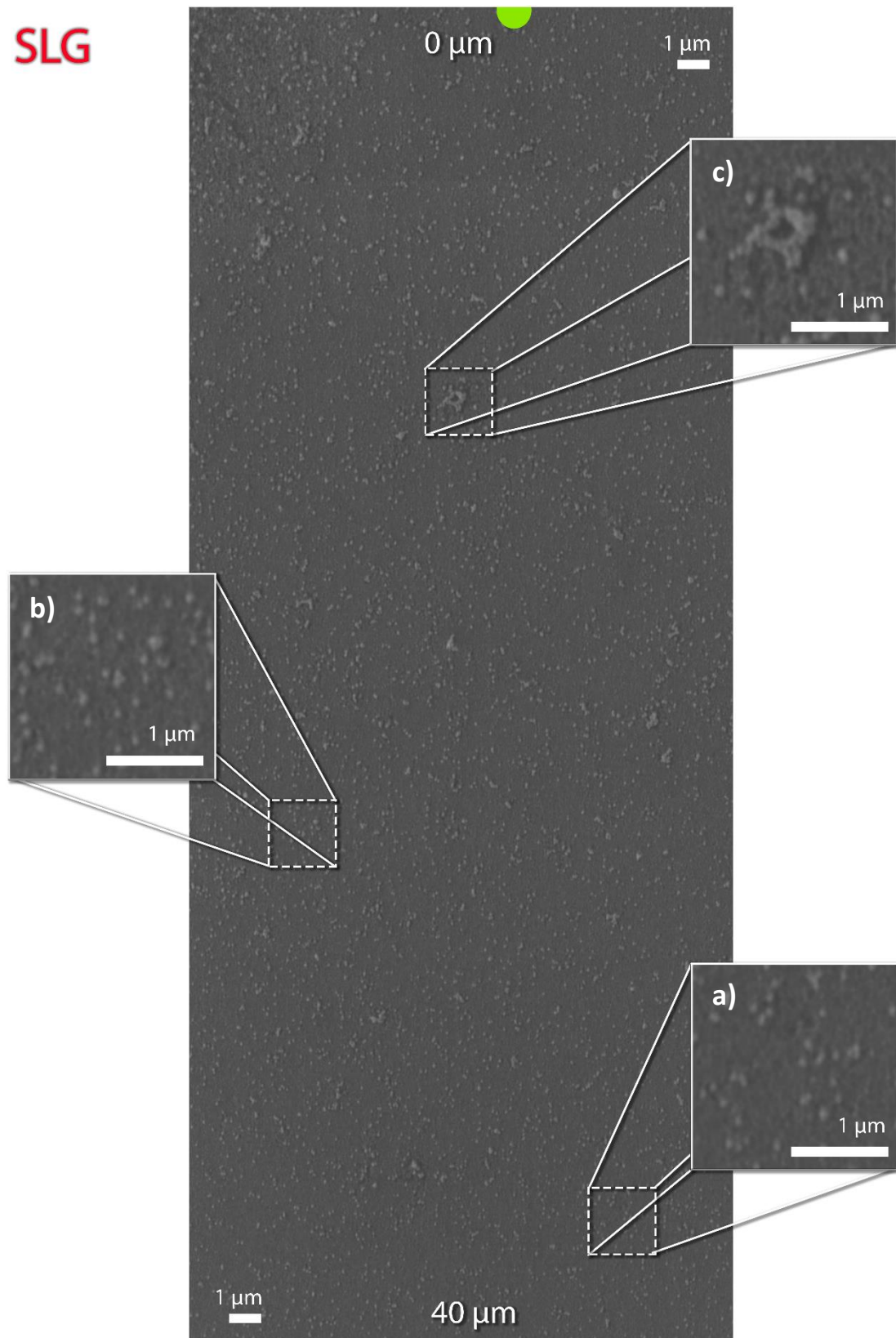


Figura 3.29 Micrografías de la reconstrucción del perfil mostrado en la Fig. 3.21 de 40 a 0 μm de los nanoprismas de Au irradiados, donde se pueden ver de manera cualitativa a) la distribución de los distintos tamaños de nanopartículas y b-c) como las nanopartículas empiezan a coalescer conforme aumenta la fluencia.

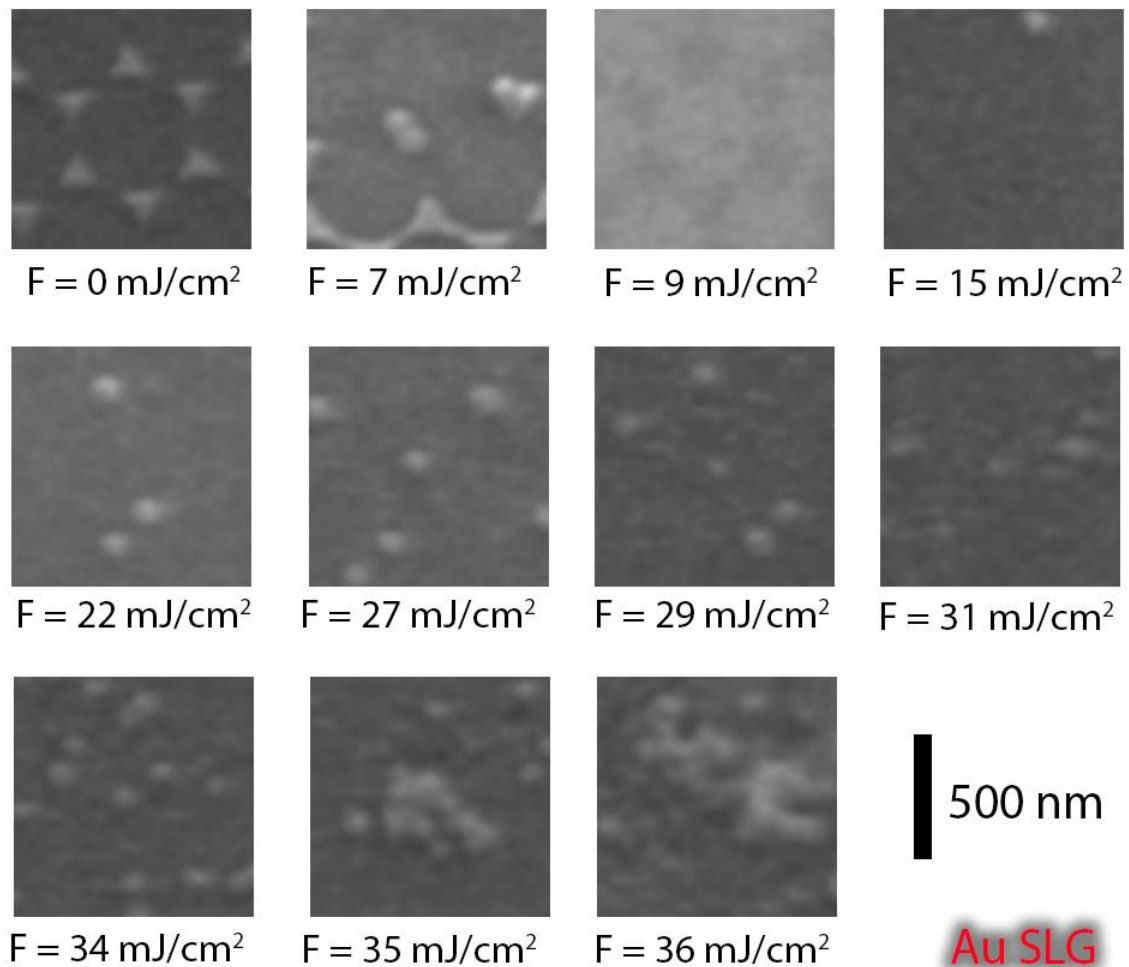


Figura 3.30. Cambio de morfología en función de la fluencia para los nanoprismas de Au sobre el sustrato de SLG.

Fijándonos en la modificación en función de la fluencia de la Fig. 3.30, es notable que en la fluencia de 7 mJ/cm^2 se encuentran nanoprismas sin modificar, modificados y ablacionados completamente, todo en el micrómetro que es aproximadamente la medida lateral del cuadro que se utiliza para visualizar la modificación. En la fluencia de 9 mJ/cm^2 se observa la marca de los nanoprismas en el sustrato, aunque de manera muy tenue y sin material. Hasta la fluencia de 15 mJ/cm^2 comienza a aparecer nuevamente material sobre el sustrato de manera paulatina, primero aparecen partículas de mayor tamaño y después aparecen más pequeñas, mismas que comienzas a agruparse y coalescer a partir de la fluencia de 35 mJ/cm^2 .

Se tienen muchas similitudes en el proceso de modificación sobre los dos sustratos (Fig. 3.25 y 3.30), siendo la principal diferencia la fluencia en la que se encuentran las etapas de modificación. Comparando entre los dos sustratos, notamos que para el SiO_2 se requiere nuevamente de más energía para el proceso de modificación, puesto que para el SLG a los 7 mJ/cm^2 ya se encontraba totalmente ablacionado el Au, mientras que para el SiO_2 es a partir de 10 mJ/cm^2 .

Para el SLG vuelven a aparecer nanopartículas en la fluencia de 15 mJ/cm^2 , mientras que en el SiO_2 aparecen hasta aproximadamente 20 mJ/cm^2 . Al igual que el Cr, la diferencia en la fluencia de modificación puede deberse a una mejor eficiencia en la transferencia de calor para el SiO_2 , lo que hace que se requiera de mayor energía para alcanzar la temperatura de fusión de los nanoprismas que para el Au en bulto es de 1337 K . Notamos en la Fig. 3.30 para la fluencia de 9

mJ/cm² que el sustrato de SLG es el único que aparece modificado por los nanoprismas. Esto es consistente con el resultado obtenido para el Cr, y se vuelve a la posible explicación de que su temperatura de reblandecimiento está por debajo de la del SiO₂, por lo que es necesaria una menor temperatura para modificarlo.

Es interesante notar también que, en ambos sustratos, para el Au se tiene una zona en la cual no hay material. Se asume que para estas fluencias se alcanza el punto de evaporación del Au, cuya temperatura para bulto se usa nuevamente de referencia y es de 1676 K. A mayores fluencias comienzan a aparecer nanopartículas esféricas, pero desplazadas de su lugar original. Como se mencionó anteriormente esto se puede relacionar con el proceso de *dewetting*. Durante el cambio de morfología existe una contracción de la forma piramidal a una esférica, y este transporte de materia ocasiona un movimiento del centro de masas que puede generar que la nanopartícula “salte” de su lugar (recordemos la pobre adherencia del Au en fase líquida) con el sustrato). Este fenómeno ha sido caracterizado con anterioridad para metales nobles e incluso es utilizado como una técnica de deposición de nanopartículas en otro sustrato [43].

La reaparición de las nanopartículas podría ser porque a cierta fluencia se alcanza una temperatura suficiente para producir cambios en el sustrato, como la fusión o evaporación de capas superficiales del mismo. Esto podría ocasionar que las partículas se queden pegadas. Se ha reportado previamente en la literatura [26], llegando a encontrar también que las nanopartículas quedan embebidas en el sustrato después de la irradiación, o incluso recubiertas por el material del que forma parte. Esto cambiaría las propiedades del material y complica la interpretación de los resultados, por lo que otro tipo de caracterización sería necesaria para poder saber que les pasa a las nanopartículas.

3.2.3 Irradiación de los nanoprismas bicapa Au/Cr

Como el Au es el elemento que se encuentra en mayor proporción en estos prismas (59 nm de espesor de Au sobre 6 nm de espesor de Cr), se eligió un perfil de fluencias parecido al que se utilizó para irradiar el Au. Así, para los nanoprismas bicapa sobre el sustrato de SiO₂ se utilizó una energía total de 0.023 mJ, obteniendo un perfil como el de la Fig. 3.31.

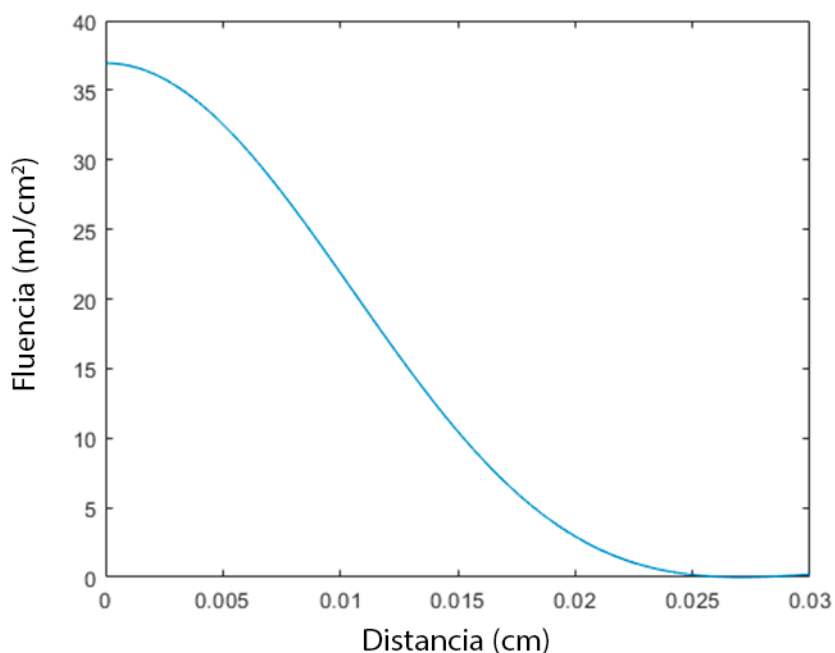


Figura 3.31 Perfil de intensidades con el que se irradian los nanoprismas bicapa de Au/Cr sobre el sustrato de SiO₂.

En la primera zona por analizar, que va desde 140 a 100 μm (12-21 mJ/cm^2), se tiene el cambio de morfología de manera más paulatina que en cualquiera de las muestras anteriores. Podemos ver cómo se pasa de no generar cambio alguno en la morfología de los prismas (Fig. 3.32a), a inducir el redondeamiento de las puntas (Fig. 3.32b) y como toda la morfología se va volviendo más redonda conforme incrementa la fluencia (Fig. 3.32c-d). Esta modificación morfológica hacia una geometría esférica continúa de manera paulatina a lo largo de las zonas mostradas por las Fig. 3.33 de 100 a 80 μm (21-26 mJ/cm^2) y la Fig. 3.34 de 80 a 50 μm (26-32 mJ/cm^2) hasta la Fig. 3.34 de 20 μm al centro del perfil de irradiación (36 mJ/cm^2). En la Fig. 3.34c que se encuentra cerca de 50 μm , ya se puede apreciar una forma casi totalmente redondeada.

En la Fig. 3.35 que va de 20 μm al centro del perfil se observa que la morfología esférica se mantiene durante un intervalo bien definido. En la Fig. 3.36 se puede ver la secuencia de modificación, en la que primero se redondean las puntas del prisma y se forman morfologías esféricas.

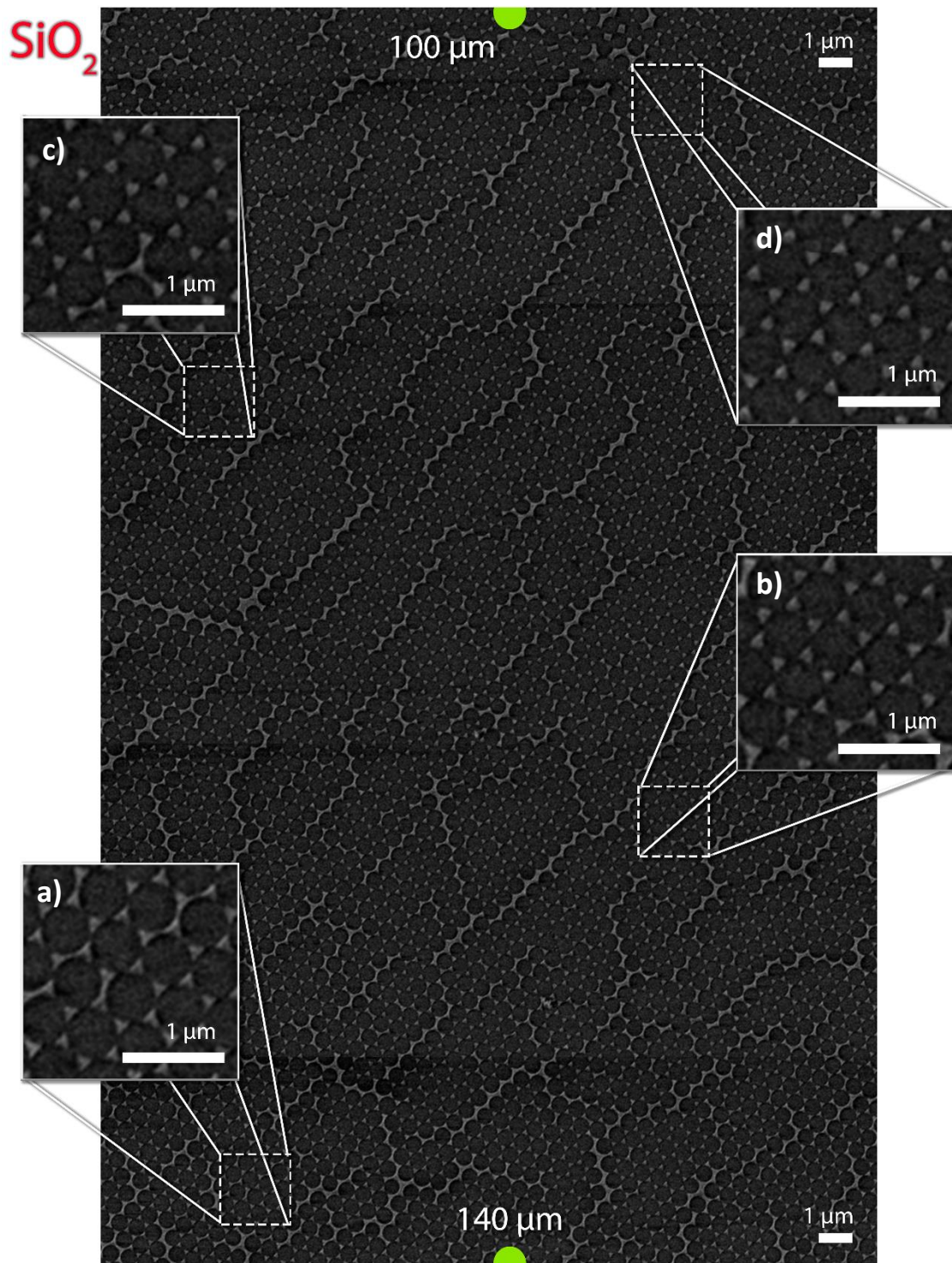


Figura 3.32 Micrografías de la reconstrucción del perfil mostrado en la Fig. 3.31 de 140 a $100\ \mu\text{m}$, en donde se pueden ver de manera cualitativa a) los nanoprismas de Au/Cr sin modificar y b-d) el redondeamiento de las puntas.

