



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE
MÉXICO**

FACULTAD DE CIENCIAS

**FABRICACIÓN DE NANOESTRUCTURAS DE AU
POR IRRADIACIÓN LÁSER SOBRE
SEMICONDUCTORES EN PELÍCULA DELGADA**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

FÍSICO

P R E S E N T A:

SEBASTIÁN NEGRETE ARAGÓN



**DIRECTOR DE TESIS:
DRA. CITLALI SÁNCHEZ AKÉ
CIUDAD UNIVERSITARIA, CD. MX., 2021**



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

1. Datos del alumno.

Negrete
Aragón
Sebastián
55 45 41 11 60
Universidad Nacional Autónoma de México
Facultad de Ciencias
Física
415016140

2. Datos del asesor.

Dra.
Citlali
Sánchez
Aké

3. Datos del sinodal 1.

Dr.
Ateet
Dutt

4. Datos del sinodal 2.

Dr.
Alejandro
Reyes
Coronado

5. Datos del sinodal 3.

Dra.
Alejandra
López
Suárez

6. Datos del sinodal 4.

Dra.
Montserrat
Bizarro
Sordo

7. Datos del trabajo escrito.

Fabricación de nanoestructuras de Au por irradiación láser sobre semiconductores en película delgada
112 p.p.
2021

Agradecimientos

A continuación, me permito agradecer a todas las personas, grupos de trabajo e instituciones que permitieron la realización de esta tesis.

En primer lugar, quisiera expresar mi más profunda gratitud a mi tutora, la Dra. Citlali Sánchez Aké, por la oportunidad que me brindó en junio del 2016 de capacitarme y seguir con mi carrera de investigación científica en el Grupo de Fotofísica y Películas Delgadas del Instituto de Ciencias Aplicadas y Tecnología (ICAT) de la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM). Sin lugar a duda esta tesis representa la culminación exitosa de un ciclo en el cual sus enseñanzas y orientación, siempre enfocadas a mi desarrollo personal y profesional, han sido cruciales para poder aspirar a un mejor futuro.

En segundo lugar, agradezco al Dr. Ateet Dutt, al Dr. Alejandro Reyes Coronado, a la Dra. Alejandra López Suárez y a la Dra. Monserrat Bizarro Sordo, miembros del jurado de esta tesis, por los valiosos comentarios y observaciones que permitieron mejorar este trabajo.

Después, extendiendo mi reconocimiento a todos los miembros del Grupo de Fotofísica y Películas Delgadas. A la Dra. Osmar Lissette Depablos Rivera y al Dr. José Luis Benítez Benítez por la capacitación en el uso de los equipos de pulverización catódica RF y perfilometría óptica, así como por sus invaluable aportes. A mis colaboradores, M. en C. Josafat Alonso Segura Zavala y M. en C. Diana Maricela García Luna, los cuales colaboraron en el diseño y montaje del arreglo óptico para el procesamiento de las muestras, la caracterización de las condiciones de irradiación y la discusión de los resultados. Al M. en C. Atzin David Ruíz Pérez por el apoyo en el desarrollo del código para realizar los conteos de nanopartículas. Al Dr. Mayo Villagrán Muniz, a la Dra. María Beatriz de la Mora Mojica, a la Dra. Rosalba Castañeda, al Dr. Tupak García Fernández y al Dr. Marco Antonio Martínez Fuentes por sus preciadas contribuciones y consejos durante mi estancia en el grupo, así como el indudable compromiso que tienen por la formación de profesionales de calidad. A mis compañeros, Raúl Álvarez, Braden Stefanuk, Alberto Fernández, Georgina Molina, Diana Lessem García, Erick Benítez, Francisco Álvarez y Fernando Estrada.

Posteriormente, agradezco a la Dirección General de Asuntos del Personal Académico (DGAPA) de la UNAM por la beca otorgada a través del proyecto IG100418 del Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica (PAPIIT). Al ICAT-UNAM por la beca otorgada por medio del Programa de Becas para Promover la Incorporación de Estudiantes para Realizar Tesis de Licenciatura en el ICAT. Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por el financiamiento otorgado a través del Proyecto de Ciencia Básica A1-S-23112.

Por otra parte, agradezco al Laboratorio Universitario de Caracterización Espectroscópica (LUCE-ICAT-UNAM), a la técnica Dra. Selene Rubí Islas Sánchez y al investigador Dr. José Ocotlán Flores Flores por la caracterización de las muestras mediante la técnica de espectroscopia de absorción UV-visible-NIR. Al Laboratorio Central de Microscopía (LCM) del Instituto de Física (IF) de la UNAM, a los técnicos Dr. Samuel Tehuacanero Cuapa, Dr. Carlos Raul Magaña Zavala y Arq. Diego Quiterio Vargas por la caracterización de las muestras mediante microscopía electrónica de barrido. Al Laboratorio de Difracción de Rayos X del Instituto de Investigaciones en Materiales (IIM) de la UNAM, a la M. en C. Adriana Tejada Cruz por la caracterización de las muestras mediante difracción de rayos X. Al Laboratorio de Nanofotónica Avanzada del IF-UNAM, al Dr. Giuseppe Pirruccio y a la Fís. Elizabeth Mendoza Sandoval, por las mediciones de elipsometría espectroscópica. A los investigadores del Grupo de Plasmas y Nanomateriales (PLASNAMAT) del IIM-UNAM, Dra. Sandra Elizabeth Rodil Posada y al Dr. Stephen Muhl Saunders, por el apoyo técnico para la caracterización de las muestras mediante perfilometría óptica. A la Dra. Karen Patricia Volke Sepúlveda por facilitar el uso de los servicios del LCM-IF-UNAM.

Igualmente, externo mi agradecimiento al Dr. David Omar Oseguera y al Dr. Roberto Machorro Mejía por introducirme al maravilloso mundo de la irradiación láser y propiedades ópticas de materiales. Al Prof. David Calandra Reula por incentivar mi gusto por la física durante la preparatoria. A la Dra. Rosalía Serna Galán y al Grupo de Procesado Láser del Instituto de Óptica-CSIC por recibirme durante mi estancia en España y por la capacitación otorgada en el manejo de láseres de excímero y equipo de elipsometría espectroscópica. Al Dr. Santiago Camacho López por la experiencia brindada en el uso de láseres de femtosegundos para procesado láser y operación de equipo de microscopía de fuerza atómica.

Además, expreso mi gratitud a la Universidad Nacional Autónoma de México, al Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada (CICESE), al Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC), a la Universidad Autónoma de Baja California, a la Sociedad Óptica Estadounidense (*The Optical Society* – OSA), al SPIE, a la Universidad Estatal de Campinas (UNICAMP) y a la Fundación Ciencia Joven por apoyar mi participación en estancias de investigación, escuelas de verano, congresos y talleres. Gracias a estas experiencias me ha sido posible consolidar mi formación como profesional y desarrollar exitosamente proyectos en el área de óptica y fotónica.

Por último, agradezco a todos los profesores y ayudantes de la Facultad de Ciencias que me apoyaron con su excelente espíritu de trabajo a afrontar esta tesis y, por ende, a salir adelante como estudiante. Particularmente extendiendo mi reconocimiento a la Mat. Leticia Contreras, al M. en C. Patricio Juárez, a la Dra. Patricia Goldstein, a la Dra. Rocío Jáuregui, al Dr. Jesús Garduño, a la Dra. María del Carmen Jorge y Jorge, al Dr. Jorge Seman, a la Dra. Catalina Stern, a la Dra. Catalina Espinoza y a la Dra. Martha Rosete.

Dedicatoria

Dedico esta tesis a mi padre, David Negrete Hernández, cuyo apoyo incondicional, perseverancia y cariño me han permitido salir adelante a lo largo de mi vida.

A mi hermano David; a mis primos Daniel y Diana; a mis tíos Angelina, Rafael, Carmen y Daniel; a mi abuelo Martín. A todos ellos por sus enseñanzas y ayuda.

A mi apreciado amigo Paco Urrutia, a sus padres y a su hermano; a mi querida Carina Luchsinger; a mis grandes amigos Carlos García, Iván Galicia, Bernardo Romero, Aldo Alday y Guillermo Pérez. A todos ellos por haberme impulsado a alcanzar mis sueños, por ser fuente de inspiración y por estar conmigo en los buenos y malos momentos.

A mis amigos y compañeros de la universidad Eduardo Esquivel, Giovanni Alonso, Raúl Álvarez, Lulú Juárez, David Romo, Emmanuel Moreno, Aarón Percastre, Patricio Juárez, Leticia Contreras, Sarahí Silva, Adrián Guillé, Antero Nájera, Jaquelin Pérez, Antonio Romero, Jonathan Urrutia, Agustín Moreno, Royer Parra, Jazmín Tapia, Ricardo Montoya y Daniela Hernández. A todos ellos por su invaluable ayuda y amistad.

A mis amigos por el mundo Eduardo Carvalho, Francimara Marques, Ana María González, Jerami Johnston, Braden Stefanuk, Martín Sepúlveda, Silvia Soria, Miguel García, Karen Jiménez, Nicolás Ramos, Sergio Tovar, Daniela Cajamarca, Carina Gutiérrez y Verónica Medina. A todos ellos por aportarme a la distancia experiencias que me han impactado positivamente.

A todos aquellos que me han ayudado a ser mejor persona y profesional, así como a quienes contribuyeron a la conclusión de mi tesis.

Sinceramente,

Sebastián Negrete Aragón

“You can't always be the most talented person in the room, but you can be the most competitive.”
Pat Summitt

Resumen

En este trabajo se presenta una metodología que permite la fabricación de nanopartículas (NPs) de Au sobre una película delgada de ZnO. Las NPs se forman como resultado de irradiar con un láser pulsado una película delgada de Au; cuando la energía del pulso es suficiente para fundir el Au se forman gotas nanométricas que al enfriarse se solidifican. Entre las características que hacen única a esta técnica se tiene la alta pureza de las NPs, la permanencia de éstas en el sustrato debido a que quedan adheridas o embebidas, la selectividad de área al poder procesar regiones específicas (tanto grandes como pequeñas), y la versatilidad de las nanoestructuras resultantes al variar parámetros de la película metálica, el sustrato o del láser. En particular, la investigación se enfoca en la irradiación de sistemas bicapa de películas delgadas de Au/ZnO sobre vidrio con radiación láser UV ($\lambda = 248 \text{ nm}$).

Para estudiar el efecto de la profundidad de penetración óptica δ_p correspondiente a la longitud de onda utilizada, se hicieron irradiaciones con un solo pulso y fluencias en un rango de $51 - 373 \text{ mJ/cm}^2$ en dos condiciones de espesor d de la película de Au: una por debajo y otra por arriba de δ_p (248 nm) $\sim 12 - 13 \text{ nm}$. El espesor del semiconductor fue de alrededor de 70 nm . Las zonas irradiadas se caracterizaron por medio de espectroscopía UV-Vis-NIR y microscopía electrónica de barrido.

Se encontró que para la condición $d < \delta_p$ se obtienen, para todo el rango de fluencias, principalmente NPs esféricas de Au con diámetros entre 50 y 90 nm . En la condición de $d > \delta_p$ para fluencias por debajo de 237 mJ/cm^2 se tuvo una combinación de nanoestructuras irregulares y de NPs esféricas decoradas; en cambio, en el caso de fluencias de al menos 305 mJ/cm^2 , solo se encontraron nanoestructuras con tamaños por debajo de 20 nm . Adicionalmente, se vio que para la condición $d < \delta_p$ existe una fluencia entre los 102 y 153 mJ/cm^2 a partir de la cual la película de ZnO muestra cambios morfológicos (daños) como aparente alisamiento de la superficie del ZnO, agrietamientos y perforaciones circulares. La condición de $d > \delta_p$ no contó con esta fluencia umbral, pues mostró en cualquiera de las irradiaciones alguna de las estructuras anteriores y en algunos casos se tuvieron cráteres poco profundos. Los daños se atribuyen principalmente a la baja conductividad térmica del ZnO en película delgada.

Con la metodología se logró formar NPs de Au sobre una película delgada de semiconductor con un solo pulso, determinando el rango de fluencias en el que no se ve daño a éste. Esto aporta para la futura fabricación por irradiación láser de dispositivos fotovoltaicos y de fotocatalisis que requieren NPs metálicas.

Índice general

Resumen	1
Índice general	2
Introducción	5
Objetivos	9
Capítulo 1: Marco teórico	10
1.1 Descripción y métodos de fabricación de las nanoestructuras usadas	10
1.1.1 Películas delgadas	10
1.1.2 Crecimiento de películas delgadas por sputtering / pulverización catódica	12
1.1.2.1 Consideraciones del proceso de depósito por pulverización catódica	14
1.1.2.2 Sistemas y modificaciones para realizar depósito por pulverización catódica	15
1.1.2.2.1 Pulverización catódica DC	15
1.1.2.2.2 Pulverización catódica RF	16
1.1.2.2.3 Pulverización catódica con magnetrón	17
1.1.2.2.4 Pulverización catódica reactiva	17
1.2 Nanopartículas metálicas	18
1.2.1 Fabricación de nanopartículas metálicas por irradiación láser de películas delgadas	18
1.2.1.1 Teoría física de la generación de nanopartículas por nanoestructuración de películas delgadas metálicas por pulsos láser de excímero (ELN)	20
1.2.1.2 Regímenes del proceso de formación de nanopartículas por ELN	21
1.2.1.2.1 Régimen de fusión / <i>dewetting</i>	21
1.2.1.2.2 Régimen de ablación / evaporación	25
1.2.1.3 Influencia y relación entre los parámetros intrínsecos del láser, la película delgada, el sustrato y el entorno	28
1.3 Relación del plasmón de superficie localizado y las nanopartículas metálicas	32
1.3.1 Caracterización del plasmón de superficie localizado por espectroscopía UV-Vis	34

1.4 Óxido de zinc (ZnO)	37
1.5 Oro (Au)	39
1.6 Técnicas de caracterización de películas delgadas y nanopartículas	41
1.6.1 Espectroscopía UV-Vis	41
1.6.2 Perfilometría óptica	42
1.6.3 Elipsometría espectroscópica	43
1.6.4 Espectroscopía de rayos X de dispersión de energía	45
1.6.5 Difracción de rayos X	46
Capítulo 2: Metodología experimental.....	48
2.1 Fabricación de las muestras bicapa (Au+ZnO) a irradiar	48
2.1.1 Obtención y limpieza previa de los sustratos de vidrio y Si	48
2.1.2 Crecimiento de ZnO en película delgada por pulverización catódica RF reactiva	49
2.1.3 Crecimiento de película delgada de Au por pulverización catódica DC	51
2.2 Fabricación de las nanopartículas de Au y su caracterización	52
2.2.1 Estudio del perfil del haz.....	53
2.2.1.1 Mapeo del spot del láser sin modificar y homogeneizado	53
2.2.2 Irradiación de las muestras y caracterización <i>in situ</i> de la absorbancia.....	54
2.2.3 Caracterización de las muestras posterior a su irradiación	56
Capítulo 3: Resultados y discusión	58
3.1 Depósito de muestras bicapa previo a la irradiación.....	58
3.1.1 Crecimiento de la película delgada de ZnO	58
3.1.1.1 Espesor	58
3.1.1.2 Estructura y morfología.....	59
3.1.1.3 Propiedades ópticas	61
3.1.2 Crecimiento del Au	63
3.1.2.1 Espesor	63
3.1.2.2 Morfología	64
3.1.2.3 Propiedades ópticas	65

3.2 Caracterización <i>in situ</i> y <i>ex situ</i> de las regiones irradiadas.....	67
3.2.1 Propiedades ópticas.....	68
3.2.2 Estudio de las nanoestructuras resultantes en las regiones irradiadas por SEM y EDS.....	72
3.2.2.1 Composición.....	75
3.2.2.2 Estudio de las micrografías de SEM: factor de cubierta y distribución de tamaños.....	77
3.3 Discusión y análisis de las nanoestructuras.....	82
Capítulo 4: Conclusiones y trabajo a futuro.....	89
4.1 Trabajo futuro.....	90
Apéndice A.....	92
A.1 Teoría física de la pulverización catódica.....	92
A.1.1 Regímenes del proceso de pulverización catódica.....	93
Apéndice B.....	95
B.1 Deducción de la expresión de la frecuencia de resonancia del plasmón localizado de superficie (LSPR).....	95
Apéndice C.....	99
C.1 Datos de fluencia para la figura 2.7.....	99
Referencias.....	100

Introducción

La nanociencia y la nanotecnología son las áreas de conocimiento que tienen como finalidad comprender y aplicar los distintos fenómenos físicos y químicos que ocurren en las escalas nanométricas (1 – 100 nm) [1]. Particularmente despierta gran interés el estudio de aquellos materiales que cumplen que alguna (o varias) de sus dimensiones sean del orden de 1 a 100 nm, puesto que éstos presentan propiedades distintas a aquellas que se observan cuando están en bulto [2]. Este tipo de materiales se conocen como *nanomateriales*.

Una de las formas en las que se clasifican los nanomateriales se basa en la dimensionalidad de éstos [3,4]:

1. Si el nanomaterial tiene en sus tres dimensiones la restricción de tamaño de 1 a 100 nm se le denomina 0-D.
2. Si solo dos dimensiones cumplen dicha condición el nanomaterial será 1-D.
3. En el caso de tener solo una dimensión con la limitación mencionada se habla de un nanomaterial 2-D.
4. Cuando ninguna de las dimensiones está en el rango de dimensiones mencionado anteriormente, pero están confinadas por debajo de 1 μm , se les conoce como nanomateriales de bulto o 3-D.

En la tabla 1 se enlistan algunos ejemplos para cada tipo de nanomaterial acorde a los criterios expuestos.

Tabla 1: Tipos de nanomateriales según su dimensionalidad. Basado de [4].

Dimensionalidad	Tipo de nanomaterial
0-dimensional	Puntos cuánticos.
1-dimensional	Nanovarillas, nanotubos, nanoalambres.
2-dimensional	Películas delgadas.
3-dimensional	Nanocompuestos, cúmulos de nanoalambres o nanotubos, películas delgadas con espesor mayor a 100 nm.

Particularmente se ha reportado que, debido a sus propiedades ópticas, las nanopartículas metálicas tienen diversas aplicaciones en catálisis, sensores, espectroscopía, medicina, celdas de combustible, electrónica, dispositivos ópticos y fotovoltaicos [4-7]. Por ejemplo, aquellas hechas de Au resultan atractivas para usos en obtención de imágenes celulares, suministro de medicamentos, terapias para el cáncer, análisis químico, catálisis, electrónicos, espectroscopía Raman y procesos ópticos no lineales [8]. En especial el estudio de las

propiedades ópticas de estas nanopartículas tiene potencial en el área de dispositivos fotónicos, sensores y fotocatalisis [9,10]. Respecto a esta última aplicación, se sabe las nanopartículas de Au mejoran la eficiencia fotocatalítica de las películas delgadas de óxidos metálicos como el ZnO [11].

Las nanopartículas metálicas se pueden fabricar por técnicas biológicas, como el uso de algas u hongos [12,13], físicas como el recocido térmico [14] o nanolitografía [15], o químicas como coprecipitación [16] o método sol-gel [17]. Entre las desventajas que pueden presentar las técnicas mencionadas están la lentitud del proceso (recocido térmico), el elevado precio (nanolitografía) o la presencia de residuos químicos en las nanopartículas resultantes (coprecipitación y método sol-gel). Ante estos inconvenientes se ha visto en el procesamiento láser de películas delgadas de metales una alternativa para producir nanopartículas metálicas que ofrece rapidez, reducción de costes y un mayor grado de pureza química de las estructuras obtenidas [6,18]. La fabricación de nanopartículas por irradiación láser consiste en exponer una película delgada (cuyo espesor no es superior a las decenas de nanómetros) de un metal noble a pulsos de ns, ps o fs. En el orden de nanosegundos el mecanismo de formación de las nanopartículas se debe principalmente a la fusión de la película y a la baja mojabilidad de la fase líquida del metal en el sustrato, mientras que para pulsos de pico o femtosegundos pueden presentarse otros fenómenos como ablación o deformación de la película. En general las nanoestructuras resultantes dependen de las propiedades del metal utilizado, el sustrato y del láser [6,9,18].

Las principales ventajas de este método incluyen el poder procesar regiones grandes o pequeñas de un sustrato (útil para electrónica y sensores), la minimización del daño térmico del sustrato y regiones adyacentes, la posibilidad de obtener arreglos periódicos por interferencia y la versatilidad de las nanoestructuras resultantes al variar parámetros de láser (fluencia, longitud de onda, duración del pulso y número de estos) [9].

Dentro de lo reportado en la literatura se tiene el trabajo de investigación hecho por Henley *et al.* [19,20,21], en el cual se estudia el uso de láseres de excímero para la formación de nanopartículas metálicas de Au, Ag, Ni, Ti y Zn sobre películas delgadas de semiconductores como el SiO₂ o ITO [22]; la técnica utilizada se denominó nanoestructuración con láser de excímero (en inglés: “*Excimer Laser Nanostructuring*”, ELN). Las publicaciones de Henley *et al.* probaron la viabilidad de la ELN para producir nanoestructuras de los metales previamente mencionados con solo controlar la fluencia del láser, así como el espesor inicial de la película metálica. Asimismo, de lo reportado también se llegó a concluir que la conductividad térmica del sustrato influye en la fluencia umbral de fusión de la película metálica, la película fundida solo se rompe en gotas de orden nanométrico si el metal en estado líquido no moja el sustrato y el efecto de las variaciones del espesor de la película en

la fluencia umbral local de fusión del metal es el principal factor que influye en el tamaño de las nanopartículas fabricadas.

Debido al interés que despiertan las nanopartículas de Au, el grupo de Fotofísica y Películas Delgadas del Instituto de Ciencias Aplicadas y Tecnología de la UNAM ha trabajado en los últimos años en la investigación de la irradiación láser de películas delgadas de este material con la finalidad de comprender los procesos físicos involucrados en la nanoestructuración que sufre, de modo que se pueda implementar la técnica para aplicaciones interdisciplinarias. Entre los trabajos del grupo se tiene el estudio respecto a la irradiación con $\lambda = 355$ nm de películas de Au con espesores entre 44 – 82 nm sobre vidrio y cuarzo en condiciones de presión atmosférica y vacío [18,23], así como la investigación hecha sobre la funcionalización con dodecanotiol de nanopartículas de Au generadas con pulsos láser y su comparación con aquellas obtenidas por recocido térmico [14].

La intención del grupo de investigación es la de contar con un protocolo de fabricación de nanopartículas de Au por irradiación láser UV sobre películas delgadas del material semiconductor ZnO, que permita confeccionar las muestras por completo con el equipo de crecimiento de películas y los láseres de excímero disponibles en el laboratorio. La motivación radica en el deseo de explorar el uso de los sustratos con película delgada de ZnO cubiertos con las nanopartículas metálicas para fotocatalisis, con una posterior apertura a otras aplicaciones y materiales. Una de las cuestiones a resolver para la implementación del protocolo consiste en caracterizar en el tipo de nanoestructuras que se producen sobre el ZnO utilizando láseres con emisión en el UV, dado que este óxido absorbe dichas longitudes de onda.

Por ello el objetivo de este trabajo es proponer una metodología que permita fabricar nanopartículas de Au con un pulso láser de 248 nm sobre un sustrato recubierto con una película delgada de ZnO. Para ello se aborda detalladamente desde el proceso de preparación y caracterización de un sistema bicapa de películas delgadas de Au/ZnO sobre vidrio, pasando por determinar la forma y la región del haz del láser de excímero a utilizar, y concluyendo con el estudio de los efectos de la irradiación variando la fluencia y comparando dos condiciones de espesor del depósito de Au: cuando éste es menor a la longitud de penetración óptica (δ_p) de la radiación láser utilizada y viceversa. Entre las cuestiones que se pretenden tratar están el caracterizar la composición, distribución de tamaños y absorbancia de las nanopartículas de Au fabricadas por la irradiación, analizar el posible daño que puede presentar la capa de ZnO, determinar las diferencias entre las zonas irradiadas entre las dos condiciones y comprender el mecanismo de formación en cada caso de las nanoestructuras resultantes.

En el primer capítulo se hace una inspección tanto del concepto de película delgada como de su crecimiento por la técnica de pulverización catódica, profundizando en las variantes que se utilizaron como la pulverización catódica DC o la RF reactiva. Posteriormente se sigue con una breve explicación sobre las nanopartículas metálicas, la cual introduce a la revisión de la técnica de fabricación por irradiación láser de películas delgadas; aquí se repasa inicialmente la teoría física y la fenomenología con un enfoque particular en el uso de láseres de excímero, el trabajo previo con Au y lo reportado para la producción de nanopartículas sobre óxidos y semiconductores; en segundo lugar se aborda la influencia y relación entre los parámetros intrínsecos del láser, la película delgada, el sustrato y el entorno. Después se resume la relación del plasmón de superficie y las nanopartículas metálicas, haciendo énfasis en cómo se fundamenta el estudio de las nanoestructuras resultantes por espectroscopía UV-Vis, y se compilan las propiedades tanto del ZnO como del Au. Finalmente se abordan las técnicas de caracterización utilizadas: espectroscopía UV-Vis, perfilometría óptica, elipsometría espectroscópica, espectroscopía de rayos X de dispersión de energía y difracción de rayos X.

En el segundo capítulo se presenta la metodología experimental de la investigación realizada. Se empieza tratando la preparación y caracterización previa a irradiación de los sustratos bicapa de Au/ZnO en vidrio; se incluyen las condiciones de depósito de las películas delgadas de ambos materiales, así como el estudio principalmente de su morfología, espesor y propiedades ópticas. Asimismo, se muestra el estudio con el que se determinó la sección del haz del láser a utilizar para el procesado de las muestras. Por último, se establecen los parámetros de irradiación y se habla sobre cómo se efectuó el análisis de las regiones irradiadas.

En el tercer capítulo se muestran los resultados de esta tesis. Para ello se comienza estudiando las caracterizaciones tanto de las películas delgadas de Au y ZnO como de las regiones irradiadas. Al final se realiza una discusión y análisis de las nanoestructuras encontradas.

Finalmente, en el cuarto y último capítulo se plantean las conclusiones obtenidas del estudio de las irradiaciones hechas a los sustratos bicapa Au/ZnO, y a modo de conclusión se ofrece una perspectiva del trabajo a futuro que puede realizarse a partir de esta tesis.

Objetivos

Objetivo general

Proponer una metodología que permita fabricar nanopartículas de Au por irradiación láser UV (248 nm) con un solo pulso sobre un sustrato cubierto de una película delgada de ZnO.

Objetivos particulares

- Conocer cómo se nanoestructura el sistema bicapa Au+ZnO al variar la fluencia del pulso láser por medio de estudiar su morfología, absorción óptica, composición química y distribuciones de tamaños de nanopartículas.
- Determinar cómo afecta al proceso de nanoestructuración el espesor d del Au cuando tiene un valor por arriba y por debajo de la longitud de penetración óptica de la radiación láser usada [δ_p (248 nm) para Au en película delgada].
- Establecer el rango de energías que induce la fabricación de nanopartículas de Au y en el cual ocurren modificaciones en el ZnO.

Hipótesis

- La película de Au al ser irradiada dará lugar a nanopartículas debido a la baja adherencia que tiene con el ZnO.
- Las irradiaciones hechas con las fluencias utilizadas (51 – 373 mJ/cm²), al estar por debajo del umbral de ablación, no provocarán desprendimiento del ZnO, aunque pueden ocasionar daños como agrietamientos.
- La relación entre el espesor de la película de Au y su δ_p para la radiación láser utilizada definirá la nanoestructuración resultante, puesto que se sabe que si $\delta_p < d$ el calentamiento de la película de Au es por conducción de calor en el metal mientras que si $\delta_p > d$ además hay absorción directa del pulso por el ZnO.
- Las diferentes propiedades termodinámicas del ZnO y Au sugieren que puede existir una energía umbral en la cual se afecta el ZnO.

Capítulo 1: Marco teórico

1.1 Descripción y métodos de fabricación de las nanoestructuras usadas

1.1.1 Películas delgadas

Una película delgada se define como un material sólido de baja dimensión en una dirección, por lo que el espesor de una película delgada es típicamente de menos de unas cuantas micras [3,24].

Una manera de fabricarlas se basa en condensar de uno en uno especies atómicas, moleculares o iónicas de la materia sobre una superficie que llamaremos sustrato. Las técnicas de crecimiento que encajan con esta descripción incluyen la evaporación térmica, la descomposición química o la evaporación de precursores por medio de la irradiación de especies energéticas o fotones [3]. De manera general el proceso de crecimiento de una película delgada por estos medios se describe a continuación [24]:

1. Se generan las especies atómicas, moleculares o iónicas de interés y se transportan por algún medio al sustrato donde se creará la película delgada.
2. Dichas especies impactan el sustrato. Si la energía de incidencia no es muy alta, éstas pierden la componente de su velocidad normal a la superficie del sustrato y son adsorbidas.
3. Las especies adsorbidas no se encuentran en equilibrio termodinámico con la superficie del sustrato por lo que se mueven sobre de éste. Por ello, las especies interactúan entre ellas generando de manera aleatoria cúmulos denominados núcleos.
4. Los núcleos formados no son termodinámicamente estables y pueden desorberse. Si las condiciones de depósito permiten que un núcleo pueda colisionar con otras especies adsorbidas, éste podrá aumentar su tamaño. Los núcleos pueden crecer en paralelo por difusión de especies adsorbidas o perpendiculares al sustrato por impacto de especies incidentes al mismo.
5. Si un núcleo crece lo suficiente alcanzará un tamaño crítico en el cual se vuelve termodinámicamente estable y se dice que la barrera de nucleación se ha superado. A este proceso se le conoce como nucleación.

6. El crecimiento de los núcleos continúa hasta que se alcanza una densidad de nucleación de saturación; a esta fase se le conoce como crecimiento de grano. Dicha densidad y el tamaño promedio de los núcleos dependen de diversos factores como la tasa de impacto, la energía de las especies que impactan el sustrato, difusión térmica, temperatura, etc. En este punto la tasa de crecimiento lateral de los núcleos es superior a la perpendicular. Los núcleos crecidos durante esta etapa son denominados islas.
7. Posteriormente se lleva a cabo una etapa de coalescencia. Aquí las pequeñas islas resultantes comienzan a unirse entre ellas (a coalescer) dando lugar a islas de mayor tamaño, de modo que se pueda reducir el área superficial y por ende los esfuerzos asociados a ésta; a este comportamiento se le denomina aglomeración y se mejora al incrementar la movilidad de las especies adsorbidas, como podría ser aumentar la superficie del sustrato.
8. Las islas, al crecer debido a la coalescencia, comienzan a dejar espacios sin cubrir en forma de canales y huecos en el sustrato. La estructura de la película pasa de ser un conjunto discontinuo de islas a una red porosa; una película continua se formará al rellenar los espacios de sustrato expuesto.

El crecimiento de dichas películas presenta las siguientes características [3]:

1. Las etapas de nucleación y crecimiento son dependientes de las condiciones de depósito como la tasa de crecimiento, la temperatura y composición del sustrato.
2. La nucleación puede ser modificada de manera significativa por factores externos como el bombardeo de electrones o iones.
3. La microestructura de la película delgada, los defectos estructurales asociados y el estrés que presenta está sujeta a las condiciones de depósito durante la etapa de nucleación.
4. Las fases cristalinas presentes en la película delgada y sus orientaciones varían según las condiciones de depósito.

El crecimiento de películas delgadas se clasifica primordialmente basándose en el trabajo de Ernst Bauer publicado en 1958 en la revista científica “*Zeitschrift für Kristallographie*” [25]. Bauer fue el primero en sistemáticamente categorizar dicho crecimiento en términos de la energía de superficie, dando como resultado tres tipos de crecimiento [Fig. 1.1] [26]:

- a) Crecimiento tipo Volmer-Weber o de isla: Los átomos depositados están fuertemente unidos, lo cual supera la atracción del sustrato a estos. De este modo se generan “islas” del material que se crece sobre la superficie [Fig. 1.1/A)].
- b) Crecimiento tipo Frank-van der Merwe o de capa: La atracción del sustrato y los átomos depositados es mayor que las fuerzas que unen a dichos átomos. Así, el crecimiento da lugar a capas del material que se crece [Fig. 1.1/B)].
- c) Crecimiento tipo Stranski-Krastanov o de capa más isla: Se considera que es un caso intermedio a los crecimientos de isla y de capa. Primero se forman capas del material seleccionado hasta que se llega a un espesor crítico a partir del cual el crecimiento comienza a darse por medio de islas [Fig. 1.1/C)].

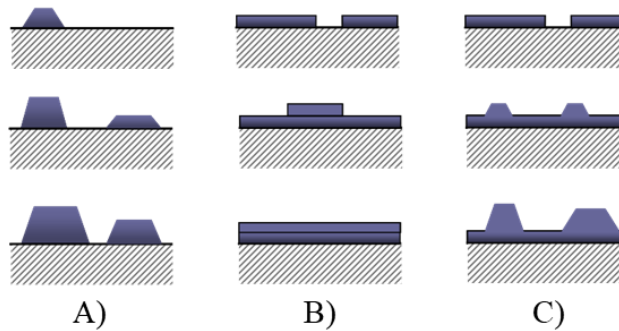


Figura 1.1: Representación de los principales tipos de crecimiento de películas delgadas: A) crecimiento tipo Volmer-Weber; B) crecimiento tipo Frank-van der Merwe y C) crecimiento tipo Stranski-Krastanov [25,26].

1.1.2 Crecimiento de películas delgadas por sputtering / pulverización catódica

El proceso de *sputtering* es aquel en el que átomos o moléculas superficiales de un material (denominado blanco) son vaporizados de manera no térmica, debido al intercambio de momento por el bombardeo de partículas altamente energéticas¹. Si las especies usadas son iones positivos producidos mediante una descarga eléctrica en un gas nos referimos al *sputtering* catódico, también traducido como “pulverización catódica”, de aquí en adelante usándose cualquiera de los términos de forma indistinta [27,28].

En la [figura 1.2](#) se muestran los diversos procesos que ocurren en la región superficial y cercana a la superficie de un blanco al ser bombardeada por partículas altamente energéticas.

¹ Los rangos de energía se tratan en el [apéndice A](#).

Estas especies pueden desde penetrar el blanco, impactar y generar una cascada de colisiones, de la cual algunos átomos superficiales pueden ser expulsados por la transferencia de momento (justo lo que se busca con el proceso de pulverización catódica), ser reflejados como especies neutras o iones hasta implantarse en la superficie [28].

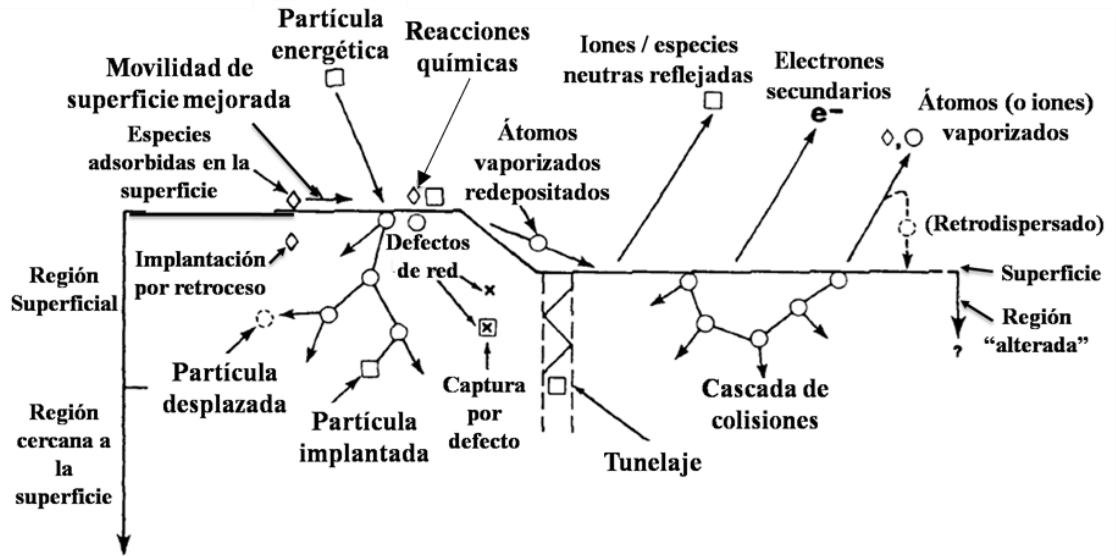


Figura 1.2: Eventos que ocurren en una superficie que es bombardeada por partículas altamente energéticas de tamaño atómico. Tomado y traducido de [28].

Cuando el material que es desprendido de un blanco por el proceso de pulverización catódica se acumula en una superficie se efectúa un depósito por pulverización catódica [29]. Este fenómeno fue reportado hace más de 150 años por Grove en un tubo de descarga con gas de corriente directa al percatarse que el material que compone al cátodo se depositaba en el interior del tubo [3,28,30].

Hoy en día, tanto el proceso de pulverización catódica como su uso para depósito de materiales, se utilizan para grabado y limpieza de superficies, micromaquinado, erosión de precisión, crecimiento de películas delgadas y recubrimientos sobre una variedad de sustratos [3,29]. De los últimos surgen aplicaciones científicas e industriales como la preparación de muestras para microscopía electrónica, así como recubrimientos anticorrosivos, ópticos, decorativos o con propiedades eléctricas [29,31].

En el apéndice A se profundiza en la teoría física detrás de la pulverización catódica; entre los temas que se tratan se tiene la eficiencia del proceso, la justificación sobre el uso del gas Ar como medio para generar los iones y los regímenes con los que se caracteriza esta técnica. A continuación, se tratan algunas consideraciones para realizar la pulverización catódica, así como los sistemas y configuraciones utilizados para llevarlo a cabo.

1.1.2.1 Consideraciones del proceso de depósito por pulverización catódica

Para poder utilizar la pulverización catódica como un método de depósito de películas delgadas o recubrimientos, se tiene que tomar en cuenta lo siguiente [27]:

1. Se deben ionizar los átomos del gas y dirigirlos hacia el blanco de modo que puedan colisionar con éste.
2. Los átomos removidos del blanco tienen que poder moverse libremente hacia el sustrato donde se depositarán.

Para cumplir lo establecido es necesario llevar a cabo el proceso en vacío, puesto que a bajas presiones los iones pueden mantener altas energías y el valor del camino libre medio² de los átomos removidos del blanco hace más probable que éstos se depositen en el sustrato [27].

Los iones energéticos se generan por medio de una descarga luminiscente y dan lugar a un plasma. La configuración utilizada para ello consiste en una fuente de poder, un sistema de vacío, un cátodo y un ánodo; si se coloca el blanco hecho del material que se desea depositar en el cátodo, los iones del plasma se acelerarán y colisionarán con éste debido a la polarización entre los electrodos [27,29,32].

El uso de gas para producir el plasma con el que se efectuará la pulverización catódica contrasta con preservar un valor de camino libre medio alto para los átomos que expulsemos del blanco. Por esta razón es sugerido operar a presiones del orden de 1 Pa (10^{-2} mbar) o con un valor menor [27,33].

Si la pulverización catódica se realiza con iones cuya energía es del orden de cientos de electronvoltios, las especies removidas del blanco son generalmente átomos individuales y de carga neutra, pudiendo tener algunos cuantos átomos ionizados. Si la energía de los iones es muy alta puede que se expulsen aglomeraciones de átomos [32] (esto se explica con detalle en el apéndice A).

La mayoría de los átomos expulsados del blanco por pulverización catódica alcanzan el equilibrio térmico con el gas presente en la cámara antes de llegar al sustrato. La distancia en la que alcanzan a termalizarse con el gas aumenta con la masa y energía de las especies

² El camino libre medio se define como la distancia promedio que un átomo puede desplazarse sin colisionar con alguna especie atómica, molecular o iónica [24].

removidas del blanco, así como al bajar la presión en el sistema de pulverización catódica [33].

1.1.2.2 Sistemas y modificaciones para realizar depósito por pulverización catódica

Para hacer depósitos por pulverización catódica existen diversos sistemas, así como variantes resultantes de modificaciones que se les pueden realizar, que se presentan a continuación.

1.1.2.2.1 Pulverización catódica DC

Es el sistema más simple para depositar por pulverización catódica. El arreglo, que se muestra en la [figura 1.3](#), lo conforman un par de electrodos planos que funcionan como cátodo y ánodo dentro de una cámara de vacío, dotada de una entrada para el gas y una salida hacia el equipo de vacío, además de una fuente de poder de corriente directa.

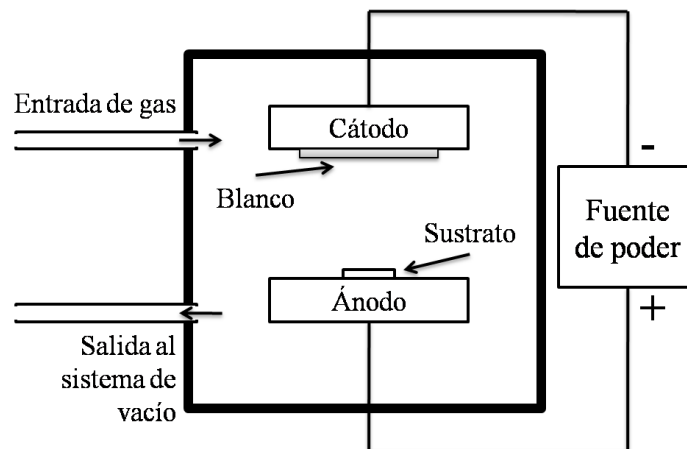


Figura 1.3: Configuración básica para realizar pulverización catódica DC.

En la cara del cátodo que da hacia el ánodo se coloca el blanco con el material que se deposita, mientras que en el ánodo se ponen los sustratos de modo que den hacia el blanco [32]. El cátodo a su vez se puede enfriar por la cara opuesta con un sistema de refrigeración si se van a hacer crecimientos que requieran un uso extendido del equipo.

Al aplicar una diferencia de potencial del orden de kV entre los electrodos, con una resistencia en serie de entre 1 a 10 k Ω , y teniendo una presión mayor a 1.33 Pa (1.33×10^{-2} mbar) se inicia la descarga luminiscente en el Ar y con ello la generación de iones que se aceleran hacia el blanco, dando lugar a la pulverización catódica [28,32].

Cuando los iones impactan el blanco, ocasionalmente se emiten electrones de la superficie de éste. Estos electrones son conocidos como *electrones secundarios* y al desprenderse se aceleran al atravesar el plasma, ganando energía y a la postre pudiendo colisionar con átomos de Ar y formar más iones, manteniendo así el plasma [29].

1.1.2.2.2 Pulverización catódica RF

La pulverización catódica DC presenta el inconveniente de requerir que la superficie de ambos electrodos sea conductora, esto incluye el blanco y los sustratos a utilizar. La presencia de materiales aislantes en el ánodo o cátodo desvía el plasma hacia regiones conductoras aledañas, pues éstos actúan como un capacitor en el circuito que genera la descarga luminiscente y por ende solo podrán conducir corriente mientras se cargan al potencial que da la fuente de poder DC [34,35].

Para sortear este inconveniente y mantener la descarga luminiscente, la fuente de corriente directa es sustituida por una de corriente alterna a radiofrecuencia (RF). Cuando se acopla un potencial a RF con un alto valor de voltaje pico-a-pico a los electrodos, la corriente comenzará a oscilar y con ello aparecerá un potencial alternante positivo y negativo en la superficie. Los electrones son susceptibles a sentir los cambios de polaridad ocasionados por la corriente AC con ese voltaje pico-a-pico de manera casi inmediata mientras que los iones, a tan altas frecuencias, no [28,34].

Así, si la mitad del período de la fuente es menor que el tiempo en que tarda en cargarse la superficie del blanco, durante cada medio ciclo los iones son acelerados hacia el blanco con suficiente energía de modo que pueden remover material sin que al alternar la polaridad del circuito se desaceleren y mientras que suficientes electrones alcanzan la superficie, lo cual evita cualquier acumulación de carga positiva que pueda detener la pulverización catódica. Adicionalmente, los electrones que oscilan debido a la corriente alterna en la región cercana al blanco ahora son los que mantienen el plasma [28,35].

El montaje para la pulverización catódica RF, además del cambio de fuente de poder, adiciona un acoplador de impedancia y un capacitor variable entre la fuente y la cámara donde se realiza la descarga luminiscente para garantizar la máxima transferencia de potencia. Esto se logra al igualar la alta impedancia de salida de la fuente con la impedancia de entrada al plasma al variar la capacitancia, a su vez se protege el circuito [32,34,35].

La frecuencia utilizada en los equipos de pulverización catódica RF es de 13.56 MHz, el cual es el valor establecido por la Comisión Federal de Comunicaciones de los Estados Unidos para usos industriales. Trabajar con alguna otra frecuencia puede ocasionar interferencia con diversos electrónicos usados para controlar el propio proceso [34].

1.1.2.2.3 Pulverización catódica con magnetrón

Entre las posibles configuraciones para realizar pulverización catódica se tiene aquella que usa un magnetrón, el cual es un dispositivo que utiliza un campo magnético estático paralelo a la superficie del cátodo. Con este aditamento tanto los electrones secundarios emitidos por el blanco como los electrones libres en el plasma son atrapados en una región localizada cerca del cátodo, debido a que los campos eléctrico y magnético hacen que los electrones se muevan en una trayectoria perpendicular a estos³. De esta forma los electrones confinados aumentan su probabilidad de colisionar con los átomos del gas usado y con ello la eficiencia de ionización aumenta [27,29].

Existen diversos arreglos de magnetrones, los cuales se basan en el criterio de crear trayectorias cerradas cerca del blanco usando la perpendicularidad entre el campo magnético inducido por estos y el campo eléctrico generado entre los electrodos [29]. En la figura 1.4 se muestra el arreglo usado para tener un magnetrón plano tipo circular.

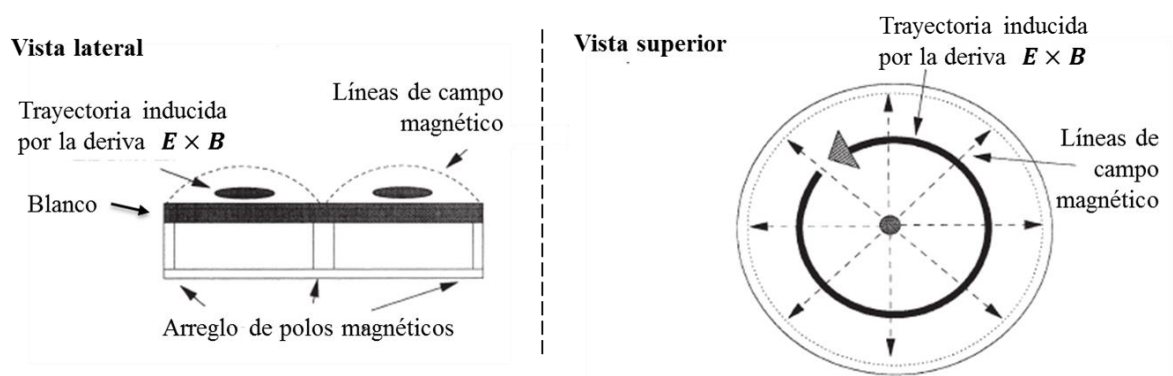


Figura 1.4: Configuración de campo magnético para un cátodo usado para pulverización catódica con un magnetrón plano circular. Tomado y traducido de [29].

1.1.2.2.4 Pulverización catódica reactiva

En los procesos de pulverización catódica efectuados en el régimen “de golpe”⁴, la mayoría de las especies removidas del blanco son átomos individuales y no moléculas o aglomerados de átomos [29]. Esto resulta inconveniente si se desea depositar películas o recubrimientos de compuestos.

Una solución a este problema, para compuestos como óxidos o nitruros, es la introducción de un gas reactivo (O, N, etc.) junto con el gas inerte (Ar) a la cámara donde se realiza la

³ A este efecto se le conoce como deriva $\vec{E} \times \vec{B}$ ($\vec{E} \times \vec{B}$ drift en inglés) [24,29].

⁴ El rango de energías de este régimen se encuentra definido en el apéndice A.

pulverización catódica. El elemento reactivo reaccionará, tanto con el material del blanco al impactar la superficie de éste como con aquellas especies que se depositan en los sustratos. A esta variante se le denomina pulverización catódica reactiva [24,29]. La cantidad de gas reactivo que se introduce es pequeña respecto a la de gas inerte, puesto que debe predominar el elemento que genera y mantiene el plasma.

Hay dos aproximaciones usadas en la pulverización catódica reactiva: usar un blanco metálico o utilizar un blanco del compuesto que tenemos interés de depositar [29]; en cualquier caso, el gas que se adiciona con una presión parcial junto con el Ar es uno de los elementos que conforman el compuesto.

1.2 Nanopartículas metálicas

Las nanopartículas metálicas son objeto de un área muy activa de investigación debido a las características fisicoquímicas ajustables y significativamente diferentes que muestran respecto al material en bulto, esto se debe a los efectos resultantes del comportamiento de la materia a escalas atómicas. Algunas de estas características, como punto de fusión, mojabilidad, actividad catalítica, absorción y dispersión óptica, conductividad eléctrica y térmica, de manipularse a conveniencia, pueden resultar en un mejor rendimiento respecto a lo que el material en bulto ofrece, lo cual abre la puerta a potenciales aplicaciones tecnológicas en diversos campos como electrónica, biología, medicina, ecología, etcétera [1,6,9].

La fabricación de nanopartículas se puede llevar a cabo por medio de dos aproximaciones: la primera consiste en ensamblar átomos o moléculas individuales de manera controlada de modo que se obtenga el tamaño, forma y estructura deseados mientras que la segunda toma el material en bulto y lo va modelando hasta que se generan las nanoestructuras que se quieren, con las formas y tamaños deseados. A estas aproximaciones se les conoce como “*bottom-up*” y “*top-down*”, respectivamente. Actualmente para ambos casos existe la posibilidad de utilizar procesos de interacción de iones, electrones y fotones con la materia, siendo un ejemplo tipo *top-down* aquella que usa la irradiación láser de materiales en película delgada [5,9,36].

1.2.1 Fabricación de nanopartículas metálicas por irradiación láser de películas delgadas

La generación de nanopartículas por irradiación láser consiste en el depósito e irradiación con pulsos cortos (del orden de ns a ps) o ultracortos (del orden de fs) de películas delgadas metálicas. La técnica forma parte de aquellas técnicas *top-down* que se basan en el

calentamiento de metales en película delgada como el recocido térmico. Si el elemento que compone la película muestra una mala mojabilidad en su fase líquida al estar sobre el sustrato esto ocasionará que el material fundido sea termodinámicamente inestable y que tienda a retraerse, de modo que se reduzca la energía libre del sistema [6,18,20,22,37,38].

La motivación tras el uso de láseres pulsados para la fabricación de nanoestructuras son la corta duración de los pulsos, las altas densidades de energía que se pueden alcanzar y la capacidad de enfocar dichos pulsos de modo que se modifique de manera selectiva un sustrato. La combinación de las propiedades anteriormente mencionadas permite que, durante la irradiación con el pulso, se tenga: un calentamiento muy rápido y considerable de la película, la fusión de ésta y una rápida recristalización que da lugar a la fabricación de las nanopartículas, todo en un lapso muy corto que puede ir desde los μs hasta los fs [18,20,22].

Dentro de las variantes para generar nanopartículas por irradiación láser se encuentra la técnica de nanoestructuración con láser de excímero (ELN). Un láser de este tipo tiene la peculiaridad de usar como medio activo una mezcla de dos gases: uno inerte (como el Ar o el Kr) y otro reactivo (como puede ser cualquier halógeno). Si se estimula esta mezcla aplicando corriente eléctrica en condiciones de alta presión se pueden producir pseudomoléculas llamadas “excímeros” (del inglés: “*excited dimer*”, *excimer*) o en el caso de los halogenuros de gases nobles “excíplexos” (del inglés: “*excited complex*”, *exciplex*). Éstos solo existen en estados excitados, por lo que cuando decaen a estados fundamentales estas pseudomoléculas se disocian liberando radiación electromagnética en el ultravioleta [39]. El uso de longitudes de onda en el UV resulta conveniente para procesar metales por dos cosas: estos materiales tienen una alta absorción de este tipo de radiación electromagnética y la energía que se puede alcanzar con un láser de excímero es mayor que aquella que entregan láseres que utilizan generadores de armónicos de orden superior.

Esta técnica fue propuesta en 2004 por Henley *et al.* cuando demostraron que por medio de aplicar ELN a películas delgadas de Ni sobre sustratos de SiO_2/Si podían producirse nanopartículas catalíticas de dicho metal para el crecimiento de nanotubos de carbono [19,20]. A partir de este trabajo el mismo grupo de trabajo profundizó en la investigación del uso de la ELN para la fabricación de nanopartículas metálicas de Au, Ag, Mo, Ni, Ti, y Zn sobre sustratos óxidos como SiO_2/Si e ITO/vidrio, publicando en 2005 y 2007 artículos donde describen los mecanismos físicos detrás del proceso de fusión de películas delgadas metálicas sobre películas de óxido, de modo que se pudiese controlar las dimensiones, se lograra producir sobre áreas de tamaños variables en el sustrato y a bajas temperaturas macroscópicas [20,22]. A continuación, se expondrán los conceptos y fenómenos físicos descritos por Henley *et al.*

1.2.1.1 Teoría física de la generación de nanopartículas por nanoestructuración de películas delgadas metálicas por pulsos láser de excímero (ELN)

Para describir el proceso que permite fabricar nanopartículas metálicas por irradiación láser es importante tomar en cuenta la transferencia de calor que ocurre durante la fusión por medio del pulso láser de la película, pues la primera etapa del proceso es el calentamiento del material irradiado hasta que alcance su punto de fusión [20].

Cuando los fotones producidos por el láser inciden en la película metálica, son absorbidos por los electrones libres presentes en la misma produciendo excitaciones electrónicas. Los electrones excitados decaen rápidamente transfiriendo su energía como calor a la red del metal por medio de colisiones electrón-red. El tiempo de relajación de esta termalización es del orden de $10^{-12} - 10^{-13}$ s lo cual, comparado con la duración de un pulso generado por un láser de excímero que son de decenas de ns, resulta despreciable y, por ende, puede ser ignorado [9,18,20].

Los cambios de temperatura que tienen lugar en el material pueden ser descritos por medio de la ecuación de conducción de calor con una fuente de calor. Si la irradiancia es uniforme en el área de irradiación y las dimensiones de dicha área son mucho mayores que el espesor de la película delgada se puede considerar que la conducción de calor es unidimensional (se da en la dirección de z) y, por lo tanto, la ecuación toma la siguiente forma [18,20]:

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

donde c es el calor específico, ρ es la densidad del material, $I(z, t)$ y $T(z, t)$ son la intensidad del láser en la película y la temperatura en el punto z al tiempo t respectivamente, α es el coeficiente de absorción y κ es la conductividad térmica. El valor de z en la superficie de la película metálica es cero. Si tomamos en cuenta un haz con un perfil de intensidad tipo rectangular o *top-hat*, $I(z, t)$ puede describirse de la siguiente manera [18,20]:

$$I(z, t) = (1 - R)I_0(t)\exp(-\alpha z), \quad (2)$$

con R la reflectividad del material de la película delgada a la longitud de onda del láser e I_0 es la intensidad inicial del pulso. Adicionalmente se puede dar una expresión para el calor total transferido Q , por unidad de área, a la película delgada de espesor d por un solo pulso láser con un perfil temporal *top-hat* de duración τ [18,20]:

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

Este modelo no toma en cuenta cualquier aporte debido a la interferencia por reflexiones en las interfaces, aunque para películas metálicas crecidas sobre sustratos óxidos esta consideración resulta razonable [20]. Con las ecuaciones (1) y (3) se pueden efectuar simulaciones sobre la temperatura que alcanza una película delgada al ser irradiada con un pulso láser, pudiendo complicar tanto como se quiera los cálculos si se toman en cuenta las transiciones de fase o no [6,20]. Es común que en las simulaciones se escojan las constantes térmicas de los materiales en bulto e independientes de la temperatura, lo cual puede resultar engañoso al existir estudios que, por ejemplo, muestran que la temperatura de fusión del Au en película delgada es menor que en bulto [40].

Las simulaciones de Henley *et al.* muestran que, al incidir un pulso láser en una película delgada metálica, ésta experimenta un aumento rápido de temperatura en el tiempo que dura el pulso. Si la temperatura se incrementa de modo tal que la película se caliente lo suficiente, se pueden dar tanto cambios de fase como la aparición de tensiones térmicas en la misma, ambas producen cambios estructurales en la película que permiten la formación de las nanopartículas en la superficie del sustrato [20,40]. Los modelos que explican esta etapa del proceso se presentan a continuación.

1.2.1.2 Regímenes del proceso de formación de nanopartículas por ELN

La irradiación láser de películas delgadas metálicas cuenta con dos regímenes, cada uno con sus respectivos modelos [18]:

1. Régimen de fusión / *dewetting*: la película delgada se funde y no hay pérdida de material por evaporación. Este es el régimen en el cual se producen nanopartículas.
2. Régimen de ablación / evaporación: la película delgada alcanza una temperatura equivalente al punto de ebullición del material o bien ésta se despega del sustrato por tensiones internas, dando lugar a una ablación en fase sólida. Este régimen es asociado mayoritariamente a la remoción de material

1.2.1.2.1 Régimen de fusión / *dewetting*

El régimen de *dewetting* ofrece el modelo más utilizado para explicar el mecanismo físico que genera las nanopartículas metálicas sobre sustratos dieléctricos [9,18,41-44]. El *dewetting* es el fenómeno espontáneo que tiene lugar cuando se descompone una película en gotas u otras estructuras sobre un sustrato inerte y ocurre por la minimización de la energía total de las superficies libres tanto de la película como del sustrato, así como de la interfaz película-sustrato [43,45]. Las películas delgadas son susceptibles a mostrar este fenómeno cuando se calientan a una temperatura en la cual la movilidad de los átomos de la película es

lo suficientemente alta debido a la inestabilidad o, en el mejor de los casos, metaestabilidad de las mismas al ser depositadas, dando como resultado la formación de islas [45], en la [figura 1.5](#) se ilustra este proceso.

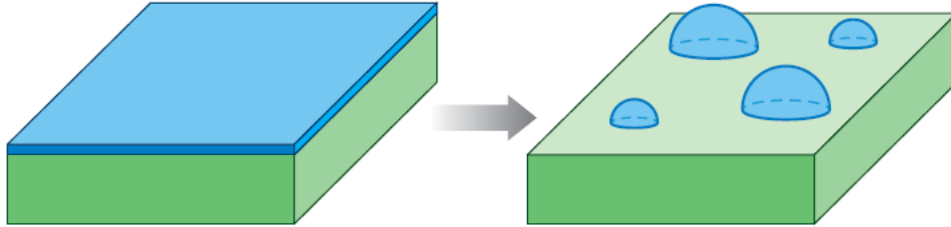


Figura 1.5: Una película delgada que sufre un proceso de *dewetting* tenderá a formar islas aisladas del material sobre el sustrato. Tomada de [45].

El *dewetting* como parte del proceso de irradiación láser de una película delgada depende de las propiedades termofísicas del material como la tensión interfacial, el ángulo de contacto con el sustrato, la viscosidad del fluido y, para películas ultradelgadas, las fuerzas de dispersión de largo alcance como las interacciones de Van der Waals [41].

En general hay tres formas por las cuales el *dewetting* puede desarrollarse [37,41,45,46]:

1. Nucleación y crecimiento homogéneo.
2. Nucleación y crecimiento heterogéneo.
3. Inestabilidades hidrodinámicas de película delgada.

Las primeras dos requieren la formación de agujeros en la película (de manera aleatoria en el caso homogéneo o debido a defectos o impurezas como resultado del crecimiento de la película en el caso heterogéneo) de modo que aparezcan tiras de metal las cuales eventualmente se rompen en gotas debido a la inestabilidad de Rayleigh [41,45]. La última de la lista se refiere particularmente al *dewetting* espinodal, el cual tiene su origen en las inestabilidades producidas en la película por la competencia entre la tensión superficial y las fuerzas intramoleculares de dispersión entre las interfases película-sustrato y película-ambiente, lo cual da una interacción de Van der Waals a través del espesor de la película entre dichas interfases y están asociadas a interacciones dipolo-dipolo [18,37,45].

El estudio del *dewetting* puede ser abordado por medio de la termodinámica o por la dinámica de fluidos. Para el caso termodinámico, el trabajo de Vrij [47] en 1966 fue el primero en presentar un análisis teórico a partir de la energía libre del fenómeno al estudiar la estabilidad de una película delgada líquida al sufrir fluctuaciones de espesor espontáneas.

De lo hecho por Vrij surgen las siguientes expresiones, tanto para la longitud característica de *dewetting* (Λ_c), la cual es la longitud de onda asociada al modo que más rápido crece y se amplifica debido a la fluctuación de espesor, como para la duración de las perturbaciones relacionadas a Λ_c (τ_D) [47]:

$$\Lambda_c = \sqrt{\frac{16\pi^3\gamma}{A_H}} d^2, \quad (4)$$

$$\tau_D = \frac{96\pi^3\gamma\eta d^5}{A_H^2}, \quad (5)$$

aquí A_H es la constante de Hamaker (la cual caracteriza la interacción de Van der Waals mencionada anteriormente), γ es la energía interfacial película-ambiente y η es la viscosidad del material irradiado. De dichas ecuaciones podemos concluir que, tanto el valor de Λ_c es proporcional a d^2 , como que el de τ_D lo es a d^5 . Estas expresiones también han sido obtenidas por medio de modelos de inestabilidad hidrodinámica de película delgada [41,42].

A partir de la ecuación (4) se puede dar una expresión para la densidad superficial de nanopartículas (N), el cual determina el número de nanopartículas por área sobre el sustrato [37]:

$$N(d) = \frac{1}{\Lambda_c^2} = \frac{A_H}{16\pi^3\gamma} d^{-4}. \quad (6)$$

A su vez si se considera a Λ_c como el radio del cilindro que formará la nanopartícula se puede estimar su diámetro de la siguiente manera [42]:

$$D(d) = \left[\frac{24\pi^3\gamma}{A_H f(\theta)} \right]^{\frac{1}{3}} d^{\frac{5}{3}}, \quad (7)$$

donde $f(\theta)$ es un factor geométrico que se basa en el ángulo de contacto θ que determina la fracción de la esfera que modela la nanopartícula que se encuentra debajo del sustrato, por ejemplo, si $\theta = 180^\circ$ entonces $f(\theta) = 1$ [42].

De manera experimental Favazza *et al.* en 2006 y Trice *et al.* en 2007 [41,42] mostraron evidencia de que las nanoestructuras obtenidas al realizar irradiaciones láser a películas ultradelgadas de Co sobre SiO₂ son producto del *dewetting* espinal bajo la siguiente condición para el espesor de la película [9]:

$$d \leq \frac{1}{\alpha}. \quad (8)$$

El valor de $\frac{1}{\alpha}$ es también conocido como la profundidad de penetración óptica δ_p y sirve como un parámetro para saber cuánto puede penetrar algún tipo de radiación electromagnética un material y, por la Ley de Beer-Lambert, está definida como la profundidad, respecto a la superficie del material, a la cual la intensidad de la radiación electromagnética incidente es $1/e$ veces su valor original (aproximadamente el 36.8%). Adicionalmente Favazza *et al.* realizaron su experimento de modo tal que la cantidad de material evaporado fuese despreciable. Es por esto por lo que actualmente se considera que, para aquellas irradiaciones realizadas a películas que cumplen la expresión (8), no hay pérdidas de material por evaporación [41,42].

El trabajo de Favazza *et al.* de 2006 [41] sugiere que los resultados expuestos por Henley *et al.* [20], al cumplir las películas delgadas metálicas la condición dada por la desigualdad (8), son formadas por *dewetting* espinodal y no por los otros posibles procesos de nucleación y crecimiento homogéneo o heterogéneo.

A su vez Favazza *et al.* y Trice *et al.* sugerían que, para lograr completamente transformar una película delgada en nanopartículas por medio del *dewetting*, se requerían diversos pulsos láser al momento de irradiar (ambos estudios usaron entre 10 y 10,500 pulsos). Esto se atribuía que el tiempo de vida de la fase líquida del metal era mucho menor que el tiempo que dura el *dewetting* [41-43]; en la figura 1.6 se muestra la evolución del *dewetting* al irradiar con 10, 500 y 5,000 pulsos una película delgada de Co [48].

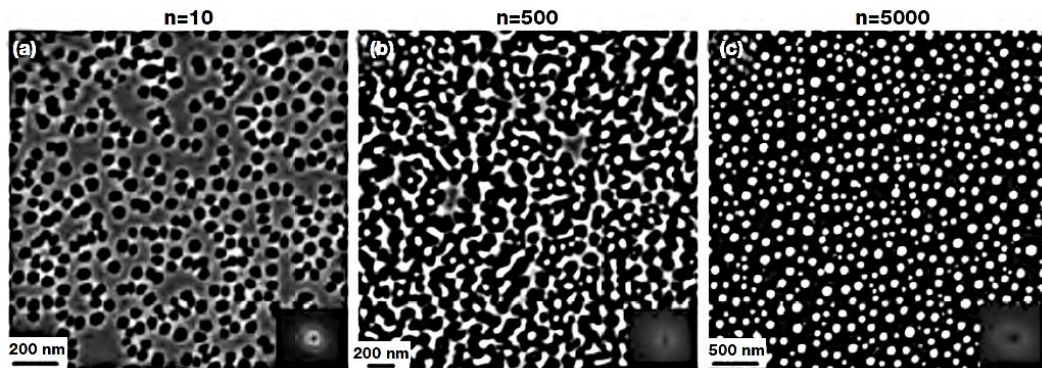


Figura 1.6: Imágenes de microscopía electrónica de barrido que muestran la progresión del *dewetting* al irradiar una película delgada de 6 nm de Co con una densidad de energía de $120 \text{ mJ}/\text{cm}^{-2}$ mientras se incrementa el número de pulsos (n). Tomado de [48].

Actualmente ya se ha reportado el *dewetting* completo con un solo pulso láser ($\lambda = 1064 \text{ nm}$) del orden de nanosegundos al irradiar películas delgadas de 10 nm de Au y

Ag depositados sobre vidrio y Si [Fig. 1.7] [43]. El efectuar la fabricación de las nanopartículas metálicas por irradiación láser en el régimen de *dewetting* con pocos pulsos resulta una ventaja respecto a los procesos de recocido térmico puesto que se minimizan procesos indeseados como interacciones químicas entre el metal y sustrato o difusión en el material metálico de interés [42,43].

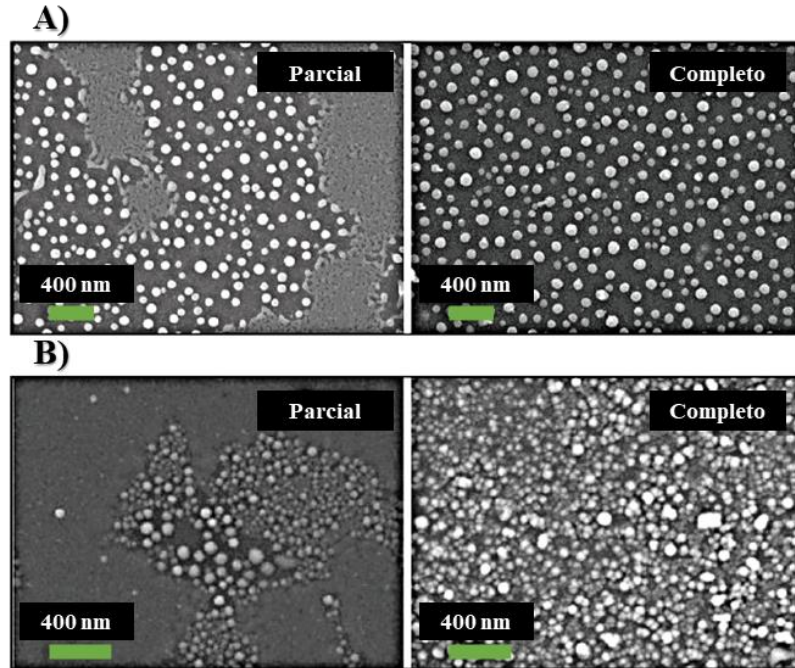


Figura 1.7: Comparación de imágenes de microscopía electrónica de barrido para irradiaciones con un solo pulso de películas delgadas de: A) Ag y B) Au, cuando se alcanza a generar parcial y completamente nanopartículas por *dewetting*. Tomado, traducido y adaptado de [43].

1.2.1.2.2 Régimen de ablación / evaporación

El régimen de ablación/evaporación es aquel que ocurre cuando se tiene pérdida de material durante la irradiación láser de la película delgada [18]; por sí mismo este régimen no induce la formación de nanopartículas, aunque puede darse en conjunto con el *dewetting*. La ablación de un material consiste en la remoción de éste de la superficie de un objeto por algún proceso de erosión, como lo puede ser la vaporización o irradiación con iones o fotones [49]. Hay varios procesos que pueden desencadenar en la ablación de un material, entre ellos están: los esfuerzos mecánicos, el calentamiento y los cambios de fase, como la evaporación [18].

La ablación utilizando equipos láser se ha investigado y aplicado particularmente para: la fabricación de nanopartículas en medios líquidos [50], la limpieza de sustratos [51], *laser induced forward transfer* (LIFT) [52] y para el procesado láser de películas delgadas para la generación de patrones de orden micro y nanométrico sobre superficies [53].

Conforme a lo reportado, el régimen de ablación/evaporación comienza a presentarse cuando las películas irradiadas dejan de ser muy delgadas, es decir, no cumplen la condición dada por la ecuación (8) [23,37].

Ratautas *et al.* [37] mostraron en 2012 que los diámetros de las nanopartículas resultantes de la irradiación láser de películas delgadas de Au sobre Si con espesor mayor o igual a 15 nm no coincidían con lo esperado teóricamente usando la teoría de *dewetting*. Esta discrepancia fue resuelta al considerar la pérdida de material por la vaporización parcial del Au durante el calentamiento de la película por el pulso láser. Para ello se parte de la siguiente expresión para el flujo de vaporización [37,54]:

$$\Gamma_E = \sqrt{\frac{M}{2\pi RT}} P_e. \quad (9)$$

Aquí M es la masa molar del material, R es la constante universal de los gases, T la temperatura y P_e la presión de vapor en equilibrio del material para la temperatura T . En el caso fuera de equilibrio cualquier variación de T modifica P_e , por lo que en general se cumple para el caso fuera de equilibrio que $P_e(T)$. Con esto se propone un coeficiente de corrección, que es la cantidad de nanopartículas perdidas por evaporación durante la irradiación [37]:

$$K_l = \int_0^t \sqrt{\frac{M}{2\pi RT}} \frac{P(T)}{\pi \rho D(d)^2} dt, \quad (10)$$

con ρ la densidad del material. De esta manera la expresión de la densidad superficial de nanopartículas, considerando la corrección por efectos por evaporación a partir de la ecuación (6), queda de la siguiente manera [37]:

$$N_c(d, t) = N(d) - K_l = \frac{A_H}{16\pi^3 \gamma} d^{-4} - K_l. \quad (11)$$

Para que haya ablación de un material en película delgada no se requiere forzosamente que éste sea evaporado puesto que está reportado que puede haber desprendimiento de la película aún y cuando la temperatura de ésta al momento de ser irradiada sea menor al punto de fusión. Este tipo de ablación se conoce como “ablación en fase sólida” y se debe a procesos termomecánicos que ocurren durante la interacción del pulso y la película de modo tal que fragmentos sólidos de la misma puedan ser acelerados. Este tipo de ablación es atribuida a dos posibles mecanismos: a la expansión térmica de la película o a la presencia de defectos en la interfase película-sustrato [55].

En el primer caso, si la temperatura de la película es menor que el punto de fusión, tanto la película como el sustrato sufrirán una expansión térmica. Como producto de esto aparecen esfuerzos térmicos de compresión, los cuales a su vez provocan la formación de grietas en la propia película o en el sustrato durante o después del calentamiento por el pulso láser. Si los esfuerzos mecánicos son lo suficientemente altos pueden arrancar parte de la película o la totalidad de ésta del sustrato; esto último ocurre si la componente de la fuerza compresiva normal a la superficie del sustrato excede la fuerza de adhesión que mantiene a la película sobre el sustrato [55], este mecanismo se ilustra en la [figura 1.8](#).

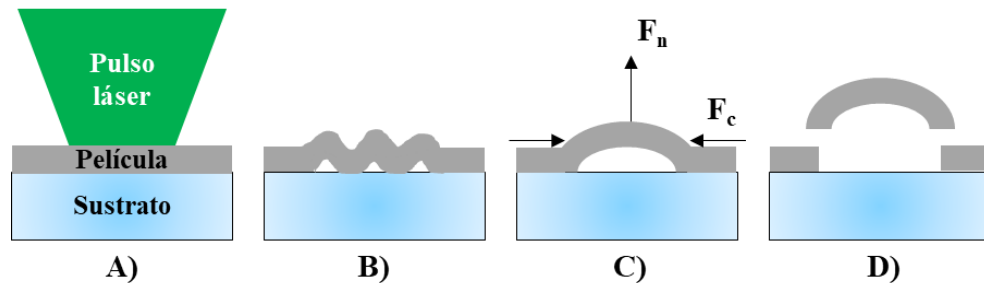


Figura 1.8: Representación gráfica de la ablación por expansión longitudinal térmica. Se tiene: A) la película siendo irradiada con un pulso láser, B) compresión de la película y desprendimiento a nivel local, C) película desprendida completamente del sustrato en una región y D) segmento de la película eyectado. Tomado, traducido y adaptado de [55].

El segundo caso se basa en la presencia de defectos en la interfase película-sustrato debido a rugosidad, residuos presentes al momento del crecimiento de la película (como grietas o impurezas), moléculas de gas adsorbidas, etcétera. Estos factores ayudan a que se presente ablación en fase sólida al disminuir la adherencia de la película al sustrato y, en el caso de las moléculas de gas adsorbidas en la interfase, éstas pueden ser desadsorbidas generando una capa de vapor a alta presión entre la película y el sustrato que puede romper y remover la película [55].