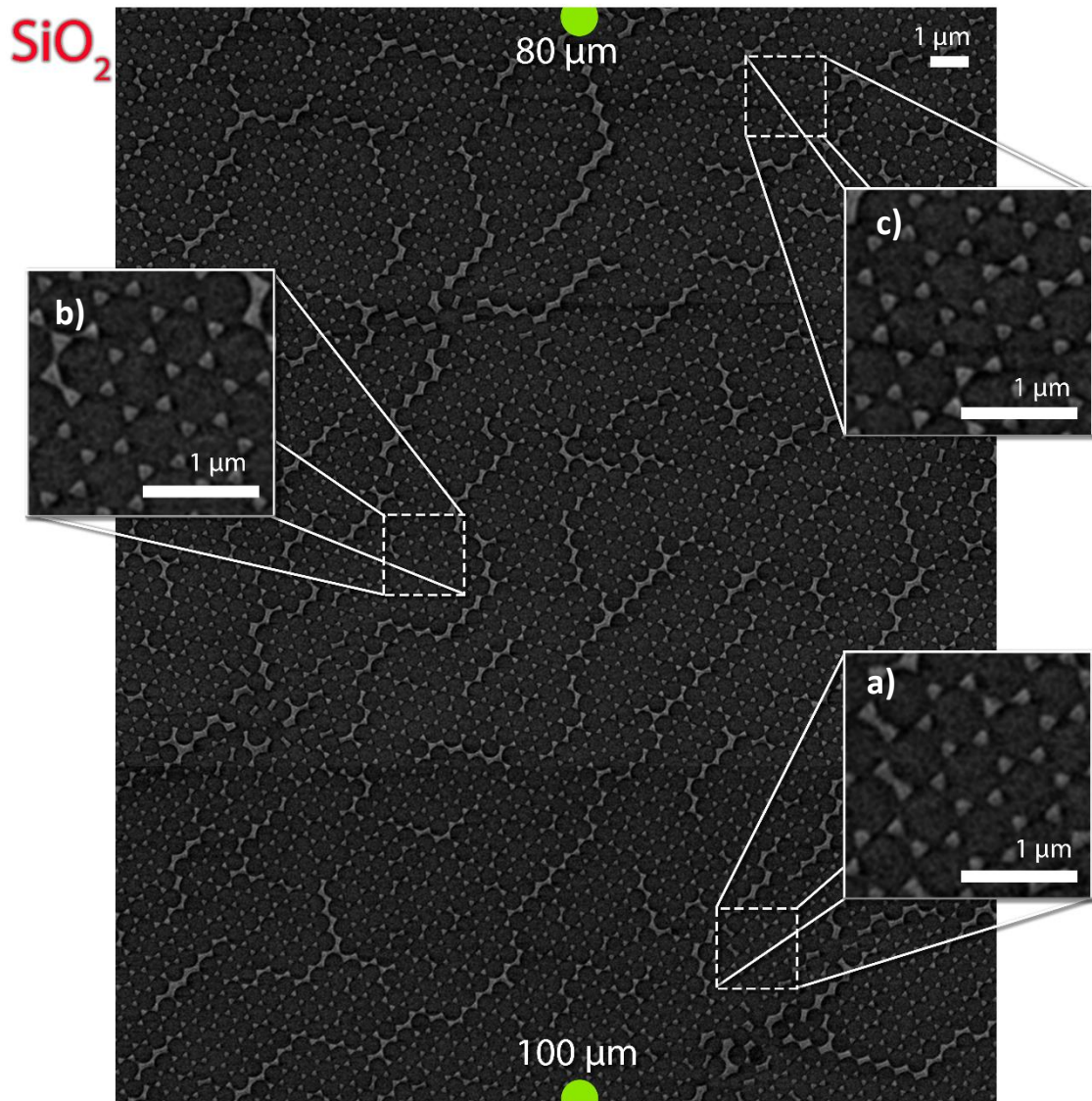


Figura 3.33 Micrografías de la reconstrucción del perfil mostrado en la Fig. 3.11 de 100 a 80 μm, en donde se pueden ver de manera cualitativa de a-c) el proceso de redondeamiento de los nanoprismas de Au/Cr conforme aumenta la fluencia.

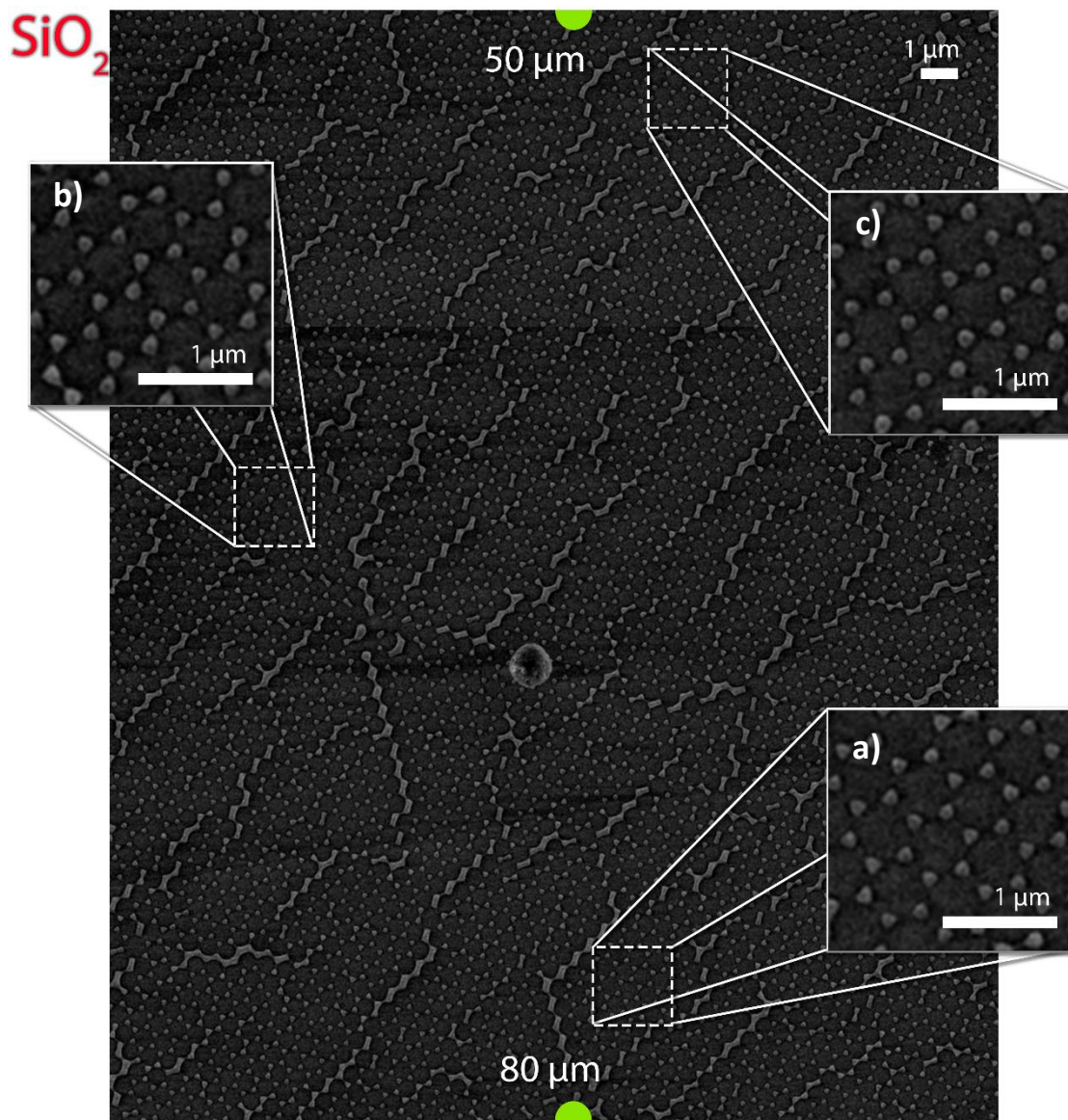


Figura 3.34 Micrografías de la reconstrucción del perfil mostrado en la Fig. 3.31 de 80 a $50 \mu\text{m}$, en donde se pueden ver de manera cualitativa a-b) El proceso de redondeamiento de los nanoprismas de Au/Cr y c) una morfología de esferoide.

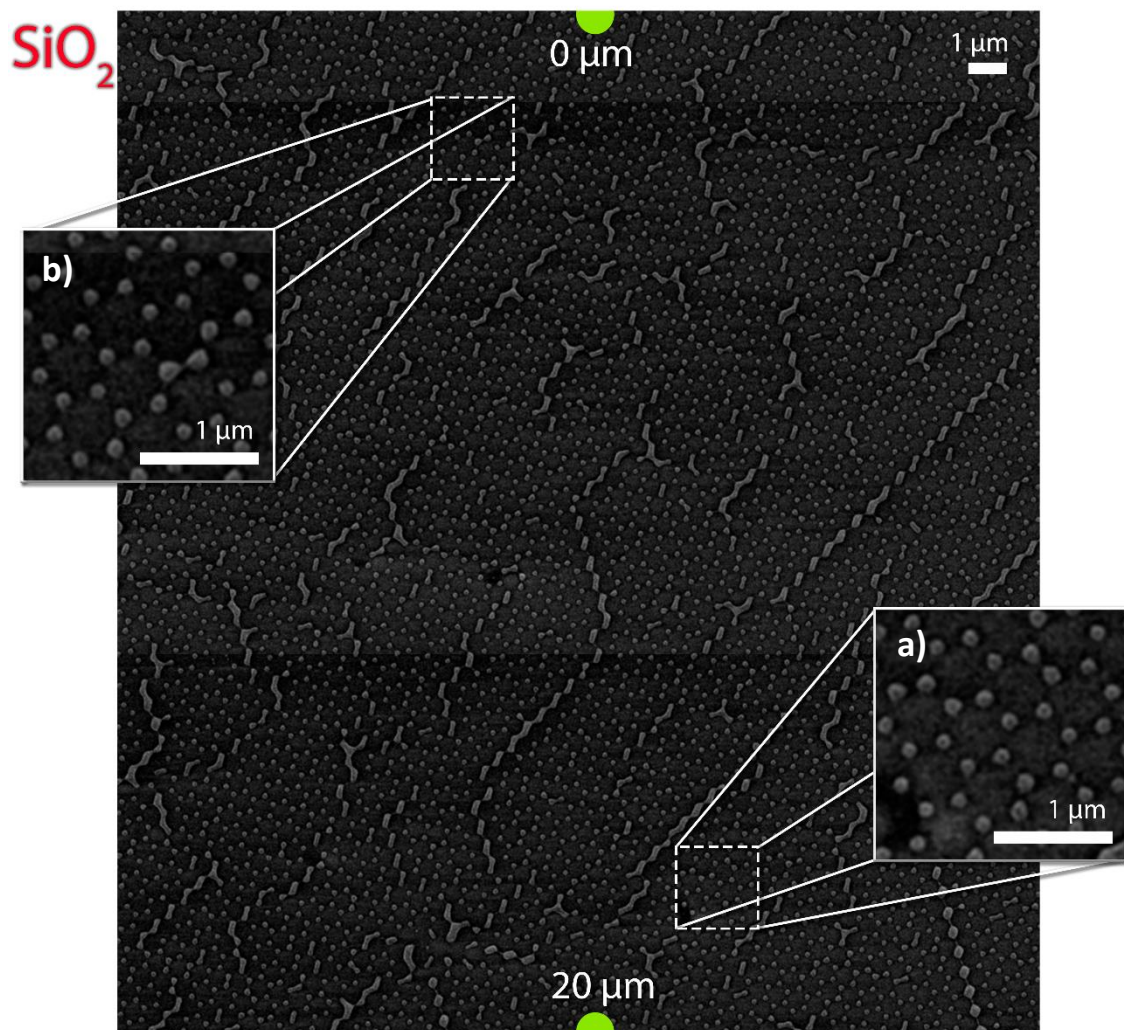


Figura 3.35 Micrografías de la reconstrucción del perfil mostrado en la Fig. 3.31 de 20 a $0 \mu\text{m}$, en donde se pueden ver de manera cualitativa a-b) nanopartículas de forma esférica durante un intervalo bien definido, resultado de la irradiación de nanoprismas de Au/Cr.

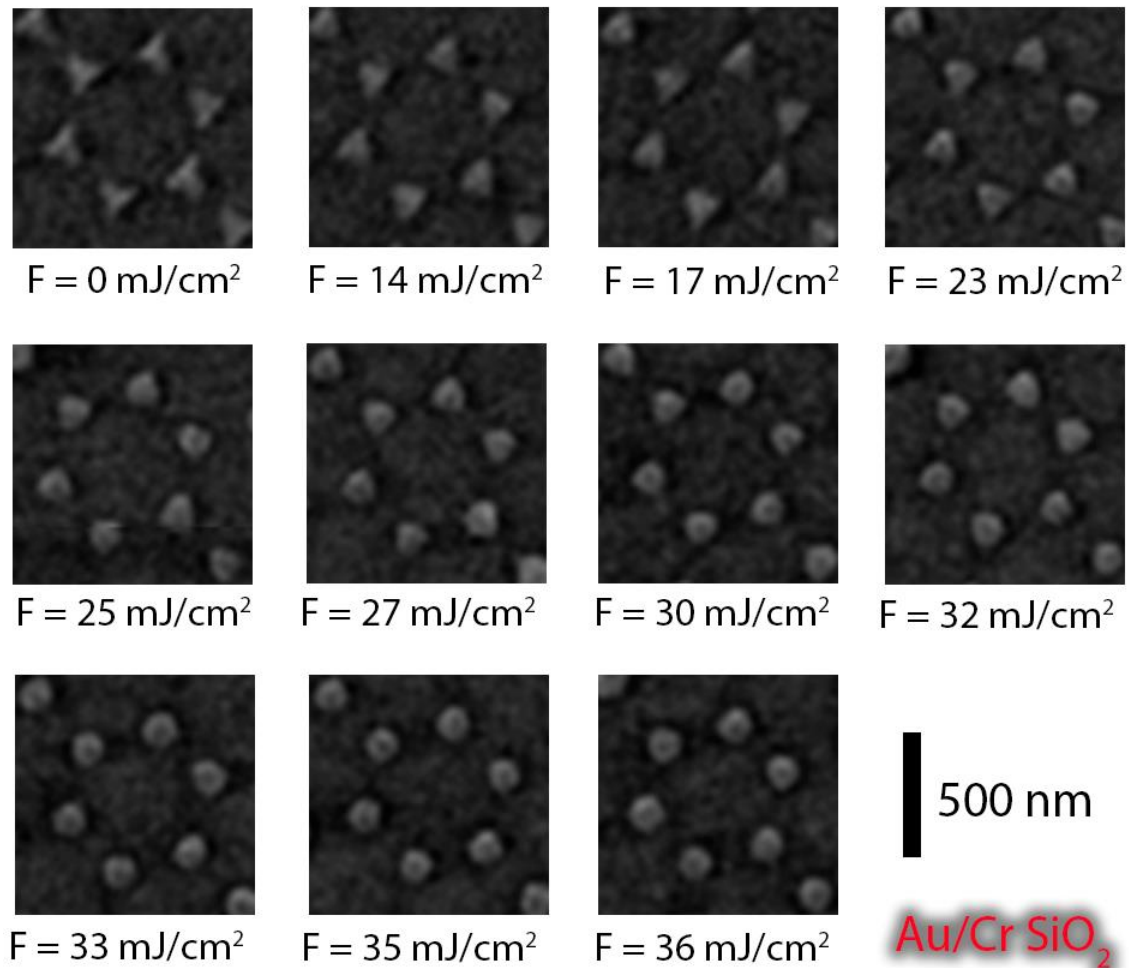


Figura 3.36. Cambio de morfología en función de la fluencia para los nanoprismas bicapa de Au con Cr sobre el sustrato de SiO₂.

Como se esperaba dados los resultados y los experimentos previos de la literatura [1], la capa de Cr evitó que los nanoprismas se desplazaran de su lugar durante la modificación de su morfología, aunque estén conformados en su mayoría de Au. Esto es uno de los resultados más importantes de este trabajo, ya que en especial para este perfil, se tienen bien definidos rangos de fluencia en los que se encuentran distintas geometrías de modificación. Esto en un futuro puede ayudar encontrar y controlar los cambios que se quieren inducir y de esta manera ajustar la respuesta óptica (Recordemos la Fig. 1.16).

Para el siguiente sustrato, de SLG, se utilizó una energía total de 0.022 mJ. Esto da un perfil de irradiación que se muestra en la Fig. 3.37. El análisis por zonas comienza en la Fig. 3.38a de 150 a 120 μm (9-16 mJ/cm^2), en donde se ven nanoprismas sin modificar. Conforme se avanza hacia el centro del perfil de irradiación, al igual que casos pasados, se van redondeando las puntas de los nanoprismas (Fig. 3.38b-c) hasta llegar a una morfología casi esférica.

En la siguiente zona (Fig. 3.39) que va de 120 a 90 μm (16-23 mJ/cm^2), se puede observar cómo se pasa en alrededor de 10 μm micrómetros de tener los nanoprismas redondeados (Fig. 3.39a) a que estos se empiecen a mover de su lugar inicial (Fig. 3.39b), sin embargo, todavía se puede observar cierto orden en algunas de las nanopartículas formadas aunque, ya empiezan a aparecer nanopartículas de menor tamaño (Fig. 3.39b-c).