Otra forma de ablación que no requiere evaporación es aquella que se da fase líquida. Se sabe que la posibilidad de que acontezca depende fuertemente de la adherencia de la película con el sustrato. Si se tiene una mala adherencia generalmente se tendrá ablación en fase sólida y los fragmentos removidos pueden fundirse en el ambiente, aunque si el punto de ebullición del sustrato es menor que los puntos de fusión y ebullición se formarán cúmulos de gas en los defectos entre la película y el sustrato que sobrecalientan la película al punto de fundirla de manera local, a la larga la acumulación de vapor puede ocasionar un *jet* que expulse material fundido de la película. Si hay una buena adherencia la película no se separará del sustrato hasta haberse fundido [55].

1.2.1.3 Influencia y relación entre los parámetros intrínsecos del láser, la película delgada, el sustrato y el entorno

En la generación de nanopartículas por irradiación láser las estructuras resultantes pueden variar según factores intrínsecos al proceso como lo son: la naturaleza tanto de la película delgada metálica como del sustrato, así como los parámetros asociados al láser utilizado. En la [figura 1.9](#) se muestra un esquema que recopila algunos de estos factores.

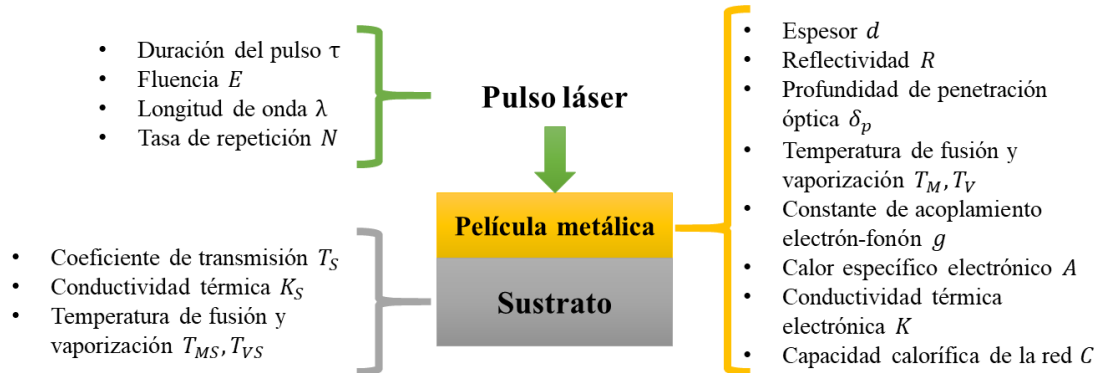


Figura 1.9: En este esquema de una película delgada metálica siendo irradiada se enlistan algunos de los parámetros críticos que afectan el proceso de nanoestructuración asociados al láser, la película delgada metálica y al sustrato. Tomado, traducido y adaptado de [9].

A lo largo de esta sección se han abordado algunas de las variables mostradas en la [figura 1.9](#), respecto al láser: la longitud de onda λ , la duración del pulso τ y el perfil de intensidad; sobre la película: el espesor d , la profundidad de penetración óptica δ_p de la película, así como las constantes termodinámicas; y sobre el sustrato particularmente la importancia de la interacción de éste con la película. A continuación, se profundizará en algunos de los conceptos enlistados previamente y se tratan los parámetros faltantes que influyen de manera sustancial en la generación de nanopartículas por irradiación láser.

A lo largo del texto se ha hecho hincapié en la importancia de que el pulso láser entregue suficiente energía a la película, de modo que pueda alcanzar su temperatura de fusión. Para efectuar los estudios relacionados a esta observación se usa el parámetro de la fluencia F , el cual se define como la energía de un pulso láser dividida por el área que ilumina en una superficie y cuyas unidades son J/m^2 . La fluencia requerida para lograr que la película metálica se funda F_M se ha reportado que depende de su espesor [9,42].

Existe una fluencia umbral F_T con la cual se generan nanoestructuras por fusión o evaporación. Dicha fluencia es particularmente dependiente de la longitud de difusión

térmica L_{th} , la cual está en función de la conductividad térmica del material que compone la película metálica y la duración del pulso [56]:

$$L_{th} = \sqrt{2\kappa\tau}. \quad (12)$$

Matthias *et al.* en 1994 [56] al hacer ELN en películas y recubrimientos de Au y Ni encontraron de manera experimental, que, si se cumple que $\delta_p < d \leq L_{th}$, el valor de F_T aumenta de manera lineal con el espesor de la película. En contraste, si $d > L_{th}$, la fluencia umbral es independiente de d .

En el caso de la fluencia umbral cuando $d \leq \delta_p$, se ha observado experimentalmente que al disminuir el espesor de la película metálica el valor de F_T aumenta [9,20,37]. Una explicación teórica para esto es dada por Henley *et al.* [20], la cual se basa en que el aumento de la temperatura, a partir de las ecuaciones (1) y (3), e ignorando la conductividad térmica, cumple que $\Delta T \propto Q/d$. Cuando $d \rightarrow 0$ notaremos que:

$$\frac{1 - \exp(-\alpha d)}{d} = \alpha, \quad (13)$$

de este modo se espera que ΔT para las películas que cumplen la condición descrita por la expresión (8) sea significativa cuando el valor de α sea muy grande (es decir, el material absorbe la longitud de onda del láser utilizado).

Sin embargo, de los términos de la ecuación (1), se nota que la tasa de difusión de calor de la superficie expuesta al láser hacia el sustrato será mayor si el espesor disminuye, debido a que el gradiente de temperatura a través de la película aumentará. Como consecuencia de esto, al considerar la conductividad térmica para películas cuyo valor de d es menor que δ_p , una región del sustrato, determinada por la longitud de difusión térmica de éste, será calentada por el calor absorbido por el metal. Si el sustrato tiene una baja conductividad térmica una cantidad pequeña del calor producido por la irradiación se dispersa en el mismo, con lo cual queda confinado en la zona próxima a la película [9,20]. Por lo tanto, para compensar la pérdida de calor en la película y así alcanzar la temperatura que permita fundir el metal será necesario incrementar la fluencia del pulso láser, lo cual implica que F_M aumentará; el efecto será más considerable cuando el d tiende a cero, lo que explica el crecimiento del valor de F_M cuando el espesor decrece [9,20].

Cuando se cumple la condición $d \leq \delta_p$ se ha visto experimentalmente que las fluencias F_M y F_T coinciden en valor [37], lo cual es de esperarse dado que el mecanismo que genera las nanopartículas es el *dewetting* espinodal, por lo que lo expuesto sirve para entender el comportamiento de F_T en las condiciones de espesor dadas. Adicionalmente, si el sustrato

es recubierto por una película delgada de óxido, se ha visto que la fluencia umbral aumenta de valor cuando el espesor de esta capa disminuye [20].

Ratautas *et al.* observaron de manera experimental al irradiar con pulsos de radiación láser de 532 nm y 10 ns películas delgadas de Au con espesores de 3, 5, 10, 15, 20, y 25 nm, que la fluencia para la película de 3 nm era la más alta de todas e iba disminuyendo hasta alcanzar un mínimo en 20 nm, donde posteriormente incrementaría para el espesor de 25 nm [Fig. 1.10] [37]. Si se compara esto con la longitud de penetración óptica de $\lambda = 532$ nm reportada para una película de Au de 21 nm, $\delta_p = 19 \pm 1$ nm [57], se aprecia que la conducta de la fluencia umbral es similar a lo previsto por Henley *et al.* y Matthias *et al.* [20,56].

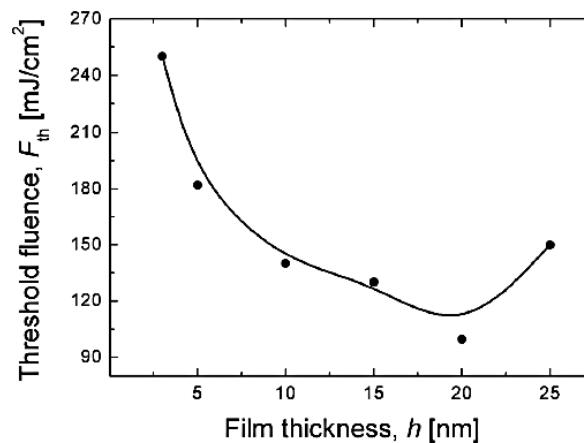


Figura 1.10: Mediciones de la fluencia umbral en función del espesor inicial (expresados como F_{th} y h respectivamente) de películas de Au sobre Si. Se consideró la fluencia a partir de la cual había cambios en la morfología de la película. La línea sirve como guía para la lectura. Tomado de [37].

Para fluencias próximas a F_T , se ha reportado para películas de Au crecidas sobre Si con espesores menores a 20 nm que el diámetro promedio de las nanopartículas es independiente de la fluencia, atribuyéndose las fluctuaciones para fluencias muy altas debido a la vaporización parcial de las nanopartículas de menor tamaño [37]. Esto también se observó en nanopartículas de Ni hechas por ELN [20]; en ambos casos se expuso que el tamaño promedio de las nanopartículas solo depende del espesor.

Para fluencias considerablemente más altas que F_T se ha visto que el tamaño de las nanopartículas deja de ser sensible al espesor. En películas delgadas de Ag y Au procesadas por ELN sobre SiO_2/Si , cuyos espesores están en el régimen de *dewetting*, se apreciaron pequeñas nanopartículas esféricas alrededor de aquellas de mayor tamaño. Conforme se incrementaba la fluencia las nanopartículas más grandes desaparecían y solo permanecían nanoestructuras de tamaño menor. A partir de esto se concluyó que en este rango de fluencias es posible comenzar a evaporar “gotas” formadas por el proceso de *dewetting*, pudiendo

llegar a removerlas por completo del sustrato. Esto deja una distribución de nanoestructuras de tamaño relativamente pequeño, las cuales son producto de remanentes de la ebullición de la película [20]. Adicionalmente se ha mostrado que, en este rango de fluencias, se pueden formar cráteres sobre el sustrato [58].

Otra variable que puede alterar el proceso de generación de nanopartículas es el número de pulsos al que es expuesta la película. Particularmente para ELN, con una longitud de onda de 248 nm y una duración de pulso de 25 ns efectuado a películas delgadas de Au crecidas sobre vidrio borosilicato Borofloat con espesores de entre 5 a 20 nm. se ha reportado la obtención de una distribución homogénea de tamaños irradiando con un solo pulso láser de 250 mJ/cm²; para espesores mayores a 20 nm, si se desea que el tamaño de las nanopartículas sea uniforme. se requiere aumentar el número de pulsos [59]. Si se realiza la irradiación de una película con más de un pulso se debe considerar que la superficie que modifica es diferente a la del pulso predecesor.

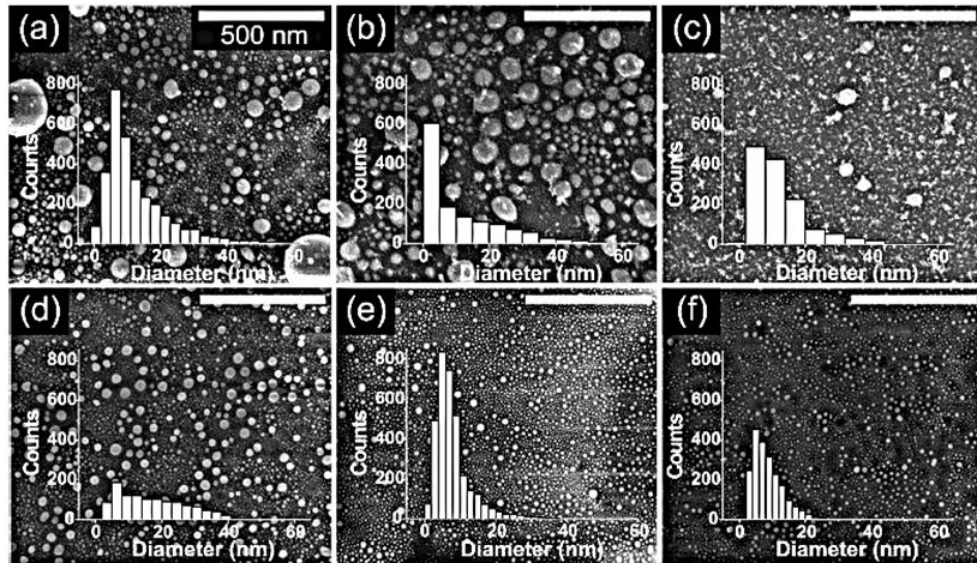


Figura 1.11: Imágenes de SEM y distribuciones de tamaño de nanopartículas de Au producidas por irradiación con 5 pulsos láser a una película de 55 nm de espesor a presión atmosférica, (a)-(c), y a 3×10^{-5} Torr, (d)-(f). Las fluencias utilizadas fueron de 200 mJ/cm², (a) y (d), 300 mJ/cm², (b) y (e), y 400 mJ/cm², (c) y (f). Tomado de [23].

Si se toma en cuenta el entorno donde se efectúa la irradiación de una película delgada metálica, encontraremos que habrá diferencias considerables. Se ha encontrado por medio de la irradiación con $\lambda = 355$ nm de películas delgadas de Au crecidas sobre vidrio soda-lime con espesores entre 40 y 80 nm que tanto el diámetro promedio de las nanopartículas como la distribución de tamaños es mayor cuando se realizaba el proceso a presión atmosférica (580 Torr) que en una condición de vacío de 3×10^{-5} Torr, sin importar el espesor o la

fluencia; esto se presenta en la [figura 1.11](#). Esto se atribuyó a dos posibles factores: la cantidad de material evaporado y la temperatura máxima que alcanza el sistema película-sustrato durante la irradiación; ambas causas dependen fuertemente de la presión del ambiente. Lo primero se debe a que a menor presión la temperatura de vaporización también disminuye, con lo cual la cantidad de Au disponible para generar nanopartículas es mayor; lo segundo se relaciona a que a mayores temperaturas hay un incremento de la movilidad sobre el sustrato de las gotas de Au generadas por el *dewetting*, esto puede permitir que algunas de las gotas remanentes coalescan [\[23\]](#).

En la misma [figura 1.11](#) se ve que las nanopartículas generadas en condición de vacío son esféricas y lisas, mientras que aquellas fabricadas a presión atmosférica muestran formas esféricas y elipsoidales con nanoestructuras pegadas en la superficie (se dice que la nanopartícula está “decorada”). Al ocurrir solo en las condiciones sin vacío se cree que esto ocurre por una condensación de partículas evaporadas de la película con baja energía debido al confinamiento ocasionado por el gas en el ambiente [\[23\]](#).

1.3 Relación del plasmón de superficie localizado y las nanopartículas metálicas

Una propiedad que muestran los metales es la presencia de plasmones, los cuales son oscilaciones colectivas (modos propios) de los electrones libres debido al acoplamiento con la radiación electromagnética [\[60\]](#). Los plasmones pueden darse en el bulto [\[61\]](#) o sobre una superficie [\[62\]](#); al primero se le conoce como plasmón de volumen y al segundo como plasmón de superficie. Estos últimos al ser excitados dan lugar al fenómeno conocido como resonancia del plasmón de superficie (en inglés: *Surface Plasmon Resonance*, SPR), el cual puede clasificarse en modos propagantes o localizados [\[60\]](#). Si el plasmón se propaga a lo largo de una interfaz plana entre un dieléctrico y un metal es un plasmón-polaritón de superficie (en inglés: *Surface Plasmon Polariton*, SPP); en caso de que el plasmón esté en la superficie de una partícula metálica, de tamaño finito, se denomina plasmón de superficie localizado (en inglés: *Localized Surface Plasmon*, LSP) y a su excitación como resonancia del plasmón de superficie localizado (en inglés: *Localized Surface Plasmon Resonance*, LSPR) [\[60,62\]](#). En el caso de las nanopartículas metálicas, el confinamiento de los electrones de conducción ocasiona que éstas presenten LSP [\[63,64\]](#), por lo cual solo trataremos la resonancia correspondiente a la LSPR.

Para comprender de una manera intuitiva la presencia del LSP en una nanopartícula metálica se empieza describiéndola como un conjunto que consta de una red de núcleos iónicos con electrones ligados y una nube de electrones de conducción que circula libremente [\[8,62,64-66\]](#). Cuando la nanopartícula es iluminada, el campo electromagnético de la luz ejerce una

fuerza sobre los electrones (si consideramos una onda plana sería la componente eléctrica de la fuerza de Lorentz). En el caso de los núcleos con los electrones ligados, la distribución de carga se distorsiona; en cambio los electrones de conducción se desplazan hacia la superficie de la nanopartícula. Como consecuencia se tiene una región donde se acumula carga negativa, mientras que en el lado opuesto se tiene una zona con carga positiva; lo cual da lugar en una primera aproximación a un dipolo eléctrico. El dipolo oscila de manera perpendicular a la dirección de propagación de la luz [Fig. 1.12] respecto a las posiciones de los núcleos con los electrones ligados, los cuales ejercen una fuerza restauradora debido a la atracción coulombiana [8,64-66].

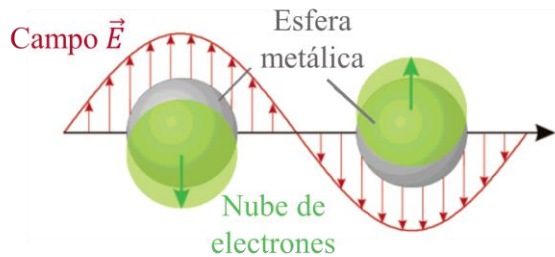


Figura 1.12: Esquema de la oscilación del plasmón para una esfera metálica, se muestra el desplazamiento de la nube de electrones de conducción respecto al núcleo debido al campo eléctrico de la luz. Tomado, traducido y adaptado de [65].

Por consiguiente, el plasmón de superficie localizado estudiado desde un enfoque clásico es análogo al oscilador forzado, lo que implica que el sistema tiene asociada una frecuencia de resonancia. Solo la radiación electromagnética con frecuencia igual a la frecuencia de resonancia es capaz de excitar el LSP; a este valor se le conoce como frecuencia de resonancia del LSP o frecuencia plasmónica [8,64,65].

La expresión que permite conocer la frecuencia plasmónica para distintos modos multipolares⁵, así como su deducción a partir de la función dieléctrica, se presentan en el apéndice B. Se sabe que los valores de la frecuencia del LSP para nanopartículas se encuentran en el rango UV y visible del espectro electromagnético [64]. Esto permite estudiar sistemas con nanopartículas metálicas usando técnicas ópticas como lo es la espectroscopía UV-Vis; la forma en la que se realiza es explicada en la sección de técnicas de caracterización, por lo que a continuación se abarcarán solo los fundamentos y consideraciones que permiten caracterizar muestras que contienen nanopartículas metálicas.

⁵ Los LSP contemplados en esta tesis se estudian por medio de la aproximación dipolar.

1.3.1 Caracterización del plasmón de superficie localizado por espectroscopía UV-Vis

Cuando la luz viaja por un medio puede ser absorbida. La interacción que da lugar a esto puede ser caracterizada por medio de una aproximación usando la Ley de Lambert-Beer, la cual establece que la intensidad de la luz I decae de manera exponencial respecto a la profundidad x en un material para una longitud de onda λ_0 :

$$I(x) = I_0 e^{-\alpha x}, \quad (14)$$

donde I_0 es la intensidad de la luz previo a interactuar con el material y α es el coeficiente de absorción (el cual ya se ha mencionado en la sección anterior). Para conocer α partimos de saber que, cuando un campo eléctrico es aplicado sobre un material, la respuesta de éste puede ser modelada por una función dieléctrica compleja con la siguiente forma [67]:

$$\varepsilon = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2. \quad (15)$$

La parte real e imaginaria ε cumplen lo siguiente:

$$\varepsilon_1 = n^2 - k^2, \quad (16)$$

$$\varepsilon_2 = 2nk. \quad (17)$$

Aquí n es el índice de refracción y k es el coeficiente de extinción. Ambas cantidades pueden ser representadas por medio del índice de refracción complejo N , el cual se relaciona con ε [67]:

$$\varepsilon = N^2, \quad (18)$$

$$N = n + ik, \quad (19)$$

y es justo a partir de k que podemos obtener el valor de α para una longitud de onda λ :

$$\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda}. \quad (20)$$

En un sistema con nanopartículas se tiene que considerar, además de la absorción, la dispersión que sufre la luz, por lo que resulta más preciso utilizar la extinción, la cual toma en cuenta ambos efectos [1]. Así se obtiene una expresión análoga a la dada por la ecuación (14) para un medio con nanopartículas en términos de la concentración de nanopartículas por unidad de volumen C y la sección transversal de extinción σ [7,64]:

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

De esta manera, si iluminamos una muestra con nanopartículas metálicas de un mismo tamaño, con radiación electromagnética UV y visible, se espera que en el espectro de absorbancia aparezca un máximo en la longitud de onda asociada a la frecuencia plasmónica; a su vez notemos que a mayor valor de σ se tendría un incremento en la absorción [64] (para saber más sobre cómo se obtiene la frecuencia de LSPR, consúltese el [apéndice B](#)). En general se opta por adquirir los espectros de absorbancia por practicidad, pues para medirla los espectrofotómetros miden la luz transmitida y se puede utilizar una relación logarítmica para conocer la absorbancia, como se verá en la sección correspondiente a la espectroscopía UV-Vis.

La forma de los espectros de absorbancia para muestras con nanopartículas puede verse modificada respecto a lo descrito anteriormente debido a los siguientes factores relacionadas a las nanopartículas y al medio en el que están:

- Tamaño de las nanopartículas
 - Clásicamente se admite que, cuando las nanopartículas tienen diámetros menores a 50 nm, el tamaño es del orden del camino libre medio de los electrones o menor, lo cual afecta la dinámica del sistema [68]; a su vez son mucho menores a las longitudes de onda usadas para hacer la espectroscopía UV-Vis. En este régimen, a mayor tamaño de las nanopartículas, la intensidad del pico de absorbancia aumenta, mientras que la anchura a media altura disminuye [64]. Adicionalmente el pico de absorbancia se corre al azul al disminuir el tamaño de las nanopartículas y, en el caso contrario, se va hacia el rojo [18,68,69]. Para nanopartículas con diámetros por encima de 100 nm se debe de considerar términos multipolares de mayor orden puesto que ya no se puede simplemente describir el plasmón por un dipolo, como consecuencia la banda de resonancia vista en el espectro de absorbancia se divide en varios picos: dos en el caso de un cuadrupolo, tres para el octopolo, etcétera. Si el tamaño de la partícula aumenta de tal manera que es mayor a las longitudes de onda en el visible se pierde el LSP y se tiene el caso de un plasmón propagante [64].
- Distribución de tamaños
 - Al momento de efectuar la medición por espectroscopía UV-Vis se ilumina una sección de la muestra según el tamaño del spot utilizado, por lo que el espectro de absorbancia nos muestra el comportamiento promedio de las nanopartículas en dicha sección. Como resultado se tiene un ensanchamiento

del pico de absorción y por ende una mayor anchura a media altura [64]. Además, en el espectro puede haber más de un máximo de absorbancia en caso de que la distribución de tamaños sea multimodal.

- Morfología de las nanopartículas
 - La SPR es afectada por la forma de las nanopartículas puesto que la fuerza restauradora del plasmón de superficie depende de la cantidad de carga acumulada en la superficie de la partícula [64]. Un ejemplo de esto son las nanovarillas metálicas, las cuales, si están orientadas de manera arbitraria, muestran dos picos de absorbancia: uno corresponde al modo longitudinal que ocurre a lo largo del eje de la varilla y el otro al modo transversal en la dirección radial. Se ha visto que variantes de la forma esférica corren la resonancia hacia mayores longitudes de onda [68].
- Medio en el que se encuentran las nanopartículas
 - Por cómo se calculó la frecuencia de resonancia del LSP, así como su sección transversal de extinción, se puede apreciar que la constante dieléctrica del medio influye en la posición e intensidad del pico de absorbancia asociado a la LSPR. Hay dos efectos que se deben al medio. El primero es que la función dieléctrica del medio determina la longitud de onda en la proximidad de la nanopartícula, alterando la geometría del campo eléctrico en la superficie de ésta. El segundo efecto se debe a que durante la excitación del LSP la acumulación de carga en la nanopartícula crea un campo eléctrico en sus alrededores que induce la polarización del medio dieléctrico y trae como resultado la acumulación de carga en la interfase entre el medio y la nanopartícula. Esta acumulación compensa aquella debida al movimiento de los electrones de conducción en la nanopartícula, reduciendo la carga neta en la superficie; esto provoca que la fuerza de restauración también sea reducida, ocasionando una menor frecuencia de resonancia y por lo tanto haciendo que la banda de resonancia del LSP se corra a longitudes de onda mayores. La disminución de carga será mayor para aquellos medios con valor de función dieléctrica alta puesto que la polarización incrementa [64,68].
- Interacción entre las nanopartículas
 - Dado que la excitación del LSP induce un campo eléctrico en la zona adyacente a las nanopartículas, si éstas se encuentran muy próximas el campo neto aplicado en las posiciones de las nanopartículas será tanto la de la luz incidente como aquel debido a otras nanopartículas. Esto modifica las

condiciones de resonancia y, en general, corre la banda de resonancia hacia el rojo e incrementa la anchura a media altura. El efecto de la interacción de una nanopartícula con el resto se debe primordialmente a aquellas nanopartículas adyacentes [64].

- Límite de grano
 - Se ha reportado que el límite (borde) de grano para nanoestructuras metálicas influye en la atenuación del plasmón. El efecto se cree que depende de su orientación, su posición a lo largo de la partícula respecto a los nodos de resonancia plasmónica y cuan presentes están ángulos entre los bordes de grano muy amplios o estrechos [70].

1.4 Óxido de zinc (ZnO)

El óxido de zinc (ZnO) es un semiconductor binario tipo II-VI con un peso molecular de 81.37 g/mol y un peso atómico promedio de 40.69 [71]. Este compuesto está formado por zinc (Zn) y oxígeno (O), los cuales son elementos de los grupos IIb y VIa con números atómicos 30 y 8, respectivamente. En bulto es un polvo de color blanco, aunque su forma mineral, la cincita, puede presentar desde color amarillo hasta rojo, dependiendo de las impurezas que contenga [72].

A temperatura y presión ambiente el ZnO cristaliza en una estructura tipo wurzita (B4) [Fig. 1.13], que consiste en una red hexagonal caracterizada por dos subredes interconectadas de Zn^{2+} , en la cual cada anión está rodeado por cuatro cationes localizados en las esquinas de un tetraedro y viceversa. Los parámetros de red de la celda unitaria tipo hexagonal asociada al ZnO son $a = 3.2495 \text{ \AA}$ y $c = 5.2069 \text{ \AA}$ [73].

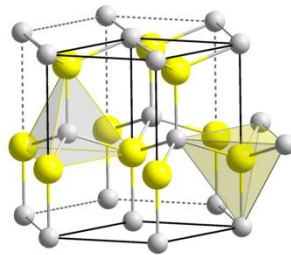


Figura 1.13: Estructura wurzita.

La coordinación tetraédrica de la estructura tipo wurtzita da lugar a una simetría polar a lo largo del eje hexagonal (también conocido como “eje *c*” debido al parámetro de red asociado a éste), la cual es responsable de muchas de las propiedades del ZnO, como el que presente efecto piezoeléctrico; además que es clave para el crecimiento de cristal y generación de defectos. Adicionalmente, la coordinación es un indicador común de un enlace covalente tipo sp^3 por lo que, a pesar de que el enlace Zn-O tenga rasgos fuertemente iónicos, el ZnO yace en el límite entre las categorías de compuesto iónico y covalente [73,74].

El ZnO también puede presentar estructuras tipo blenda de zinc (B3) o halita (B1). La primera solo es estable si se crece el ZnO sobre sustratos cúbicos mientras que la segunda es una fase metaestable conseguida a altas presiones (~ 10 GPa) [73,74].

El ZnO a 300 K tiene una brecha de bandas de tipo directa con un valor de 3.37 eV [74,75] así como una energía de amarre de excitón amplia de aproximadamente 60 meV [73-75]. Dichas características lo hacen un material de interés en las áreas de electrónica, fotónica y sensores [76].

Una aplicación del ZnO es como un fotocatalizador con una alta actividad química. Al ser irradiado por fotones con una energía mayor a la brecha de energía del ZnO (como aquellos asociados a la radiación ultravioleta) se promueven reacciones de oxidación en la superficie de este material [77]. El ZnO muestra un desempeño comparable al de otros semiconductores, como el óxido de titanio (IV) (TiO_2) [78].

Las películas delgadas de ZnO poseen propiedades que las hacen tener potencial para diversas aplicaciones. Por ejemplo, se pueden usar como películas transparentes conductoras (PTC), puesto que al doparse con impurezas dichas películas han mostrado una transparencia por encima del 90% en la región visible y una resistividad de alrededor de $5 \times 10^{-4} \Omega \cdot cm$ [77]. Las PTC se utilizan particularmente en celdas solares y ventanas energéticamente eficientes [79].

La conductividad térmica del ZnO a escala nanométrica disminuye considerablemente respecto al valor en bulto ($\sim 100 W/m \cdot K$); para películas con espesor de 80–276 nm se reportó un valor de entre 1.4 y 6.5 $W/m \cdot K$ y un comportamiento decreciente si el espesor se reduce [80].

También se ha reportado el uso de películas delgadas de ZnO nanoestructuradas, particularmente aquellas texturizadas y porosas, en biosensores y sensores de gas debido a la baja toxicidad, gran habilidad de adsorción, alta eficiencia catalítica y capacidad de transferencia de electrones [81]. Por sus propiedades piezoeléctricas, las películas delgadas de ZnO han sido también estudiadas para su posible uso en sensores de superficie de onda acústica (SAW) [82].

1.5 Oro (Au)

El oro (Au) es un elemento químico con configuración electrónica $[Xe] 4f^{14} 5d^{10} 6s^1$; tiene una masa atómica de 196.9665 u y número atómico 79. Está ubicado en el grupo 11, periodo 6 y bloque *d* de la tabla periódica, por lo cual es considerado un metal de transición. En bulto muestra una coloración amarilla rojiza y es sólido en condiciones estándar de temperatura y presión. Es un material con una estructura cúbica centrada en las caras (FCC) que, en bulto, es no magnético, poco reactivo (metal noble), maleable y dúctil; además de que conduce bien el calor y la electricidad. En la [tabla 2](#) se resumen algunas de las propiedades físicas del Au.

Tabla 2: Propiedades físicas del Au en bulto. Basado en [\[20,83\]](#).

Propiedad	Valor
Punto de fusión (T_m)	1337 K
Punto de ebullición	3129 K
Densidad	19.3 g/cm ³
Capacidad calorífica (a 25 °C)	0.129 J/(g · K)
Conductividad térmica (a 25 °C)	3.17 W/(cm · K)
Calor latente de fusión	221 J/g
Reflectividad ($\lambda = 248$ nm)	32.9 %
Coefficiente de absorción ($\lambda = 248$ nm)	829187 cm ⁻¹
Tensión superficial (a T_m)	1140 dyn/cm

Las nanoestructuras de Au son uno de los materiales más estudiados puesto que éstas presentan propiedades electrónicas, ópticas, térmicas y catalíticas diferentes al Au en bulto, lo cual las vuelve atractivas para potenciales aplicaciones en las áreas de física, química, biología, medicina y ciencia de materiales, así como sus diferentes campos interdisciplinarios [\[5,84,85\]](#). Por ejemplo, las nanopartículas de Au tienen un punto de fusión menor [\[86\]](#), son excelentes catalizadores [\[87\]](#) y pueden mostrar propiedades magnéticas [\[88\]](#). En el caso de las películas delgadas de Au se pueden usar en sensores [\[89\]](#), textiles electrónicos [\[90\]](#), generadores de propiedades ópticas no lineales [\[91\]](#) o para dispositivos para espectroscopía Raman mejorada en la superficie (en inglés: “*Surface Enhanced Raman Spectroscopy*”, SERS) [\[92\]](#).

Particularmente sobre las propiedades ópticas de las nanopartículas de Au, en 1857 Michael Faraday presentó un artículo donde estudiaba la interacción de la luz con partículas metálicas “muy pequeñas”; particularmente se enfocó en el color rubí producido por una solución acuosa con partículas de Au de tamaño “diminuto”, el cual se muestra en la [figura 1.14](#)

[5,93,94]. Faraday atribuyó este efecto “a una mera variación en el tamaño de las partículas” [8]. Antes de esto ya se tenía registro del uso de Au para producir vidrio con color rubí o rojo en la época de los romanos y de los egipcios [94].

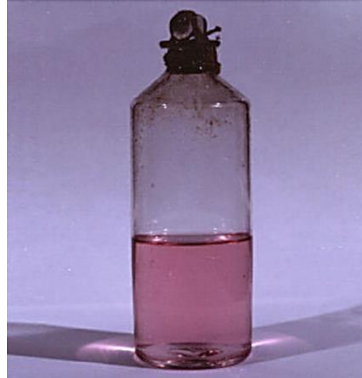


Figura 1.14: Coloide de Au de color rubí de Michael Faraday. Tomado de [94].

Por lo visto en la sección dedicada al LSP, sería en 1908 cuando el trabajo de Mie permitió atribuir el cambio de color que muestra el Au en bulto respecto a su forma nanométrica a la LSPR. La frecuencia de resonancia del LSP correspondiente a las nanopartículas esféricas de Au se encuentra en el rango de los 520 a 580 nm [7], lo cual también se observa en el modo transversal cuando se tienen nanovarillas [Fig. 1.15] [5].

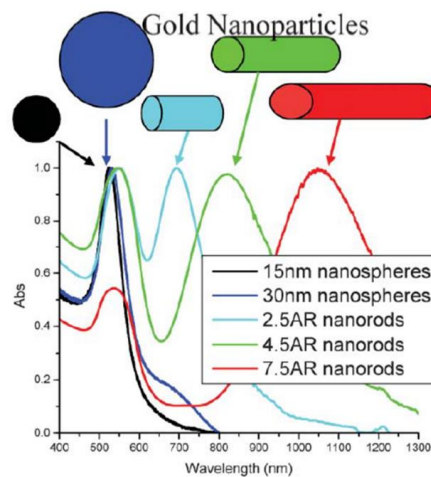


Figura 1.15: Espectros de absorción para nanoesferas y nanovarillas de Au; notamos que para las nanovarillas hay dos picos correspondientes a los modos transversal (en la región de entre 500 y 600 nm) y longitudinal (posicionados en valores mayores a 650 nm). Tomado de [5].

Una forma en la cual se pueden usar las nanopartículas de Au es teniéndolas sobre algún sustrato sólido. Algunos de los métodos utilizados para conseguir esto incluyen el crecimiento por deposición química de vapor [95], litografía de nanoesferas [96], deposición física de vapor [97] y pulverización catódica [85,98], además de recurrir a la inmovilización de nanopartículas prefabricadas a partir de coloides [99] o el tratamiento térmico de películas delgadas de Au por recocido térmico [14] o irradiación láser [14,18,20,22,23,37,40].

Sobre la irradiación láser se tiene que el primer estudio sobre la fabricación de nanopartículas de Au por ELN sobre sustratos con óxidos metálicos fue publicado por Henley *et al.* en 2005 [20] (La descripción detallada se ofrece en la segunda sección de este capítulo). En este trabajo se encontró de manera experimental que la fluencia requerida para fundir y generar nanopartículas a partir de películas delgadas de Au crecidas sobre SiO₂/Si, con espesores de 10 y 20 nm, era de 175 y 75 mJ/cm² respectivamente.

1.6 Técnicas de caracterización de películas delgadas y nanopartículas

1.6.1 Espectroscopía UV-Vis

Una herramienta útil para estudiar la interacción de la radiación electromagnética comprendida por el ultravioleta y el visible (200 – 780 nm) con la materia es la espectroscopía UV-VIS. El principio físico detrás de esta técnica es la absorción de fotones emitidos en el rango UV-Vis por parte los electrones en estado basal de un medio material, los cuales son promovidos a estados excitados; estas transiciones electrónicas son las que se miden. En la espectroscopía UV-Vis generalmente se obtienen los espectros para dos parámetros ópticos: la transmitancia y la absorbancia.

La transmitancia resulta ser la fracción de la radiación electromagnética a una longitud de onda dada que atraviesa un medio material finito y se describe por la siguiente ecuación:

$$T(\lambda) = \frac{I(\lambda)}{I_0(\lambda)}. \quad (22)$$

Aquí I_0 es la intensidad de dicha radiación al incidir sobre el medio mientras que I es la intensidad de la radiación electromagnética una vez que lo ha atravesado.

La absorbancia es valor asociada a la atenuación de la luz que atraviesa un medio finito y se define a partir de la Ley de Beer Lambert de la siguiente manera:

$$A(\lambda) = -\log_{10}[T(\lambda)]. \quad (23)$$

Esta cantidad no debe ser confundida con la extinción óptica, la cual toma en cuenta efectos de luminiscencia y dispersión [100].