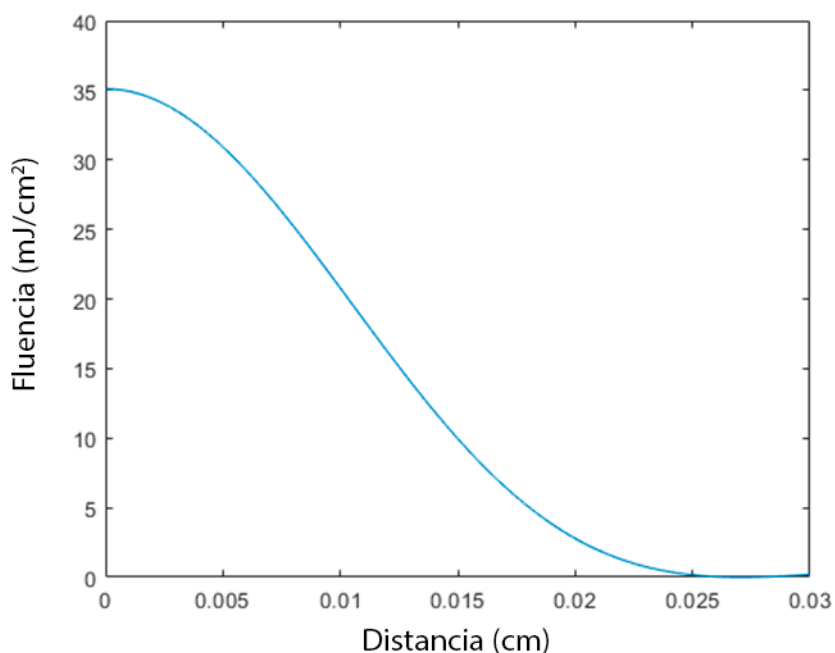


Figura 3.37 Perfil de intensidades con el que se irradian los nanoprismas bicapa de Au/Cr sobre el sustrato de SLG.

En la siguiente zona representada en la Fig. 3.40 de 90 a 50 μm (23-30 mJ/cm^2), se observan de nuevo las estructuras que permanecen en el lugar inicial antes de la irradiación (Fig. 40a-b), pero conforme se aumenta la fluencia, estas se comienzan a fragmentar y no quedan indicios de un orden (Fig. 40c).

Este efecto de reducción del tamaño se sigue observando en la Fig 3.41, que va de 30 μm al centro del perfil (33-35 mJ/cm^2). Además, el material comienza a desaparecer, lo cual se puede notar de comparar las Fig. 3.41a,b,c.

Finalmente, en la Fig. 3.42 se tiene la secuencia de modificación en función de la fluencia. Esta muestra al principio un proceso parecido al de la Fig 3.36, del sustrato de SiO_2 . En el SLG, a partir de un cierto valor de la fluencia, el metal se desplaza de su lugar original, además de fragmentarse y evaporarse parcialmente, aunque no llega a desaparecer por completo del sustrato. Además, para fluencias a partir de 17 mJ/cm^2 se comienzan a ver partículas de tamaños pequeños, mismas que se dan por la fragmentación o por la evaporación parcial de las partículas que estaban anteriormente.

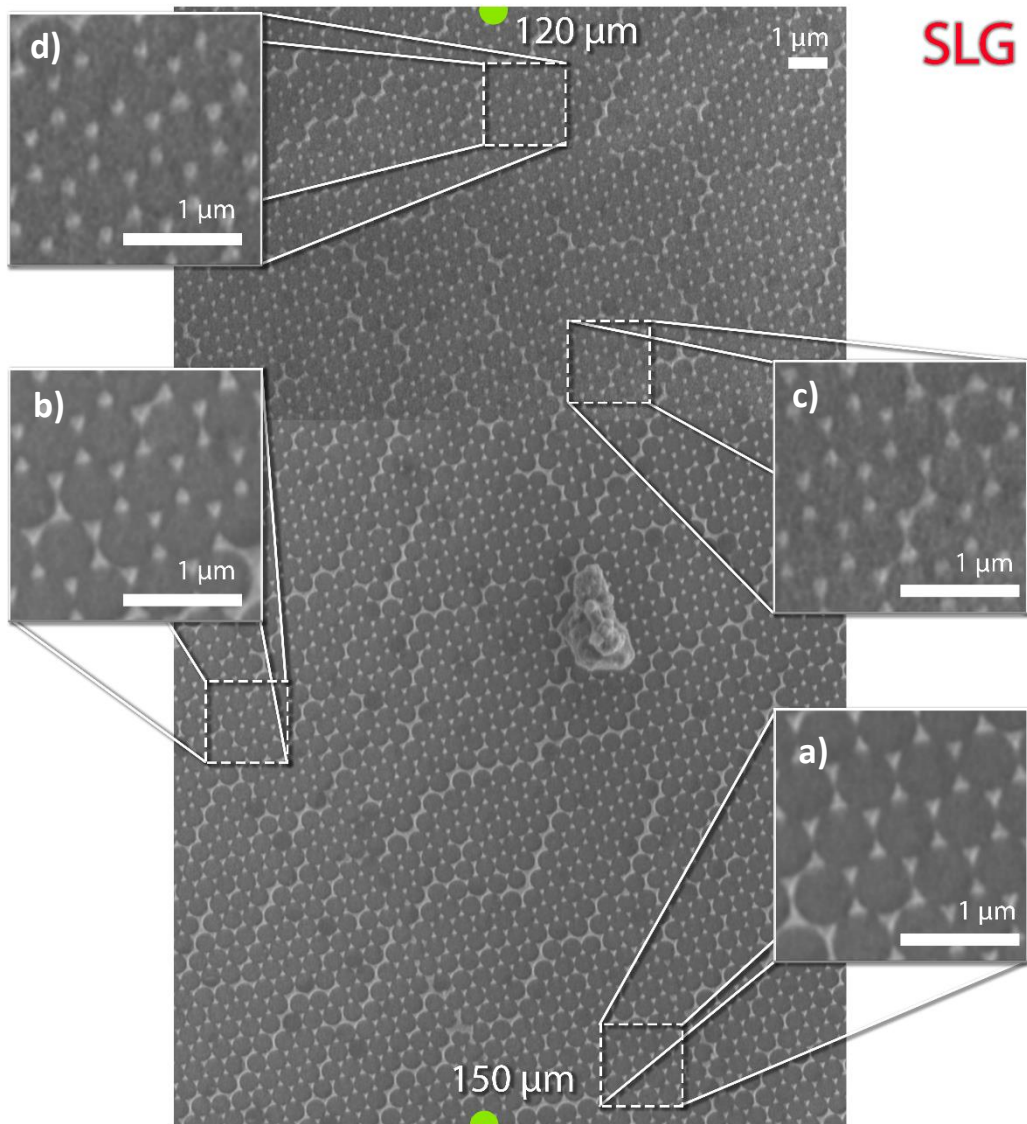


Figura 3.38 Micrografías de la reconstrucción del perfil mostrado en la Fig. 3.37 de 150 a 120 μm , en donde se pueden ver de manera cualitativa a) los nanoprismas de Au/Cr con su morfología original, b-c) el redondeamiento de las puntas y d) una geometría esférica

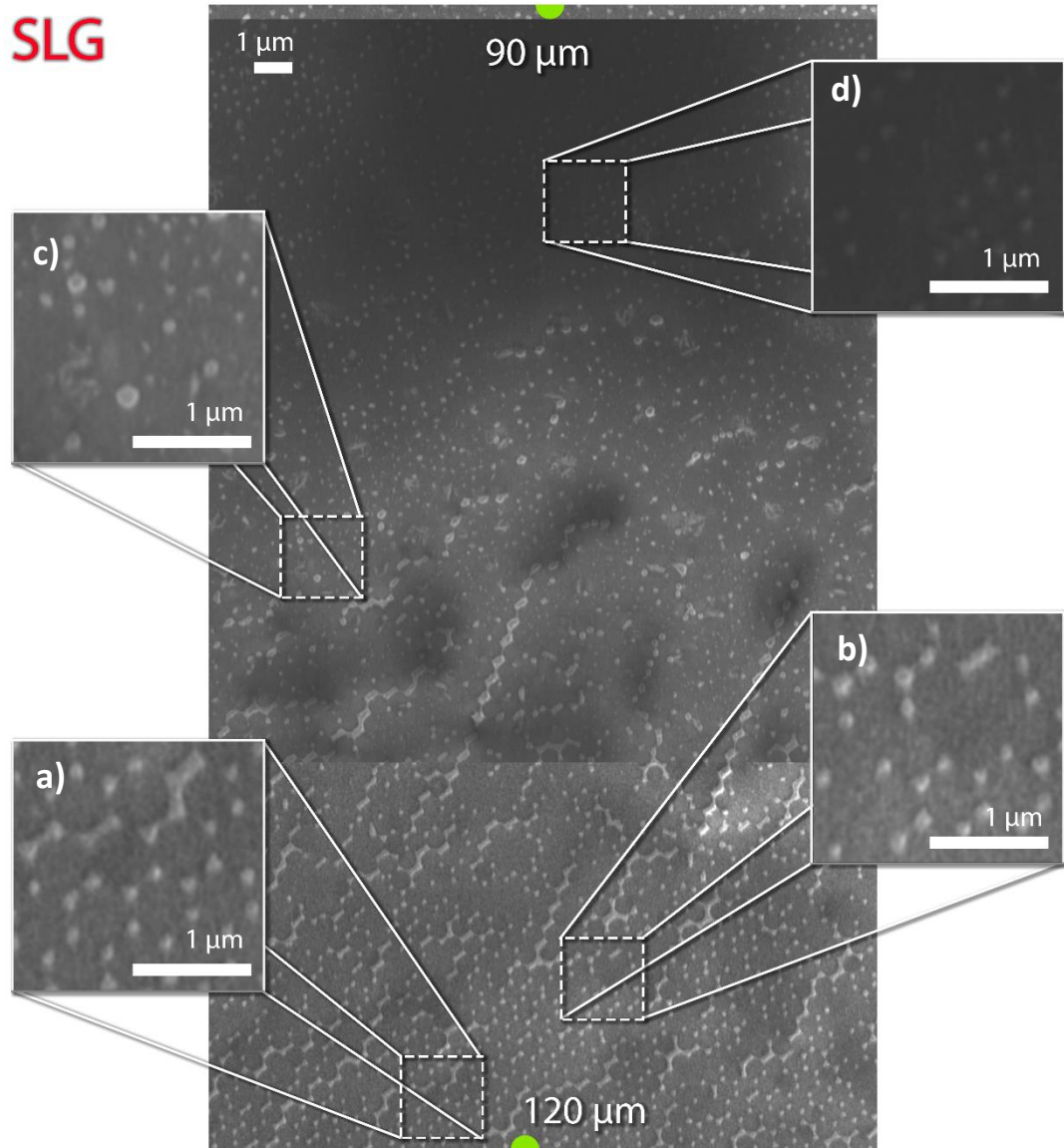


Figura 3.39 Micrografías de la reconstrucción del perfil mostrado en la Fig. 3.37 de 120 a 90 μm, en donde se pueden ver de manera cualitativa a) los nanoprismas de Au/Cr modificados con una morfología redondeada y b-c) el material comienza a evaporarse del sustrato y a moverse de su posición original.

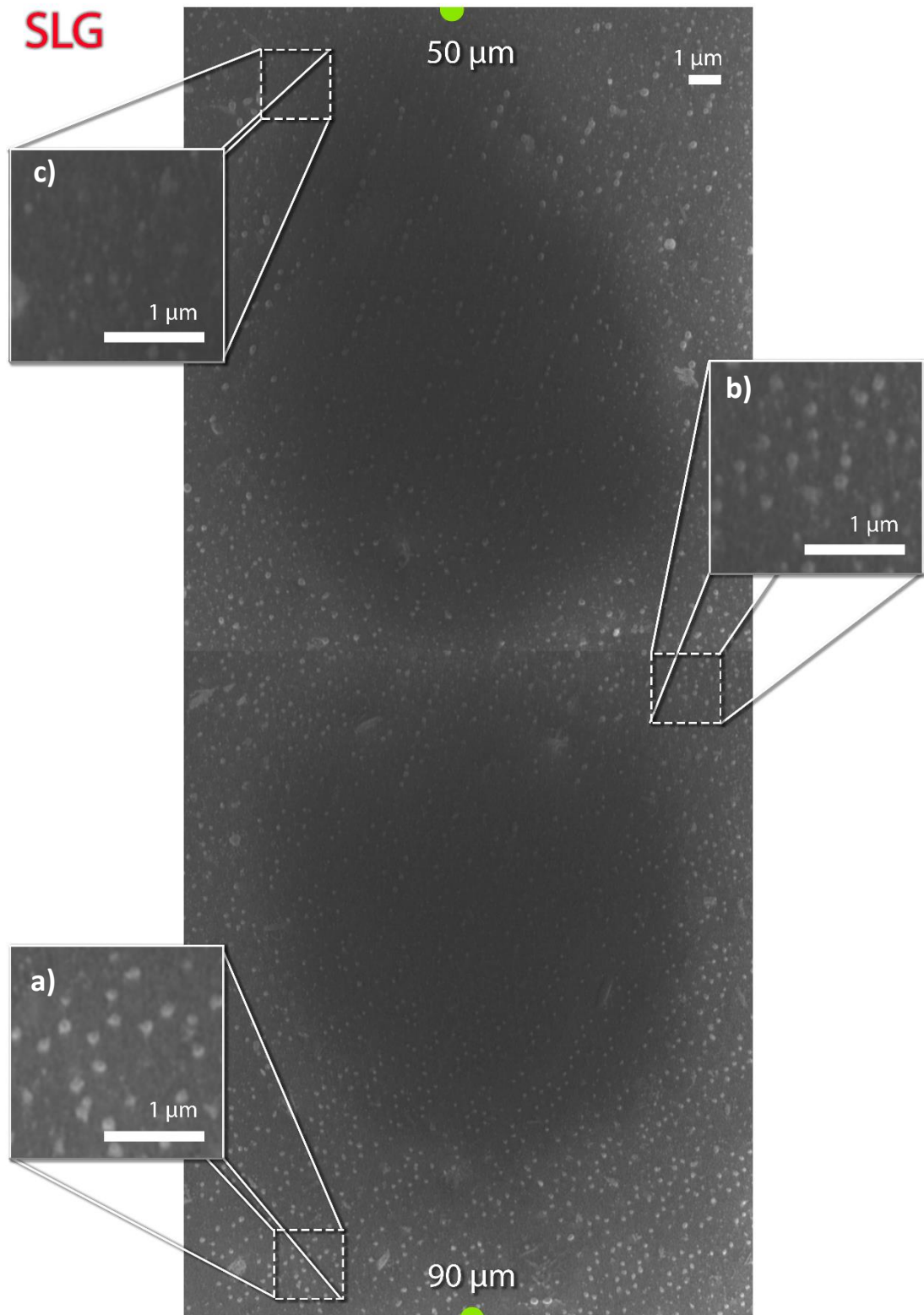


Figura 3.40 Micrografías de la reconstrucción del perfil mostrado en la Fig. 3.37 de 90 a 50 μm de la modificación de nanoprismas de Au/Cr, en donde se pueden ver de manera cualitativa a-b) las nanopartículas con morfología esférica y desplazadas del lugar inicial c) las nanopartículas reducen su tamaño y desaparecen del sustrato.

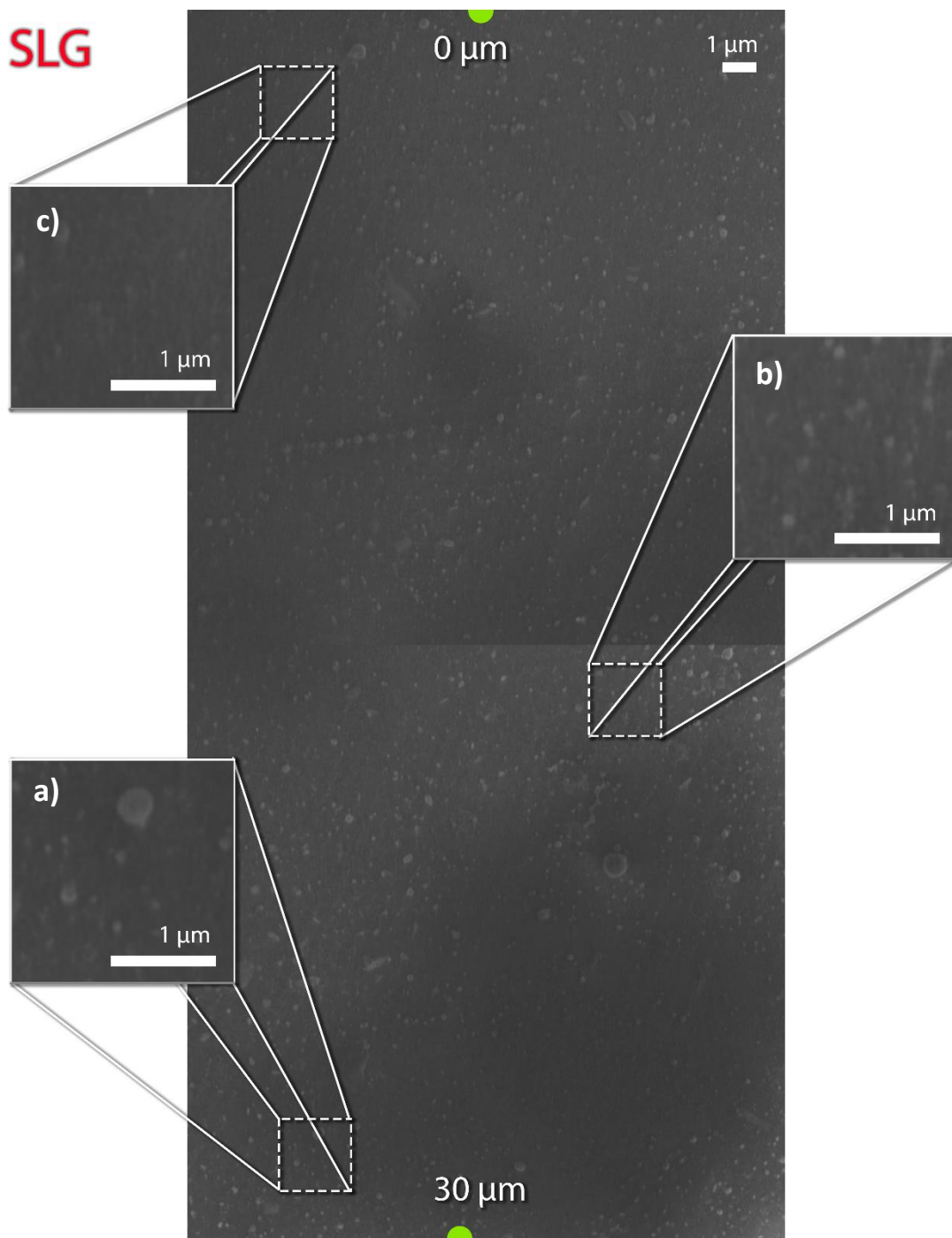


Figura 3.41 Micrografías de la reconstrucción del perfil mostrado en la Fig. 3.37 de 30 a 0 μm de la modificación de nanoprismas de Au/Cr, en donde se pueden ver de manera cualitativa a) nanopartículas de distintos tamaños sin ningún orden y b-c) reducción de tamaño y desaparición de las nanopartículas.