Para realizar espectroscopía UV-Vis se utiliza un equipo que incluye lo siguiente:

- Una fuente que emita en las regiones del ultravioleta y visible del espectro electromagnético.
- Una montura donde se coloque la muestra a analizar y que no obstruya el paso de luz.
- Un arreglo óptico que cumpla las siguientes funciones:
 - Permite llevar la radiación de la fuente hacia la muestra. En el caso de un estudio para irradiación de películas delgadas, el arreglo debe de contar con un mecanismo que permita enfocar o restringir el haz a la región de interés.
 - Colecta la luz que ha atravesado la muestra y la lleva al sistema de medición.
- Un sistema de medición el cual consiste en:
 - Un monocromador con el que se descompone la radiación UV-Vis en sus componentes fundamentales.
 - Uno o más detectores que conviertan los fotones en corriente eléctrica, la cual será más intensa si se reciben más fotones de cierta longitud de onda.

1.6.2 Perfilometría óptica

La perfilometría es una técnica utilizada para medir el espesor de películas delgadas y recubrimientos, la cual se basa en la comparación de la topografía del depósito a estudiar y una superficie de referencia.

Si se tiene una sección limpia de sustrato, tal que haya un corte transversal lo más definido posible de la película o recubrimiento, se puede estimar el grosor de cualquiera de las dos últimas estructuras al calcular la diferencia de alturas entre las dos superficies. Para ello es necesario durante el depósito sobreponer sobre el sustrato algún tipo de material con bordes bien delimitados, como lo es un pedazo obtenido de una oblea de Si en la dirección preferencial de corte.

La perfilometría se realiza por medio de un equipo llamado perfilómetro, el cual puede utilizar tanto medios mecánicos como ópticos. En el primer caso se recurre al uso de una punta fina que barre la superficie y cuyos movimientos son convertidos en señales eléctricas que permiten trazar la topografía del material depositado. En el segundo se recurre a un arreglo óptico llamado interferómetro; aquí el funcionamiento se basa en el concepto de diferencia de camino óptico [101,102].

El perfilómetro óptico usa un haz de luz que pasa por un divisor de haz que dirige la mitad del haz hacia el sustrato de interés, enfocándolo con un objetivo, y la otra mitad hacia un espejo de referencia que tiene la característica de ser casi perfectamente plano [103].

Cuando la distancia recorrida por la luz en ambas direcciones es la misma los haces que fueron divididos, al ser reflejados en las superficies del espejo y sustrato, en el momento en que se recombinan sufren interferencia destructiva y constructiva, dando lugar a un patrón de franjas de interferencia que es enfocado en una cámara digital. En el interferograma resultante, las áreas de interferencia constructiva son claras y las de interferencia destructiva son oscuras; ambas se deben a la diferencia de camino óptico debido a las variaciones de altura en el sustrato, puesto que el espejo de referencia se supone plano.

Cada transición de franja clara a oscura representa una diferencia de una media longitud de onda entre la distancia recorrida por la luz hacia el espejo de referencia y aquella que se recorre hacia el sustrato. Gracias a ello es posible calcular las diferencias de altura que existen en la superficie del sustrato y a partir de esto generar un mapeo 3D de la superficie, del cual se pueden extraer los perfiles por medio de un programa computacional con los que se calcula el espesor del depósito [103].

1.6.3 Elipsometría espectroscópica

La elipsometría es un método utilizado para caracterizar las propiedades ópticas y físicas de películas delgadas y recubrimientos al brindarnos información sobre el espesor, el índice de refracción, el coeficiente de extinción y la rugosidad, por solo mencionar algunas. La técnica se basa en el cambio de estado de polarización que sufre un rayo de luz en sus componentes p y s (p para la componente paralela y s para la componente perpendicular al plano de incidencia) al reflejarse especularmente en una superficie [104].

La luz puede ser polarizada de tres formas distintas: lineal, circular o elíptica. En el primer caso las componentes están en fase (ambas alcanzan sus máximos y mínimos simultáneamente) o en contrafase (cuando una alcanza su máximo, la otra su mínimo y viceversa). Para el segundo caso se tiene que las componentes tienen exactamente la misma

amplitud y están desfasadas $\frac{\pi}{2}$. En el último caso las componentes no están en fase ni en desfase y pueden tener diferentes amplitudes.

Para efectuar una medición se hace incidir un haz de luz polarizada linealmente a un ángulo fijo sobre una muestra tal y como se muestra en la [figura 1.16](#). Una vez que el haz ha sido reflejado, éste ha alterado su polarización debido a la interacción con la superficie de la muestra. Dado que el ángulo de incidencia satisface la condición $0 < \theta_i < \frac{\pi}{2}$, el estado de polarización resultante del haz reflejado es elíptico.

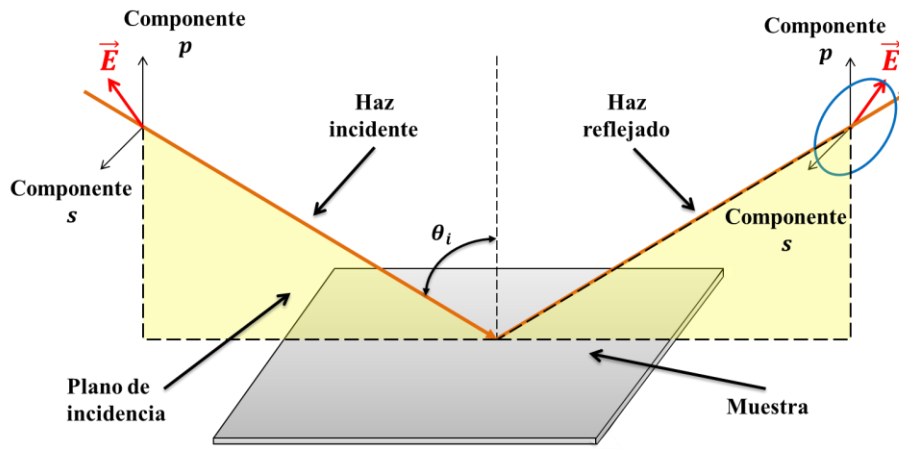


Figura 1.16: Esquema de la interacción de la luz con una muestra para realizar mediciones de elipsometría espectroscópica por reflexión. Un haz de luz incidente con polarización lineal se refleja y adquiere una polarización elíptica.

El cambio de estado de polarización del haz reflejado se mide por medio de dos parámetros de tipo experimental: Ψ (que da información sobre la amplitud) y Δ (que otorga datos sobre la diferencia de fase). Estos valores están relacionados con los coeficientes de Fresnel para reflexión de las polarizaciones lineales tipo p y s (r_p y r_s respectivamente) por medio de la siguiente ecuación [104]:

$$\rho = \tan(\Psi) e^{i\Delta} = \frac{r_p}{r_s}, \quad (24)$$

donde ρ es un valor complejo conocido como cociente de reflectancia complejo; los parámetros Ψ y Δ se obtienen respecto a la longitud de onda y al ángulo de incidencia por medio de la detección del haz reflejado por la muestra. Para obtener información respecto a las propiedades ópticas y físicas de la muestra a partir de la medición de dichos parámetros es necesario construir un modelo teórico que se ajuste a los datos experimentales y que describa la interacción de la luz con el material de modo que tenga sentido físico [104].

Cualquier elipsómetro incluye al menos los siguientes cinco elementos: una fuente de luz, un generador de estados de polarización, un portamuestra, un analizador de estados de polarización y un detector. Lo que hace que la elipsometría espectroscópica sea distinta a la convencional es que en la primera se utilizan fuentes de luz que emitan en un rango del espectro electromagnético como el infrarrojo, visible o ultravioleta, con lo cual se pueden hacer estudios respecto a la longitud de onda o energía de la luz; en el segundo caso se usa un láser en el visible, comúnmente se usa un láser He:Ne con $\lambda = 632.8$ nm, lo cual restringe la medición a un par de valores de Ψ y Δ respectivamente.

1.6.4 Espectroscopía de rayos X de dispersión de energía

La espectroscopía de rayos X de dispersión de energía (*EDS*, por sus siglas en inglés) es un método usado para identificar y cuantificar la composición elemental en muestras de tamaño muy pequeño [105]. Esta técnica es utilizada de manera habitual para estudiar películas delgadas debido a que puede realizarse de forma simultánea con técnicas de microscopía basadas en haces de electrones como lo es la microscopía electrónica de barrido (*SEM*, por sus siglas en inglés) [106].

El fundamento físico detrás de la EDS consiste en que, si un electrón ubicado en alguna capa electrónica interna recibe suficiente energía, puede desprenderse dejando un hueco, el cual, conforme pase el tiempo, será ocupado por algún electrón de alguna capa exterior del propio átomo. Para que ocurra esa transición (de un nivel de energía más alto a uno más bajo) es necesario que el electrón involucrado libere energía igual a la diferencia entre los niveles en la forma de un fotón, que puede llegar a ser un rayo X. Dado que, tanto la estructura atómica y por ende las transiciones de un átomo son únicas, la detección de los rayos X emitidos por el proceso descrito anteriormente sirve para saber qué elementos componen una muestra [107].

La técnica de EDS hace uso de un haz enfocado, ya sea de electrones (como en SEM) o de rayos X, excitando los átomos superficiales de una muestra de modo que la energía proporcionada induzca las transiciones atómicas que emiten rayos X. El análisis de las emisiones se lleva a cabo con un detector de dispersión de energía, el cual mide el número de rayos X detectados respecto a su energía [105]. La determinación de los elementos se hace comparando las energías de rayos X detectadas con una base de datos; este proceso comprende la parte cualitativa de la EDS, mientras que se puede conocer la cantidad de algún elemento presente en la muestra por medio de la tasa de detección de los rayos X, lo cual comprende el análisis cuantitativo [106].

1.6.5 Difracción de rayos X

La difracción de rayos X (XRD) consiste en la interferencia constructiva de rayos X, con el mismo valor de energía y en fase, los cuales son dispersados de manera elástica por la red cristalina de un material [108]. Este fenómeno fue descubierto por William Henry Bragg y su hijo William Lawrence Bragg en 1913 al notar que en patrones de rayos X reflejados por sólidos cristalinos, para ciertas longitudes de onda y ángulos de incidencia, aparecían picos intensos (actualmente conocidos como picos de Bragg) [109].

La explicación que dio William L. Bragg se basa en ver a un cristal como un arreglo de planos paralelos de átomos o iones con una separación fija entre estos, que se conoce como distancia intraplano d . Los requisitos que describió como necesarios para observar un pico de Bragg en un difractograma⁶ son: que los rayos X sean dispersados especularmente por las especies localizadas en algún plano y que los rayos reflejados por otros planos interfirieran constructivamente [109]. Para que ocurra lo segundo, la diferencia de camino óptico entre dos rayos dispersados en distintos planos debe ser igual a un múltiplo entero de la longitud de onda λ asociada a la radiación electromagnética utilizada. El valor de la diferencia de camino óptico se calcula recurriendo a un esquema como el mostrado en la figura 1.17, del cual se concluye que es $2d \sin \theta$, donde θ es el ángulo de incidencia [108,109].

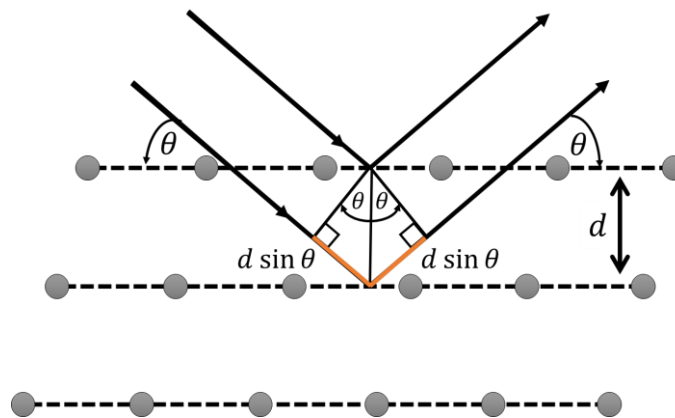


Figura 1.17. Esquema de la reflexión de Bragg para un par de planos cristalinos adyacentes separados una distancia d . La diferencia de camino óptico entre los rayos reflejados por el primer y segundo plano es de $2d \sin \theta$. Tomado y adaptado de [109].

De esta forma se obtiene la expresión que establece la condición necesaria para que se presente un pico de Bragg:

⁶ Un difractograma es una gráfica de la intensidad de un pico de difracción para una longitud de onda dada respecto al ángulo de incidencia.

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin \theta, \quad (25)$$

donde n es un número entero conocido como “orden de reflexión” y los subíndices $\{hkl\}$ denotan la distancia interplanar asociada a la familia de planos con esos índices de Miller. A esta ecuación se le conoce como “Ley o condición de Bragg”. Como consecuencia de la condición de Bragg se puede explicar por qué los picos homónimos se presentan en difractogramas hechos a estructuras cristalinas atómicas solo si se utilizan rayos X pues, para cumplir la igualdad (25), se requiere que la distancia interplanar y la longitud de onda asociada a la radiación electromagnética incidente a la estructura cristalina sean del mismo orden de magnitud. Dado que d_{hkl} es del orden de angstroms (10^{-10} m) se tiene que los fotones que satisfacen la condición de Bragg deben de tener una longitud de onda del mismo valor y por ende una energía en el rango de keV (correspondiente a los rayos X suaves).

En la actualidad para efectuar la caracterización de materiales por difracción de rayos X se utilizan equipos llamados difractómetros. Estos dispositivos incluyen habitualmente una fuente de rayos X, una superficie donde se coloca la muestra, un detector, un goniómetro y componentes ópticos como rejillas y monocromadores para manipular el haz.

La disposición de los componentes en el difractómetro puede variar según la configuración geométrica que se desea operar; por lo general en películas delgadas se suelen utilizar la de ángulo rasante y la de Bragg-Brentano. En el primero, el detector se rota en el plano de incidencia y el haz colimado se deja fijo e incide a un ángulo muy pequeño (entre 0.3° y 3°), mientras que en el segundo los dos componentes son móviles: el haz se hace incidir a un ángulo θ respecto a la superficie del sustrato; por la figura 1.17 sabemos que el haz difractado por Ley de Bragg tendrá que estar a un ángulo 2θ respecto al haz transmitido, por lo que el detector se situará en dicha posición.

La diferencia en la detección de cada configuración radica en cuáles son los planos cristalinos que ocasionan la difracción de rayos X. Para Bragg-Brentano los planos involucrados son paralelos al sustrato mientras que en ángulo rasante dichos planos están inclinados. La configuración Bragg-Brentano es la más común en los difractómetros y tiene un uso extendido para el estudio en películas delgadas, aunque es poco precisa si el espesor de la película es inferior a la profundidad de penetración del tipo de rayo X usado; en cambio la configuración de ángulo rasante garantiza que la trayectoria recorrida por los rayos-X se incremente significativamente, de tal forma que la información estructural del difractograma proviene de la película delgada y no del sustrato [110].

Capítulo 2: Metodología experimental

En este capítulo se explica detalladamente el proceso utilizado para la fabricación de nanopartículas de Au sobre ZnO en película delgada por irradiación láser. Primero se describe la preparación de las muestras con las películas delgadas tanto de Au como de ZnO, después se expone el procedimiento de irradiación de los sustratos y finalmente se describe la caracterización de los sustratos irradiados.

2.1 Fabricación de las muestras bicapa (Au+ZnO) a irradiar

Las muestras que se irradiarán consisten en sustratos de vidrio que tienen, en una de sus superficies, un sistema bicapa de películas delgadas conformado por una capa de Au sobre otra de ZnO. Para confeccionar estos sustratos se siguió el proceso descrito en la [figura 2.1](#).



Figura 2.1: Etapas del proceso para generar los sustratos bicapa de películas delgadas sobre vidrio para generar nanopartículas de Au sobre ZnO.

En las primeras dos etapas también se depositó ZnO sobre sustratos de Si con el fin de facilitar la caracterización del espesor de la capa de ZnO por perfilometría óptica.

2.1.1 Obtención y limpieza previa de los sustratos de vidrio y Si

Se utilizó vidrio y silicio cristalino como sustratos, en los cuales se llevó a cabo el crecimiento del sistema bicapa de películas delgadas de ZnO y Au. Los sustratos de vidrio fueron obtenidos de portaobjetos planos de vidrio *Corning 2947*, de $75 \times 25 \text{ mm}^2$ con un espesor de entre 0.8 a 1.1 mm, mientras que los de silicio cristalino provienen de obleas dopadas con

boro (tipo P), las cuales tienen un diámetro de 100 ± 0.5 mm, un grosor de 500 ± 25 μm , una orientación $\langle 100 \rangle$ y una resistividad de entre $1 - 5 \Omega \cdot \text{cm}$. Tanto los portaobjetos como las obleas fueron cortados para producir sustratos rectangulares de aproximadamente $3.5 \times 2.5 \text{ cm}^2$ y $2.5 \times 2 \text{ cm}^2$; los valores de área fueron escogidos para garantizar la uniformidad de las películas depositadas.

Los sustratos fueron limpiados para remover contaminación y suciedad sumergiéndolos en acetona y sometidos a una limpieza ultrasónica usando un equipo *Branson Ultrasonics* 1510 R-MTH durante treinta minutos para después repetir el procedimiento con alcohol etílico absoluto. Al finalizar fueron secados usando N_2 y guardados en vacío.

2.1.2 Crecimiento de ZnO en película delgada por pulverización catódica RF reactiva

Se creció una película delgada de ZnO sobre los sustratos de vidrio y silicio, utilizando un sistema de pulverización catódica RF con magnetrón dotado de un blanco de ZnO en forma de disco de 2" de diámetro con una pureza del 99.9%.

Este procedimiento se efectuó en una cámara de vacío esférica de acero inoxidable. Ésta cuenta con un sistema de vacío conformado por: una bomba mecánica y una turbomolecular, un controlador de flujo de entrada de gases, así como con módulos de registro y control de presión, tipo baratrón y pirani/cátodo caliente; para realizar la pulverización catódica RF con magnetrón incluye una fuente de potencia a radiofrecuencia (13.56 MHz) con acoplador de impedancias.

Para realizar un depósito se colocaron tanto un sustrato de vidrio como uno de silicio sobre una base metálica, montada sobre un sistema de calentamiento (horno) con control de temperatura, de modo tal que el ángulo formado por las superficies del blanco y los sustratos fuese de $\sim 66^\circ$ y que la distancia entre éstas fuese aproximadamente de 10 cm. Tanto el blanco como los sustratos están dotados cada uno con un sistema de refrigeración y una cobertura móvil metálica de protección llamada obturador o *shutter*. El montaje se muestra en la [figura 2.2](#).

Para realizar los depósitos, una vez colocados los sustratos en su sitio y estando cubiertos por el obturador respectivo, se bajó la presión dentro de la cámara hasta alcanzar un valor de entre $4.8 \times 10^{-4} - 8.67 \times 10^{-4}$ Pa, con el fin de minimizar la presencia de cualquier gas residual en el ambiente. Después se elevó la temperatura de los sustratos hasta 400°C , se les dejó durante 30 min y se introdujo la mezcla de gases de Ar y O_2 (28 sccm y 7 sccm, respectivamente) hasta llegar a una presión de trabajo de aproximadamente 0.67 Pa, valor

mínimo con el cual se puede realizar la pulverización catódica de modo que la composición de Zn y O sea 1: 1 con este arreglo, según se tiene registro con trabajos previos [35,111].



Figura 2.2: Configuración utilizada para realizar el crecimiento de películas delgadas de ZnO mediante *sputtering* RF.

Posteriormente, se descubrió el blanco de ZnO y se produjo el plasma, incrementando gradualmente la potencia de 30 a 60 W, con una rampa de 10 W cada 10 s. Cuando se alcanzó este valor de potencia, se dejó que el proceso de pulverización catódica limpiase la capa de óxido superficial del blanco durante 3 min (proceso también conocido como *presputtering*) para que después se descubriesen los sustratos y se efectuase el depósito durante 30 min.

Para caracterizar el espesor de los depósitos de ZnO a una muestra fabricada en Si se le colocó una pieza rectangular de Si cubriendo desde el centro al borde del sustrato, de modo que una sección quedase sin depósito y con un borde definido (a lo cual se le conoce como un escalón radial); a esta muestra se le hizo un estudio por perfilometría óptica con un equipo *Zygo Nexview*.

La estructura cristalina de la película se determinó por difracción de rayos X, al estudiar uno de los sustratos de vidrio con depósito de ZnO, usando un equipo *Rigaku Ultima IV* con modo de medición haz paralelo/Bragg Brentano, de 20 a 60°, una velocidad de medición 1°/min y resolución de 0.02°.

Finalmente, se midió la transmitancia de los sustratos resultantes por espectrofotometría UV-Vis usando un espectrofotómetro UV-VIS-NIR *Cary 5000*. A partir de este parámetro se determinó el valor de la brecha de energía, sabiendo que el ZnO presenta una brecha de transición directa [112], por el método de Tauc; en éste se utiliza una dependencia característica entre el coeficiente de absorción α y la energía asociada a la brecha E_{brecha} , que se calcula con la teoría cuántica [113]:

$$\alpha \sim \frac{(h\nu_{fotón} - E_{brecha})^{\frac{1}{2}}}{h\nu_{fotón}}, \quad (26)$$

donde h es la constante de Planck y $\nu_{fotón}$ es la frecuencia asociada a un fotón incidente al material. De esta manera, si se grafica $(\alpha h\nu_{fotón})^2$ contra $h\nu_{fotón}$, se tiene una línea recta que corta al eje de la energía en el valor de la brecha de energía. El coeficiente de absorción se calcula a partir de la transmitancia como consecuencia de la Ley de Beer-Lambert:

$$\alpha(\lambda) = \frac{A(\lambda)}{l} = \frac{2 - \log_{10}(\%T(\lambda))}{l}, \quad (27)$$

donde l es el espesor de la película delgada, A es el valor de la absorbancia y %T es el porcentaje de transmitancia.

2.1.3 Crecimiento de película delgada de Au por pulverización catódica DC

Para crecer las películas delgadas de Au se usó un equipo de pulverización catódica DC con magnetron *SC7620 Mini Sputter Coater* marca *Quorum Technologies* acoplado a una bomba mecánica.

El equipo consta de una cámara de vacío de vidrio de 10 cm de diámetro, dentro de la cual tiene en la tapa superior un cabezal básico para pulverización catódica con magnetron sobre el que se montó como blanco un disco de Au, de 57 mm de diámetro por 0.1 mm de espesor. En la parte baja cuenta con una plataforma móvil sobre la que se colocan los sustratos previamente recubiertos de ZnO y que está ajustada de modo que la distancia entre la superficie de ésta y el blanco fuese de aproximadamente 5 cm. Además, se le dotó con un obturador con el fin de realizar la limpieza previa del blanco por pulverización catódica. El equipo no tiene un sistema de refrigeración debido a sus dimensiones, por lo que solo permite depósitos en múltiplos de treinta segundos y que no excedan los tres minutos. La presión alcanzada sin entrada de Ar es de 7 Pa, mientras que al realizar la pulverización catódica con

intensidades de corriente eléctrica de 20 y 25 mA, la presión se encuentra en un rango de entre 10 y 200 Pa.

Primero se caracterizó la tasa de depósito del equipo al crecer películas delgadas de Au sobre sustratos de vidrio limpios a 20 y 25 mA de corriente eléctrica durante 120 y 180 s. Posteriormente se obtuvo el espesor por medio de elipsometría, llevada a cabo con un equipo *J. A. Wollam Co. Alpha-SE*, para comparar con los datos reportados de las tasas de crecimiento esperados para Au por el fabricante, que son de 8 nm/min para 20 mA y de 9 nm/min para 25 mA [114]. Una vez establecidos los espesores de las películas se escogió la condición que garantizase un valor de alrededor de 20 nm.

Posteriormente, se realizaron los crecimientos de películas delgadas de Au sobre los sustratos con depósito de ZnO. Para efectuar comparaciones de las distintas capas del sustrato se cubrió con un pedazo de oblea de Si una sección del sustrato. La configuración para el crecimiento se muestra en la [figura 2.3](#).

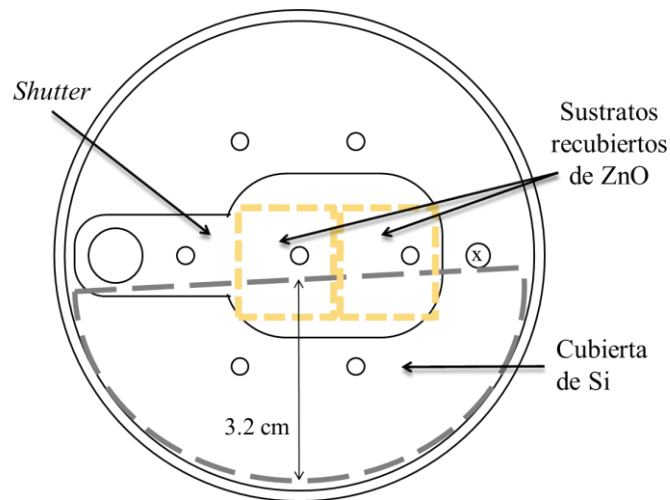


Figura 2.3: Vista superior de la plataforma donde se colocan los sustratos en el equipo *SC7620 Mini Sputter Coater* donde se muestra la inclusión de un pedazo de oblea de Si entre una sección de sustrato y el *shutter* para generar el escalón entre el ZnO y Au depositado.

2.2 Fabricación de las nanopartículas de Au y su caracterización

Para la formación de las nanopartículas de Au sobre el ZnO se irradiaron los sustratos bicapa usando un láser de excímero *Coherent COMPex KrF* con emisión en $\lambda = 248$ nm, rango de energía entre los 165 y 350 mJ, spot rectangular a la salida del láser de 3 cm \times 1 cm y una duración de pulso de 25 ns.

2.2.1 Estudio del perfil del haz

Para definir el arreglo que se utilizará con el fin de irradiar las muestras es necesario determinar el perfil del haz, pues así se puede escoger la región más uniforme al hacer pasar la emisión por un agujero con la forma adecuada (a esto se le llama una máscara); por lo que se estudió el haz haciendo un mapeo de energía en forma de retícula (o malla) utilizando el arreglo mostrado en la [figura 2.4](#). La caracterización se realizó tanto para la emisión sin modificar, como para la obtenida al atravesar el elemento homogeneizador. Este montaje consiste en una máscara rectangular hecha de navajas de 1×1.1 mm, colocada sobre un soporte en una mesa XYZ controlada por computadora, la cual, al ir moviendo de posición 1 mm en la dirección horizontal y 1.1 mm en la vertical, permite el paso de luz del haz de una cierta región hacia el detector, lo que permite recabar la información de la distribución espacial de energía.

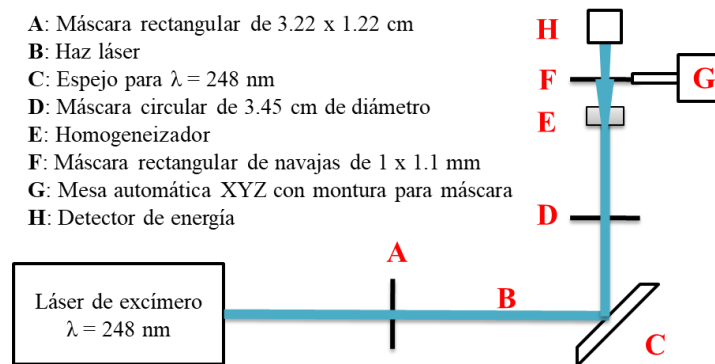


Figura 2.4: Montaje para la caracterización del spot generado por el láser de excímero *Coherent COMPex* homogeneizado; las máscaras en las posiciones A y D sirven para limitar aquellos efectos de divergencia que puedan dañar las monturas del espejo y homogeneizador. Para efectuar el estudio de perfil de haz que emite el láser sin modificar, simplemente se retira el homogeneizador del arreglo.

2.2.1.1 Mapeo del spot del láser sin modificar y homogeneizado

En la [figura 2.5](#) se muestran las superficies de energía obtenidas para el haz sin alterar y cuando pasa por el elemento homogeneizador. Como se explicó anteriormente, la energía se midió por medio del mapeo espacial con un área de 1×1 mm usando una máscara cuadrada del mismo tamaño, así el spot que pasa el píxel se proyecta sobre un detector de energía.

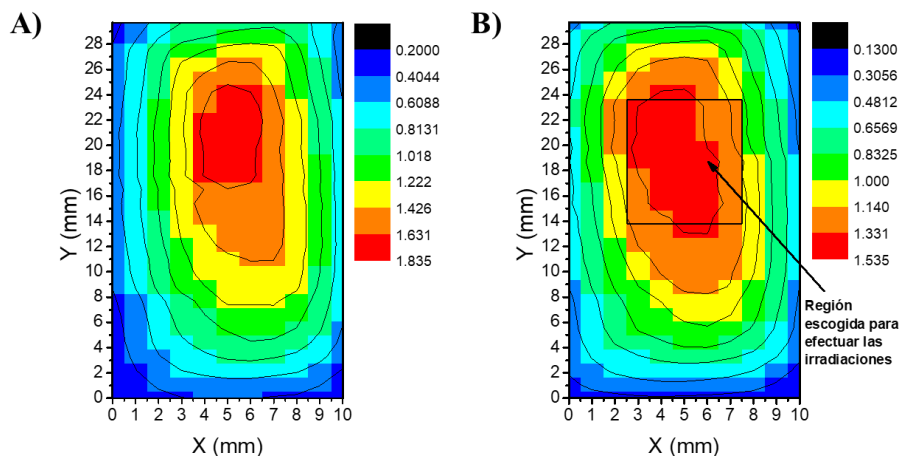


Figura 2.5: Gráficas de contorno de la energía del spot emitido por el láser de excímero ($\lambda = 248 \text{ nm}$) para A) el haz sin modificar y para B) el haz que atraviesa el homogeneizador óptico. Se muestran los píxeles de $1 \times 1.1 \text{ mm}$ coloreados según el valor de energía correspondiente y las curvas de nivel de la escala presentada.

Al comparar las gráficas de contorno del spot [Fig. 2.5], se observa que el homogeneizador ofrece una región con energía uniforme más amplia en el centro del spot, a costa de disminuir la energía del haz original. Esto resulta conveniente para la fabricación de nanopartículas pues permite que se escoja una sección del haz cuya energía promedio sea similar, dando un perfil muy parecido a uno plano (también conocido como *top-hat*), y con ello se obtenga una distribución homogénea de nanopartículas. De aquí el que se opte por utilizar el haz que pasa por el homogeneizador para las irradiaciones hechas; en la gráfica de contorno B) de la [figura 2.5](#) se indica la sección que se escogió para efectuar las irradiaciones a los sustratos con el sistema bicapa Au+ZnO. Se buscó que el rango de energía de los píxeles contenidos en la región estuviese entre 1.14 y 1.54 mJ. La región elegida tiene un tamaño de $1 \text{ cm} \times 0.5 \text{ cm}$ y la peculiaridad de que el valor promedio para cada píxel es de $1.4 \pm 0.1 \text{ mJ}$.

2.2.2 Irradiación de las muestras y caracterización *in situ* de la absorbancia

Una vez escogida la región del haz que se utilizó para las irradiaciones, se diseñó y montó el arreglo para la irradiación de los sustratos bicapa [Fig. 2.6].

La configuración de la [figura 2.6](#) incluye un atenuador con el cual se reguló la cantidad de energía del haz que va hacia la muestra, una lente convergente que enfocó la emisión láser sobre el sustrato que se encontraba sobre una mesa de desplazamiento automático XYZ. Además, se acopló un sistema de espectroscopía UV-Vis, el cual consiste en una fuente de

luz *Ocean Optics* DH-2000 con lámparas de tungsteno y deuterio, un espectrómetro *Ocean Optics* HR4000CG-UV-NIR y una base móvil con monturas para fibras ópticas y óptica de enfoque, acopladas a la fuente y el espectrómetro. La base, al desplazarse hacia la posición del sustrato, permite tanto que el spot generado por la fuente quede exactamente en la posición de la zona irradiada, como que la luz sea colectada y llegue al espectrómetro. Los espectros se graficaron usando el programa *Ocean View* 1.6.7.

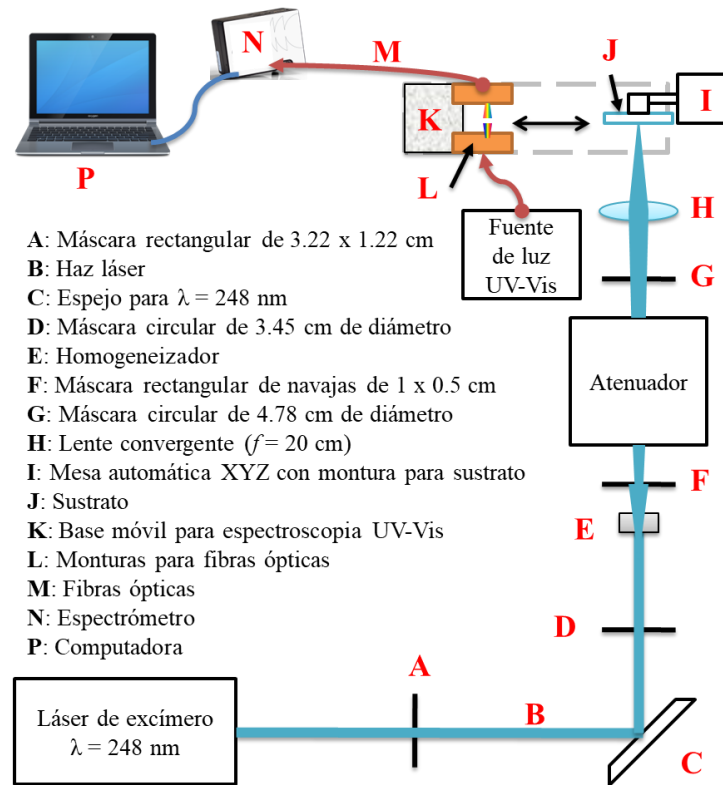


Figura 2.6: Arreglo para la irradiación de los sustratos bicapa. La máscara en la posición G sirve para bloquear, por seguridad, la emisión asociada a órdenes de difracción diferentes a 0 ocasionados por el elemento homogeneizador.

Para fabricar las nanopartículas en los sustratos bicapa, primero se montó una muestra en la mesa automática XYZ. Después, se posicionó una región de película de Au en el punto focal de la lente que enfoca el haz que sale del atenuador [Fig. 2.6]. Finalmente se disparaba un solo pulso y se realizaba una medición *in situ* de absorbancia con el espectrómetro UV-Vis. El rango de energías usado fue de 4 a 22 mJ a la salida del atenuador y variando de 1 en 1 mJ.

Al finalizar el procesamiento de las muestras, se estimó el área del spot del láser (A) sobre la superficie del sustrato a partir del promedio de las cinco regiones irradiadas con energías más altas de cada condición. Para ello, primero se le tomó una fotografía con la cámara de

un celular a cada muestra. Posteriormente, la imagen fue analizada con el programa *ImageJ* para la obtención de las áreas de las irradiaciones. El valor resultante fue de $0.059 \pm 0.001 \text{ cm}^2$, donde el error queda dado por la incertidumbre en el promedio, el cual se expresa de la siguiente manera:

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

donde N es el número de datos considerados para obtener el promedio (que en este caso son 10) y, a su vez, A_{max} y A_{min} son los valores máximo y mínimo de estos datos. Con este parámetro se calcularon las fluencias alcanzadas en las irradiaciones, las cuales se presentan en la [figura 2.7](#).

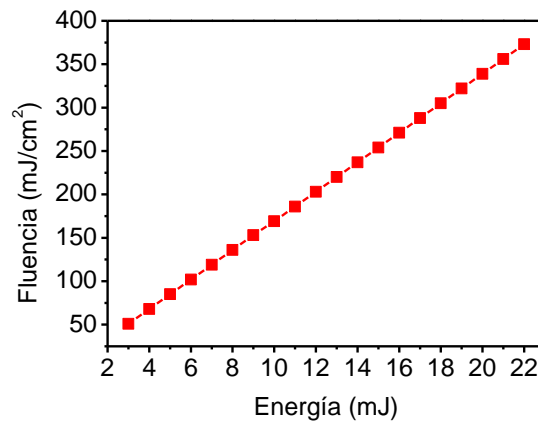


Figura 2.7: Fluencia estimada para las irradiaciones a partir tanto del área del spot como de la energía medida del pulso previo a incidir sobre la muestra (entre la lente y la muestra [\[Fig. 2.6\]](#)).

Los datos utilizados para realizar la gráfica se pueden consultar en el [apéndice C](#).

2.2.3 Caracterización de las muestras posterior a su irradiación

Las muestras irradiadas se estudiaron por medio de un microscopio electrónico de barrido JEOL *SEM* 7800. Se observaron diversas secciones de las regiones irradiadas con la finalidad de apreciar las nanopartículas resultantes y como los daños producidos a la película delgada de ZnO, como fracturas o desprendimientos. Del mismo modo, se vieron distintos segmentos de las muestras sin irradiar, tanto aquellas donde está la capa de Au y ZnO como en las que solo hay depósito de ZnO, con el fin de comparar el sustrato antes y después de la irradiación. Por último, se hizo un análisis por EDS a una zona irradiada para determinar la composición de las estructuras presentes.

Después del estudio por SEM, se utilizaron aquellas micrografías tomadas en la parte central de las regiones irradiadas para realizar conteos de nanopartículas por medio de un programa codificado en *MATLAB*. El código detecta estructuras elipsoidales y esféricas, según su redondez, y permite descartar objetos como agrietamientos o cavidades; en la [figura 2.8](#) se muestra y se explica brevemente el procesamiento de las imágenes. Con los conteos se calculó el factor de cubierta de las micrografías y se obtuvo la distribución de tamaños.