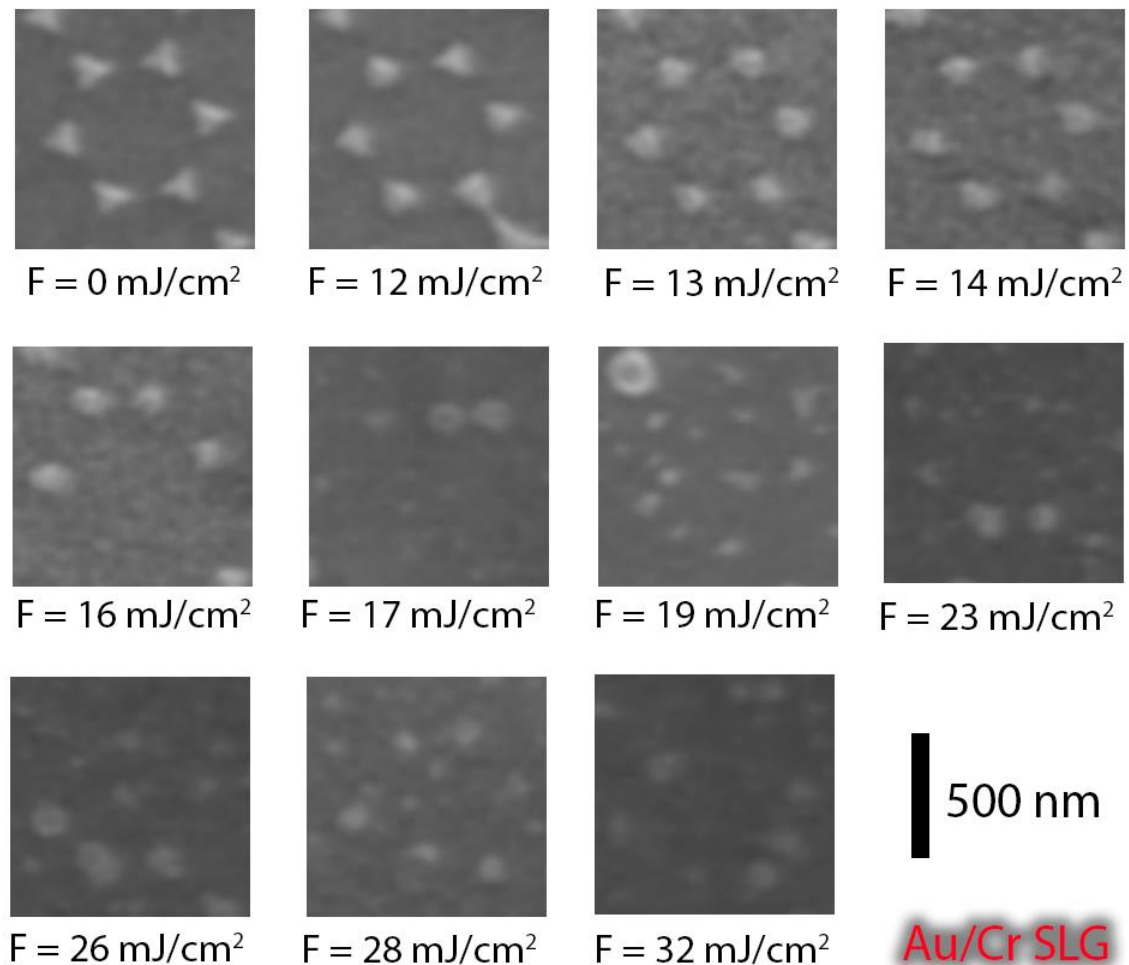


Figura 3.42 Cambio de morfología en función de la fluencia para los nanoprismas bicapa de Au con Cr sobre el sustrato de SiO₂.

Al igual que los metales anteriores, se necesita mayor energía para modificar los nanoprismas que se encuentran en el sustrato de SiO₂ que en el de SLG. De los resultados de los metales anteriores, se intuye que si se irradiaran los nanoprismas del SiO₂ con energías mayores se observaría un proceso de modificación similar al observado en SLG (desplazamiento del lugar de origen, reducción del tamaño de las nanopartículas por fragmentación-evaporación etc.).

3.2.4 Comparación de la modificación de los nanoprismas de los distintos metales

En la sección anterior se observó el proceso de modificación de los nanoprismas para las tres composiciones de prismas por separado (Cr, Au y Cr/Au), discutiendo sobre todo la diferencia entre sustratos. Aquí, se pretende comparar las irradiaciones de todas las muestras. Con esta intención, la Fig. 3.43 muestra a menor escala las secuencias del cambio de morfología que se analizaron anteriormente en las Fig. 3.15, 3.20, 3.25, 3.30, 3.36 y 3.42

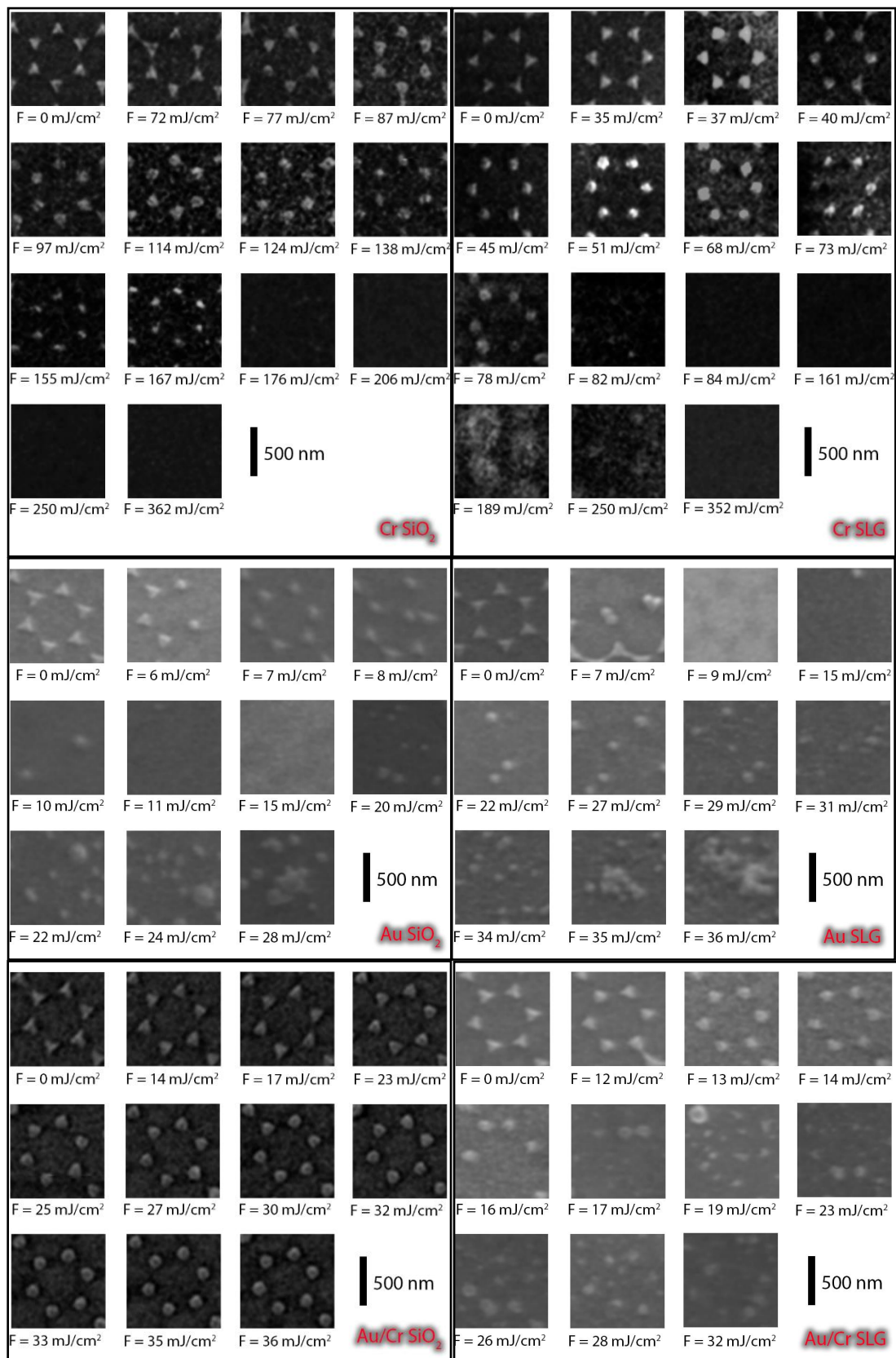


Figura 3.43. Cambio de morfología en función de la fluencia de todos los nanoprismas estudiados en las secciones anteriores, escalados con fines comparativos.

Para el sustrato de SiO₂, independientemente del material de los nanoprismas, siempre se necesita una mayor fluencia en el proceso de modificación. Esto ya se discutió con anterioridad, llegando a la conclusión de que puede deberse a que al tener una mayor conductividad térmica que el SLG, es más eficiente la difusión de calor a este material y por tanto existe una mayor pérdida en las nanoestructuras que están soportadas sobre este sustrato. Esto significaría que para este sustrato se requiere mayor fluencia para alcanzar la temperatura de fusión, punto en el que empieza el proceso de modificación por *dewetting*, y la temperatura de evaporación, punto en donde se espera observar ausencia de material. Esto parece ser congruente con los resultados obtenidos, sin embargo, son necesarios más estudios con otros tipos de sustratos para determinar con mayor seguridad la influencia de la conductividad térmica de estos sobre el proceso de modificación. Simulaciones teóricas de la temperatura alcanzada por los nanoprismas en función de la fluencia serían útiles también para comprobar la hipótesis de la influencia de la conductividad térmica del sustrato en la modificación.

Comparando las micrografías del Au con las del Cr, se observa que el Au a bajas fluencias presenta una completa desaparición del material y después la aparición del mismo con morfología esférica, mientras que en el Cr es lo contrario, primero presenta morfología esférica y después la desaparición completa del material. También es notable que los nanoprismas de Cr, a excepción de un pequeño intervalo en el sustrato de SLG, no se desplazan de su lugar inicial, y solo se modifica su morfología. Esto no sucede para los nanoprismas de Au, ya que no existe una zona homogénea en la que haya un cambio de morfología sin que algunos (o varios) nanoprismas cambien su posición (Fig. 3.22 y 3.27).

Como se explicó en la sección 3.2.2, el Au al tener una pobre adherencia con el sustrato tiende a “saltar” y moverse de lugar o eyectarse completamente del sustrato. A mayores fluencias, se asume que la temperatura que alcanzan los nanoprismas es cercana a la de reblandecimiento del sustrato, lo que podría causar que el Au se adhiera a este y vuelva a observarse nanopartículas para mayores fluencias. Esto es una hipótesis, ya que no se sabe cómo el cambio de fase del sustrato afecte su adherencia con el metal, e influya en evaporación o no del mismo. Por el contrario, el Cr es un metal que tiende a oxidarse, creando enlaces covalentes con el sustrato y por tanto no se desplaza de su lugar con la irradiación ya que se encuentra fuertemente adherido.

Además, el Cr requiere de una mayor fluencia para la modificación, ya que su temperatura de fusión y evaporación es mayor a la del Au. Estos datos se pusieron anteriormente, pero se repiten aquí en la Tabla 1. Es importante notar que se mantiene una forma esférica definida durante un intervalo de fluencias considerable, lo cual facilita la síntesis para áreas de este tipo de nanopartículas para áreas de mayor tamaño. La pérdida de material en este caso se debe a la evaporación del material.

	Fused silica SiO ₂	Soda-lime glass SLG	Cr	Au
Conductividad térmica k_c (W/ m K)	1.38	0.94	94	320
Capacidad calorífica específica C_p (J/ kg K)	730	720	448	129
Densidad ρ (kg/m ³)	2203	2500	7150	19290
Temperatura de fusión (K)	1983	1500	2870	1337
Punto de evaporación (K)	2503		2945	1676
Temperatura de reblandecimiento (K)	1870	1000		
Longitud de absorción óptica (nm) at 355 nm			11	18
Absorbancia medida a 355 nm	0.02	0.04	0.2*	0.15*

Tabla 1. Propiedades físicas de los materiales utilizados.

Para evitar el desplazamiento de las nanoestructuras de Au al ser irradiadas con pulsos láser, se propusieron los prismas bicapa con una capa delgada de Cr que tiene como propósito incrementar la adhesión con el substrato. Es evidente la eficacia del método, ya que para ambos substratos se tiene una morfología esférica definida, particularmente para el SiO₂. Esto indica que la combinación de Au con Cr es un potencial método para la obtención de nanopartículas esféricas ordenadas mediante irradiación láser.

Es interesante notar que la progresión de la modificación morfológica de los primas bicapa muestra características de la progresión en la modificación del Au y del Cr por separado. Para bajas fluencias se tiene un *dewetting* sin desplazamiento bien definido como se observó en el Cr, mientras que para mayores fluencias existe fragmentación y desplazamiento de las nanopartículas como fue característico del Au para el substrato de SLG. Sería necesario realizar una irradiación a mayores fluencias para el substrato de SiO₂ para ver si la tendencia se mantiene, ya que la irradiación que se realizó en este trabajo no tuvo la energía necesaria para llegar a fragmentar los nanoprismas. De igual manera, un estudio más detallado de la influencia de la capa de Cr, cambiando los espesores de la misma, puede ayudar a un mejor entendimiento del papel que este metal juega en las propiedades termodinámicas y químicas de las nanopartículas resultantes.

Como los nanoprismas de Cr se irradiaron con mayor energía, no se tiene un cambio de morfología tan paulatino como el que se observó en los prismas bicapa sobre el substrato de SiO₂. Esto podría solucionarse modificando la energía total de irradiación, disminuyendo su valor para poder tener un menor gradiente de fluencias. El mismo efecto podría lograrse aumentando el diámetro del disco de Airy. Este ajuste es de utilidad si se quieren estudiar materiales con umbrales de modificación/ablación muy finos, o si se tienen materiales con grado de difusión térmica. Otra posibilidad de la técnica puede ser la modificación homogénea de un área relativamente grande sobre una muestra. Esto es, si se conoce el intervalo de fluencias para la cual el material mantiene la morfología deseada (por ejemplo, en el caso de los prismas bicapa de Au/Cr sobre SiO₂), se puede ajustar el perfil para que este intervalo de energías ocupe la mayor parte del diámetro del disco de Airy.

Conclusiones

Se propusieron dos perfiles del haz para la modificación morfológica de película delgadas y nanoprismas mediante láser pulsado. En ambos, se buscó tener un control de la distribución espacial de la energía en el perfil de irradiación para determinar el intervalo de fluencias en el cual las nanoestructuras presentaban las distintas etapas de modificación. Esta metodología permite estudiar con precisión el efecto de la fluencia en los materiales irradiados, con la ventaja de ver toda una gama de resultados con un solo pulso láser.

El primer tipo de perfil de haz consistió en el uso de un homogeneizador para obtener una configuración plana tipo *top hat*. Sin embargo, al irradiar nanoprismas metálicos, demostró ser deficiente y no suficientemente homogéneo. El perfil mostraba “hot spots” (o picos de energía) que al irradiar la muestra producen modificaciones inhomogéneas en la zona irradiada. Este hace imposible conocer exactamente la fluencia de modificación de las muestras.

En el segundo perfil de haz utilizado, consistió en la irradiación con un perfil de difracción en campo lejano generado por la incidencia del haz láser a través de una apertura circular. El poder calcular la distribución de energía en el perfil, descrita mediante el disco de Airy, permitió asociar diferentes valores de la energía con la modificación los nanoprismas. Además, para cada irradiación, se pudo recuperar una secuencia en la modificación de los nanoprismas en función de la fluencia, lo cual da información de los diversos procesos físicos (fusión y/o evaporación) que ocurren en la muestra.

Esta segunda técnica demostró ser un método eficiente para encontrar las condiciones de cambio de morfología o umbrales de ablación en la irradiación de materiales. Además de ser fácilmente reproducible, ahorra tiempo y recursos, ya que en lugar de requerir una irradiación por cada fluencia, con un solo pulso se puede tener todo un intervalo de fluencias permitiendo estudiar de manera fácil y precisa las modificaciones generadas.

En particular se caracterizó el cambio de morfología de películas delgadas de Au sobre SLG y nanoprismas de Au, Cr y Au/Cr sobre dos sustratos distintos de SiO₂ y SLG. Los resultados obtenidos para los nanoprismas demostraron que las propiedades físicas del sustrato tienen una gran importancia en los umbrales de modificación de nanoestructuras y deben ser tomados en cuenta.

Se propuso un método de reconstrucción de imágenes por SEM para observar los cambios en la morfología de los nanoprismas a lo largo de toda la distancia radial (aproximadamente 540 μm). Esta reconstrucción consiste en la superposición de imágenes adquiridas sobre una línea que cruza el centro del spot. Cabe mencionar que, de nuestro conocimiento, es la primera vez que se utiliza este método de reconstrucción. Queda trabajo todavía para mejorarse la visualización, en especial por la carga que se acumula por la naturaleza dieléctrica del material del sustrato. Para esto se propone depositar una fina capa de carbón sobre las muestras, lo que podría ayudar a obtener imágenes con mejor resolución.

Para los nanoprismas metálicos, esta técnica deja muchas posibilidades a futuro, ya que facilita el estudio del efecto de otros parámetros que influyen en la irradiación de los nanoprismas, tales como longitud de onda, duración del pulso láser, número de pulsos, etc.