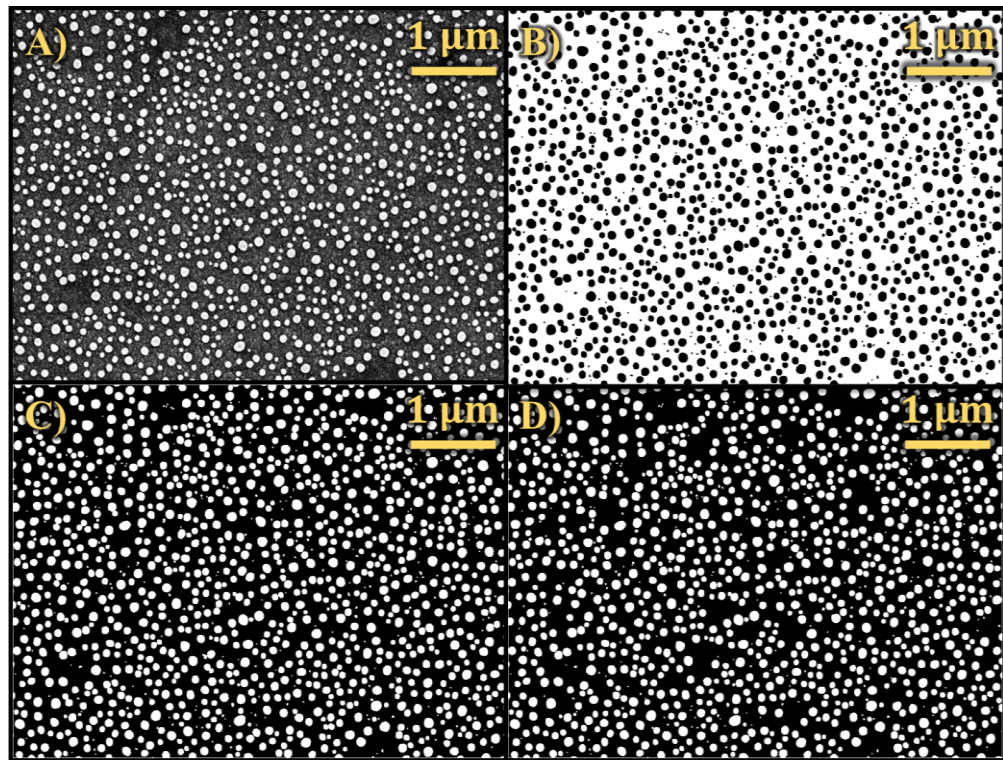


Figura 2.8: Distintas fases del procesamiento de una micrografía para obtener los conteos por medio del código de *MATLAB* utilizado. Se tienen: en A) la imagen original; en B) la interpretación del código de la imagen en escala de grises y procesada de manera inicial con la operación de erosión y un filtro paso-banda; en C) la imagen convertida en binario y en D) la imagen final con la restricción por criterio de redondez y tamaño. Es esta última la que se analiza para hacer los conteos.

Capítulo 3: Resultados y discusión

3.1 Depósito de muestras bicapa previo a la irradiación

3.1.1 Crecimiento de la película delgada de ZnO

En esta subsección se presenta la estructura, la morfología, el espesor y las propiedades ópticas de las películas de ZnO depositadas por pulverización catódica RF con magnetrón.

3.1.1.1 Espesor

La medición del espesor de la película se realizó usando la muestra preparada especialmente con un escalón en la región central. Con el perfilómetro se obtuvieron imágenes consecutivas de 3×3 mm del escalón desde el borde hasta la parte central (donde concluía el escalón). Con el software de procesamiento de las imágenes *Zygo MX 7.6.0* se graficaron perfiles perpendiculares al borde del escalón cada 0.5 mm, con los cuales se estimó el espesor calculando la diferencia de alturas entre la región cercana al borde del escalón en la región de vidrio limpio y en la de ZnO.

En la [figura 3.1](#) se muestran las mediciones de espesor en función de la posición en el sustrato. El valor más bajo de posición corresponde a una región cercana al borde del sustrato, mientras que el valor más alto es el de la parte central de la película de ZnO, donde acaba el escalón; así los valores correspondientes corresponden a secciones intermedias consecutivas entre estas zonas.

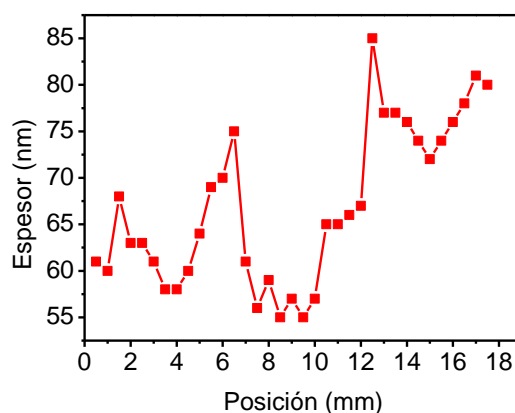


Figura 3.1: Mediciones del espesor del depósito de ZnO sobre vidrio por medio de perfilometría óptica.

Se aprecia que el depósito presenta un espesor mayor hacia el centro del sustrato, mientras que éste es menor en la región intermedia al centro y en el borde. La variación puede deberse a la disposición del blanco y el sustrato en un ángulo de $\sim 66^\circ$ en la sección inferior de estos [Fig. 2.2]; la parte de la muestra en la cual el escalón tocaba el borde fue posicionada apuntando hacia arriba, por lo que a mayor valor de posición en la figura 3.1 corresponde una zona más próxima al blanco. La súbita caída del espesor en 7 mm, y su posterior subida en 13 mm, se atribuye a que en ese segmento se encontraba la pinza que sujetaba el pedazo de Si con el cual se hizo el escalón [Fig. 3.2]. Se concluye que el crecimiento efectuado de ZnO sobre vidrio es una película delgada y tiene un espesor promedio de 67 ± 9 nm.

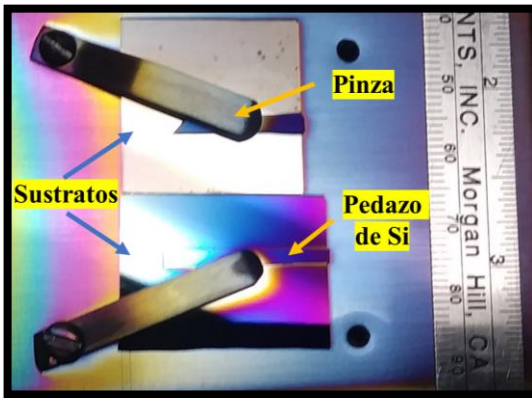


Figura 3.2: Montaje para el crecimiento de ZnO sobre los sustratos utilizados para perfilometría óptica.

3.1.1.2 Estructura y morfología

Se presenta en la figura 3.3 el difractograma obtenido por difracción de rayos X obtenido para uno de los crecimientos de ZnO sobre vidrio, como ejemplo representativo de las muestras. Del difractograma completo [Fig. 3.3/A] se observa la presencia de un único pico aproximadamente en $2\theta = 34.38^\circ$; al compararse con los picos reportados en la ficha cristalográfica JCPDS / ICDD 01-075-0576 se determinó que corresponde al plano (002) de la fase wurzita hexagonal del ZnO, con los parámetros de red $a = 0.3243$ nm y $c = 0.5195$ nm. La ficha reporta las mediciones hechas a un cristal de ZnO [115].

El hecho de que solo el pico (002) aparezca en el difractograma [Fig. 3.3/A] implica que el crecimiento está altamente orientado hacia el eje c y que los rayos difractados provienen de planos normales a la dirección [002]. Anteriormente se ha reportado que depósitos de ZnO realizados con pulverización catódica RF reactiva con magnetrón muestran una orientación preferencial (002) [79]. Debido a la configuración utilizada para la medición (Bragg-Brentano), se puede concluir que esos planos son paralelos a la superficie del sustrato.

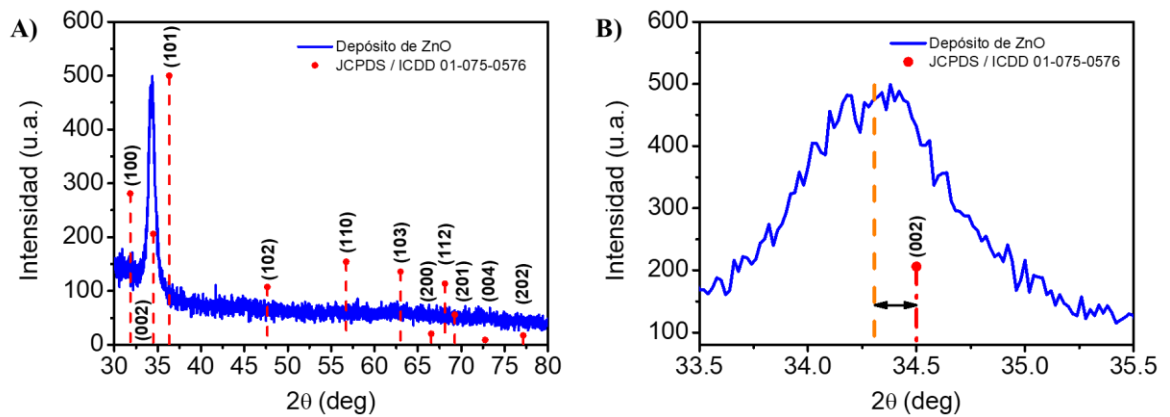


Figura 3.3: Difractograma obtenido por XRD del depósito por pulverización catódica RF con magnetrón de ZnO sobre vidrio. En A) se muestra la medición completa; en cambio, en B) se limita al rango de 33.5° y 35.5° con el fin de mostrar el corrimiento del pico (002). Las líneas rojas corresponden a las posiciones de los picos reportados para un cristal de ZnO [115].

Adicionalmente, en el difractograma restringido al intervalo $33.5^\circ - 35.5^\circ$ [Fig. 3.3/B)] se aprecia que la posición del pico (002) tiene un valor menor al reportado en la ficha cristalográfica ($2\theta = 34.5^\circ$). Se ha reportado que el corrimiento del pico de difracción indica que la película de ZnO está en un estado de estrés uniforme debido a tracción con componentes paralelas al eje c , el cual modifica la distancia entre los planos de difracción [116]. La presencia del estrés puede asociarse a la presencia de oxígeno intersticial en la estructura del ZnO. Dado que las películas fueron crecidas en una atmósfera con presión parcial de O, no resulta extraño considerar que átomos de O pudieron quedar atrapados en la red cristalina durante el proceso.

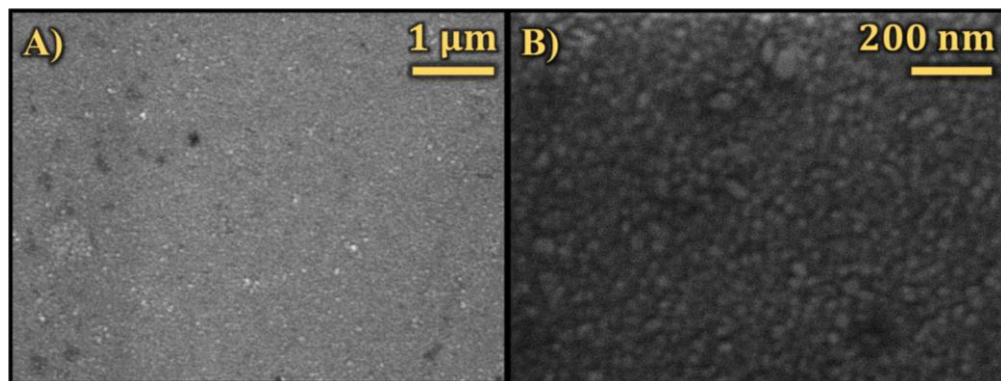


Figura 3.4: Micrografías de barrido electrónico del depósito de ZnO realizado sobre vidrio con una ampliación de A) 20,000X y B) 100,000X.

En la figura 3.4 se exhiben las micrografías de barrido electrónico de una de las películas de ZnO a 20,000X y 100,000X. En la imagen con menor aumento, la superficie del ZnO

aparenta ser lisa, aunque al observar de cerca se aprecia que el depósito está formado por cúmulos de decenas de nanómetros.

3.1.1.3 Propiedades ópticas

En la [figura 3.5](#) se muestran los espectros de transmitancia en distintas posiciones de uno de los sustratos con ZnO; las regiones estudiadas se detallan en el diagrama de la [figura 3.6](#). Las mediciones fueron obtenidas con un espectrofotómetro UV-Vis-NIR *Cary Series*, tienen como línea base la transmitancia del vidrio limpio y consideran el cero de transmitancia como el espectro obtenido al bloquear el paso de luz de la fuente por completo.

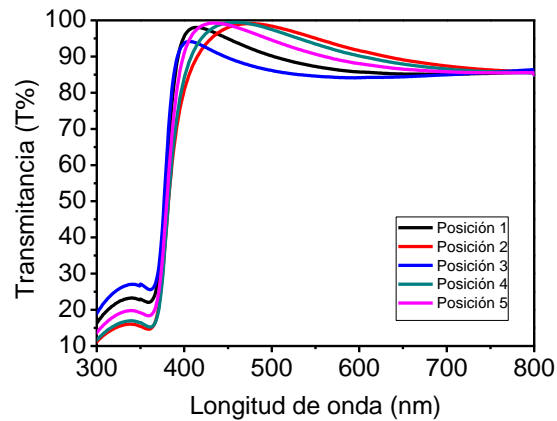


Figura 3.5: Transmitancia medida en distintas posiciones en un sustrato de vidrio con depósito de ZnO en película delgada.

La [figura 3.7](#) muestra el espectro de transmitancia de diferentes películas de ZnO depositadas bajo las mismas condiciones para estimar la reproducibilidad. De las [figuras 3.5](#) y [3.7](#) se aprecia que los crecimientos efectuados de ZnO son altamente transparentes en la región del visible, con valores de transmitancia de entre el 80 y 99%.

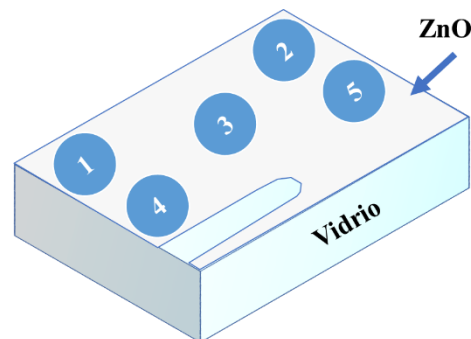


Figura 3.6: Diagrama de las posiciones donde se obtuvieron los espectros de absorbancia para los sustratos de vidrio con película delgada de ZnO.

De cada espectro se obtuvo la gráfica $(\alpha h\nu_{fotón})^2$ contra $h\nu_{fotón}$, con la cual se calculó la brecha de energía del depósito de ZnO según lo expuesto en la metodología experimental, ajustando una recta en la región lineal y estimando la intersección con el eje de las abscisas. El procedimiento se ilustra en la figura 3.8.

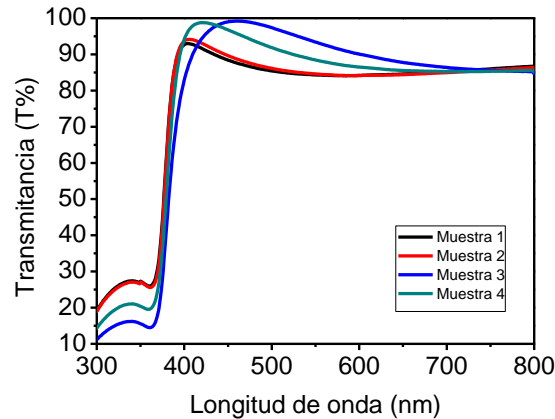


Figura 3.7: Transmitancia medida para distintos depósitos de ZnO en película delgada en la región central del sustrato.

A partir de los valores de brecha de energía calculados, se tiene que la brecha tiene un valor promedio de 3.25 ± 0.01 eV. El valor de la brecha de los depósitos resultó menor al valor reportado para el bulto de 3.37 eV [73], lo cual resulta consistente con lo reportado por Kumar *et al.* [117] en donde se observa que, para depósitos efectuados con una temperatura de sustrato de alrededor de 400 – 450 °C, la brecha disminuía al valor que exhiben nuestras muestras. El corrimiento al rojo se atribuye a la relajación del estrés compresivo en la estructura de la película.

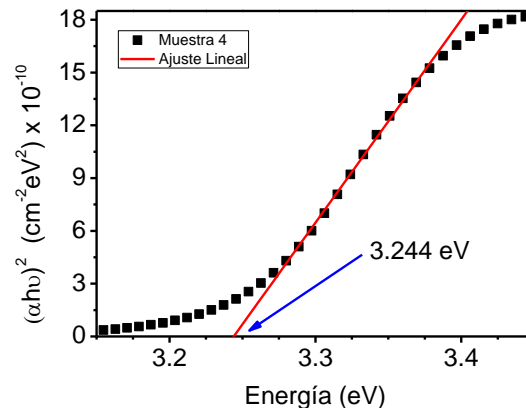


Figura 3.8: Gráfica del coeficiente de $(\alpha h\nu)^2$ contra la energía de fotón para una película delgada de ZnO. En la región lineal se ajusta una recta cuyo valor en la intersección con el eje de la energía de fotón resulta la energía de la brecha entre las bandas de conducción y valencia de la película.

3.1.2 Crecimiento del Au

En esta subsección se presenta el estudio del espesor de los depósitos de Au sobre el sistema ZnO+vidrio por pulverización catódica DC, así como sus propiedades ópticas.

3.1.2.1 Espesor

Dado que el equipo para el crecimiento de la capa de Au era nuevo, lo primero que se realizó fue caracterizar el espesor y la tasa de depósito sobre vidrio y comparar con lo reportado por el fabricante. La técnica utilizada fue la elipsometría espectroscópica, la cual se realizó en colaboración con el Laboratorio de Nanofotónica Avanzada del Instituto de Física de la UNAM por la Fís. Elizabeth Mendoza Sandoval, bajo la supervisión del Dr. Giuseppe Pirruccio.

Se estudiaron cuatro posibles condiciones de crecimiento con la intensidad de corriente eléctrica tomando valores de 20 y 25 mA, con tiempos de depósito de 120 y 180 s. La presión requerida para lograr estas intensidades oscila entre los 10 y 200 Pa. En cada caso se analizaron dos muestras a tres ángulos del equipo de elipsometría (65.4°, 70.41° y 75.39°).

Para obtener el modelo que ajuste los datos de las mediciones se realizaron las siguientes consideraciones:

- Para la capa de Au se utilizaron los datos para las funciones n y k de mediciones previas de películas delgadas de Au depositadas por este equipo, procediéndose a realizar un ajuste usando una función *B-spline* e imponiendo como restricción el cumplimiento de las relaciones de Kramers-Kronig⁷.
- El sustrato de vidrio considera un espesor de 1 mm y es modelado con la ecuación de Cauchy⁸.
- El modelo toma en cuenta las reflexiones que ocurren en la parte trasera tanto de la capa como del sustrato.

A partir de los modelos ajustados a cada medición se estimó el espesor promedio de cada condición de crecimiento. En la [tabla 3](#) se muestran estos valores con su error asociado.

⁷ Las relaciones de Kramers-Kronig vinculan las partes real e imaginaria del índice de refracción complejo [Ec. (19)]; su cumplimiento es consecuencia de que la susceptibilidad eléctrica sea una función causal. Las relaciones pueden consultarse en [109].

⁸ La ecuación de Cauchy es una relación empírica entre el índice de refracción y una longitud de onda dada para materiales transparentes. Su forma general es: $n(\lambda) = A + \frac{B}{\lambda^2} + \frac{C}{\lambda^4} + \dots$, donde A, B, C, \dots son coeficientes que se pueden determinar a partir del ajuste a mediciones del índice de refracción [66].

Tabla 3: Medición por elipsometría espectroscópica del espesor de depósitos de Au sobre vidrio limpio a diferentes condiciones de intensidad de corriente y tiempo.

Intensidad (mA)	120 s	180 s
20	17 ± 1 nm	27 ± 1 nm
25	20 ± 2 nm	32 ± 2 nm

Los espesores promedio se compararon con lo reportado por el fabricante del equipo de pulverización catódica DC. Estos valores se presentan en la [tabla 4](#).

Tabla 4: Espesor reportado por el fabricante del equipo de los depósitos de Au sobre vidrio limpio a diferentes condiciones de intensidad de corriente y tiempo [114].

Intensidad (mA)	120 s	180 s
20	16 nm	24 nm
25	18 nm	27 nm

De ambas tablas se observa que los espesores reportados por el fabricante caen dentro del rango otorgado por el error experimental de las mediciones de los depósitos realizados a 120 s. En contraste, los espesores para 180 s difieren de lo que el fabricante indica. Por tanto, se definieron las condiciones de crecimiento a utilizar sobre el ZnO, las cuales se muestran en la [tabla 5](#).

Tabla 5: Condiciones usadas para el crecimiento de la película delgada de Au sobre ZnO para su posterior irradiación láser.

Condición	Intensidad de corriente (mA)	Tiempo de depósito (s)	Espesor estimado en vidrio (nm)
1	20	60	9 ± 1
2	20	120	17 ± 1

En lo sucesivo llamaremos de manera indistinta a las muestras irradiadas según el valor asignado en la columna de condición o en la de espesor estimado en vidrio de la [tabla 5](#). La razón por la cual se escogieron estos espesores yace en que la condición 1 tiene un grosor menor a $\delta_p(\lambda = 248 \text{ nm})$ para Au en película delgada, la cual está entre 12 y 13 nm [20,83,118,119], mientras que la condición 2 está por encima de dicho valor.

3.1.2.2 Morfología

Para los crecimientos realizados con las condiciones 1 y 2, descritas en la subsección anterior, se muestran en la [figura 3.9](#) sus micrográficas de barrido electrónico a 20,000X y 100,000X.

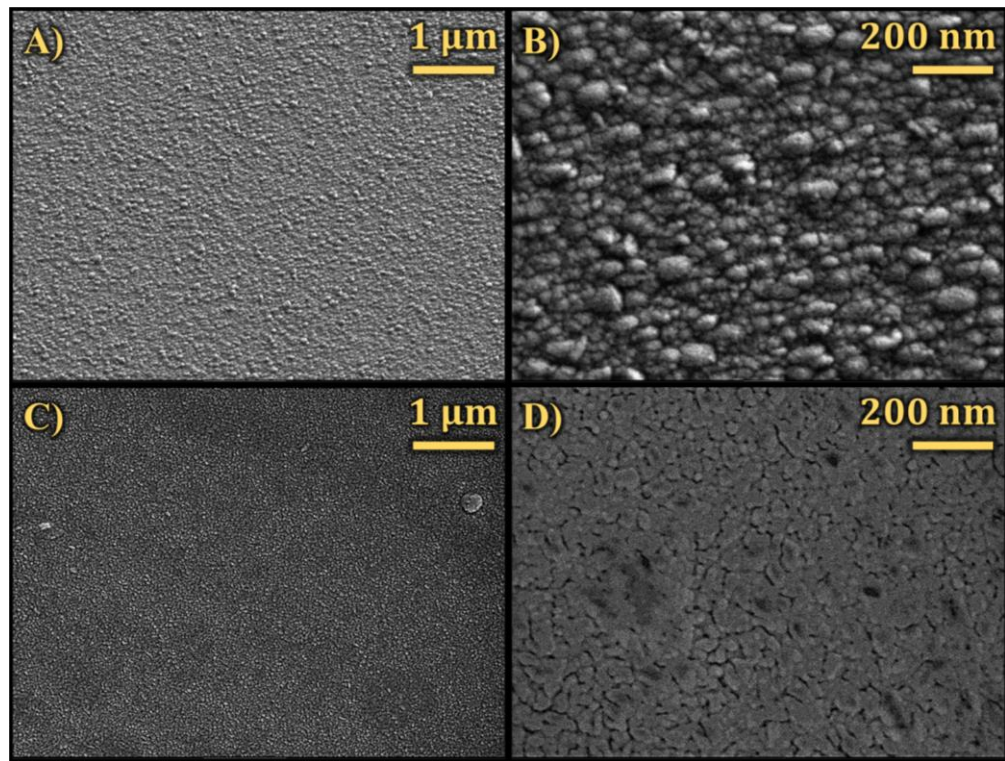


Figura 3.9: Micrografías de barrido electrónico de los depósitos de Au sobre una película delgada de ZnO crecida en vidrio para la condición 1 [A), B)] y la condición 2 [C), D)]. Las imágenes A y C tienen una amplificación de 20,000X mientras que las B y D 100,000X.

Para la condición 1 [Fig. 3.9/A)-B)] se tiene una película aparentemente poco lisa, con cúmulos bien definidos, orientados en la dirección horizontal y que van desde las decenas de nanómetros a 100 nm; mientras que la condición 2 [Fig. 3.9/C)-D)] produce una película aparentemente lisa, cuyos cúmulos resultan desordenados y menos definidos.

La diferencia entre las estructuras resultantes puede explicarse partiendo de las etapas de crecimiento de una película delgada por Volmer-Weber [Fig. 1.1/A)]. La condición 1 presenta una estructura de islas descrita en una fase temprana de coalescencia, mientras que la condición 2 muestra una superficie aparentemente menos rugosa, lo cual se espera de un mayor tiempo de depósito dado que el material depositado va llenando los espacios entre las islas.

3.1.2.3 Propiedades ópticas

En la [figura 3.10](#) se presentan los espectros de absorbancia para las dos condiciones de espesor de los crecimientos (9 ± 1 y 17 ± 1 nm) de Au en sustratos de vidrio con ZnO, los cuales se obtuvieron con el espectrómetro *Ocean Optics*. Las mediciones tienen como línea

base la absorbancia del vidrio limpio y consideran el cero de absorbancia como el espectro obtenido al bloquear el paso de luz de la fuente por completo.

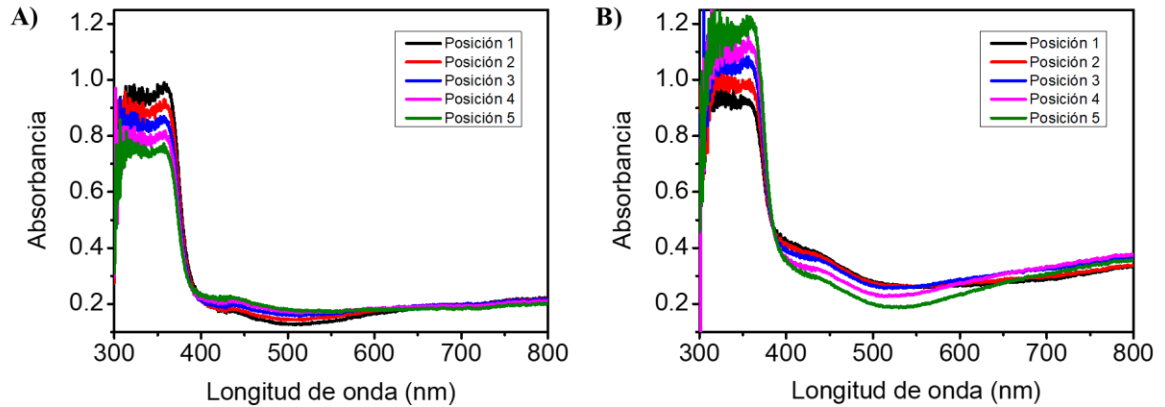


Figura 3.10: Absorbancia de las bicapas Au+ZnO sobre vidrio, medida para distintas posiciones en el sustrato. La gráfica A) corresponde a una muestra hecha con la condición 1 mientras que la gráfica B) para una con la condición 2. Las posiciones donde se realizan las mediciones son aproximadamente las mismas que las descritas en la [figura 3.6](#).

Para interpretar los valores del espectro y realizar la comparación correspondiente al sustrato sin Au, se utiliza la relación entre absorbancia y transmitancia dada por la Ley de Beer-Lambert:

$$A(\lambda) = 2 - \log_{10}[\%T(\lambda)], \quad (29)$$

donde A es el valor de la absorbancia y $\%T$ es el porcentaje de transmitancia. Así, para un valor de absorbancia de 0.1 medida a incidencia normal, se tiene que aproximadamente 80% de la luz es transmitida y 20% absorbida.

De esta forma, podemos ver que, para la condición 1, en el rango entre 480 y 650 nm, se tiene un valor que oscila entre 0.1 y 0.2, lo cual implica que entre un 21% y 37% de la luz es absorbida por la película delgada de Au y el ZnO. Para la condición 2 se aprecia una mayor absorbancia en el visible (entre 0.2 y 0.45) y, por ende, se absorbe 37% al 65% por parte de las dos películas. En ambos casos notamos al comparar con la [figura 3.5](#) la disminución de luz transmitida respecto al sustrato solamente con la película de ZnO.

Adicionalmente, se observa al comparar los espectros tanto de transmitancia del ZnO solo [[Fig. 3.5](#)] como de absorbancia del sistema Au+ZnO [[Fig. 3.10](#)] es que, para el ZnO sin Au, el máximo de transmitancia (y por ende el mínimo de absorbancia) se ubica entre los 400 y 450 nm mientras que, al adicionar la película de Au, el mínimo de absorbancia se recorre y toma un valor entre los 500 y 550 nm. El cambio del mínimo de absorbancia con el Au se debe a que el coeficiente de extinción en película delgada de este material presenta un mínimo

en este intervalo de longitudes de onda [120], lo cual sumado con la baja absorción del ZnO resulta en los espectros de la [figura 3.10](#).

3.2 Caracterización *in situ* y *ex situ* de las regiones irradiadas

En la [figura 3.11](#) se muestran las fotografías de las muestras fabricadas después de su irradiación. Para la primera condición (9 ± 1 nm) se utilizó un rango de fluencias de 51 a 339 mJ/cm², mientras que para la segunda (17 ± 1 nm) de 68 a 373 mJ/cm², en ambos casos incrementando aproximadamente de 17 en 17 mJ/cm².

Se aprecia que las regiones irradiadas tienen forma circular y muestran una variación tanto de la coloración respecto a la película sin procesar (lo cual es un indicio de la potencial presencia de nanoestructuras) como del tamaño de la zona afectada por el láser. Esto último se atribuye a que, cuando el spot tiene una baja energía antes de interactuar con la muestra, en los bordes no se alcanzan valores de energía lo suficientemente altos como para producir nanoestructuras; esto se asume al descartar la posibilidad de que el haz del láser modifique su tamaño según la energía de salida, puesto que irradiaciones efectuadas con distintas energías en papel fotográfico mostraron que el spot conserva su tamaño.

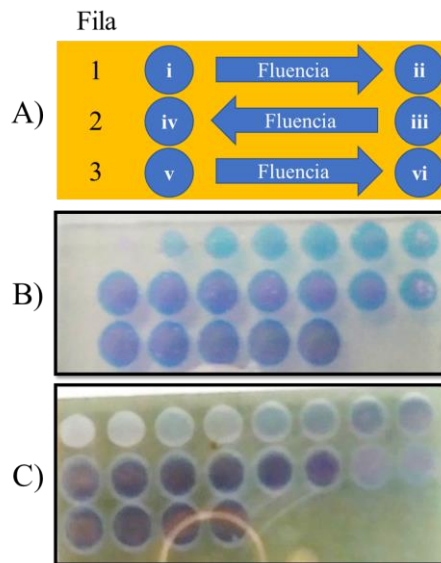


Figura 3.11: Se presenta en el esquema A) el orden de las regiones irradiadas conforme al aumento de la fluencia en las muestras Au+ZnO sobre vidrio con espesores de: B) 9 ± 1 nm y C) 17 ± 1 nm.

A continuación, se profundizará sobre las caracterizaciones realizadas a las regiones irradiadas por técnicas como espectroscopía UV-Vis, microscopía electrónica de barrido y espectroscopía de rayos X de dispersión de energía.

3.2.1 Propiedades ópticas

La medición de la absorbancia por espectroscopía UV-Vis sirvió tanto para detectar la presencia de nanopartículas en las regiones irradiadas como para caracterizarlas en una primera instancia. Los espectros de las irradiaciones a diferentes fluencias en la condición 1 se exhiben en la [figura 3.12](#), mientras que los correspondientes a las irradiaciones en la condición 2 se encuentran en la [figura 3.13](#).

Las mediciones fueron realizadas usando como línea base una muestra del vidrio limpio, por lo que los espectros presentados nos otorgan información respecto al Au y ZnO que haya quedado en la región procesada con el pulso láser. La absorbancia de las muestras antes de la irradiación se mostró en la [figura 3.10](#).

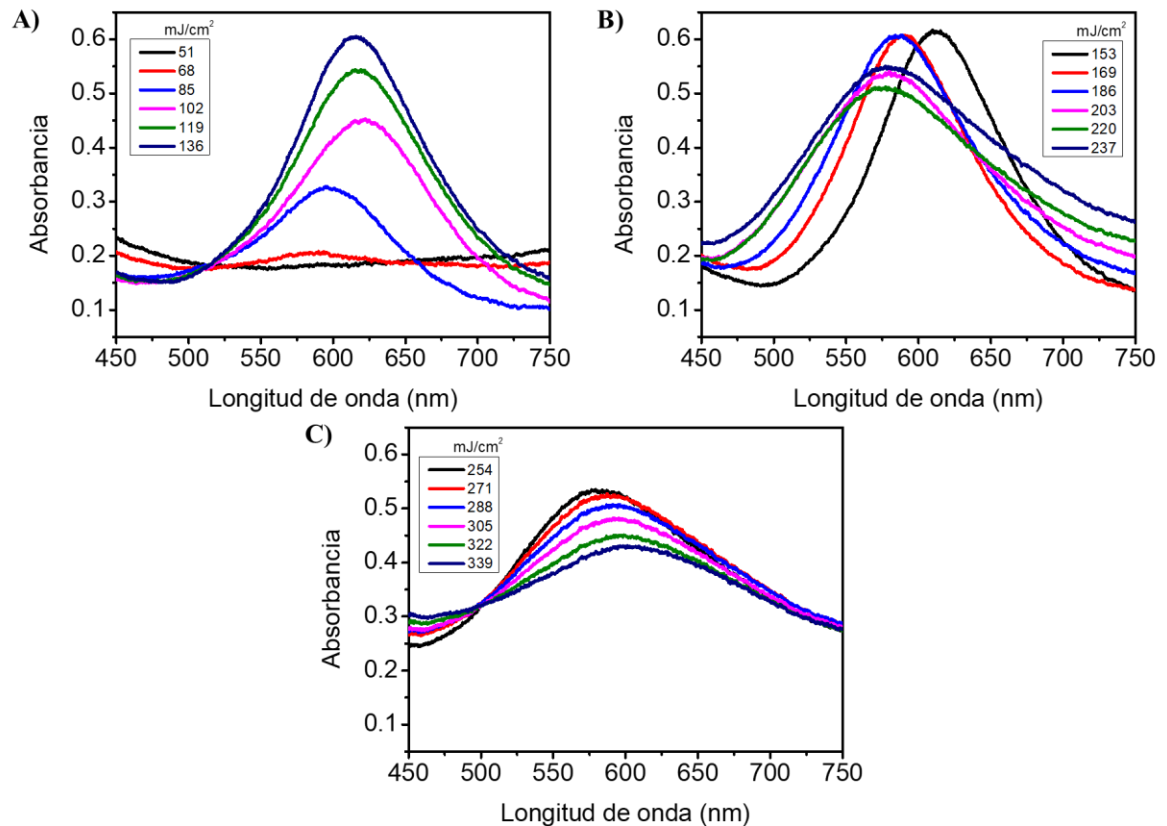


Figura 3.12: Espectros de absorbancia óptica de zonas irradiadas por un pulso láser ($\lambda = 248$ nm) de una película delgada de Au de 9 ± 1 nm para las fluencias: A) 51 – 136 mJ/cm^2 , B) 153 – 237 mJ/cm^2 y C) 254 – 339 mJ/cm^2 .

Para la muestra con depósito de Au de 9 ± 1 nm (condición 1) [Fig. 3.12] notamos que, a partir de la fluencia de 68 mJ/cm^2 , cambia la forma del espectro (respecto al sistema Au+ZnO sin procesar) con la aparición de un máximo local apenas distinguible alrededor de los 580 nm; conforme se incrementa la fluencia este máximo se vuelve un pico bien definido que hasta los 153 mJ/cm^2 aumenta su valor de absorbancia, disminuyendo su intensidad para fluencias mayores.