Apéndice: Reproducibilidad y simetría del perfil de irradiación (Disco de Airy)

El propósito de este apéndice es mostrar la reproducibilidad del perfil obtenido por difracción con una abertura circular (disco de Airy) con el que se caracterizaron las irradiaciones de las películas y nanoprismas. Se eligieron las muestras de nanoprismas de Cr para ambos sustratos. Se estudian dos irradiaciones por sustrato y cada una se divide en intervalos en donde se dejan fijas fluencias escogidas y se mide el radio en función de estas, recordando que la energía total varía de irradiación en irradiación y se conoce por medio del divisor de haz (Fig. 2.8). En las figuras siguientes se muestran los dos lados de perfil de intensidades para cada uno de los perfiles reconstruidos.

Se estudian primero las dos irradiaciones realizadas sobre SiO₂, eligiendo las etiquetas 1 y 2 para referirse a las irradiaciones sin ninguna preferencia en particular. En la Fig. A1 se muestran las micrografías SEM reconstruidas con el perfil de intensidades a escala calculado para cada una de las irradiaciones. Se puede ver de la comparación de los perfiles que el valor de la energía varió en unos pocos mJ de diferencia y por tanto los perfiles son parecidos.

Para el intervalo del máximo a 210 mJ/cm², o el intervalo A, no se nota ningún tipo de material en las micrografías para ninguna de las irradiaciones (Fig. A2). Tampoco es notable ninguna marca que los nanoprismas hayan dejado sobre el sustrato, por lo que se concluye que a partir de esta fluencia se ablucciona totalmente el metal. Los cambios de contraste que se observan se atribuyen completamente en este caso a la acumulación de carga en el sustrato debido a la falta de material.

El siguiente intervalo es más interesante, ya que empiezan a aparecer los nanoprismas modificados. Estos intervalos fueron separados para mejorar su visualización. De esta manera, la Fig. A3 corresponde al intervalo B de la primera irradiación y la Fig. A4 de la segunda irradiación. Ambas tienen dos tiras de micrografías arriba que como se mencionó antes corresponden a ambos lados del perfil de intensidades.

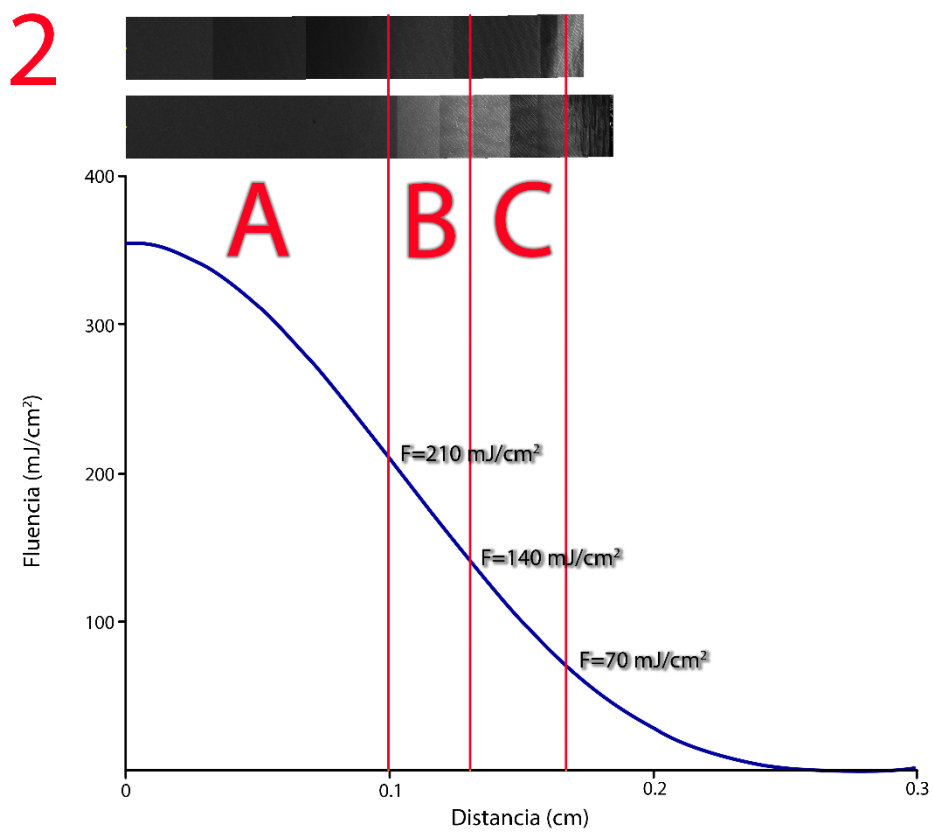
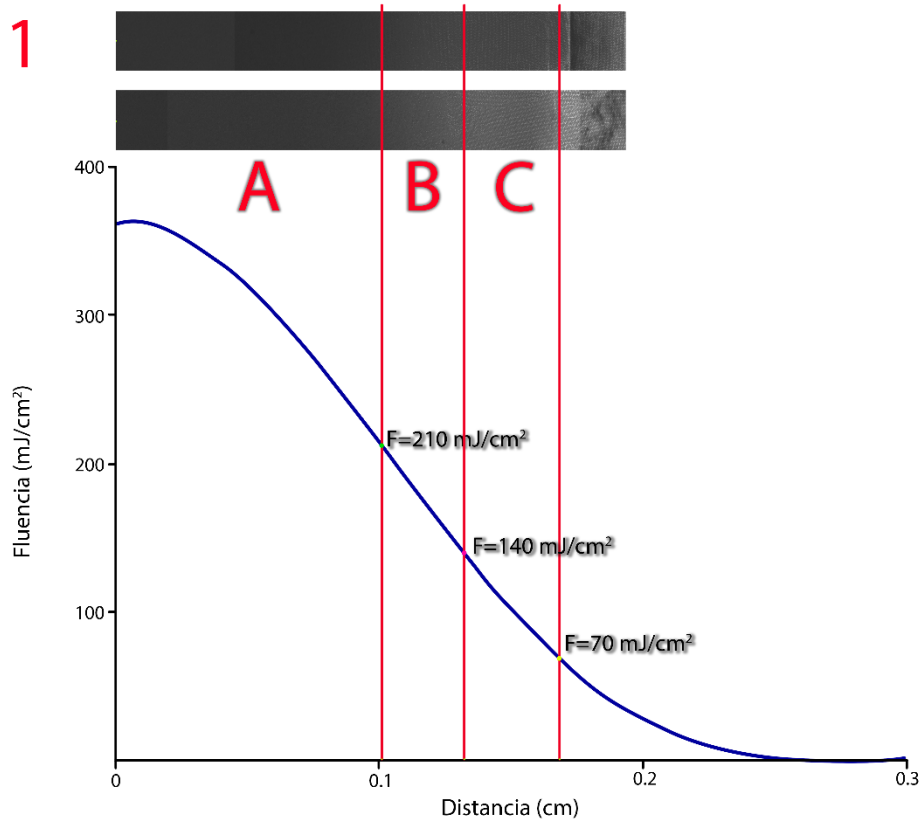


Figura A1. Irradiaciones de los nanoprismas de Cr sobre SiO_2 con sus respectivas micrografías a escala. Se muestran dos repeticiones

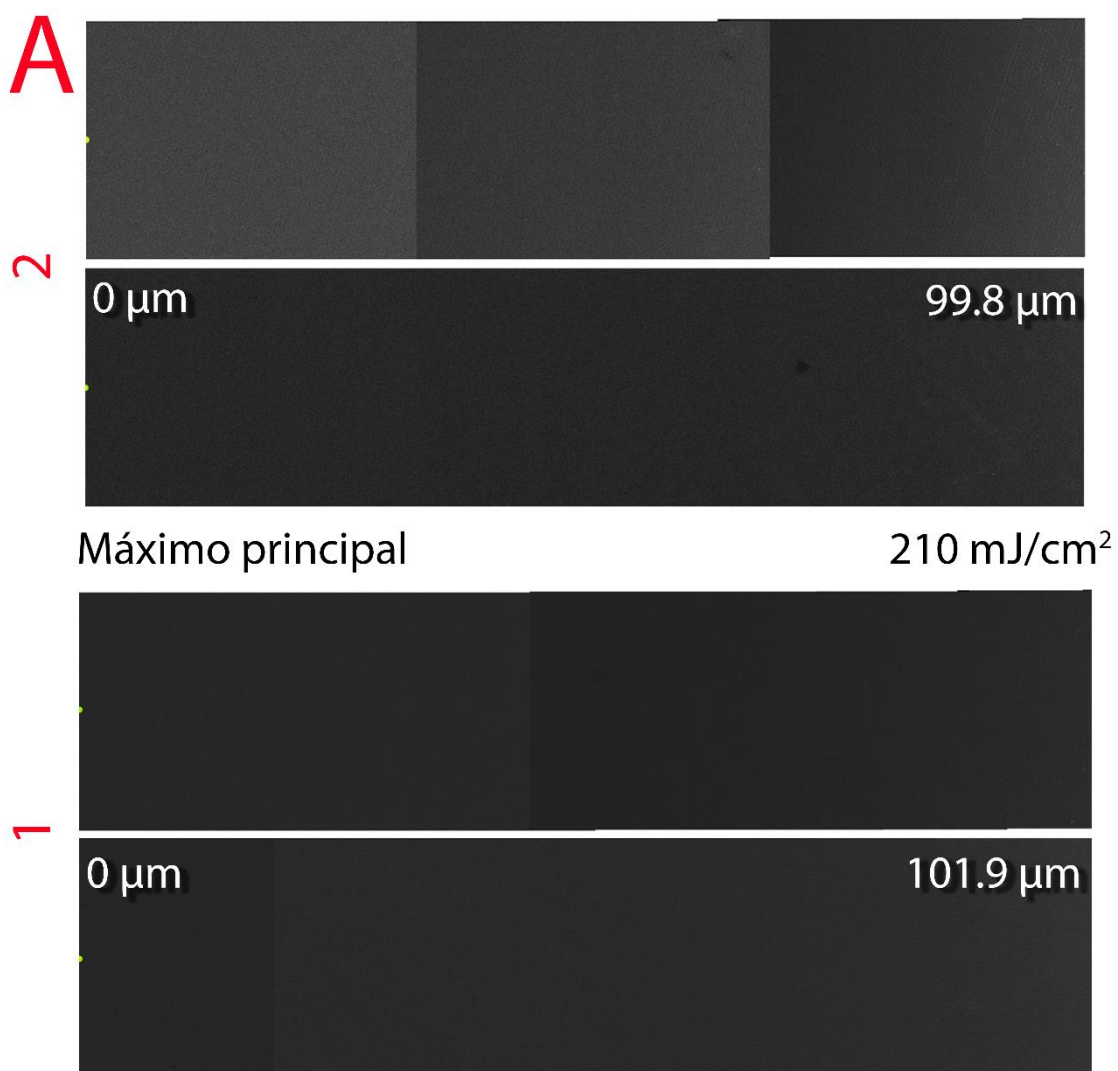


Figura A2. Intervalo de 0 a 210 mJ/cm² de los nanoprismas de Cr sobre SiO₂ para 1) la primera irradiación y 2) la segunda irradiación.

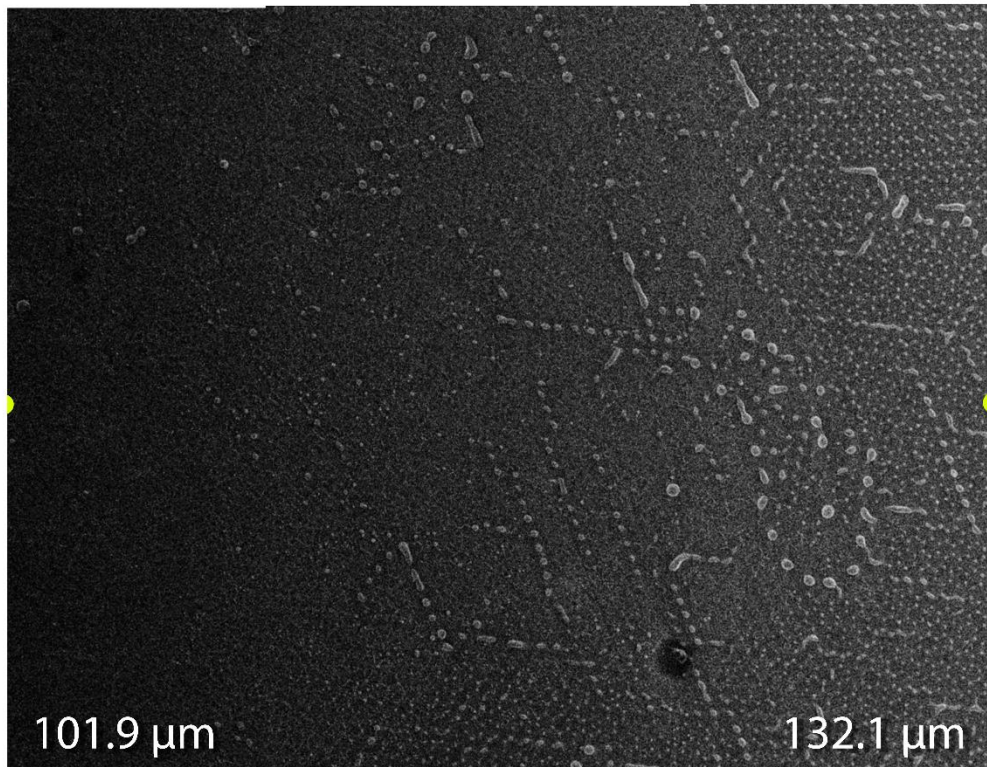
En ambos intervalos B (Fig. A3 y A4) se nota que conforme aumenta el valor del radio la fluencia disminuye, y como conforme la fluencia disminuye aparece el material. Cerca de los 210 mJ/cm² se aprecia el sustrato modificado sin material, ya que se ven patrones de huecos sobre este. Después, aparecen partículas de tamaños pequeños comparados al tamaño inicial de los nanoprismas. En lo que parece ser un borde definido, en donde hay nanoprismas, hay partículas grandes que pueden corresponder a los defectos que tenían inicialmente los nanoprismas, en donde la separación entre estos no está definida. Incluso estas partículas tienen formas alargadas correspondientes al redondeamiento de estos defectos.

Comparando las Fig. A3 y A4 y tomando en cuenta que los perfiles tienen mucha similitud, vemos que para ambas irradiaciones en ambos lados del perfil el umbral de ablación está en un valor del radio cercano.

Conforme nos acercamos a la fluencia de 140 mJ/cm² se encuentra que los nanoprismas tienen una forma redondeada, y conservan además su distribución espacial original. Mantienen esta morfología redondeada todavía al inicio del intervalo C de ambas irradiaciones (Fig. A5 y A6). Este intervalo mide 36 μm para la primera irradiación, y va de 70 a 140 mJ/cm², lo que se traduce

en un aumento de aproximadamente 1.9 mJ/cm^2 por cada micra, teniendo un resultado similar para la segunda. Es en este intervalo, en donde los nanoprismas muestran el progreso de su cambio de morfología. Este cambio de morfología es entonces muy sensible a la fluencia, ya que en una diferencia de 70 mJ/cm^2 ya se tiene una morfología muy distinta. Así, se pueden ver cerca de 70 mJ/cm^2 , o en el extremo a la derecha de las micrografías, como los nanoprismas se encuentran sin modificar. Conforme se aumenta la fluencia, las puntas se empiezan a redondear hasta que se vuelven completamente circulares.

B



└

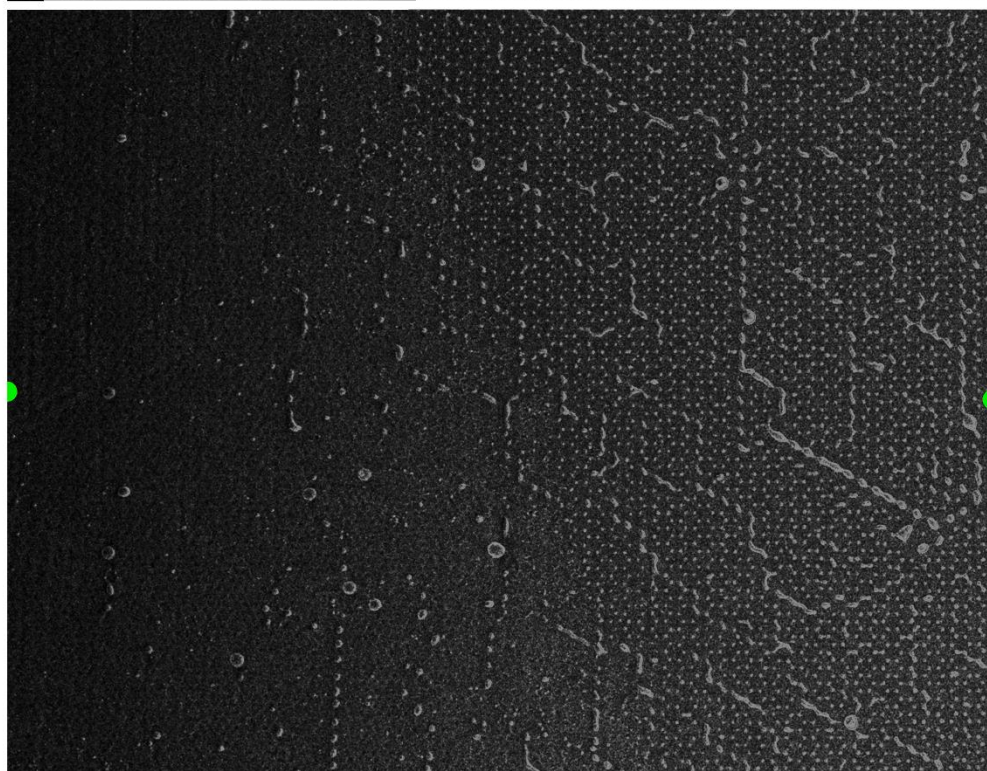
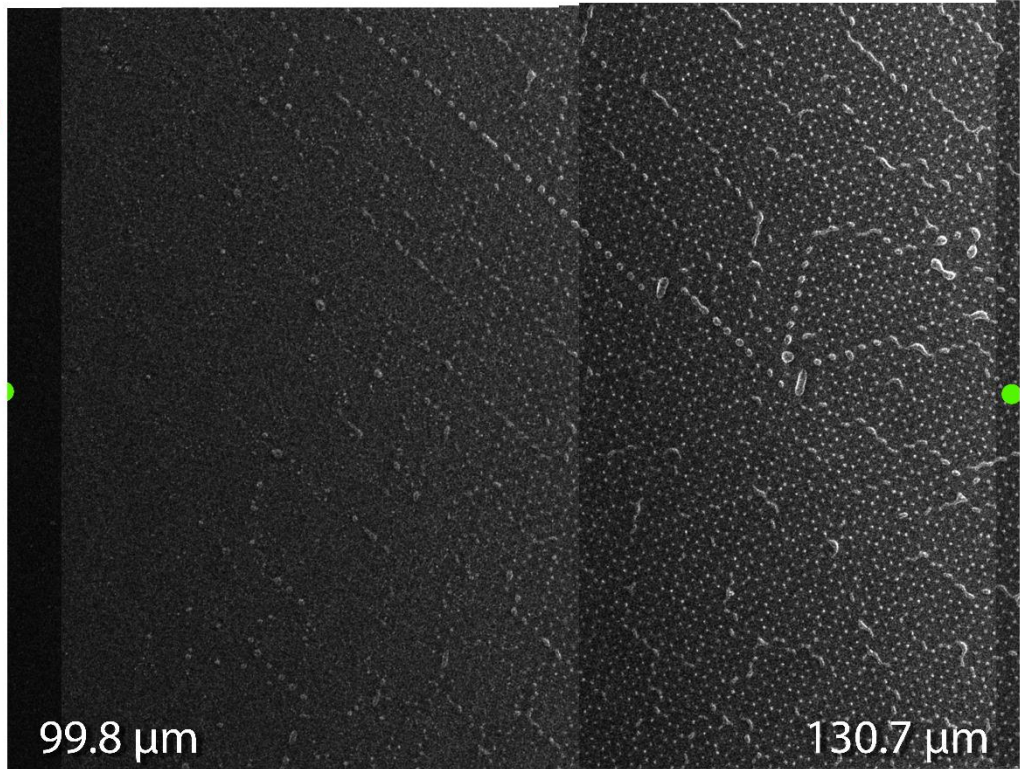


Figura A3. Intervalo de 210 a 140 mJ/cm^2 de los nanoprismas de Cr sobre SiO_2 para la primera irradiación.

B



2

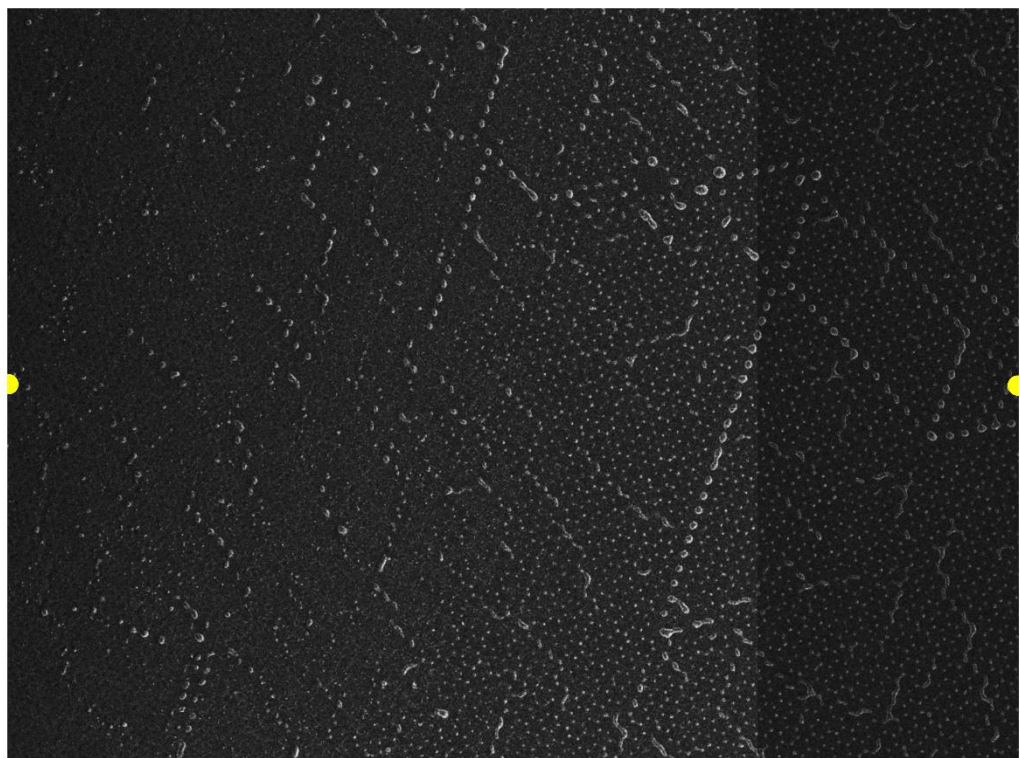


Figura A4. Intervalo de 210 a 140 mJ/cm^2 de los nanoprismas de Cr sobre SiO_2 para la segunda irradiación.

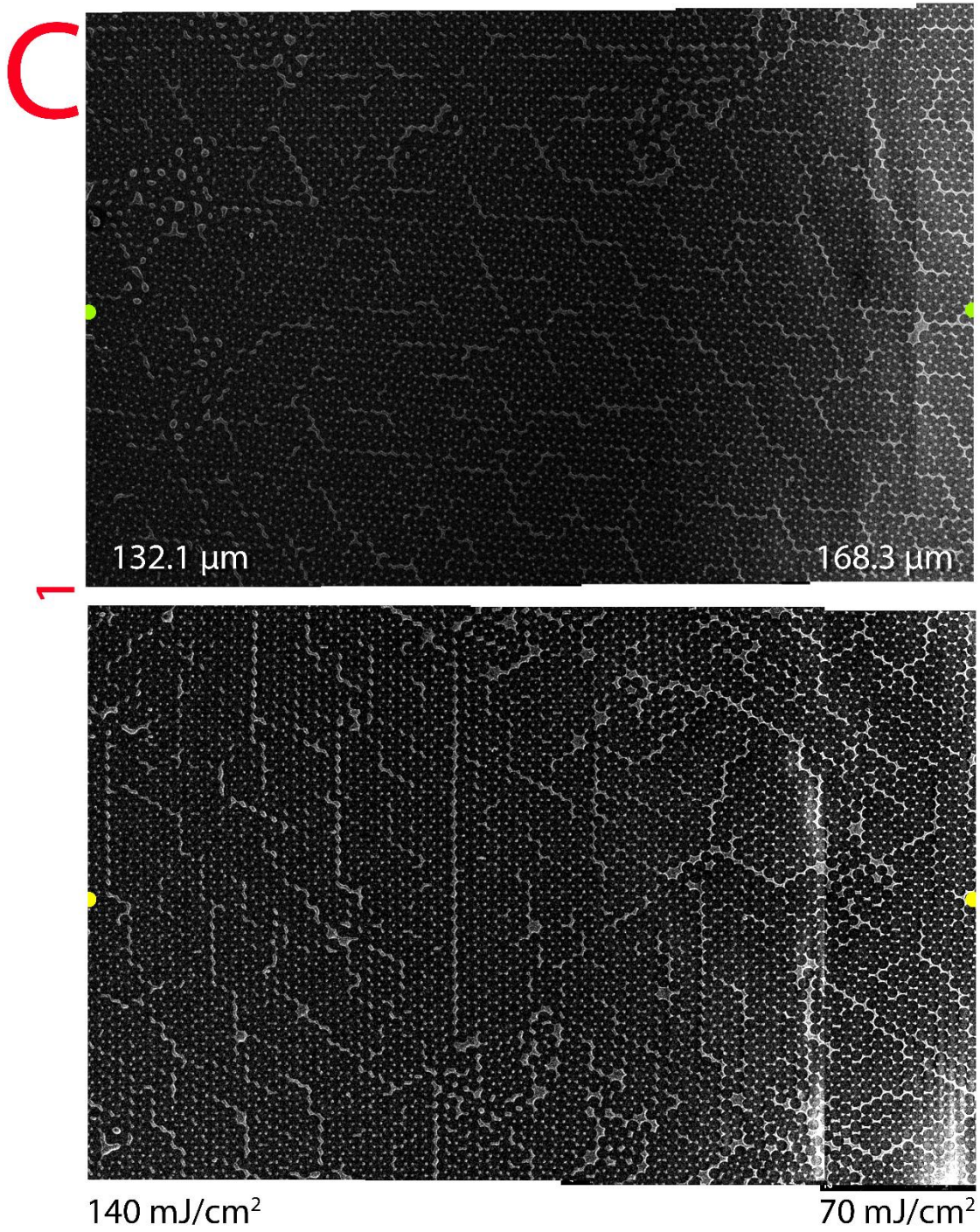


Figura A5. Intervalo de 140 a 70 mJ/cm² de los nanoprismas de Cr sobre SLG para la primera irradiación

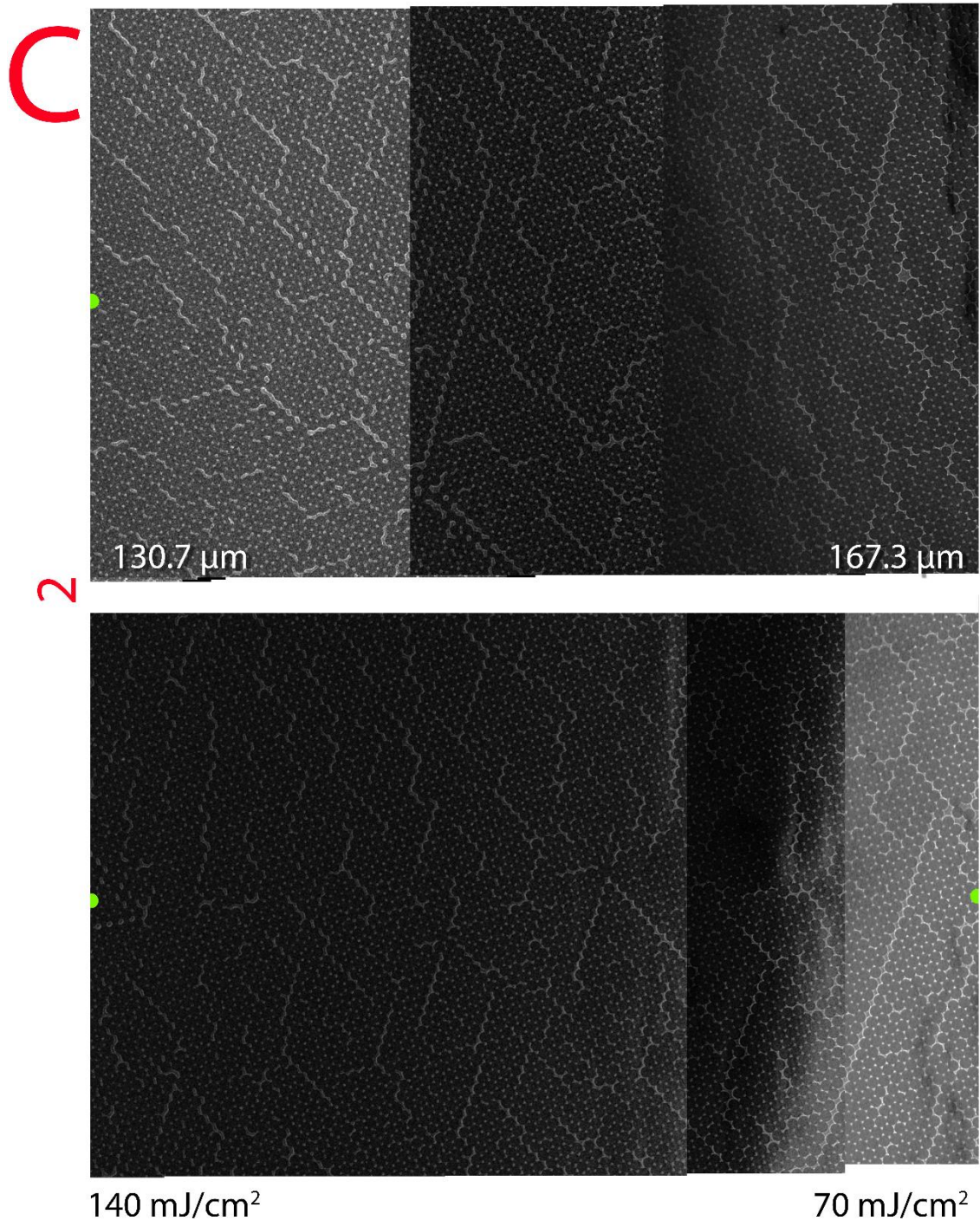


Figura A6. Intervalo de 140 a 70 mJ/cm² de los nanoprismas de Cr sobre SLG para la segunda irradiación

Para el segundo sustrato de SLG se hace un análisis análogo. La Fig. A7 muestra las irradiaciones con sus respectivas micrografías a escala. Se puede notar que ahora se van a estudiar cuatro zonas de interés y que además ahora los perfiles de intensidad tienen aproximadamente 50 mJ/cm^2 de diferencia en el máximo.

En la zona A (Fig. A8), puede ver la diferencia entre las distancias de ambas irradiaciones para tener las mismas fluencias en el intervalo. Al igual que el sustrato anterior, se tiene una zona completamente ablacionada, sin hendiduras que representen la modificación del sustrato por medio del calentamiento de los nanoprismas. Resaltan en ambas irradiaciones la presencia de círculos negros. Estos círculos se encuentran presentes en toda la película, desde antes de la irradiación, y su procedencia es desconocida.

En la zona B de la primera irradiación (Fig. A9), lo primero que se nota es una gran acumulación de carga en las micrografías, y la aparición de agujeros de formas elípticas. Estos agujeros se pueden dividir en dos de acuerdo a su tamaño, los más grandes se pueden relacionar a la contaminación o daño de la muestra previo a la irradiación, mientras que los más pequeños se pueden relacionar con los nanoprismas. Comparando con los resultados de la segunda irradiación (Fig. A10) notamos un progreso parecido en la aparición de los agujeros. En estas micrografías, el contraste es distinto y se alcanza a ver como los agujeros en realidad cubren todo el sustrato. También es mucho más clara la presencia de agujeros que no corresponden en escala ni a los defectos principales ni a los nanoprismas originales.

La zona siguiente C (A11 y A12 para cada irradiación respectivamente), muestra para ambas irradiaciones el sustrato sin material. Se puede ver en ambos casos que para una baja fluencia (lado derecho) hay pocas nanopartículas formadas, probablemente resultado de los defectos que tienden a hacer nanopartículas más grandes. Conforme aumenta la fluencia, se comienzan a ver marcas en el sustrato, aunque muy tenues, y no es sino hasta 170 mJ/cm^2 que aparecen con carga como se ven en las micrografías anteriores.

Finalmente para la última zona, la D, que va de 100 a 30 mJ/cm^2 (A13 y A14) es en donde aparece el material modificado. Al igual que en el sustrato anterior se puede ver la manera paulatina en la que se modifican los nanoprismas, en donde primero se observa el redondeamiento de las puntas para posteriormente empezar a volverse totalmente circular.

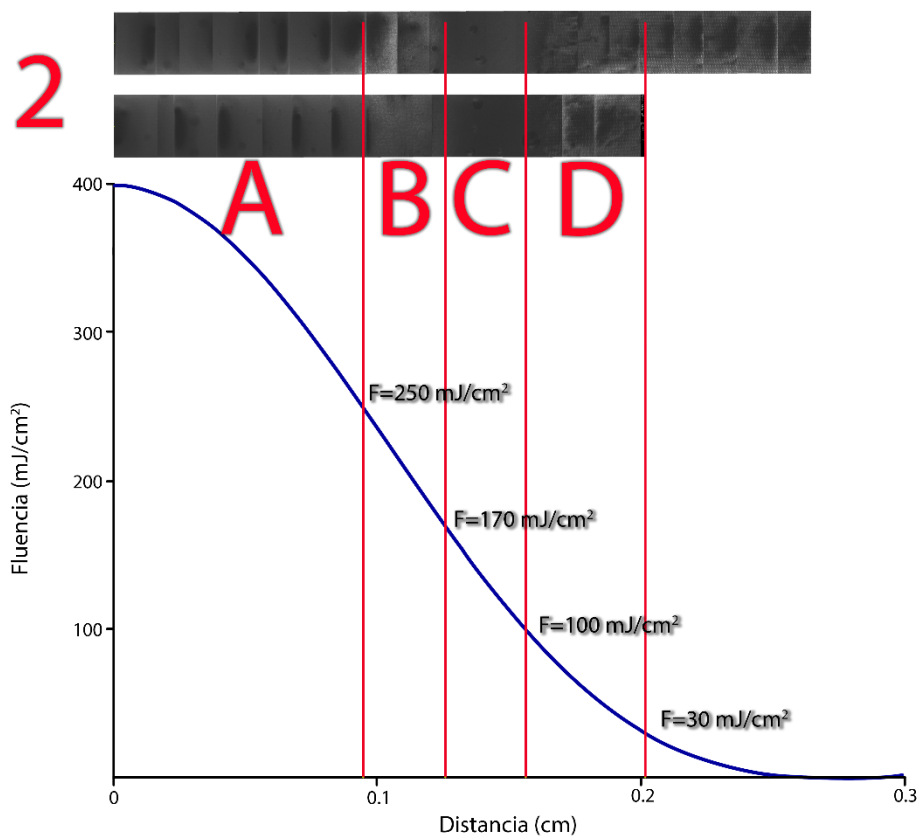
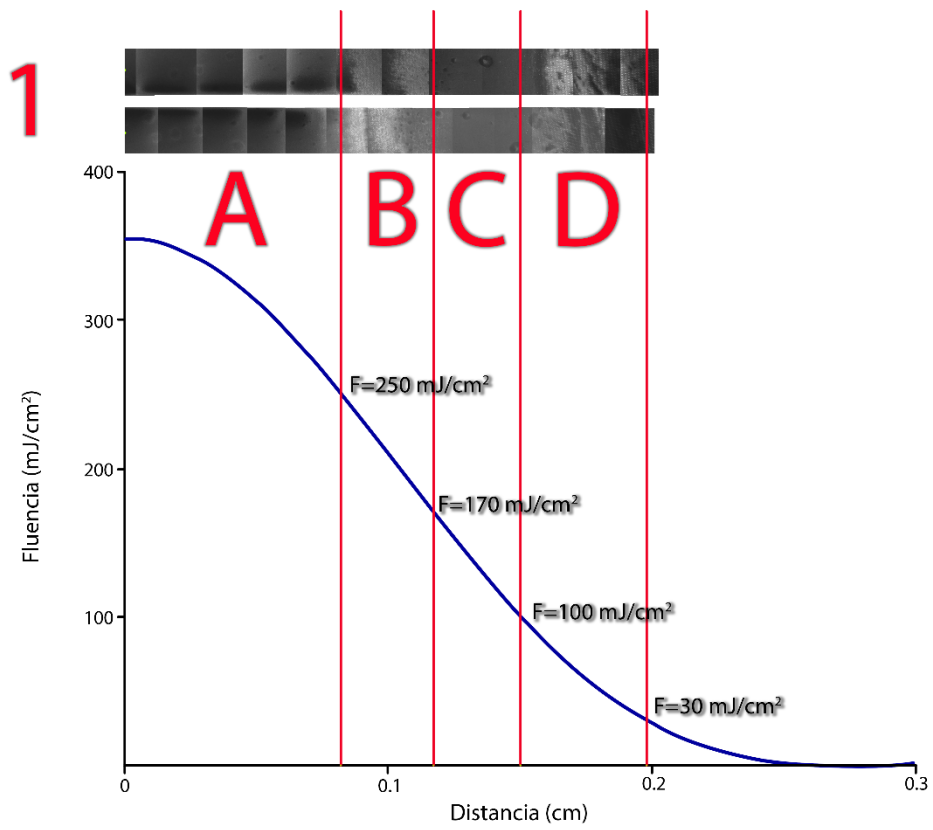


Figura A7. Irradiaciones de los nanoprismas de Cr sobre SLG con sus respectivas micrografías a escala.