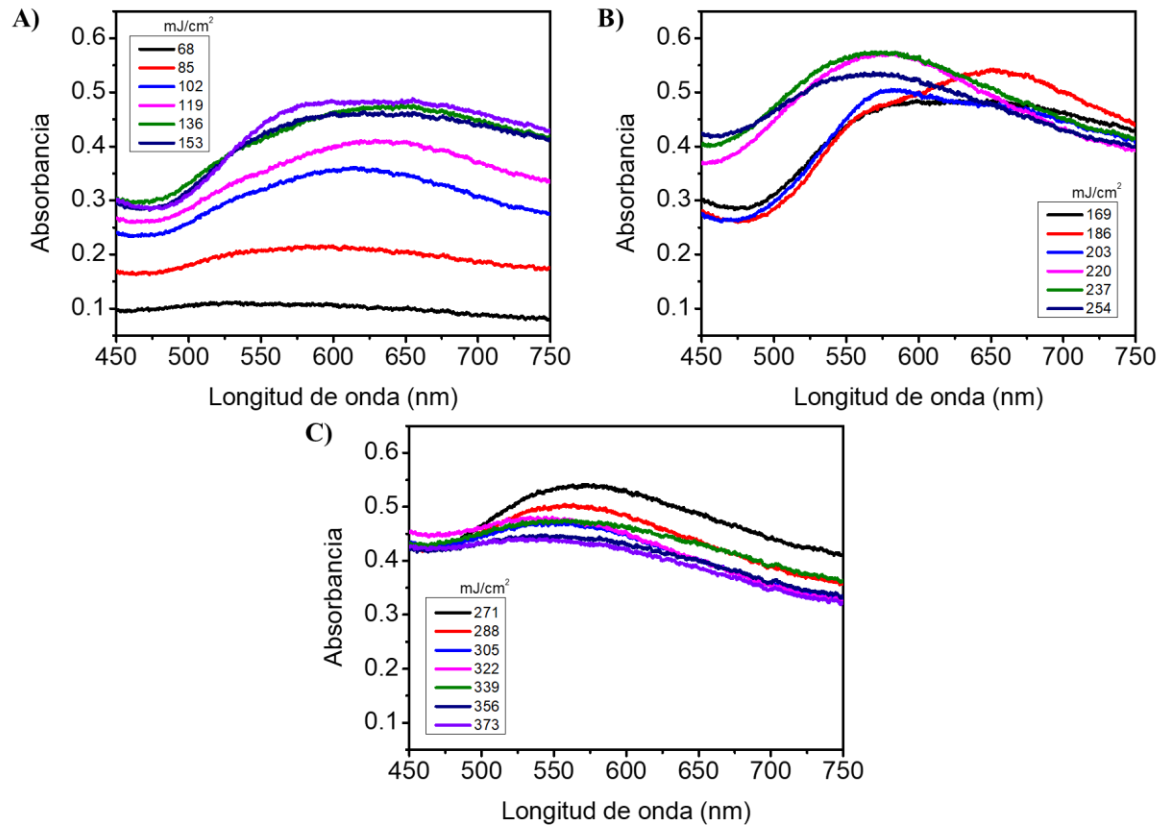


Figura 3.13: Espectros de absorbancia óptica de zonas irradiadas por un pulso láser ($\lambda = 248 \text{ nm}$) de una película delgada de Au de 17 ± 1 nm para las fluencias: A) $68 - 153 \text{ mJ/cm}^2$, B) $169 - 254 \text{ mJ/cm}^2$ y C) $271 - 373 \text{ mJ/cm}^2$.

En el caso de la muestra con espesor de 17 ± 1 nm (condición 2) [Fig. 3.13] la presencia de un máximo local comienza a evidenciarse a partir de los 85 mJ/cm^2 ; conforme se aumenta la fluencia éste toma la forma de un pico menos definido respecto a aquellos de la condición 1, alcanzando el valor más alto de absorbancia para cualquiera de las fluencias entre 220 y 237 mJ/cm^2 . Para la región irradiada con 68 mJ/cm^2 , a pesar de no contar con un pico, sí hay cambios respecto al sistema Au+ZnO sin procesar, pues los valores de absorbancia antes de irradiar están entre $0.12 - 0.4$ [Fig. 3.10/B)], mientras que después de la irradiación no

superan 0.1; además, se observa que desaparece el mínimo de absorción asociado al Au en película delgada.

Para comparar los picos de absorción en los espectros de cada condición [Figs. 3.12 y 3.13], se obtuvo a partir de la posición del máximo de absorbancia tanto la longitud de onda del LSPR (λ_{LSPR}) como el valor de la absorbancia, además del ancho a la altura media. Los resultados se muestran en la figura 3.14.

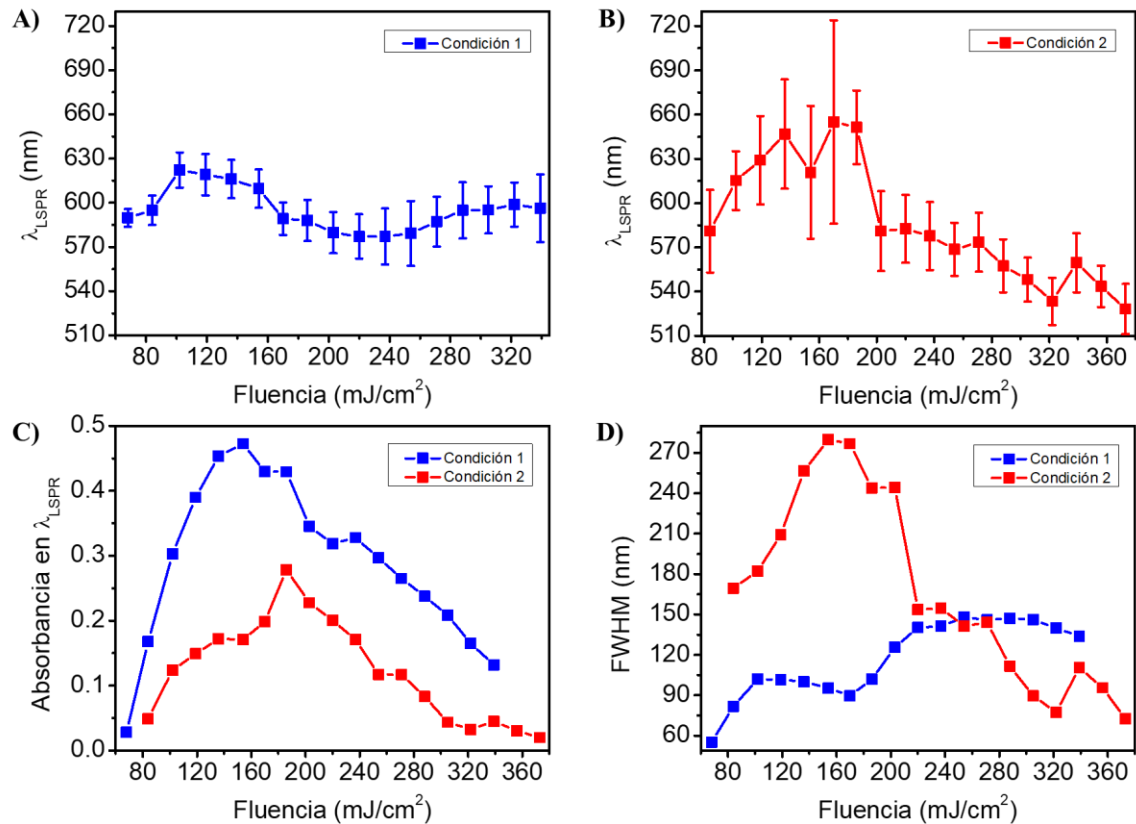


Figura 3.14. Gráficas de dispersión respecto a la fluencia correspondientes a la longitud de onda del LSPR (posición del máximo del pico de absorción) para el espesor de A) 9 ± 1 nm y B) 17 ± 1 nm, C) el valor de la absorbancia en la posición del máximo del pico de absorción y D) el ancho a la altura media (FWHM). Basadas en el análisis hecho a los picos de las figuras 3.12 y 3.13.

De las gráficas A) y B) de la figura 3.14, se observa que los valores de λ_{LSPR} se encuentran en un rango de menor tamaño para la muestra con espesor de 9 ± 1 nm (555 – 635 nm) si se comparan con aquellos del espesor de 17 ± 1 nm (510 – 725 nm). En ambos casos, se puede apreciar que la longitud de onda del LSPR se encuentra en un intervalo de longitudes diferente al calculado teóricamente por teoría de Mie (520 y 580 nm para una nanopartícula de Au en un medio dieléctrico) [7]. Esto puede deberse a factores como que las nanoestructuras en las muestras se encuentran entre dos medios dieléctricos diferentes (aire

y ZnO) o la proximidad entre éstas. En particular, para la condición 1 las λ_{LSPR} se encuentran en su mayoría por encima de 580 nm, lo cual indica un corrimiento a longitudes de onda de menor energía al tener que la función dieléctrica del ZnO es mayor que la del aire en el rango de 450 y 750 nm [121,122]. Este comportamiento se ha visto para nanopartículas de Au embebidas en películas delgadas de ZnO que fueron producidas por recocido térmico de Au depositado por pulverización catódica; aquí la λ_{LSPR} fue de entre 610 y 650 nm [123].

Para la película más delgada de Au, el pico aparece en ~ 590 nm. Al aumentar la fluencia hasta 102 mJ/cm^2 hay un corrimiento hacia 620 nm, lo cual sugiere un aumento del diámetro promedio de las nanopartículas fabricadas; además, esta longitud de onda la más alta alcanzada para este espesor. En el rango de 119 y 220 mJ/cm^2 hay una disminución de la longitud de onda del pico, alcanzando un valor mínimo de aproximadamente 575 nm para 220 mJ/cm^2 . Finalmente, para fluencias entre 237 y 305 mJ/cm^2 la λ_{LSPR} aumenta hasta 595 nm, manteniéndose con un comportamiento constante hasta los 339 mJ/cm^2 .

En el caso de la película de 17 ± 1 nm el pico para la fluencia más baja (85 mJ/cm^2) se encuentra aproximadamente en 585 nm. Al alcanzar 136 mJ/cm^2 el valor se mueve hacia 645 nm; de aquí en adelante, la posición del pico se mantiene por encima de 610 nm hasta los 186 mJ/cm^2 , donde para fluencias mayores hay un corrimiento hacia 585 nm y permaneciendo casi constante para el rango de $203 - 271 \text{ mJ/cm}^2$. Para fluencias superiores a 280 mJ/cm^2 se tiene que λ_{LSPR} oscila entre 535 y 555 nm.

Sobre la intensidad de los picos [Fig. 3.14/C], se aprecia que son más intensos para las irradiaciones hechas a la película de Au más delgada respecto a sus contrapartes realizadas en el espesor más grueso.

En cuanto a la anchura a la altura media (FWHM) de los picos [Fig. 3.14/D)], para las zonas irradiadas con 85 y 203 mJ/cm^2 en la película de 9 ± 1 nm, este valor es considerablemente menor que en el depósito de 17 ± 1 nm; además, destaca la presencia de un mínimo local para la irradiación hecha con 169 mJ/cm^2 en la condición 1. Para fluencias entre 220 y 271 mJ/cm^2 la anchura en ambas condiciones es similar (~ 140 nm); en cambio, para irradiaciones con fluencias por encima de este rango, la película más gruesa tiene picos con menor FWHM que su contraparte, manteniéndose casi constante respecto al caso anterior.

Como resultado de conjuntar la información de las cuatro gráficas de la figura 3.14, se observa que en general los picos de absorción debido a la LSPR para la condición 1, al presentar mayor valor de absorbancia, son más prominentes que aquellos de la condición 2. Esto sugiere que la cantidad de nanopartículas fabricadas por la irradiación, cuyo valor de λ_{LSPR} es la longitud de onda donde se ubica el máximo del pico, es mayor para la película de menor grosor. Además, para las zonas irradiadas con fluencias en el intervalo de 85 y

203 mJ/cm² los picos son más estrechos para la condición 1; por lo expuesto en el marco teórico, la reducción del FWHM puede indicar tanto que la dispersión de tamaños es baja como que las nanopartículas no se encuentran muy próximas las unas de las otras. En definitiva, los resultados obtenidos de los espectros de absorbancia demuestran que la variación de la densidad de energía modifica de manera controlada el máximo de absorción.

Considerando el comportamiento de los picos de absorción de ambas condiciones, se decidió estudiar con mayor detalle las regiones irradiadas en la condición de espesor de 9 ± 1 nm con 102, 153, 169, 203, 220 y 237 mJ/cm². Con este rango de fluencias se caracterizaron aquellas irradiaciones que: abarcan el corrimiento hacia longitudes de onda más energéticas de λ_{LSPR} a partir del valor máximo al mínimo registrado, muestran las mayores absorbancias en la posición del pico y tienen anchuras a la altura media en la proximidad del mínimo local en 169 mJ/cm². De la muestra con grosor de 17 ± 1 nm se escogieron las fluencias de 153, 237 y 305 mJ/cm²; las dos primeras son para comparar respecto a sus contrapartes en la condición 1, mientras que la última es para estudiar el efecto de la irradiación con la fluencia más alta en la película de ZnO.

3.2.2 Estudio de las nanoestructuras resultantes en las regiones irradiadas por SEM y EDS

En primer lugar, se presentan en las figuras 3.15 y 3.16 las micrografías obtenidas a 100,000X en la zona central de las regiones irradiadas con las fluencias escogidas, tanto para la película de Au con espesor de 9 ± 1 nm como para la de 17 ± 1 nm (condiciones 1 y 2 respectivamente). Las diferentes estructuras identificables están señaladas con recuadros de color. Todas las imágenes recabadas por SEM se realizaron en el Laboratorio Central de Microscopía del Instituto de Física de la UNAM por el Dr. Carlos Raúl Magaña Zavala y el Dr. Samuel Tehuacanero Cuapa. Para la película con el menor espesor se observan en todas las regiones irradiadas nanopartículas circulares y semicirculares del orden de decenas de nanómetros, así como nanoestructuras más pequeñas con la misma forma, pero de unos cuantos nanómetros de diámetro.

Sobre las estructuras observadas en la condición 1 [Fig. 3.15], se ve que indistintamente de la fluencia se han generado nanopartículas esféricas (encerradas en rojo) que, como se verá en la siguiente sección, son de Au.

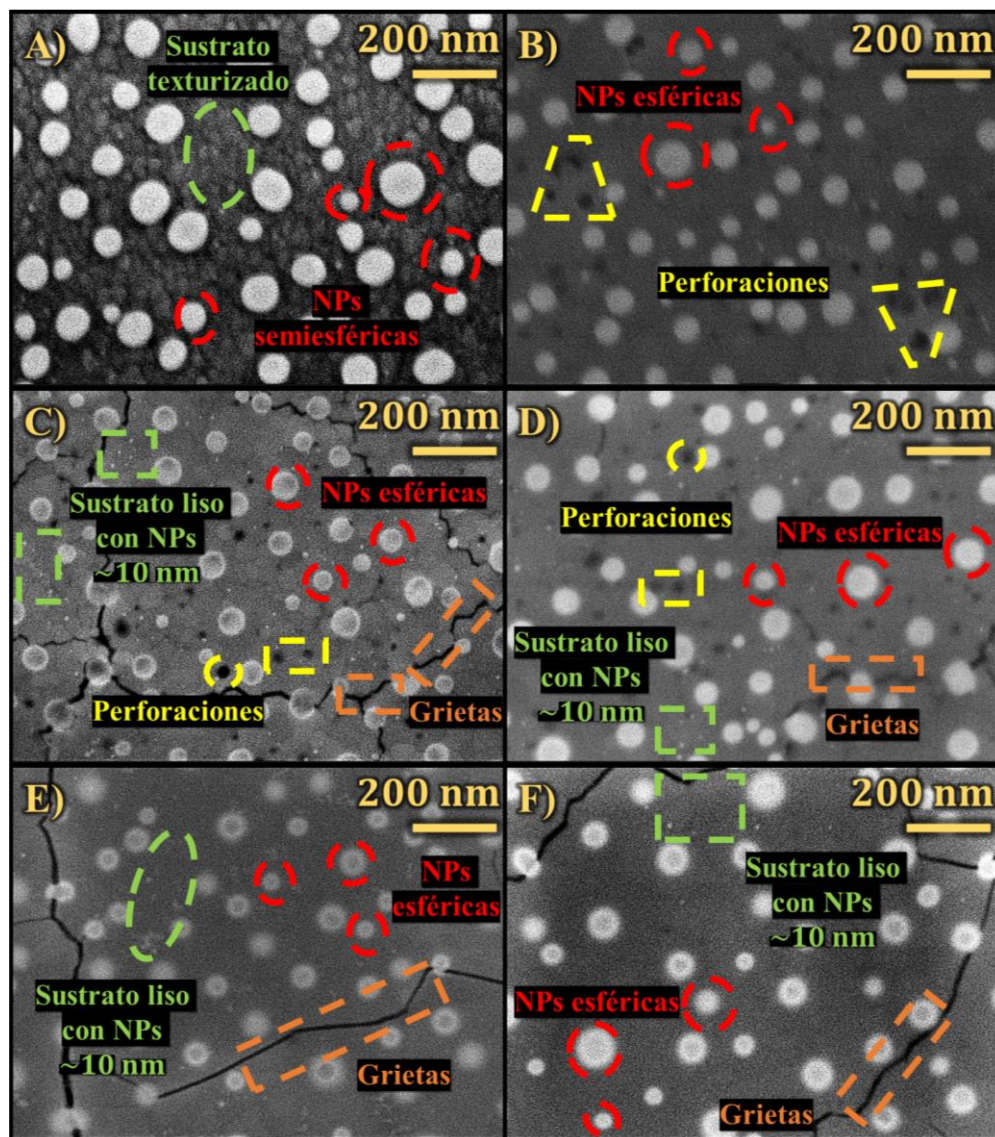


Figura 3.15: Micrografías de barrido electrónico del efecto de las regiones irradiadas con un pulso láser ($\lambda = 248 \text{ nm}$) en el sistema bicapa (condición 1) de películas delgadas de Au de $9 \pm 1 \text{ nm}$ sobre ZnO, con espesor de $67 \pm 9 \text{ nm}$, sobre vidrio para fluencias de: A) 102 mJ/cm^2 , B) 153 mJ/cm^2 , C) 169 mJ/cm^2 , D) 203 mJ/cm^2 , E) 220 mJ/cm^2 y F) 237 mJ/cm^2 .

Adicionalmente, para la fluencia más baja [Fig. 3.15/A] se observa que la superficie bajo las nanopartículas se asemeja a lo visto en la micrografía realizada a la película delgada de ZnO con el mismo aumento [Fig. 3.4]; esto contrasta con las irradiaciones hechas a fluencias mayores, donde la superficie se observa aparentemente lisa. En la micrografía 3.15/B) (153 mJ/cm^2) se aprecian regiones oscuras con forma circular que aparentan ser perforaciones circulares en el material sobre el que se asientan las nanopartículas (ver las regiones encerradas en amarillo); estas estructuras también aparecen en las irradiaciones

efectuadas con 169 y 203 mJ/cm^2 [Fig. 3.15/C-D)] y desaparecen para fluencias mayores. Finalmente, a partir de 169 mJ/cm^2 las regiones irradiadas presentan grietas bien definidas en la capa de fondo, para 169 y 203 mJ/cm^2 [Fig. 3.15/C-D)] son formadas por segmentos rectos de unas cuantas decenas de nanómetros y tienen una apariencia sinuosa; en contraste, aquellas que se muestran para 220 mJ/cm^2 y 237 mJ/cm^2 [Fig. 3.15/E-F)] son constituidas también por trazos rectos, pero con longitudes que alcanzan el orden de centenas de nanómetros.

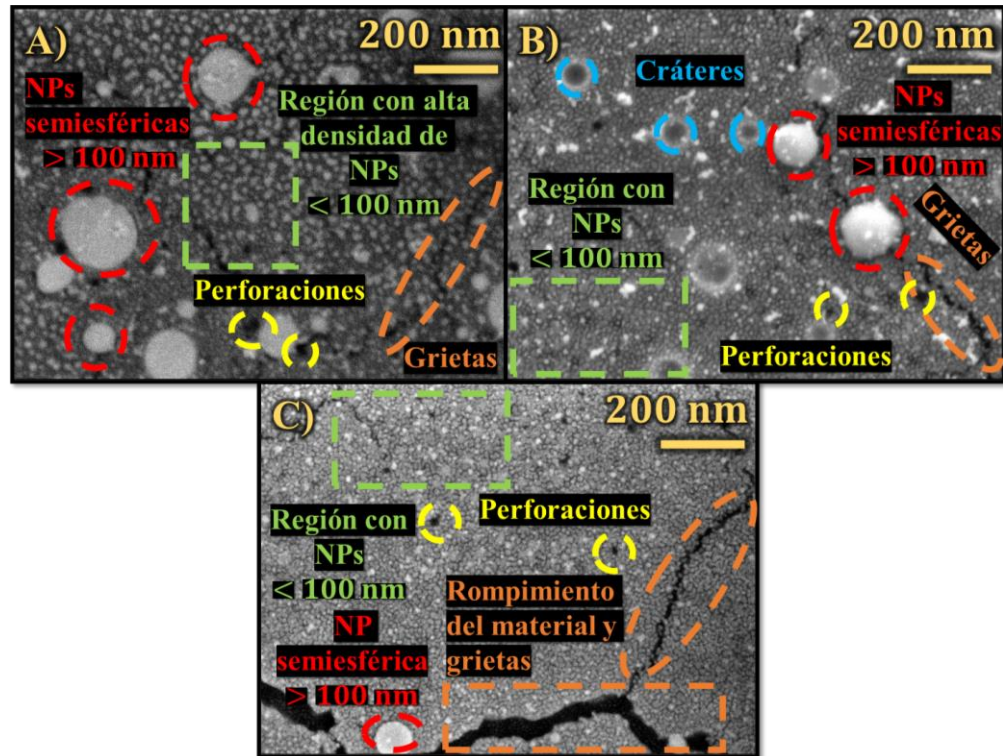


Figura 3.16: Micrografías de barrido electrónico de las regiones irradiadas con un pulso láser ($\lambda = 248 \text{ nm}$) en el sistema bicapa (condición 2) de películas delgadas de Au de $17 \pm 1 \text{ nm}$ sobre ZnO, con espesor de $67 \pm 9 \text{ nm}$, sobre vidrio para fluencias de: A) 153 mJ/cm^2 , B) 237 mJ/cm^2 y C) 305 mJ/cm^2 .

En el caso de la película de Au más gruesa [Fig. 3.16], las estructuras que se distinguen en las regiones irradiadas varían notablemente al aumentar la fluencia. En las tres micrografías se aprecian esferas grandes decoradas (marcadas en color rojo) y partículas más pequeñas de forma irregular (encerradas en verde) que corresponden a Au (conforme a lo que se detalla más adelante en el análisis por EDS). Dado que las irradiaciones se realizaron a presión atmosférica, los decorados se pueden explicar por medio de lo reportado por Sánchez Aké *et al.* [23]; en su trabajo la presencia de las estructuras sobre las nanopartículas se atribuye a la recondensación de partículas de Au con baja energía evaporadas como consecuencia de la

irradiación misma. Se observa que la superficie sobre la que están las nanopartículas es parecida a aquella del ZnO presentada en la [figura 3.4](#); tiene zonas circulares oscuras que parecen perforaciones (indicadas en amarillo) y las grietas que aparecen (señaladas en naranja) muestran un aspecto más suave y menos definido, lo cual difiere de las irradiaciones hechas en la muestra hecha con la condición 1.

Para 153 mJ/cm^2 [[Fig. 3.16/A](#)] se tienen principalmente nanoestructuras como esferas y cúmulos del orden de unos cuantos nanómetros; también, se aprecian unas cuantas nanopartículas esféricas con diámetros de entre 50 y 200 nm y la superficie tiene algunos agrietamientos. Al aumentar a 237 mJ/cm^2 [[Fig. 3.16/B](#)] se observa una reducción en la cantidad de nanoestructuras, habiendo cúmulos y partículas con tamaños inferiores a unas cuantas decenas de nanómetros en menor cantidad respecto a la fluencia anterior; además, las nanopartículas mayores a 50 nm escasean y surgen cráteres en la superficie (indicados en color azul). Estos últimos pueden deberse a que las nanopartículas en este orden de tamaños fueron evaporadas, dejando estos surcos. Para la irradiación hecha con 305 mJ/cm^2 [[Fig. 3.16/C](#)] prácticamente desaparecen las nanopartículas superiores a 50 nm (volviéndose su presencia esporádica) y se tienen estructuras dispersas de no más de 20 nm de dimensión por el sustrato; adicionalmente, el material debajo de las partículas se encuentra fragmentado y no exhibe cráteres. Cabe destacar que en todas las micrografías de la [figura 3.16](#) se vio que las nanopartículas más grandes están decoradas por nanoestructuras más pequeñas que se asemejan a aquellas que están dispersas por el resto de la superficie.

Al comparar ambas condiciones [[Figs. 3.15 y 3.16](#)], primeramente, se tiene la obtención de nanopartículas de Au sin importar la fluencia. Además, para el espesor más pequeño se tiene una fluencia umbral a partir de la cual se observan cambios morfológicos en la capa sobre la que se encuentran las nanoestructuras (ZnO); esto no se observó para las irradiaciones hechas en el espesor de Au más grueso. A continuación, se presentan los resultados del estudio de EDS que definen la composición de las estructuras resultantes de las irradiaciones.

3.2.2.1 Composición

Se realizó un análisis de composición por EDS en la región procesada con 153 mJ/cm^2 de la muestra con espesor de Au de $9 \pm 1 \text{ nm}$ [[Fig. 3.15/B](#)]. El estudio se efectuó a tres estructuras: a un agujero/perforación circular (encerrado en amarillo), una nanopartícula esférica $\sim 80 \text{ nm}$ de diámetro (encerrada en rojo) y a una porción aparentemente sin daño del material sobre el cual se localizan los objetos anteriormente mencionados (encerrado en verde). Los resultados de la caracterización se muestran en la [tabla 6](#), exhibiéndose los porcentajes de peso de cada elemento detectado.

De los elementos encontrados el que tiene mayor presencia, indistintamente de la medición, es el Zn. Esto sugiere que la capa en la cual están las nanopartículas y huecos es el ZnO resultante de la película delgada donde se creció el Au⁹. La existencia de elementos como C, Na, Mg, Al, Si, K y Ca en la muestra se atribuyen al portaobjetos *Corning 2947* que funge como sustrato. Este material es hecho de vidrio común, por lo que contiene principalmente: SiO₂, Na₂O, CaO, MgO y Al₂O₃ [124]; dependiendo del proceso de manufacturación también puede incluir K₂O. Como consecuencia del ZnO y los compuestos hallados en el sustrato se puede explicar la presencia de O posterior a la irradiación.

Tabla 6: Composición química de las estructuras observadas en la región irradiada con 153 mJ/cm² de la muestra de 9 ± 1 nm (condición 1).

Elemento	Zona sin daño aparente (Wt%)	Agujero/Perforación circular (Wt%)	Nanopartícula (Wt%)
Zn	30.4 ± 0.5	28.9 ± 0.5	28.8 ± 0.5
O	26.4 ± 0.5	26.3 ± 0.4	25.3 ± 0.4
Au	1.2 ± 0.4	1.2 ± 0.3	4.7 ± 0.4
Si	21.3 ± 0.3	20.5 ± 0.3	19.1 ± 0.3
C	10.8 ± 0.9	14.0 ± 0.7	13.7 ± 0.7
Na	4.4 ± 0.4	4.1 ± 0.3	3.8 ± 0.3
Ca	3.8 ± 0.2	3.9 ± 0.1	3.8 ± 0.1
Mg	1.0 ± 0.1	0.88 ± 0.09	0.91 ± 0.09
Al	0.37 ± 0.08	0.30 ± 0.07	—
K	0.33 ± 0.08	—	—

Respecto al Au, se tiene que el mayor porcentaje en peso de las tres mediciones es el de la nanopartícula (casi cuatro veces el valor encontrado tanto en el agujero como en la zona de ZnO sin daño aparente); esto indica que aquellas estructuras de color claro con formas semiesféricas son de Au. Adicionalmente, los resultados sugieren que sobre la capa de ZnO y en las perforaciones circulares hay restos de oro; en el primer caso las micrografías [Figs. 3.15 y 3.16] muestran que la superficie del semiconductor está llena de nanopartículas menores a unas cuantas decenas de nanómetros, el segundo será discutido en la última sección.

⁹ En este trabajo no se caracterizó la composición del sistema bicapa antes de la irradiación.

3.2.2.2 Estudio de las micrografías de SEM: factor de cubierta y distribución de tamaños

A continuación, se presentan los conteos de nanopartículas y el factor de cubierta de las irradiaciones estudiadas por SEM. En ambos casos se utilizaron micrografías con 20,000X de la sección central, las cuales se procesaron con un programa de *MATLAB* elaborado en colaboración con el Mtro. Atzín David Ruíz Pérez, miembro del Grupo de Fotofísica y Películas Delgadas del ICAT, UNAM. El código otorga tanto los diámetros de las nanopartículas como el factor de cubierta. Para obtener el primer dato se hace un ajuste elipsoidal a cada objeto, de modo que este valor sea el promedio entre el eje mayor y el eje menor. El segundo parámetro se calcula al sumar los pixeles de las estructuras detectadas para después dividir entre el número total de pixeles de la imagen. Los objetos encontrados por el programa para las irradiaciones en la película más delgada fueron más de 1,000, mientras que para la más gruesa de más de 4,800.

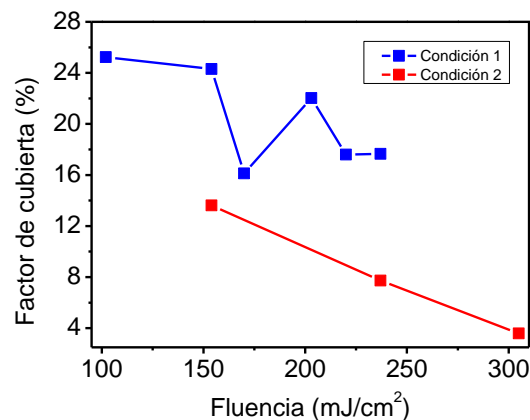


Figura 3.17: Factor de cubierta de las micrografías de SEM para ambas condiciones de espesor de Au inicial en función de la fluencia.

En primer lugar, se trata el factor de cubierta de las micrografías, el cual se muestra en la [figura 3.17](#). Se observa que el factor de cubierta de las irradiaciones hechas con 102, 153 y 203 mJ/cm² en la película más delgada de Au (condición 1) está por encima del 20%, mientras que para 169, 220 y 237 mJ/cm² se encuentra entre el 15 y 18%. Para las zonas irradiadas comparables en la película más gruesa, se observa un menor porcentaje respecto a su contraparte. Finalmente, la fluencia más alta estudiada para la condición 2 tiene el menor factor de cubierta (~3%).

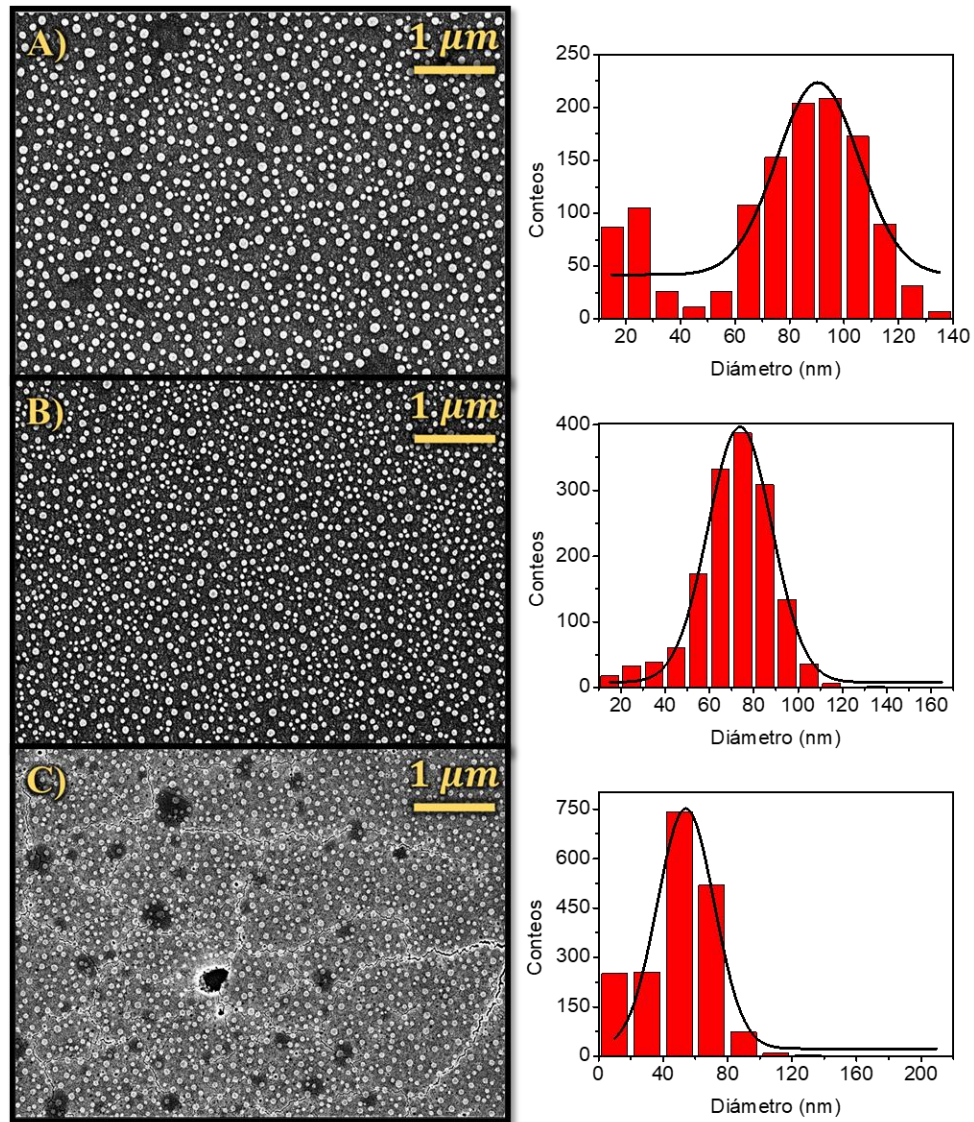


Figura 3.18: Micrografías de barrido electrónico, con su respectivo histograma y ajuste normal, de la sección central de las regiones irradiadas con un pulso láser ($\lambda = 248 \text{ nm}$) del espesor de $9 \pm 1 \text{ nm}$ de Au, para fluencias de: A) 102 mJ/cm^2 , B) 153 mJ/cm^2 y C) 169 mJ/cm^2 .

La importancia del factor de cubierta radica en que proporciona una estimación de la cantidad de Au que hay después de la irradiación del sistema bicapa. Lo habitual es relacionar los valores de absorbancia en la zona de interbandas con la cantidad de Au existente en la zona irradiada, pues el espectro de absorbancia para nanopartículas mayores a 2.5 nm no sufre modificaciones asociadas a sus dimensiones. Particularmente para el Au se toma el rango entre los 300 y 400 nm [18]. Para las irradiaciones hechas a los sistemas bicapa Au+ZnO no es posible usar esta aproximación, dado que el gradiente de espesor en la película delgada de ZnO sí altera la transmitancia según la posición de manera considerable [Fig. 3.5], y por

ende la absorbancia. Además, como el valor de la brecha de energía de las películas de ZnO crecidas coincide con la energía asociada a la longitud de onda de 381.48 nm, se tiene que la absorbancia del sistema bicapa en el intervalo de 300 y 400 nm incluye una aportación considerable del ZnO debajo de las nanopartículas. La única solución a estos inconvenientes sería medir la transmisión del ZnO en cada posición a irradiar, previo al crecimiento de la película delgada de Au, para tomarla como línea base, lo cual resulta poco práctico.

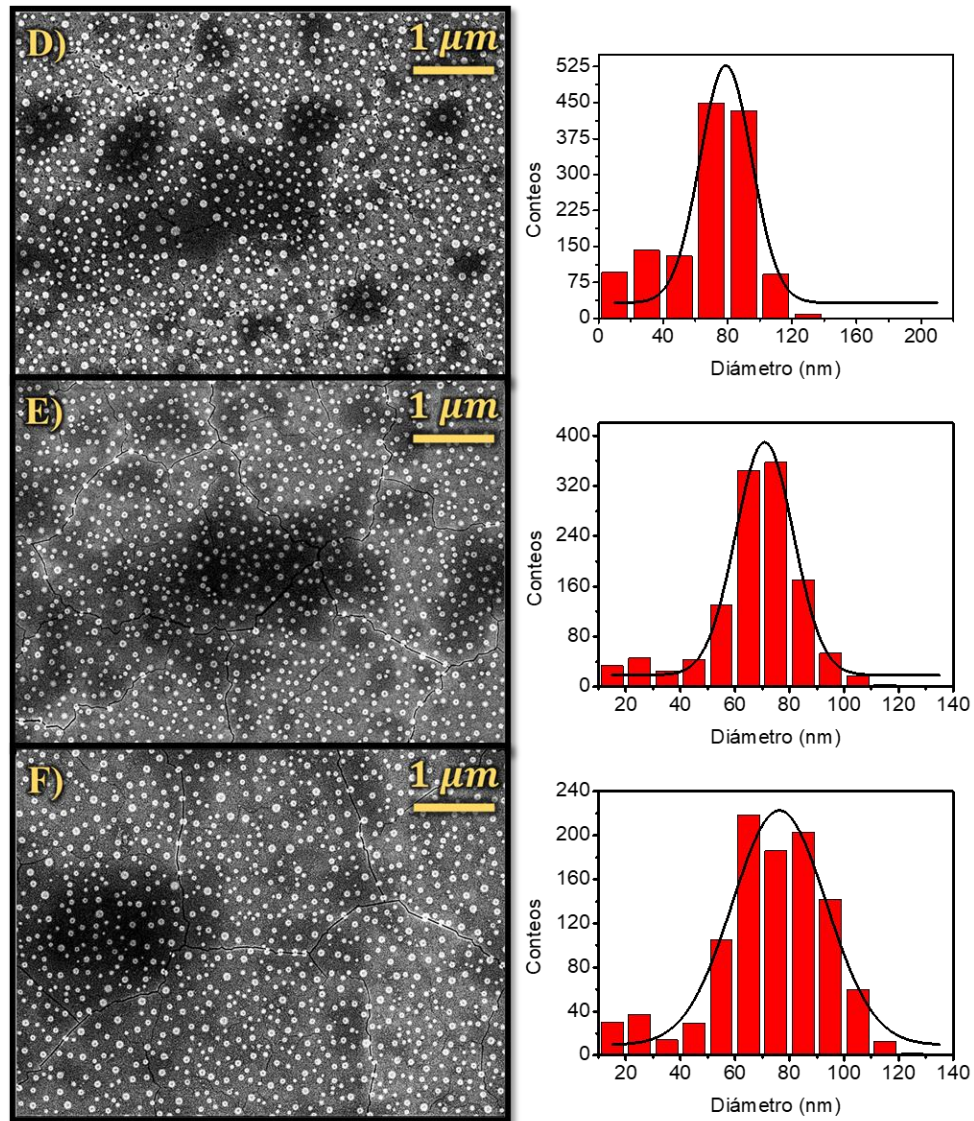


Figura 3.19: Micrografías de barrido electrónico, con su respectivo histograma y ajuste normal, de la sección central de las regiones irradiadas con un pulso láser ($\lambda = 248$ nm) del espesor de 9 ± 1 nm de Au, para fluencias de: D) 203 mJ/cm², E) 220 mJ/cm² y F) 237 mJ/cm².