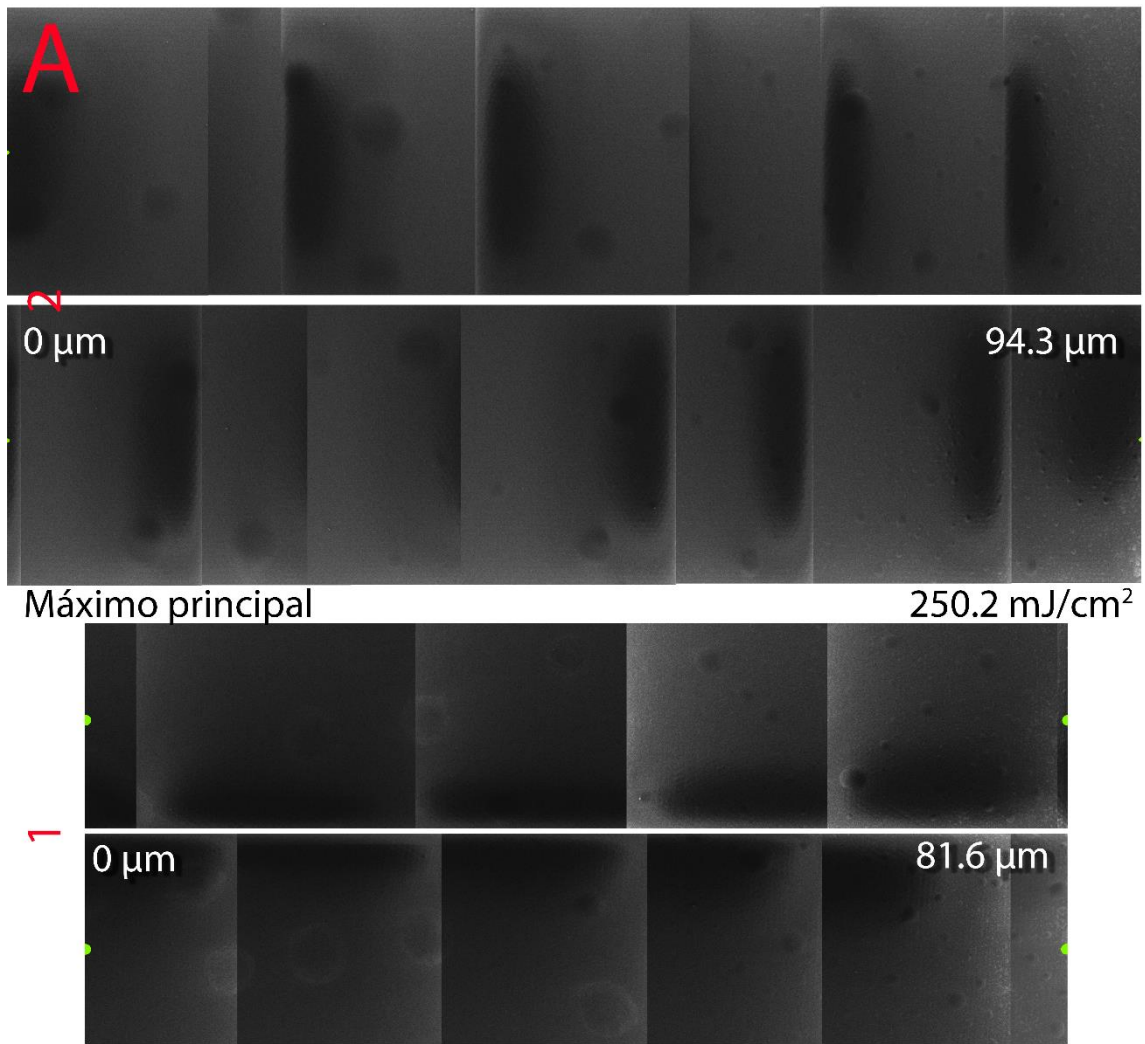
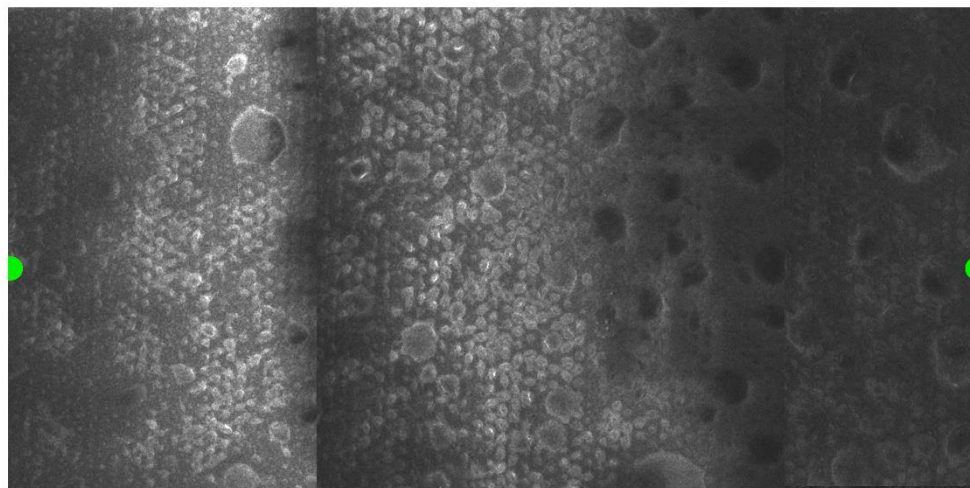
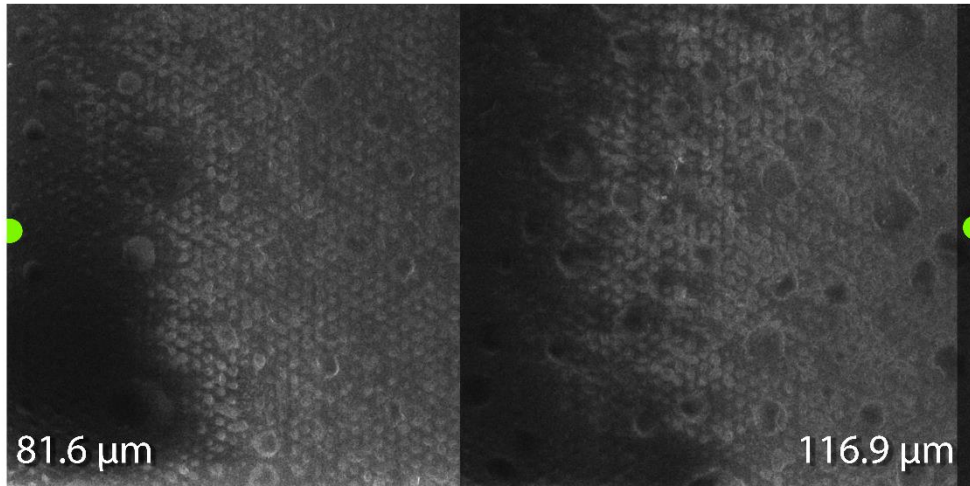


Figura A8. Intervalo de 0 a 250 mJ/cm² de los nanoprismas de Cr sobre SLG para 1) la primera irradiación y 2) la segunda irradiación.

B

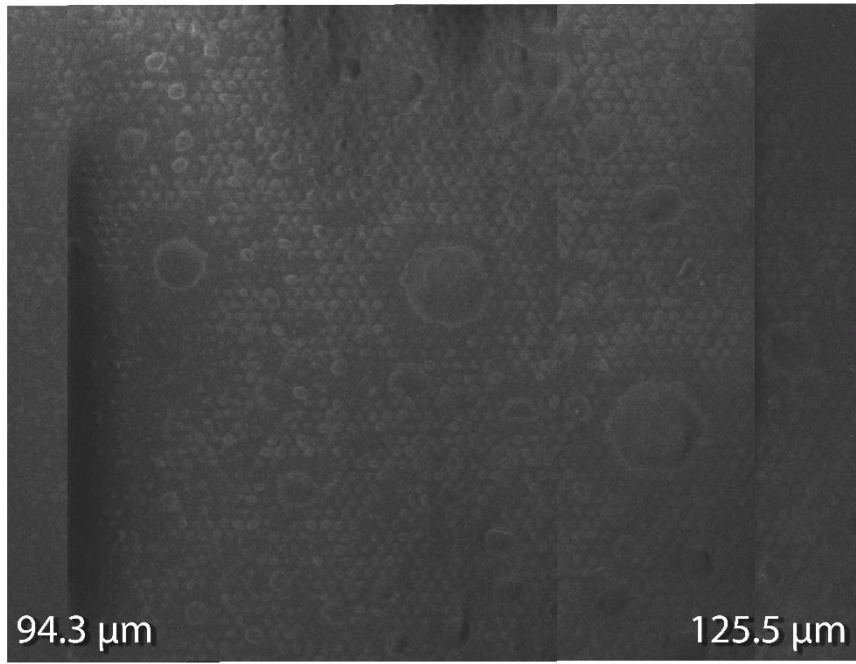


250 mJ/cm²

170 mJ/cm²

Figura A9. Intervalo de 250 a 170 mJ/cm² de los nanoprismas de Cr sobre SLG para la primera irradiación.

B



2

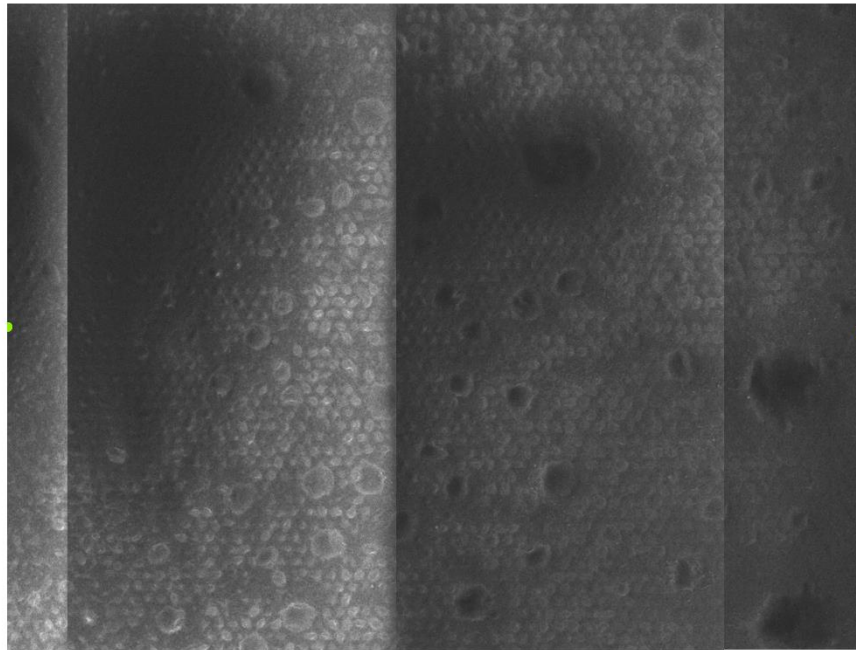


Figura A10. Intervalo de 250 a 170 mJ/cm² de los nanoprismas de Cr sobre SLG para la segunda irradiación.

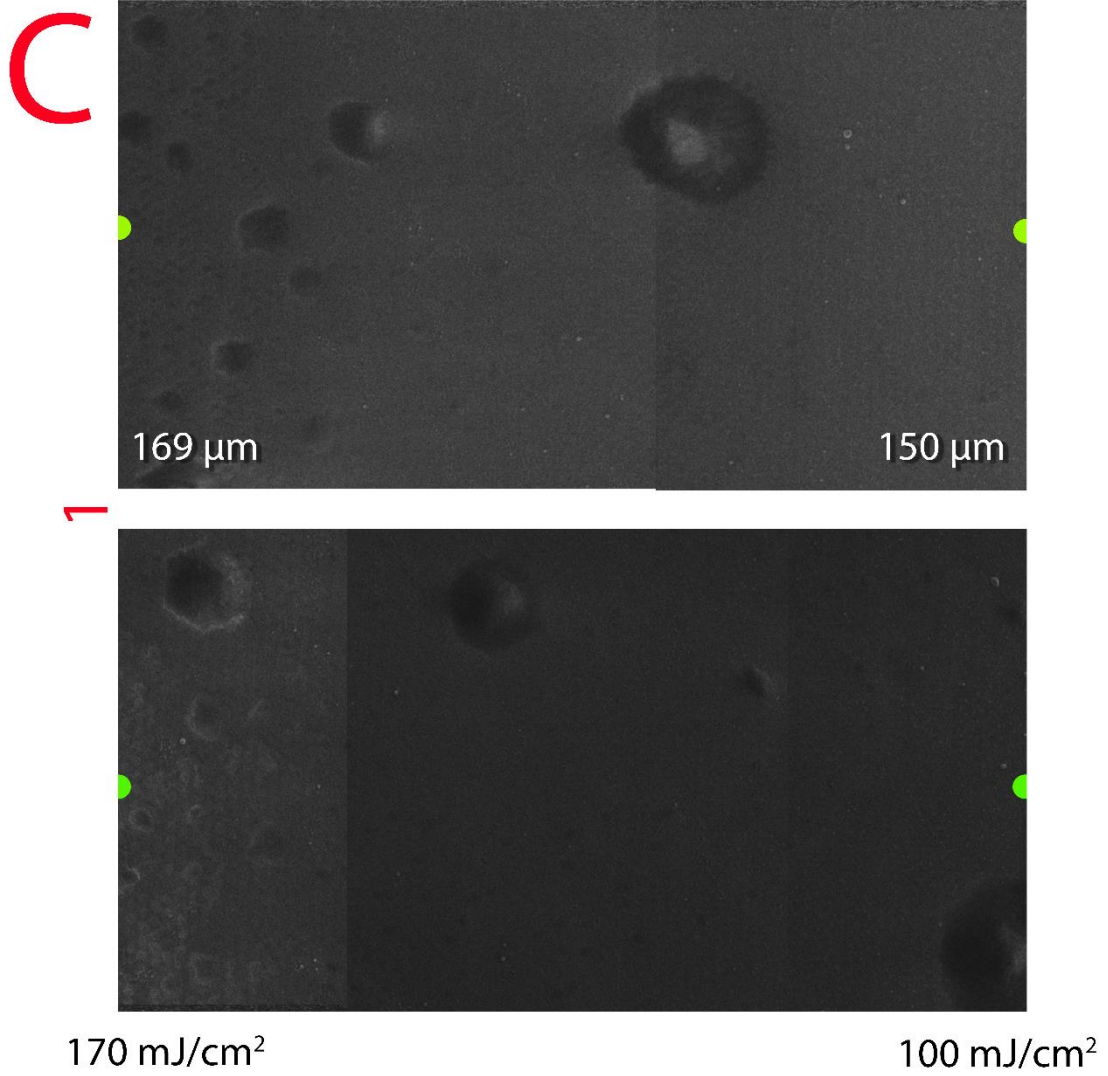
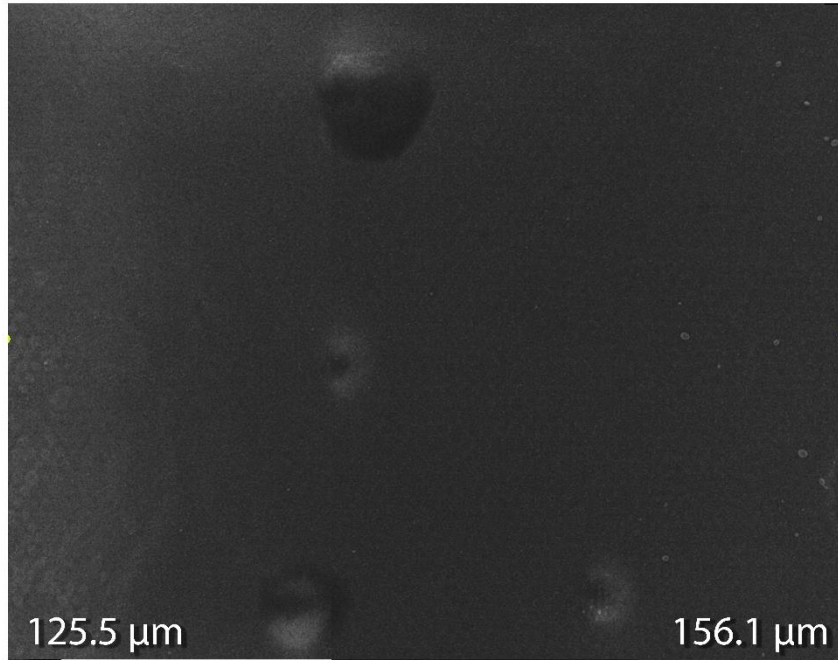


Figura A11. Intervalo de 170 a 100 mJ/cm² de los nanoprismas de Cr sobre SLG para la primera irradiación

C



2



Figura A12. Intervalo de 170 a 100 mJ/cm² de los nanoprismas de Cr sobre SLG para la segunda irradiación.

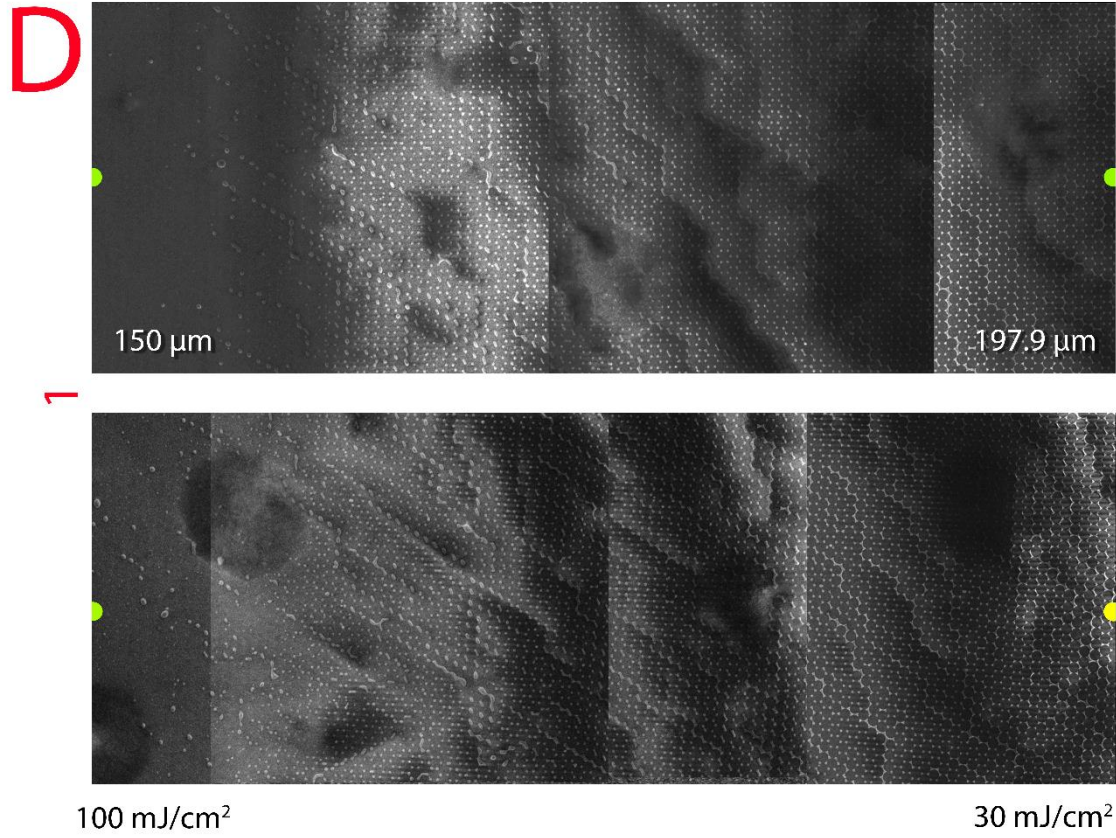


Figura A13. Intervalo de 100 a 30 mJ/cm^2 de los nanoprismas de Cr sobre SLG para la primera irradiación.

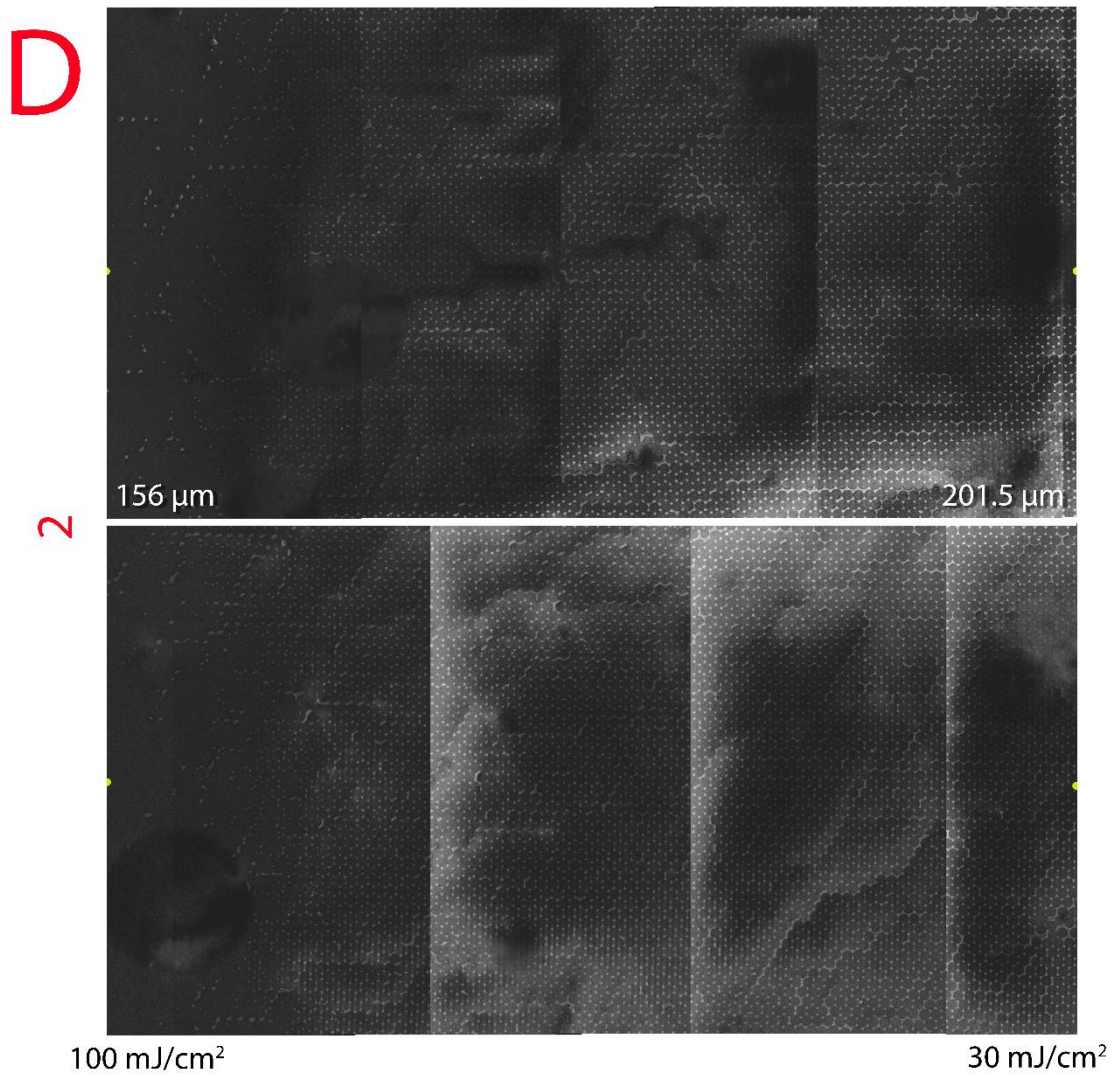


Figura A14. Intervalo de 100 a 30 mJ/cm² de los nanoprismas de Cr sobre SLG para segunda irradiación.

Para este sustrato se vuelve a rectificar la simetría y reproducibilidad del perfil de irradiación, ya que los perfiles son sumamente parecidos en ambos casos. De la comparación entre ambos sustratos, para las dos irradiaciones que se realizaron en cada uno y ambas partes de los perfiles, podemos concluir que el perfil que se utilizó para caracterizar la influencia de la fluencia en la irradiación de nanoprismas es reproducible y simétrico. Un mismo análisis se hizo con las otras muestras de Au y Au/Cr llegando al mismo resultado por lo que se omite en este trabajo.

Bibliografía

1. Sánchez-Aké C, Cesca T, Kolokoltsev O, Balasa IG, Reyes-Esqueda JA, Mattei G. Buffer-layer-assisted morphological manipulation of metal nanoparticle arrays by laser irradiation. *Appl Surf Sci* [Internet]. Elsevier; 2019;487:726–33. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.05.062>
2. Ye X, Qi L. Two-dimensionally patterned nanostructures based on monolayer colloidal crystals: Controllable fabrication, assembly, and applications. *Nano Today*. 2011;6:608–31.
3. Dickreuter S, Gleixner J, Kolloch A, Boneberg J, Scheer E, Leiderer P. Mapping of plasmonic resonances in nanotriangles. *Beilstein J Nanotechnol*. 2013;4:588–602.
4. Lorenz P, Grüner C, Ehrhardt M, Bayer L, Zimmer K. Nanostructuring of fused silica assisted by laser-shaped metal triangles using a nanosecond laser. *Phys Procedia*. 2016;83:62–73.
5. Hao Q, Qiu T, Chu PK. Surface plasmon enhanced LEDs [Internet]. *Nitride Semicond. Light. Diodes Mater. Technol. Appl.* Woodhead Publishing Limited; 2013.
6. Ritchie RH. DigitalCommons @ University of Nebraska - Lincoln PHYSICAL ASPECTS OF CHARGED PARTICLE TRACK STRUCTURE. 1989;
7. Maier SA. *Plasmonics: Fundamentals and Applications*. 1st ed. Springer. Springer US; 2007.
8. Eustis S, El-Sayed MA. Why gold nanoparticles are more precious than pretty gold: Noble metal surface plasmon resonance and its enhancement of the radiative and nonradiative properties of nanocrystals of different shapes. *Chem Soc Rev*. 2006;35:209–17.
9. Amendola V, Pilot R, Frascioni M, Maragò OM, Iatì MA. Surface plasmon resonance in gold nanoparticles: A review. *J Phys Condens Matter*. 2017;29.
10. Uwe Kreibig MV. *Optical Properties of Metal Clusters*. 1st ed. Springer Ser. Mater. Sci. New York: Springer; 1995.
11. Hubenthal F. *Noble Metal Nanoparticles: Synthesis and Optical Properties*. Compr. Nanosci. Nanotechnol. Elsevier Ltd.; 2019.
12. Garcia MA. Erratum: Surface plasmons in metallic nanoparticles: Fundamentals and applications (*Journal of Physics D: Applied Physics* (2011) 44 (283001)). *J Phys D Appl Phys*. 2012;45.
13. Jiang Z, Wen G, Luo Y, Zhang X, Liu Q, Liang A. A new silver nanorod SPR probe for detection of trace benzoyl peroxide. *Sci Rep*. 2014;4.
14. Daruich De Souza C, Ribeiro Nogueira B, Rostelato MECM. Review of the methodologies used in the synthesis gold nanoparticles by chemical reduction. *J Alloys Compd* [Internet]. Elsevier B.V.; 2019;798:714–40.
15. Karak N. *Silver Nanomaterials and Their Polymer Nanocomposites* [Internet]. *Nanomater. Polym. Nanocomposites*. Elsevier Inc.; 2019.
16. Manikam VR, Cheong KY, Razak KA. Chemical reduction methods for synthesizing Ag and Al nanoparticles and their respective nanoalloys. *Mater Sci Eng B Solid-State Mater Adv Technol*. Elsevier B.V.; 2011;176:187–203.
17. Uv N. *Manipulation and Patterning of Surfaces (Nanolithography)*. *Fundam. Appl. Nano Silicon Plasmon. Fullerenes*. 2018.

18. Tseng AA, Chen K, Chen CD, Ma KJ. Electron beam lithography in nanoscale fabrication: Recent development. *IEEE Trans Electron Packag Manuf.* 2003;26:141–9.
19. Prakash S, Yeom J. *Advanced Fabrication Methods and Techniques. Nanofluidics Microfluid.* 2014.
20. Chandra R, Taneja P, John J, Ayyub P, Dey GK, Kulshreshtha SK. Synthesis and TEM study of nanoparticles and nanocrystalline thin films of silver by high pressure sputtering. *Nanostructured Mater.* 1999;11:1171–9.
21. Bechelany M, Maeder X, Riesterer J, Hankache J, Lerosé D, Christiansen S, et al. Synthesis mechanisms of organized gold nanoparticles: Influence of annealing temperature and atmosphere. *Cryst Growth Des.* 2010;10:587–96.
22. Kosinova A, Kovalenko O, Klinger L, Rabkin E. Mechanisms of solid-state dewetting of thin Au films in different annealing atmospheres. *Acta Mater. Acta Materialia Inc.;* 2015;83:91–101.
23. Yilbas BS, Al-Sharafi A, Ali H. *Surfaces for Self-Cleaning. Self-Cleaning Surfaces Water Droplet Mobil.* 2019.
24. Haynes CL, Van Duyne RP. Nanosphere lithography: A versatile nanofabrication tool for studies of size-dependent nanoparticle optics. *J Phys Chem B.* 2001;105:5599–611.
25. Constantinescu C, Deepak KLN, Delaporte P, Utéza O, Grojo D. Arrays of metallic micro-/nano-structures by means of colloidal lithography and laser dewetting. *Appl Surf Sci [Internet]. Elsevier B.V.;* 2016;374:124–31.
26. Henley SJ, Beliatas MJ, Stolojan V, Silva SRP. Laser implantation of plasmonic nanostructures into glass. *Nanoscale.* 2013;5:1054–9.
27. Bogaerts A, Chen Z, Gijbels R, Vertes A. Laser ablation for analytical sampling: What can we learn from modeling? *Spectrochim Acta - Part B At Spectrosc.* 2003;58:1867–93.
28. Sundaram SK, Mazur E. Inducing and probing non-thermal transitions in semiconductors using femtosecond laser pulses. *Nat Mater.* 2002;1:217–24.
29. Palneedi H, Park JH, Maurya D, Peddigari M, Hwang GT, Annapureddy V, et al. Laser Irradiation of Metal Oxide Films and Nanostructures: Applications and Advances. *Adv Mater.* 2018;30:1–38.
30. Gentili D, Foschi G, Valle F, Cavallini M, Biscarini F. Applications of dewetting in micro and nanotechnology. *Chem Soc Rev.* 2012;41:4430–43.
31. Herminghaus S, Jacobs K, Mecke K, Bischof J, Fery A, Ibn-Elhaj M, et al. Spinodal dewetting in liquid crystal and liquid metal films. *Science (80-).* 1998;282:916–9.
32. Liu R, Zhang F, Con C, Cui B, Sun B. Lithography-free fabrication of silicon nanowire and nanohole arrays by metal-assisted chemical etching. *Nanoscale Res Lett.* 2013;8:155.
33. Rahman AZMS. *Solid State Luminescent Materials: Applications [Internet]. Ref. Modul. Mater. Sci. Mater. Eng. Elsevier Ltd.;* 2016.
34. Brown IG, Anders A, Anders S, Dickinson MR, Ivanov IC, MacGill RA, et al. Plasma synthesis of metallic and composite thin films with atomically mixed substrate bonding. *Nucl Inst Methods Phys Res B.* 1993;80–81:1281–7.
35. Ramos AC. *Síntesis de nanopartículas de Au por irradiación láser. Tesis de Licenciatura. Universidad Nacional Autónoma de México;* 2016.

36. Henley SJ, Carey JD, Silva SRP. Pulsed-laser-induced nanoscale island formation in thin metal-on-oxide films. *Phys Rev B - Condens Matter Mater Phys.* 2005;72:1–10.
37. Takami A, Kurita H, Koda S. Laser-induced size reduction of noble metal particles. *J Phys Chem B.* 1999;103:1226–32.
38. Kluczyk-Korch K, David C, Jacak W, Jacak J. Application of core-shell metallic nanoparticles in hybridized perovskite solar cell-various channels of plasmon photovoltaic effect. *Materials (Basel).* 2019;12.
39. Sun F, Cai W, Li Y, Duan G, Nichols WT, Liang C, et al. Laser morphological manipulation of gold nanoparticles periodically arranged on solid supports. *Appl Phys B Lasers Opt.* 2005;81:765–8.
40. Hashimoto S, Werner D, Uwada T. Studies on the interaction of pulsed lasers with plasmonic gold nanoparticles toward light manipulation, heat management, and nanofabrication. *J Photochem Photobiol C Photochem Rev. Elsevier B.V.;* 2012;13:28–54.
41. Setoura K, Okada Y, Werner D, Hashimoto S. Observation of nanoscale cooling effects by substrates and the surrounding media for single gold nanoparticles under CW-laser illumination. *ACS Nano.* 2013;7:7874–85.
42. Chen X, Chen Y, Yan M, Qiu M. Nanosecond photothermal effects in plasmonic nanostructures. *ACS Nano.* 2012;6:2550–7.
43. Habenicht A. Jumping Nanodroplets. *Science (80-).* 2005;309:2043–5.
44. Hoogvliet JC, Van Bennekom WP. Gold thin-film electrodes: An EQCM study of the influence of chromium and titanium adhesion layers on the response. *Electrochim Acta.* 2001;47:599–611.
45. Glzman O, Hoffman A. Adhesion improvement of diamond films on steel substrates using chromium nitride interlayers. *Diam Relat Mater.* 1997;6:796–801.
46. EKSPLA. 2020. Available from: <https://ekspla.com/products/>
47. Hecht E. *Optics.* 5th ed. Adelphi University: Pearson; 2017.
48. Max Born EW. *Principles of Optics.* 7th ed. United Kingdom: Cambridge University Press; 1999.
49. Goodman JW. *Introduction to Fourier Optics.* 3th ed. Company R&, editor. Standford University; 2005.
50. Suret P, Randoux S. Far Field measurement in the focal plane of a lens : a cautionary note. 2013; Available from: <http://arxiv.org/abs/1307.5034>
51. Dainty JC. *Laser Speckle and Related Phenomena.* 1st ed. Michigan University: Springer-Verlag Berlin Heidelberg; 1975.
52. Walsh P. *Lasers and Their Applications [Internet].* 1st ed. United Kingdom: ED-Tech Press; 2018. Available from: <https://books.google.com.mx/books?id=KeTEDwAAQBAJ>
53. Mazón-Martínez A. Caracterización fotoacústica de la formación de nanopartículas de Au por irradiación láser. Tesis de Licenciatura. Universidad Nacional Autónoma de México; 2018.