Por otra parte, en las [figuras 3.18 y 3.19](#) los histogramas y distribuciones de tamaños de nanopartículas esféricas de Au de las zonas irradiadas en la película de 9 ± 1 nm de espesor; de igual forma ocurre esto con la [figura 3.20](#) con las irradiaciones hechas para la condición de 17 ± 1 nm.

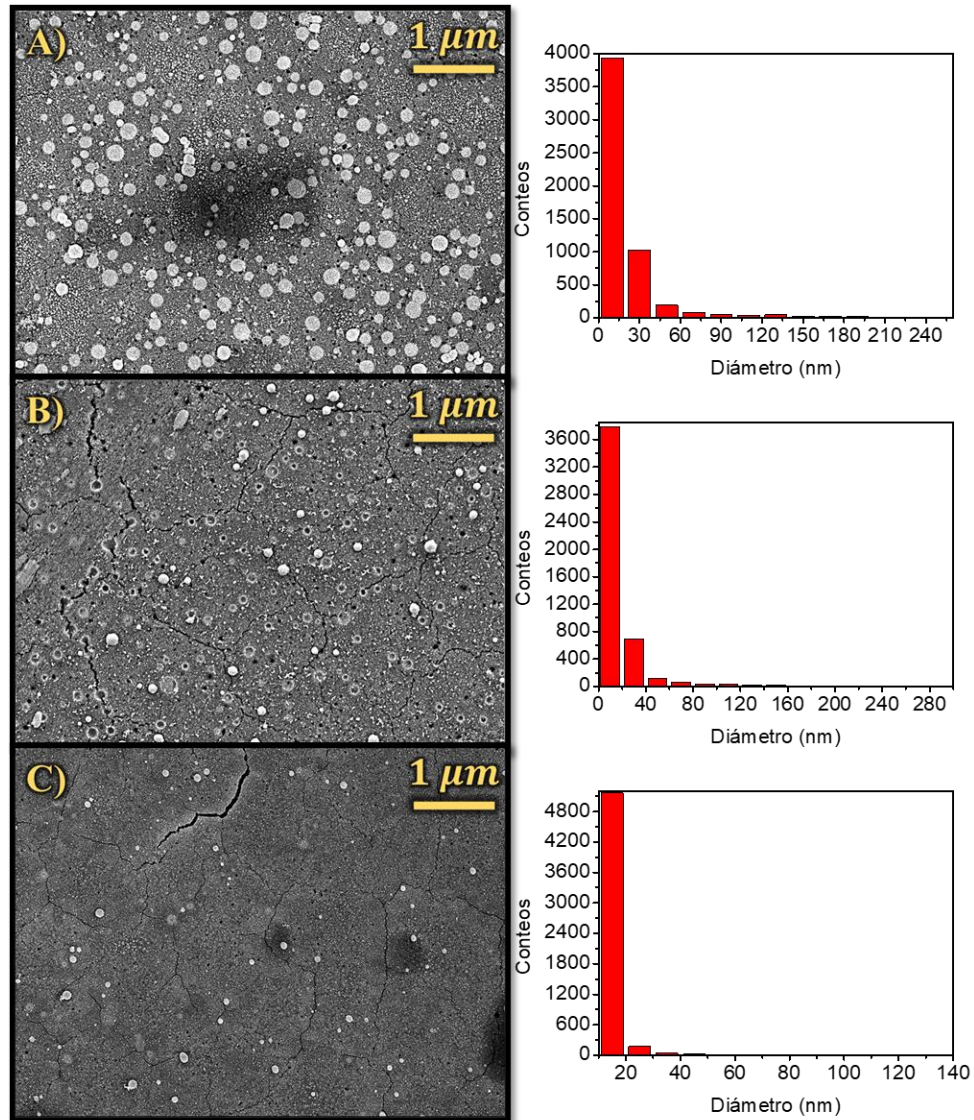


Figura 3.20: Micrografías de barrido electrónico, con su respectivo histograma y ajuste normal, de la sección central de las regiones irradiadas con un pulso láser ($\lambda = 248$ nm) del espesor de 17 ± 1 nm de Au, para fluencias de: A) 153 mJ/cm², B) 237 mJ/cm² y C) 305 mJ/cm².

En primera instancia, los histogramas de la condición 1 [[Figs. 3.18 y 3.19](#)] muestran distribuciones normales de tamaño; en cambio, para la condición de mayor espesor [[Fig. 3.20](#)] no hay ni una sola. Esto último se debe a la gran cantidad de nanopartículas con

diámetro menor a 20 nm, teniendo más de 3,600 objetos en cualquiera de las fluencias. Sobre las fluencias de 102, 203, 220 y 237 mJ/cm^2 en la película más delgada de Au, por debajo de los 40 nm de diámetro, las barras del histograma sugieren la presencia de un pico, lo cual podría indicar la presencia de distribuciones multimodales. Al acotar el rango de datos a este intervalo se descartó esa posibilidad, puesto que ningún histograma resultante obedecía un comportamiento normal.

En la [figura 3.21](#) se resume la información sobre los diámetros promedio arrojados por los ajustes normales a los histogramas de la condición 1. La barra de error corresponde a la desviación estándar de la media de cada distribución. Se aprecia que, para las fluencias 153, 203, 220 y 237 mJ/cm^2 , el diámetro promedio de las nanopartículas está entre 70 y 78 nm (si se considera la superposición de las barras de error). Para la menor fluencia se observa que el tamaño de las nanopartículas se encuentra por encima del anterior rango, mientras que con 169 mJ/cm^2 se tiene el comportamiento opuesto

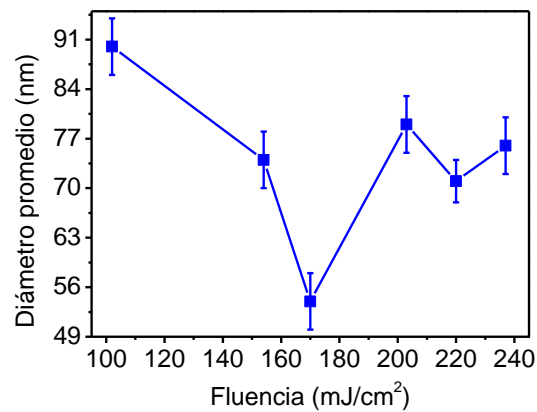


Figura 3.21. Diámetro promedio de las nanopartículas en la sección central de las regiones irradiadas con un pulso láser ($\lambda = 248 \text{ nm}$) del espesor de $9 \pm 1 \text{ nm}$ de Au.

Por lo visto en el marco teórico, para valores de fluencia por encima del umbral de nanoestructuración de la película metálica, se tiene reportado que el diámetro promedio de las nanopartículas es independiente de la fluencia y solo depende del espesor; las posibles fluctuaciones se atribuyen a pérdidas por vaporización [20,37]. Si se considera la fluencia umbral (F_T) como aquella en que se presenta por primera vez un pico de absorción debido al LSPR, se puede intuir que ésta sería de entre 68 y 85 mJ/cm^2 , es decir, la fluencia más baja estudiada por SEM es entre un 20 y 50% más alta que F_T . En consecuencia, el tamaño promedio de las nanopartículas fabricadas no forzosamente permanece constante para fluencias por encima de la F_T para la condición 1. En la siguiente sección se discute esta aseveración a fondo; además, se aborda el cómo se han formado cada una de las

nanoestructuras vistas en las micrografías, así como su comportamiento en función de la fluencia.

3.3 Discusión y análisis de las nanoestructuras

Para profundizar en el mecanismo de formación de las nanopartículas de Au vistas en ambas condiciones, se estudiaron las micrografías de los bordes de las zonas irradiadas, las cuales se muestran en las [figuras 3.22 y 3.23](#). Debido a que el pulso tiene un perfil de energía tipo *top-hat*,¹⁰ se espera que en la orilla haya una región en la cual se pueda comparar la película de Au y las nanoestructuras.

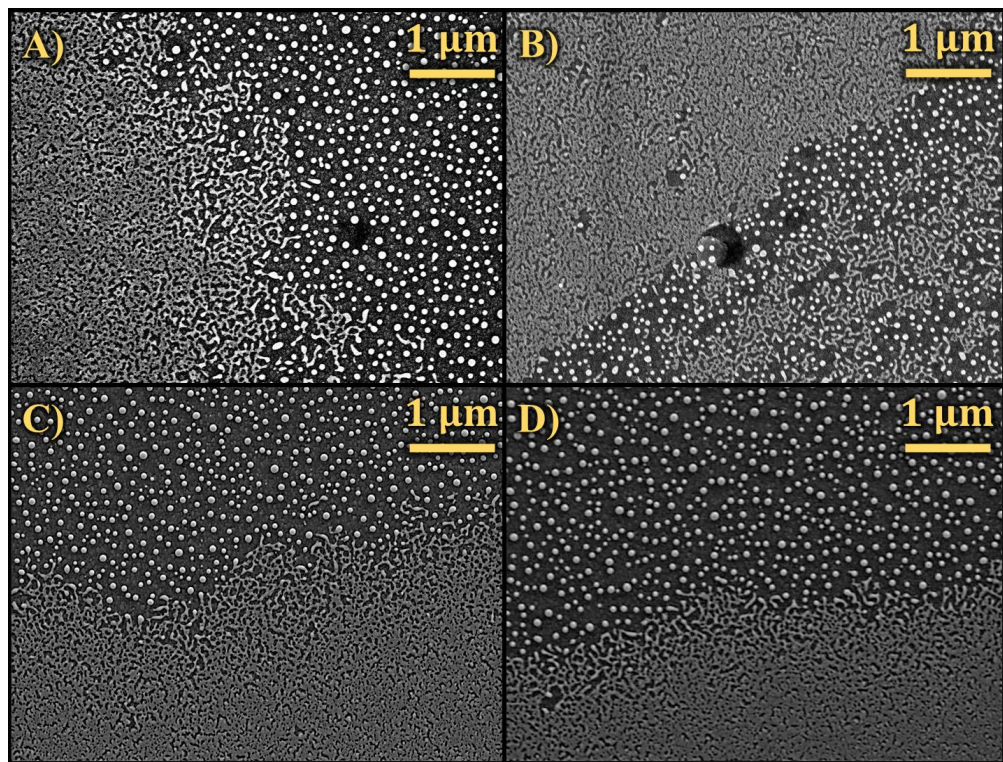


Figura 3.22: Micrografías de barrido electrónico del borde de las regiones irradiadas con un pulso láser ($\lambda = 248$ nm) en el sistema bicapa de películas delgadas de Au de 9 ± 1 nm sobre ZnO, con espesor de 67 ± 9 nm, sobre vidrio para fluencias de: A) 102 mJ/cm^2 , B) 153 mJ/cm^2 , C) 220 mJ/cm^2 y D) 237 mJ/cm^2 .

En las irradiaciones hechas con el espesor de 9 ± 1 nm [Fig. 3.22] se observan patrones de *dewetting*, los cuales están conformados por dos regiones distintas. La primera consiste en la película delgada de Au, que se aprecia resquebrajada respecto a su estado previo a la

¹⁰ Es decir, el haz tiene la forma de un disco y una densidad de energía uniforme.

irradiación [Fig. 3.9], es decir, presenta agrietamientos que exponen la capa de ZnO. La segunda se visualiza al acercarse a la sección donde hay nanopartículas, la película de Au se transforma en hilos delgados de orden nanométrico, tales como los de la [figura 1.6](#), que son el producto de la irradiación de una película delgada de 6 nm de Co con varios pulsos y que corresponden al trabajo de Yadavali *et al.* [48]. Con excepción de la irradiación hecha con 153 mJ/cm^2 [Fig. 3.22/B)], el Au súbitamente cambia su morfología, pasando de hilos a nanopartículas esféricas sin haber una región intermedia donde se mezclen las dos estructuras. Dada la presencia de los patrones de *dewetting* y la presencia de nanopartículas de Au, se puede decir que los resultados de las irradiaciones coinciden con lo predicho por Henley *et. al* para ELN de películas metálicas sobre óxidos cuyo grosor sea menor a la profundidad de penetración óptica de la longitud de onda utilizada (en este caso δ_p (248 nm) $\sim 12 - 13 \text{ nm}$) [20,83,118,119].

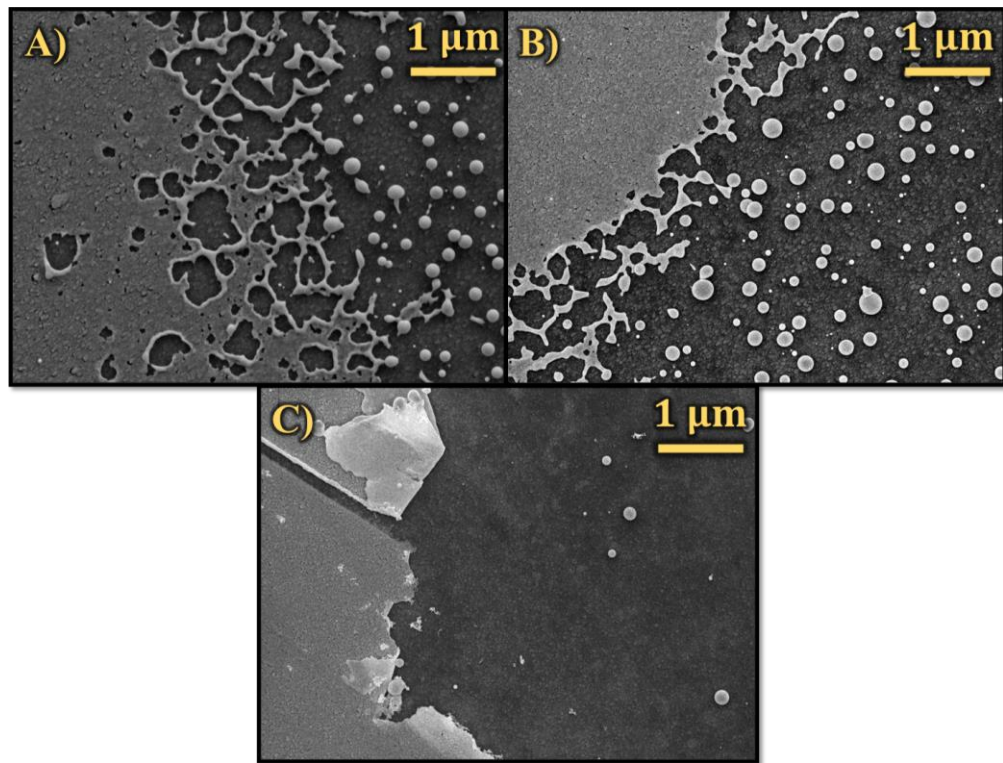


Figura 3.23: Micrografías de barrido electrónico del borde de las regiones irradiadas con un pulso láser ($\lambda = 248 \text{ nm}$) en el sistema bicapa de películas delgadas de Au de $17 \pm 1 \text{ nm}$ sobre ZnO, con espesor de $67 \pm 9 \text{ nm}$, sobre vidrio para fluencias de: A) 153 mJ/cm^2 , B) 237 mJ/cm^2 y C) 305 mJ/cm^2 .

Por otro lado, para la condición 2 [Fig. 3.23] se tienen patrones de *dewetting* para 153 y 237 mJ/cm^2 [micrografías A) y B)], en los cuales la película se ve menos resquebrajada respecto a la condición 1 [Fig. 3.22], aunque los agujeros y los hilos de Au en la zona

intermedia entre la película y las nanopartículas incrementan sus dimensiones. Estos últimos alcanzan longitudes de 1 – 2 μm y grosores del orden de 50 – 250 nm. Adicionalmente, se aprecia que la cantidad de nanopartículas esféricas en la proximidad del borde es menor y su diámetro es mayor para ambas fluencias.

La irradiación hecha con 305 mJ/cm^2 [Fig. 3.23/C] en la condición de 17 ± 1 nm exhibe en la orilla una morfología que difiere del resto de micrografías de las [figuras 3.22 y 3.23](#). En primer lugar, el borde de la zona irradiada está bien definido, puesto que se observa una parte de la película de Au casi intacta y sin agujeros que súbitamente desaparece, revelando la capa de ZnO que hay debajo. El daño en el borde lo conforman algunos pedazos de la película de Au que se han desprendido parcialmente y yacen recostados sobre el segmento sin irradiar (como si fuesen una hoja de papel doblada). En la vecindad del borde y dentro de la zona irradiada se encuentran alrededor de una decena de nanopartículas esféricas que pueden ser el resultado del *dewetting* sufrido por fragmentos residuales de Au que no fueron evaporados o ablacionados en fase sólida. Adicionalmente, se ve una sección de película delgada de ZnO sin agrietamientos o perforaciones en el segmento de 3 – 4 μm de distancia entre el borde y la zona con nanopartículas.

Algo que comparten las micrografías de la [figura 3.23](#) es que las nanopartículas esféricas no están decoradas como aquellas de la sección central [Fig. 3.16]. La falta de decorado en las estructuras del borde puede sugerir que en la orilla de la zona irradiada no habría material evaporado, por lo que cualquier pérdida de material sería consecuencia de una ablación en fase sólida.

Las diferencias entre las nanopartículas resultantes en la condición de mayor espesor, respecto a la condición más delgada, se pueden atribuir a la forma en la que se calientan las películas. La película de 17 ± 1 nm no permite que la radiación láser llegue al sustrato, por lo que se calienta exclusivamente el Au y la fusión del metal ocurre por conducción. En contraste y según lo discutido en el marco teórico, para que la película de 9 ± 1 nm alcance una temperatura equivalente a la de su contraparte (con la cual se funda el metal) se requiere una mayor fluencia; el grosor tan pequeño permite que parte de la radiación láser alcance el ZnO y aquella que logra ser absorbida por el Au se transforma en calor que es rápidamente perdido debido a la alta conductividad térmica de este metal.

Respecto a los tamaños de las nanopartículas para la condición 1, si se compara la gráfica A) de la [figura 3.14](#) con los diámetros promedio de la [figura 3.21](#) notaremos de las zonas irradiadas que las propiedades ópticas de las zonas irradiadas coinciden con el tamaño medio de las nanopartículas de Au. En este caso, para 102 mJ/cm^2 la longitud de onda asociada a la LSPR es el valor máximo encontrado para todas las irradiaciones, lo cual resulta consistente con ser la irradiación que mostró el mayor diámetro promedio para este espesor

de Au. Posteriormente, el corrimiento hacia el azul de la banda del LSP para 153 y 169 mJ/cm² es acompañado por una reducción de los diámetros, lo cual es un comportamiento previsible según lo establecido en el marco teórico. Finalmente, para 203, 220 y 237 mJ/cm² el tamaño promedio incrementa respecto al rango anterior, esto se acompaña con que λ_{LSPR} para estas fluencias regresa a valores hacia el rojo.

Sobre la condición 2, dado que las distribuciones de tamaños no eran de tipo normal (gausiana), lo único que se puede concluir es que el tamaño promedio de las nanopartículas resultantes era menor a 20 nm independientemente de la fluencia utilizada. Para aplicaciones que requieran nanoestructuras con dimensiones en este rango, la principal limitación de usar la metodología desarrollada es la de no garantizarse la reproducibilidad.

En cuanto al ZnO, lo primero que se destaca es que la capa de este material no fue desprendida del sustrato de vidrio en cualquiera de las fluencias estudiadas por SEM. En lo concerniente a los daños apreciables en la película de ZnO de la muestra con espesor de 9 ± 1 nm, se parte por tratar su conductividad térmica κ , al parámetro que define el transporte de calor. El valor promedio de κ para el ZnO en bulto es de 50 W/(m · K) [125]; en cambio, para películas delgadas de ZnO crecidas por pulverización catódica reactiva, con tamaño de grano reducido, se ha reportado que κ se reduce en un orden de magnitud. Por ejemplo, para un crecimiento con espesor de 200 nm, se encontró que $\kappa = 2.3$ W/(m · K) [126] (comparable al del diamante natural $\kappa = 2.2$ W/(m · K), el cual es un mal conductor de calor [127]). El decremento en el valor de la conductividad térmica se asocia a que la alta densidad de frontera de granos aumenta la dispersión de los fonones (cuyo movimiento es el principal responsable de la conducción de calor en dieléctricos), lo cual disminuye su camino libre medio. Como consecuencia, se tiene el confinamiento del calor transferido por el pulso láser en la superficie expuesta a la radiación [128].

Las perforaciones en forma de agujeros circulares vistas en el ZnO como consecuencia de la irradiación al sistema bicapa se parecen a aquellas que resultan de irradiar nanopartículas metálicas sobre alguna superficie con un cierto número de pulsos. Por ejemplo, Hashimoto *et al.* [58] reportaron la formación de cráteres de menos de 10 nm en vidrio borosilicatado al procesar nanopartículas de Au de 40 nm de diámetro con pulsos de un láser con emisión en el 532 nm y fluencias de 370 y 460 mJ/cm². Lorenz *et al.* [129] producen agujeros en sustratos de cuarzo (SiO₂) al irradiar una película delgada de 10 nm de Mo; el proceso fabrica las nanopartículas de Mo en patrones con un perfil de haz modulado periódicamente y después genera los agujeros al irradiar con valores de fluencia por encima de 600 mJ/cm². En ambos casos se requirió más de 1 pulso para producir los agujeros.

En trabajo de Hashimoto *et al.* [58] se atribuye el mecanismo de formación a la transferencia del calor producido por la interacción del pulso con las nanopartículas de Au al vidrio, seguido del taladrado de la superficie debido a la explosión de las nanopartículas. En cambio, en el trabajo de Lorenz *et al.* [129] se parte de que las nanopartículas de Mo al ser irradiadas pasan al estado líquido y la interfase Mo/SiO₂ alcanza un valor por encima del punto de evaporación del cuarzo fundido; según la fluencia utilizada, de aquí pueden ocurrir dos fenómenos. A altas fluencias ($> 1.2 \text{ J/cm}^2$) la descomposición del SiO₂ alrededor del Mo induce la remoción de las nanopartículas, dejando un hueco circular; en cambio, a bajas fluencias ($< 1 \text{ J/cm}^2$), las nanoestructuras de Mo fundidas se hunden en el SiO₂ y lo taladran, dando lugar a agujeros con forma cónica más profundos y dejando Mo en el fondo de éstos.

En las irradiaciones hechas al sistema bicapa hay similitud con lo hecho por Lorenz *et al.*, puesto que en el fondo de los agujeros en el ZnO la medición de EDS muestra que hay rastros de Au. Si partimos de lo planteado para las irradiaciones por debajo de 1 J/cm^2 y tomando en cuenta la mala conducción de calor, se tiene que a lo largo de la duración del pulso y una vez la película de Au ha experimentado el *dewetting* algunas de las gotas de Au proporcionan suficiente calor al ZnO, incrementando su temperatura a valores próximos a su punto de ebullición (que es menor en película delgada respecto al bulto y que coincide con su punto de fusión), en el cual se separa en Zn y O, es decir, se sublima [130]. De esta manera, las nanoesferas de Au se hunden, perforando la capa de ZnO y pierden material debido a la descomposición del óxido de zinc en su proximidad. Lo innovador de la metodología presentada en esta tesis es la posibilidad de realizar el nanotaladrado de una capa semiconductor (ZnO) con un solo pulso, durante la producción de nanopartículas de Au por ELN y siempre que el espesor de la película metálica sea menor a la profundidad de penetración óptica del láser utilizado.

En las irradiaciones de la película más gruesa, se ven perforaciones circulares para 153 mJ/cm^2 que no coinciden con el tamaño de las nanopartículas esféricas remanentes. Para 237 mJ/cm^2 hay una combinación de perforaciones y cráteres; estas últimas estructuras poseen la forma y dimensiones de las nanopartículas presentes en la micrografía y aparentan ser poco profundas; de aquí se sugiere que se pudo experimentar un proceso similar al que reportó Lorenz *et al.* para valores por encima de 1.2 J/cm^2 , donde las nanopartículas formadas de gran tamaño alcanzan a calentar lo suficiente el ZnO de modo que lo descomponen y el vapor resultante las remueve. Finalmente, la zona irradiada a 305 mJ/cm^2 no muestra perforación o cráter alguno, lo cual favorece la teoría de que este tipo de daño son producidos por las nanopartículas generadas por *dewetting*, pues esta irradiación experimentó primordialmente ablación en frío y evaporación.

Sobre el aparente alisamiento de la morfología superficial del ZnO, el cual se presentó en la condición de menor espesor de Au a partir de 154 mJ/cm^2 [Fig. 3.15], el trabajo de Lu *et al.* [131] ofrece un antecedente respecto al efecto de la irradiación láser de películas delgadas de ZnO, en cual usando un láser de Ar^+ ($\lambda = 514 \text{ nm}$) por 5 min, se reportó el aumento de tamaño de grano, el favorecimiento de la orientación cristalina hacia el eje c y la relajación del estrés compresivo residual de la película sin procesar. En nuestro caso, al solo contar con el análisis de las micrografías, se cree que los cúmulos de ZnO pudieron expandir su tamaño al agregarse como resultado del calor que queda confinado en la superficie (como consecuencia del valor de κ), el cual es producido por la radiación láser que alcanza tanto a penetrar a través de la película de Au como aquella que llega una vez se forman las gotas por *dewetting*; la longitud de onda utilizada en nuestro caso es altamente absorbida por el ZnO, lo cual puede explicar por qué con un solo pulso bastó para lograr la modificación. Para evaluar con más detalle la morfología superficial del ZnO el análisis de SEM presentado no es suficiente y requiere del uso de otras técnicas como microscopía de fuerza atómica o perfilometría óptica.

Por otra parte, los agrietamientos encontrados en la capa de ZnO, a partir de 169 mJ/cm^2 , para la condición de menor espesor se forman de manera indistinta patrones de grietas, lo cual contrasta las fracturas más localizadas y delgadas de la muestra con el crecimiento de Au más grueso.

Según lo repasado en el marco teórico, una película de Au con un espesor menor a la profundidad de penetración óptica es más difícil de calentar en comparación a otra con grosor superior a δ_p y con tamaño en el mismo orden de magnitud debido a que el gradiente de temperatura a través de la película aumenta. Si además se toma en cuenta aquella radiación láser que alcanza la capa de ZnO (que en las irradiaciones hechas con excímero coincide que es altamente absorbida por este material), se tiene que la capa de óxido de zinc está a una mayor temperatura que su contraparte de grosor de $17 \pm 1 \text{ nm}$, que solo se calienta por el calor transferido por la película. Debido tanto a la baja conductividad térmica del ZnO en película delgada como al gradiente de temperatura existente respecto al sustrato de vidrio, existen las condiciones para que el shock térmico pueda producir los arreglos de fracturas en el semiconductor en película delgada, tal cual se sugiere en la literatura [128]. Las grietas en las irradiaciones hechas a la película de Au de mayor espesor pueden atribuirse a que, al solo recibir inicialmente la energía térmica del metal sin fundir, el ZnO reduce su estrés compresivo residual de manera gradual y se fractura en zonas con defectos; al enfriarse estas grietas aumentan su tamaño y quedan en la forma en la que se hallan en las micrografías.

A partir de comprender el mecanismo de formación de los objetos vistos por SEM se puede dar una explicación del comportamiento tanto del factor de cubierta como de los diámetros promedio de las nanopartículas esféricas (esto en el caso de la condición 1). Para la película

de Au más gruesa el proceso de ablación y/o evaporación propicia desde una combinación de nanopartículas esféricas decoradas del orden de centenas de nanómetros con nanoestructuras pequeñas a fluencias bajas hasta la remoción del Au a altas fluencias (lo cual explica los picos de absorción amplios y poco intensos); la falta de nanopartículas de mayor tamaño conforme aumenta la energía del pulso justifica la reducción del factor de cubierta. En el caso de la película de menor espesor, la presencia de patrones de grietas y perforaciones en la capa de ZnO puede influir en la pérdida de las nanopartículas de Au generadas por *dewetting*. Particularmente, en la condición de 169 mJ/cm^2 , los daños en el ZnO tienen una alta incidencia y pueden explicar el comportamiento anómalo visto respecto al diámetro promedio y el factor de cubierta.

Capítulo 4: Conclusiones y trabajo a futuro

En esta tesis se desarrolló una metodología que permite fabricar nanopartículas de Au por irradiación láser UV ($\lambda = 248 \text{ nm}$) sobre una película delgada de ZnO usando un solo pulso, en dos condiciones diferentes del espesor inicial de la capa de Au (una por encima de la δ_p y otra por debajo) y con fluencias de entre $50 - 370 \text{ mJ/cm}^2$.

Previo a la irradiación de los sustratos bicapa Au+ZnO, primero se determinó que es necesario el uso de un elemento óptico homogeneizador para obtener un haz con perfil de energía tipo *top-hat*. La importancia de usar este tipo de haz radica en que la zona que interactúa con el pulso recibe la misma energía en cualquier posición, lo cual evita que las nanoestructuras resultantes varíen.

La comparación de las caracterizaciones hechas a las nanopartículas resultantes en ambas condiciones indica que, para valores de fluencia menores a 240 mJ/cm^2 , los picos de absorción asociados a la LSPR son más definidos (estrechos e intensos) para la condición de menor espesor de Au. Asimismo, las nanopartículas esféricas de la condición 1 tienen tamaños promedio más controlados respecto a la condición 2, pues muestran una incertidumbre asociada menor al 10% contra la escasa presencia de nanopartículas con esta forma en el caso del espesor más grande. A su vez, el factor de cubierta del Au en las irradiaciones indica que las zonas irradiadas con la condición 1 tienen una mayor cantidad de este metal. Por consiguiente, se concluye que en el rango de fluencias especificado la condición con la película de Au más delgada es la que ofrece mayor uniformidad y control, tanto en los tamaños, la forma de las nanopartículas y la absorción debido a la LSPR; además es la que cubre el sustrato con una más Au. En caso de que se requiera obtener nanopartículas por debajo de 20 nm , sin importar la morfología, o bien se desee que las nanopartículas esféricas resulten decoradas, entonces es más recomendable efectuar las irradiaciones en este rango de fluencias con la condición 2.

Los análisis de las regiones irradiadas indican que para la condición 1 existe una fluencia umbral por encima de 102 mJ/cm^2 en la cual ocurren cambios morfológicos (daños) en la capa de ZnO como un aparente alisamiento de la superficie del ZnO, desprendimientos parciales, agrietamientos y perforaciones circulares. En contraste, la condición 2 no mostró esta fluencia umbral al haber al menos una de las estructuras descritas anteriormente, o en algunos casos cráteres poco profundos. De aquí se infiere que es posible obtener nanopartículas esféricas de Au sin dañar la película delgada de ZnO si se conoce su fluencia umbral de daño y se utiliza el espesor de Au por debajo de la longitud de penetración óptica.

Los resultados sugieren que las perforaciones circulares se originan durante la duración del pulso y una vez la película de Au experimenta *dewetting*. Los cráteres presentes para 237 mJ/cm^2 en las irradiaciones de la condición 2 se piensa son debido a que las gotas alcanzan temperaturas mayores que en el caso de las perforaciones; esto implica que hay un calentamiento tan abrupto del ZnO el cual al sublimarse separa la gota completa.

Respecto a los agrietamientos del ZnO, se observó que las irradiaciones por encima de la fluencia umbral de daño del ZnO y por debajo de 305 mJ/cm^2 producen patrones de grietas más marcados en el semiconductor. Este efecto se podría adjudicar a una disminución de esfuerzos en la película debido al aumento de temperatura; sin embargo, se requieren más estudios para concluir su causa.

La obtención de perforaciones circulares y de cráteres, así como el alisamiento del ZnO, contrasta con lo reportado en la literatura. donde para alcanzar a generar estas estructuras o procesamientos se requiere del uso de más de un pulso o bien de láseres de emisión continua.

4.1 Trabajo futuro

La metodología abordada en esta tesis ofrece un panorama general de la nanoestructuración del sistema bicapa Au+ZnO por ELN. Con miras al futuro uso de los resultados presentados, se propone escoger tanto espesor como la condición de fluencia de mayor conveniencia, de modo que se profundice en la caracterización de las nanoestructuras resultantes y su posible efecto en la aplicación deseada.

Entre lo siguiente a realizar para complementar este trabajo de tesis es conocer el perfil de temperatura alcanzada en los sistemas bicapa Au+ZnO por medio de modelos y aproximaciones numéricas. La utilidad del estudio radica en poder entender el proceso de formación de los daños en la capa del ZnO, así como facilitar la extensión de la metodología a otros metales nobles y semiconductores, o bien a sistemas con capas de diferentes metales (por ejemplo, Au+Pd+ZnO).

En la actualidad ya se utilizan algunos de los resultados presentados para confeccionar muestras de ZnO con regiones cubiertas de nanopartículas de Au para fotocatalisis en un trabajo en nuestro grupo de investigación que busca eliminar la presencia de fármacos del agua. Entre los retos por superar está el estudiar un mecanismo que permita preparar sustratos de ZnO que estén cubiertos en su totalidad por las nanopartículas vía irradiación láser de regiones amplias de los sustratos bicapas Au+ZnO.

Finalmente, el hallazgo de perforaciones circulares y cráteres, así como el alisamiento del ZnO en las irradiaciones hechas con un solo pulso abren una nueva área de estudio para el laboratorio, el cual ya ha realizado en el pasado investigación sobre la nanoestructuración de sustratos. Al menos hasta donde hemos podido corroborar, sería la primera vez que se reporta la generación de estas estructuras y la presencia de este efecto en el ZnO con un solo pulso láser y con fluencias por debajo de 400 mJ/cm^2 .

Apéndice A

A.1 Teoría física de la pulverización catódica

La pulverización catódica ocurre cada que un ion transfiere por medio de una colisión suficiente energía a la superficie del blanco, de modo que un átomo sea removido [29]. Tomando en cuenta esto, definimos la eficiencia de pulverización catódica “Y” (en inglés: *sputter yield*, también denotado por la letra “S”), que es la razón de remoción de átomos superficiales del blanco debido al bombardeo de iones energéticos, dada por la siguiente fórmula [3,24,29]:

$$Y = \frac{\text{Número de átomos removidos}}{\text{Número de iones incidentes}}. \quad (30)$$

Este parámetro depende de factores como el enlace químico de los átomos del blanco, la estructura cristalina del blanco, la energía y el ángulo de incidencia de los iones, y la energía transferida por colisión [3,24,28]; los dos últimos dependen fuertemente de la elección de las especies utilizadas para generar los iones con los que se efectúa la pulverización catódica.

Partiendo de las leyes de conservación de energía y momento, se tiene la siguiente relación de energías en una colisión elástica entre dos esferas duras en la cual una está en reposo [28]:

$$\frac{E_r}{E_i} = \frac{4M_r M_i \theta}{(M_i + M_r)^2} \quad (31)$$

donde E_i y M_i son la energía y masa de la esfera incidente, E_r y M_r son la energía y masa de la esfera en reposo, y θ es el ángulo de incidencia respecto a la línea que une los centros de masa de ambas esferas cuando estas colisionan [Fig. A.1].

De la expresión (31) se observa que la máxima transferencia de energía se obtiene cuando $\theta = 0$ y $M_i = M_r$; es decir, entre más parecida sea la masa atómica del ion a la de la especie que compone el blanco, la energía transferida será mayor. Esto hace que elementos como Kr, Xe y Hg con altas energías de primera ionización y masas atómicas altas sean atractivos para realizar pulverización catódica a blancos de materiales pesados; en la práctica, por cuestiones como su coste, su toxicidad y su reactividad hacen que se prefiera elementos como el Ar [28,32].

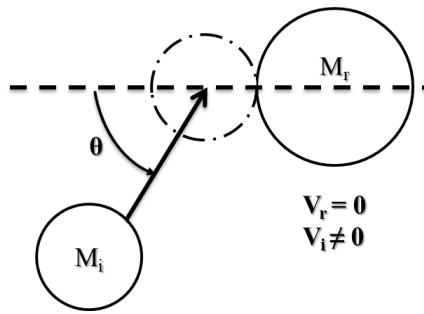


Figura A.1: Colisión entre una esfera con velocidad distinta de cero V_i y otra que se encuentra en reposo ($V_r = 0$). Tomado y adaptado de [28].

Se ha observado que la eficiencia de pulverización catódica varía de manera periódica con el número atómico, pues este valor aumenta de manera consistente conforme las capas d se llenan. En consecuencia, elementos como el Cu, Ag y Au tienen los valores de eficiencia más altos [32].

Algo importante a tomar en cuenta es que la eficiencia de pulverización catódica, en general, muestra bajos valores debido a que aproximadamente el 95% de la energía transferida por el bombardeo de los iones se convierte en calor tanto en la superficie del blanco como en la región próxima a ésta [28]. Como resultado, el blanco debe ser enfriado de alguna manera a modo de evitar daños al equipo con que se realiza el proceso.

A.1.1 Regímenes del proceso de pulverización catódica

El proceso de pulverización catódica puede caracterizarse en cuatro rangos de energías [29]:

1. Régimen de muy baja energía: Los iones incidentes tienen una energía de unos cuantos eV (hasta 30 – 50 eV), por lo que muy pocos átomos del blanco son pulverizados. Usualmente se habla de la existencia de un umbral de *sputtering*, cuyo valor cae dentro de este régimen, bajo el cual no hay proceso de *sputtering* / pulverización catódica.
2. Régimen de energía “de golpe”: El rango de energías que abarca es de 40 – 50 eV hasta 1,000 eV. En este régimen los iones poseen suficiente energía para remover desde decenas hasta cientos de átomos del blanco. Un ion que impacta la superficie produce una cadena de colisiones entre los átomos de la red del blanco de modo que, eventualmente, puede desprenderse un átomo de la superficie o cercano a ésta. La pulverización catódica con energías en este régimen es la más utilizada para muchas de las aplicaciones de la técnica.

3. Régimen de energía de pulverización catódica por cascada de colisiones: Se obtiene con energías que van de 1 a 50 keV. Los iones incidentes tienen suficiente energía para romper los enlaces entre átomos próximos al punto de impacto. Aunque se obtienen mayores valores de eficiencia de pulverización catódica, los valores de energía que se deben alcanzar (y por tanto los voltajes que se deben aplicar) lo vuelven poco práctico para aplicaciones.
4. Régimen de implantación de alta energía: Este régimen abarca las energías por encima de los 50 keV. Los iones que bombardean el blanco poseen suficiente momento para penetrar la red del blanco antes de transferir su energía. En consecuencia, muy poco material es removido o no se extrae nada. Se pueden producir daños significativos hasta 1 micra dentro del material y generalmente el ion incidente termina implantado dentro del blanco.

Apéndice B

B.1 Deducción de la expresión de la frecuencia de resonancia del plasmón localizado de superficie (LSPR)

Para determinar la frecuencia de LSPR partimos del modelo de Drude-Sommerfeld, el cual describe la función dieléctrica de un material en bulto con electrones de conducción considerando un gas de electrones libres. Este modelo nos da expresiones para la función dieléctrica ε_D y la frecuencia de plasma ω_p [60]:

$$\frac{\varepsilon_D(\omega)}{\varepsilon_0} = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i\gamma)}, \quad (32)$$

$$\omega_p = \sqrt{\frac{n_v q_e^2}{m_e^* \varepsilon_0}}, \quad (33)$$

donde ε_0 es la permitividad eléctrica del vacío, n_v es la densidad volumétrica electrónica, q_e es la carga del electrón y m_e^* es la masa efectiva del electrón. La función dieléctrica considera la contribución de los electrones de conducción por medio de $\varepsilon^{intra}(\omega)$, atribuida a las transiciones electrónicas intrabanda, así como de los electrones ligados a través de $\varepsilon^{inter}(\omega)$ correspondiente a las transiciones electrónicas interbanda [60,132]:

$$\varepsilon_{exp}^B(\omega) = \varepsilon^{intra}(\omega) + \varepsilon^{inter}(\omega), \quad (34)$$

donde $\varepsilon_{exp}^B(\omega)$ es la función dieléctrica del bulto determinada de manera experimental y ω la frecuencia angular. Para incluir los efectos de tamaño se modifica $\varepsilon^{intra}(\omega)$, lo cual se puede lograr empleando el modelo de Drude-Sommerfeld, de modo tal que se obtenga una corrección que tome en cuenta dichos efectos. La forma de hacerlo es modificar la constante fenomenológica de amortiguamiento γ en el modelo de Drude-Sommerfeld, puesto que es dependiente de λ_τ [60]. El factor de amortiguamiento en el caso del bulto (γ_B) es dado de la siguiente manera [60,133]:

$$\gamma_B = \frac{v_F}{\lambda_\tau}, \quad (35)$$

siendo v_F la velocidad de Fermi a una temperatura dada. La corrección de γ_B para una partícula esférica de radio a se calcula al considerar un valor λ_τ efectivo, proporcional al

radio de la partícula; como resultado, se obtiene un término de amortiguamiento adicional al de bulto, aditivo a éste [60,133]:

$$\gamma = \gamma_B + \gamma_a = v_F \left(\frac{1}{\lambda_\tau} + \frac{A}{a} \right). \quad (36)$$

Aquí A es un parámetro del orden de la unidad y depende de la teoría con la que se calcule el camino libre medio efectivo. Usando la igualdad (36), finalmente se puede dar la corrección por tamaño de la función dieléctrica [60]:

$$\frac{\varepsilon(\omega)}{\varepsilon_0} = \frac{\varepsilon_B^{exp}(\omega)}{\varepsilon_0} - \left(1 - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i\gamma_B)} \right) + \left(1 - \frac{\omega_p^2}{\omega[\omega + i(\gamma_B + Av_F/a)]} \right), \quad (37)$$

en donde se resta la contribución del material de bulto a la función dieléctrica experimental $\varepsilon_B^{exp}(\omega)$ y se introduce la función dieléctrica con la corrección $\gamma = \gamma_B + \gamma_a$.

El siguiente paso para conocer la frecuencia de resonancia es utilizar la solución de Mie, la cual resolvió el problema de absorción y esparcimiento de la luz por una partícula esférica en 1908 [65,134] y que consiste en expandir una onda plana monocromática que incide sobre una esfera de tamaño y material arbitrario, en una base de armónicos esféricos vectoriales que representan una base ortogonal, cuyos elementos satisfacen las ecuaciones de Maxwell. Si se consideran las condiciones de frontera que cumplen los campos electromagnéticos sobre la superficie de la esfera se pueden escribir los campos por medio de la solución a la ecuación de Helmholtz analítica para la geometría esférica, tanto dentro de la partícula como aquellos esparcidos por ésta en una serie de armónicos esféricos vectoriales, y cuyos coeficientes corresponden a una expansión multipolar (también conocidos como coeficientes de Mie, a_l, b_l) [60,135]. Los coeficientes tienen la siguiente forma¹¹:

$$a_l = \frac{N\psi_l(Nx)\psi_l'(x) - \psi_l(x)\psi_l'(Nx)}{N\psi_l(Nx)\xi_l'(x) - \xi_l(x)\psi_l'(Nx)}, \quad (38)$$

$$b_l = \frac{\psi_l(Nx)\psi_l'(x) - N\psi_l(x)\psi_l'(Nx)}{\psi_l(Nx)\xi_l'(x) - N\xi_l(x)\psi_l'(Nx)}. \quad (39)$$

Aquí $\psi_l(\rho) = \rho j_l(\rho)$ y $\xi_l(\rho) = \rho h_l^{(1)}(\rho)$ son las funciones de Ricatti-Bessel, l es un número entero positivo que representa el orden de la expansión multipolar y N es el índice de refracción relativo entre la partícula y la matriz que la contiene, es decir, si n_p y n_m son los índices de refracción para la partícula y la matriz, respectivamente, entonces $N = n_p/n_m$.

¹¹ El proceso para obtener las expresiones de los coeficientes de Mie viene descrita a detalle en la referencia [136].

Los coeficientes de Mie modulan la contribución al campo total esparcido de cada término dado por los armónicos esféricos vectoriales, los cuales representan una expansión multipolar del campo eléctrico esparcido por la partícula esférica. En este caso a_l modula los multipolos eléctricos y b_l los magnéticos [60,133].

Mie utilizó esta solución a los campos electromagnéticos esparcidos para describir las propiedades ópticas de suspensiones coloidales de partículas esféricas de oro suponiendo que la respuesta electromagnética del oro en bulto, dada por los datos experimentales de la función dieléctrica $\varepsilon(\omega)$, era válida también para nanopartículas cuyo radio fuera un orden de magnitud menor al de la longitud de onda de la luz que las ilumina [60]. Esto presenta un problema en escalas nanométricas debido a que los efectos de superficie se vuelven significativos; por ejemplo, el camino libre medio de los electrones (λ_τ), que a temperatura ambiente es del orden de nanómetros, es comparable o más grande a la dimensión de una nanopartícula, por lo que se tiene que tomar en cuenta la posible dispersión debido a la superficie de ésta [132]. Para considerar los efectos por tamaño se debe proponer una función dieléctrica con la siguiente forma: $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_{exp}^B(\omega) - \varepsilon^{intra}(\omega) + \varepsilon^{corrección}(\omega)$. Una función con estas características sería, por ejemplo, la expresión (37) para la función dieléctrica tipo Drude con corrección para tamaños.

Si se toma en cuenta la función dieléctrica descrita en la ecuación (37), y se emplea la teoría de Mie, se pueden obtener las secciones transversales de extinción C_{ext} , absorción C_{abs} y esparcimiento C_{sca} para el caso de una onda plana incidente (con longitud de onda λ y número de onda k_m) sobre una nanopartícula esférica inmersa en una matriz no absorbente ni magnética [60]:

$$C_{ext} = C_{abs} + C_{sca}, \quad (40)$$

$$C_{sca} = \frac{2\pi}{k_m^2} \sum_l^{\infty} (2l + 1)(|a_l|^2 + |b_l|^2), \quad (41)$$

$$C_{abs} = \frac{2\pi}{k_m^2} \sum_l^{\infty} (2l + 1)Re(a_l + b_l). \quad (42)$$

Particularmente de la igualdad (41) se tiene que, para un multipolo fijo, la contribución de los campos electromagnéticos en la extinción de luz es máxima si el denominador de los coeficientes de Mie es mínimo [60,61]. Si tomamos en cuenta que la respuesta óptica de la partícula es $\varepsilon_p(\omega) = n_p^2(\omega)$ y si se mantienen constantes tanto el radio a de la nanopartícula como el índice de refracción n_m , se tiene que la frecuencia a la cual el denominador de los coeficientes de Mie es mínimo es $\omega_l = c(2\pi/\lambda_l)$, a este valor se le conoce como frecuencia

del modo normal del orden l [60,137]. Los modos normales eléctricos ocurren a las frecuencias en las que a_l es máximo, esto ocurre si:

$$N\psi_l(Nx)\xi'_l(x) - \xi_l(x)\psi'_l(Nx) = 0. \quad (43)$$

Si se considera el límite de partícula pequeña para esferas inmersas en el vacío ($x = k_m a \ll 1, n_m = 1$) se obtiene que dichos modos normales eléctricos cumplen la siguiente relación [60,137]:

$$\varepsilon_p(\omega_l) = -\frac{l+1}{l}. \quad (44)$$

Si empleamos el modelo de Drude-Sommerfeld y sustituimos la expresión (32) en la ecuación (44), considerando que $\gamma \rightarrow 0$ y $a \rightarrow 0$, se concluye que la expresión para la frecuencia de resonancia del modo normal del multipolo l para el LSP es [60,137]:

$$\frac{\omega_l}{\omega_p} = \sqrt{\frac{l}{2l+1}}. \quad (45)$$

Apéndice C

C.1 Datos de fluencia para la figura 2.7

Tabla 7: Cálculo de los valores de fluencia utilizados en las irradiaciones de las muestras bicapa Au+ZnO sobre vidrio ($A = 0.059 \pm 0.001 \text{ cm}^2$).

Energía (mJ)	Fluencia (mJ/cm²)
3	51 ± 1
4	68 ± 2
5	85 ± 2
6	102 ± 2
7	119 ± 2
8	136 ± 3
9	153 ± 3
10	169 ± 3
11	186 ± 4
12	203 ± 4
13	220 ± 4
14	237 ± 5
15	254 ± 5
16	271 ± 5
17	288 ± 5
18	305 ± 5
19	322 ± 6
20	339 ± 6
21	356 ± 6
22	373 ± 6

Referencias

- [1] J. Jeevanandam, A. Barhoum, Y. S. Chan, A. Dufresne, M. K. Danquah, Review on nanoparticles and nanostructured materials: history, sources, toxicity and regulations. *Beilstein J. Nanotechnol.* 2018, 9, 1050–1074. (Citado en las páginas 5, 18, 34).
- [2] Y. Gogotsi, *Nanomaterials Handbook*, 1ra ed. Boca Ratón, FL: CRC Press Taylor & Francis Group, 2006. p.p. 800. (Citado en la página 5).
- [3] K. Wasa, M. Kitabatake, H. Adachi, *Thin film materials technology: sputtering of compound materials*, 1ra ed. Norwich, NY: William Andrew, Inc., 2004. p.p. 531. (Citado en las páginas 5, 10, 11, 13, 92).
- [4] L. A. Kolahalam, I. V. Kasi Viswanath, B. S. Diwakar, B. Govindh, V. Reddy, Y. L. N. Murthy, (2019). Review on nanomaterials: Synthesis and applications. *Mater. Today: Proceedings* 18 (2019) 2182–2190. (Citado en la página 5).
- [5] S. Eustis, M. A. El-Sayed, 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, 209–217. (Citado en las páginas 5, 18, 39, 40).
- [6] R. J. Pelaez, T. Kuhn, C. E. Rodriguez, C. N. Afonso, Dynamics of laser induced metal nanoparticle and pattern formation, *Appl. Phys. Lett.* 106, 061914 (2015). (Citado en las páginas 5, 6, 18, 19, 21).
- [7] S. Hashimoto, D. Werner, T. Uwada, Studies on the interaction of pulsed lasers with plasmonic gold nanoparticles toward light manipulation, heat management, and nanofabrication, *J. Photochem. Photobiol. C*, 13 (2012) 28–54. (Citado en las páginas 5, 34, 40, 70).
- [8] V. Amendola, R. Pilot, M. Frasconi, O. M. Maragò, M. A. Iatì, Surface plasmon resonance in gold nanoparticles: a review, *J. Phys.: Condens. Matter* 29 (2017) 203002. (Citado en las páginas 5, 32, 33, 40).
- [9] F. Ruffino, M. G. Grimaldi, Nanostructuring of Thin Metal Films by Pulsed Laser Irradiations: A Review, *Nanomaterials* 2019, 9, 1133. (Citado en las páginas 6, 18, 20, 21, 23, 28, 29).

- [10] Wang, X., & Caruso, R. A. (2011). Enhancing photocatalytic activity of titania materials by using porous structures and the addition of gold nanoparticles. *J. Mater. Chem.*, 21(1), 20–28. (Citado en la página 6).
- [11] P. Georgiev, N. Kaneva, A. Bojinova, K. Papazova, K. Mircheva, K. Balashev, Effect of gold nanoparticles on the photocatalytic efficiency of ZnO films, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 460 (2014) 240–247. (Citado en la página 6).
- [12] A. Ahmad, P. Mukherjee, S. Senapati, D. Mandal, M. I. Khan, R. Kumar, M. Sastry, Extracellular biosynthesis of silver nanoparticles using the fungus *Fusarium oxysporum*. *Colloids Surf. B.* 28 (2003) 313-318. (Citado en la página 6).
- [13] G. Singaravelu, J. S. Arockiamary, V. G. Kumar, K. Govindaraju, A novel extracellular synthesis of monodisperse gold nanoparticles using marine alga, *Sargassum wightii* Greville. *Colloids Surf. B.* 57 (2007) 97–101. (Citado en la página 6).
- [14] J. A. Segura Zavala (sustentante), Síntesis de nanopartículas de Au y su funcionalización con dodecanotiol. 2017, Tesis de maestría, UNAM. p.p. 68. (Citado en las páginas 6, 7, 41).
- [15] W. M. Wang, R. M. Stoltenberg, S. Liu, Z. Bao, Direct Patterning of Gold Nanoparticles Using Dip-Pen Nanolithography. *ACS Nano*, 2(10), 2135–2142, 2008. (Citado en la página 6).
- [16] J. Kim, J. Kim, J. Kim, K. Hyeon Kim, Characterization of as-synthesized FeCo magnetic nanoparticles by coprecipitation method. *J. Appl. Phys.* 113(17), 17A313 (2013). (Citado en la página 6).
- [17] N. Bayal, P. Jeevanandam, Synthesis of metal aluminate nanoparticles by sol–gel method and studies on their reactivity, *J. Alloys Compd.* 516 (2012) 27–32. (Citado en la página 6).
- [18] A. I. Canales Ramos (sustentante), Formación de nanopartículas de Au por irradiación láser. 2016, Tesis de licenciatura, UNAM. p.p. 85. (Citado en las páginas 6, 7, 19-22, 25, 35, 41, 78).
- [19] S. J. Henley, C. H. P. Poa, A. A. D. T. Adikaari, C. E. Giusca, J. D. Carey, S. R. P. Silva, Excimer laser nanostructuring of nickel thin films for the catalytic growth of carbon nanotubes, *Appl. Phys. Lett.* 84, 4035 (2004). (Citado en las páginas 6, 19).
- [20] S. J. Henley, J. D. Carey, S. R. P. Silva, Pulsed-laser-induced nanoscale island formation in thin metal-on-oxide films, *Phys. Rev. B* 72, 195408 2005. (Citado en las páginas 6, 19-21, 24, 29-31, 39, 41, 64, 81, 83).

- [21] S. J. Henley, J. D. Carrey, S. R. P. Silva, Laser-nanostructured Ag films as substrates for surface-enhanced Raman spectroscopy, *Appl. Phys. Lett.* 2006, 88, 081904. (Citado en la página 6).
- [22] S. J. Henley, J. D. Carey, S. R. P. Silva, Metal nanoparticle production by pulsed laser nanostructuring of thin metal films, *Appl. Surf. Sci.* 253 (2007) 8080–8085. (Citado en las páginas 6, 19, 41).
- [23] C. Sánchez-Aké, A. Canales-Ramos, T. García-Fernández, M. Villagrán-Muniz, “Nanosecond pulsed laser nanostructuring of Au thin films: Comparison between irradiation at low and atmospheric pressure”, *Appl. Surf. Sci.* 403 (2017) 448–454. (Citado en las páginas 7, 26, 31, 32, 41, 74).
- [24] K. Wasa, S. Hayakawa, *Handbook of sputter deposition technology: principles, technology, and applications*, 1ra ed. Westwood, NJ: Noyes Publications, 1992. p. p. 304. (Citado en las páginas 10, 14, 17, 18, 92).
- [25] E. Bauer, Phänomenologische Theorie der Kristallabscheidung an Oberflächen. I, *Z. Kristallogr. Cryst. Mater.* 110 (1-6), 372–394 (1958). (Citado en las páginas 11, 12).
- [26] J. A. Venables, *Introduction to Surface and Thin Film Processes*, 1ra ed. Cambridge: Cambridge University Press, 2000. p.p. 372. Citado en las páginas 11, 12).
- [27] S. Swan, Magnetron Sputtering, *Phys. Technol.* 19 (2), 67-75 (1988). (Citado en las páginas 12, 14, 17).
- [28] D. M. Mattox, *Handbook of physical vapor deposition (PVD) processing*, 1ra ed. Norwich, NY: William Andrew, Inc., 1998. p.p. 944. (Citado en las páginas 12, 13, 15, 16, 92, 93).
- [29] K. Seshan, D. Schepis, *Handbook of Thin-Film Deposition Processes and Techniques*, 4ta ed. Norwich, NY: William Andrew, Inc., 2018. p.p. 470. (Citado en las páginas 13, 14, 16-18, 92, 93).
- [30] W. R. Grove, VII. On the electro-chemical polarity of gases, *Phil. Trans. R. Soc.* 14287–101 (1852). (Citado en la página 13).
- [31] P. J. Kelly, R. D. Arnell, Magnetron sputtering: a review of recent developments and applications, *Vacuum* 56 (2000) 159-172. (Citado en la página 13).
- [32] K. Wasa, I. Kanno, H. Kotera, *Handbook of Sputter Deposition Technology*, 2da ed. Norwich, NY: William Andrew, Inc., 2012. p.p. 660. (Citado en las páginas 14-16, 92, 93).

- [33] W. D. Westwood, Calculation of deposition rates in diode sputtering systems, *J. Vac. Sci. Technol.* 15, 1 (1978). (Citado en las páginas 14, 15).
- [34] D. L. Smith, *Thin-film deposition: principles and practice*, 1ra ed. Nueva York, NY: McGraw-Hill Education, 1995. p.p. 616. (Citado en la página 16).
- [35] E. M. L. López Guerrero Longsworth (sustentante), Análisis de películas delgadas de ZnO producidas por pulverización catódica con magnetron de radiofrecuencias. 2015, Tesis de licenciatura, UNAM, p.p. 91. (Citado en las páginas 16, 50).
- [36] H. Kumar-K., N. Venkatesh, H. Bhowmik, A. Kuila, *Metallic Nanoparticle: A Review*, *Biomed. J. Sci. & Tech. Res.*, 4(2)-2018, 3765-3766. (Citado en la página 18).
- [37] K. Ratautas, M. Gedvilas, G. Raciukaitis, A. Grigonis, Nanoparticle formation after nanosecond-laser irradiation of thin gold films, *J. Appl. Phys.* 112, 013108 (2012). (Citado en las páginas 19, 22, 23, 26, 29, 30, 41, 81).
- [38] A. E. B. Presland, G. L. Price, D. L. Trimm, Kinetics of hillock and island formation during annealing of thin silver films, *Prog. Surf. Sci.* 3, 63–96 (1972). (Citado en la página 19).
- [39] D. Basting, G. Marowsky, *Excimer Laser Technology*, 1ra ed. Heidelberg: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2005. p.p. 433. (Citado en la página 19).
- [40] T. Qiu, C-L. Tien, M. A. Shannon, R. E. Russo, Thermal and mechanical responses of gold films during nanosecond laser pulse heating, *Exp. Heat Transf.* 7:175-188, 1994. (Citado en las páginas 21, 41).
- [41] C. Favazza, R. Kalyanaraman, R. Sureshkumar, Robust nanopatterning by laser-induced dewetting of metal nanofilms, *Nanotechnology* 17 (2006) 4229–4234. (Citado en las páginas 21-24).
- [42] J. Trice, D. Thomas, C. Favazza, R. Sureshkumar, R. Kalyanaraman, Pulsed-laser-induced dewetting in nanoscopic metal films: Theory and experiments, *Phys. Rev. B.* 75, 235439 (2007). (Citado en las páginas 21, 23-25, 28).
- [43] H. Oha, A. Pyatenkob, M. Lee, Laser dewetting behaviors of Ag and Au thin films on glass and Si substrates: Experiments and theoretical considerations, *Appl. Surf. Sci.* 475 (2019) 740–747. (Citado en las páginas 21, 24, 25).
- [44] C. A. Horwood, E. Owusu-Ansah, Y. J. Shi, V. I. Birss, Pulsed laser induced dewetting of Au thin films on Ta₂O₅ substrates, *Chemical Physics* 110926 (2020). (Citado en la página 21).

- [45] C. V. Thompson, Solid-State Dewetting of Thin Films, *Annu. Rev. Mater. Res.* 2012. 42:399–434. (Citado en las páginas 21, 22).
- [46] P-G. de Gennes, F. Brochard-Wyart, D. Quere, *Capillarity and Wetting Phenomena*, 1ra ed. Nueva York, NY: Springer-Verlag New York, 2004. p.p. 292. (Citado en la página 22).
- [47] A. Vrij, Possible mechanism for the spontaneous rupture of thin, free liquid films, *Faraday Discuss.* 42, 23-33 (1966). (Citado en las páginas 22, 23).
- [48] S. Yadavali, R. Kalyanaraman, Fabricating metal nanostructures with pulsed laser dewetting self-assembly, *Adv. Mater. Process.* 171 (2013) 22–26. (Citado en las páginas 24, 83).
- [49] A. Faghri, Y. Zhang, *Transport Phenomena in Multiphase Systems*, 1ra ed. Cambridge, MA: Academic Press, 2006. p.p. 1064. (Citado en la página 25).
- [50] D. O. Oseguera-Galindo, M. T. Valenzuela-López, A. M. Carrillo-Flores, E. Ocegüera-Contreras, S. Negrete-Aragón, Theoretical considerations over the production of silver nanoparticles by laser ablation confined in distilled water, *J. Nanophoton.* 12(4) 046007 (2018). (Citado en la página 25).
- [51] S. Arif, W. Kautek, Pulse laser machining and particulate separation from high impact polystyrene, *Appl. Surf. Sci.* 288 (2014) 9–14. (Citado en la página 25).
- [52] P. Serra, A. Piqué, Laser-Induced Forward Transfer: Fundamentals and Applications, *Adv. Mater. Technol.* 2018, 1800099. (Citado en la página 25).
- [53] L. Huang, G. Zhang, H. Li, B. Li, Y. Wang, N. Rei, Selective laser ablation and patterning on Ag thin films with width and depth control, *J. Mater. Sci. Mater Electron* 31, 4943–4955 (2020). (Citado en la página 25).
- [54] S. Fujikawa, T. Yano, M. Watanabe, *Vapor-Liquid Interfaces, Bubbles and Droplets*, 1ra ed. Heidelberg: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2011. p.p. 231. (Citado en la página 26).
- [55] Z. Toth, B. Hopp, T. Szoerenyi, Z. Bor, E. A. Shakhno, V. P. Veiko, Pulsed laser ablation mechanisms of thin metal films, *Proc. SPIE 3822, Computer-Controlled Microshaping*, 18-26 (1999). (Citado en las páginas 26, 27).
- [56] E. Matthias, M. Reichling, J. Siegel, O. W. Käding, S. Petzoldt, H. Skurk, P. Bizenberger, E. Neske, The Influence of Thermal Diffusion on Laser Ablation of Metal Films, *Appl. Phys. A* 58, 129-136 (1994). (Citado en las páginas 29, 30).

- [57] G. Rosenblatt, B. Simkhovich, G. Bartal, M. Orenstein, Nonmodal plasmonics: Controlling the forced optical response of nanostructures, *Phys. Rev. X* 10, 011071 (2020). (Citado en la página 30).
- [58] S. Hashimoto, T. Uwada, M. Hagiri, H. Takai, T. Ueki, Gold Nanoparticle-Assisted Laser Surface Modification of Borosilicate Glass Substrates, *J. Phys. Chem. C* 2009, 113, 48, 20640–20647. (Citado en las páginas 31, 85, 86).
- [59] G. Schmidl, M. Raugust, J. Dellith, A. Bochmann, F. Schmidl, J. Plentz, UV laser induced gold nanoparticle fabrication dependent on initial film properties, *Optical Materials* 99 (2020) 109592. (Citado en la página 31).
- [60] J. A. Urrutia Anguiano (sustentante), Estudio del modo plasmónico colectivo en sistemas monocapa desordenados formados por nanopartículas esféricas y su análisis para biosensado, 2019, Tesis de licenciatura, UNAM. p.p. 107. (Citado en las páginas 32, 95-98).
- [61] M. I. Stockman, Nanoplasmonics: the physics behind the applications, *Phys. Today*, 64 (2):39-44, 2011. (Citado en las páginas 32, 97).
- [62] S. A. Maier. *Plasmonics: fundamentals and applications*. 1ra ed. Nueva York, NY: Springer-Verlag New York, 2007. p.p. 224. (Citado en la página 32).
- [63] A. Polman, H. A. Atwater, *Plasmonics: Optics at the nanoscale*, *Mater. Today*, 8 (1), 56 (2005). (Citado en la página 32).
- [64] M. A. Garcia, Surface plasmons in metallic nanoparticles: fundamentals and applications, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 44 (2011) 283001. (Citado en las páginas 32-37).
- [65] K. L. Kelly, E. Coronado, L. L. Zhao, G. C. Schatz, The Optical Properties of Metal Nanoparticles: The Influence of Size, Shape, and Dielectric Environment, *J. Phys. Chem. B* 2003, 107, 668-677. (Citado en las páginas 32, 33, 96).
- [66] E. Hecht, *Óptica*, 3ra ed. Madrid: Addison Wesley Iberoamericana, 2000. p.p. 530. (Citado en las páginas 32, 33, 63).
- [67] P. Lansåker (sustentante), *Gold-Based Nanoparticles and Thin Films: Application to Green Nanotechnology*, *Acta Universitatis Upsaliensis. Digital Comprehensive Summaries of Uppsala Dissertations from the Faculty of Science and Technology* 950. 2012, Tesis de doctorado, Uppsala Universitet. p.p. 100. (Citado en la página 34).
- [68] A. Moores, F. Goettmann, The plasmon band in noble metal nanoparticles: an introduction to theory and applications, *New J. Chem.*, 2006, 30, 1121–1132. (Citado en las páginas 35, 36).

- [69] J. Tiggesbäumker, L. Köller, H. O. Lutz, K. H. Meiwes-Broer, Giant resonances in silver-cluster photofragmentation, *Chem. Phys. Lett.*, 1992, 190, 42. (Citado en la página 35).
- [70] M. Bosman, L. Zhang, H. Duan, S. F. Tan, C. A. Nijhuis, C-W. Qiu, J. K. W. Yang, Encapsulated Annealing: Enhancing the Plasmon Quality Factor in Lithographically-Defined Nanostructures, *Sci Rep* 4, 5537 (2014). (Citado en la página 37).
- [71] L. I. Berger, *Semiconductor Materials*, 1ra ed. Boca Raton, FL: CRC Press, 1996. p.p. 496. (Citado en la página 37).
- [72] J. W. Anthony, R. A. Bideaux, K. W. Bladh, M. C. Nichols, *Handbook of Mineralogy*, Mineralogical Society of America, 1ra ed. Chantilly, VA: Mineralogical Society of America, 2003. p.p. 496. [recurso en línea: <http://www.handbookofmineralogy.org/>]. (Citado en la página 37).
- [73] C. Jagadish, S. J. Pearton. *Zinc Oxide Bulk, Thin Films and Nanostructures Processing, Properties, and Application*. 1ra ed. Ámsterdam: Elsevier Science, 2006. p.p. 600. (Citado en las páginas 37, 38, 62).
- [74] Ü. Özgür, Ya. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. A. Reshchikov, S. Doğan, V. Avrutin, S.-J. Cho, H. Morkoç, A comprehensive review of ZnO materials and devices, *J. Appl. Phys.* 98, 041301 (2005). (Citado en la página 38).
- [75] A. Ismail, M. J. Abdullah, The structural and optical properties of ZnO thin films prepared at different RF sputtering power, *J. King Saud Univ. Sci.* (2013) 25(3), 209–215. (Citado en la página 38).
- [76] Ü. Özgür, D. Hofstetter, H. Morkoç, ZnO Devices and Applications: A Review of Current Status and Future Prospects, *Proc. IEEE Inst. Electr. Electron Eng.*, 98 (7) 1255-1268 (2010). (Citado en la página 38).
- [77] O. Takai, M. Futsuhara, G. Shimizu, C. P. Lungu, J. Nozue, Nanostructure of ZnO thin films prepared by reactive rf magnetron sputtering, *Thin Solid Films*, 318(1-2), (1998), 117–119. (Citado en la página 38).
- [78] K. Qi, B. Cheng, J. Yu, W. Ho, Review on the improvement of the photocatalytic and antibacterial activities of ZnO, *J. Alloys Compd.* 727, (2017) 792–820. (Citado en la página 38).
- [79] Z. Li, W. Gao, ZnO thin films with DC and RF reactive sputtering, *Mater. Lett.* 58(7-8), (2004), 1363–1370. (Citado en las páginas 38, 59).

- [80] Z. X. Huang, Z. A. Tang, J. Yu, S. Bai, Thermal conductivity of nanoscale polycrystalline ZnO thin films, *Physica B Condens. Matter.* 406(4), (2011) 818–823. (Citado en la página 38).
- [81] O. Szabó, S. Kováčová, V. Tvarožek, I. Novotný, P. Šutta, M. Netrvalová, P. Schaaf, Nanocolumnar growth of sputtered ZnO thin films, *Thin Solid Films* 591 B, (2015), 230-236. (Citado en la página 38).
- [82] K. B. Sundaram, A. Khan, Characterization and optimization of zinc oxide films by r.f. magnetron sputtering. *Thin Solid Films*, 295(1-2), (1997) 87–91. (Citado en la página 38).
- [83] E. D. Palik, *Handbook of Optical Constants of Solids*, 1ra ed. Cambridge, MA: Academic Press, 1985. p.p. 804. (Citado en las páginas 39, 64, 83).
- [84] S. Guo, E. Wang, Synthesis and electrochemical applications of gold nanoparticles, *Anal. Chim. Acta.* 598 (2007) 181–192. (Citado en la página 39).
- [85] T. Hendel, M. Wuithschick, F. Kettemann, A. Birnbaum, K. Rademann, J. Polte, In Situ Determination of Colloidal Gold Concentrations with UV–Vis Spectroscopy: Limitations and Perspectives, *Anal. Chem.* 2014, 86, 11115–11124. (Citado en las páginas 39, 41).
- [86] C. Q. Sun, Size dependence of nanostructures: Impact of bond order deficiency, *Prog. Solid State Chem.* 35 (2007) 1-159. (Citado en la página 39).
- [87] J. Siegel, O. Lyutakov, V. Rybka1, Z. Kolská, V. Švorčík, Properties of gold nanostructures sputtered on glass, *Nanoscale Res. Lett.* 2011, 6:96. (Citado en la página 39).
- [88] S. Seino, T. Kinoshita, Y. Otome, T. Maki, T. Nakagawa, K. Okitsu, Y. Mizukoshi, T. Nakayama, T. Sekino, K. Niihara, T. A. Yamamoto, Gamma-ray synthesis of composite nanoparticles of noble metals and magnetic iron oxides, *Scripta Mater.* 2004, 51:467. (Citado en la página 39).
- [89] L. A. Wenzler, G. L. Moyes, T. P. Beebe, Improvements to atomic force microscopy cantilevers for increased stability. *Rev. Sci. Instrum.* 1996, 67:4191. (Citado en la página 39).
- [90] E. Bonderover, S. Wagner, A woven inverter circuit for e-textile applications, *IEEE Elektron Dev. Lett.* 2004, 25:295. (Citado en la página 39).
- [91] V. Nazabal, E. Fargin, C. Labrugere, G. Flem, Second harmonic generation optimization in thermally poled borophosphate glasses and characterization by XANES and XPS, *J. Non-Cryst. Solids* 2000, 270:223. (Citado en la página 39).

- [92] S. Lal, N. K. Grady, J. Kundu, C. S. Levin, J. B. Lassiter, N. J. Halas, Tailoring plasmonic substrates for surface enhanced spectroscopies, *Chem. Soc. Rev.* 2008, 37:898. (Citado en la página 39).
- [93] M. Faraday, The Bakerian Lecture: Experimental Relations of Au (and Other Metals) to Light, *Phil. Trans. R. Soc. Lond.* 147, 145-181 (1857). (Citado en la página 40).
- [94] D. Thompson, Michael Faraday's recognition of ruby Au: the birth of modern nanotechnology, *Au Bulletin* 40, 267-269 (2007). (Citado en la página 40).
- [95] M. Okumura, S. Nakamura, S. Tsubota, T. Nakamura, M. Haruta, Deposition of gold nanoparticles on silica by CVD of gold acetylacetonate, *Studies in Surface Science and Catalysis*, (1998), 277–284. (Citado en la página 41).
- [96] C. M. Müller, F. C. F. Mornaghini, R. Spolenak, Ordered arrays of faceted gold nanoparticles obtained by dewetting and nanosphere lithography, *Nanotechnology* 19(48):485306. (Citado en la página 41).
- [97] C. E. Cross, J. C. Hemminger, R. M. Penner, Physical Vapor Deposition of One-Dimensional Nanoparticle Arrays on Graphite: Seeding the Electrodeposition of Gold Nanowires, *Langmuir*, 23 (20), 2007 10372–10379. (Citado en la página 41).
- [98] A. Reznickova, Z. Novotna, N. S. Kasalkova, V. Svorcik, Gold nanoparticles deposited on glass: physicochemical characterization and cytocompatibility, *Nanoscale Res. Lett.* 2013; 8(1): 252. (Citado en la página 41).
- [99] T. Karakouz, B. M. Maoz, G. Lando, A. Vaskevich, I. Rubinstein, Stabilization of Gold Nanoparticle Films on Glass by Thermal Embedding, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2011, 3, 978–987. (Citado en la página 41).
- [100] S. J. Chalk, A. D. McNaught, A. Wilkinson, IUPAC Compendium of Chemical Terminology, (the "Gold Book"), 2da ed. Oxford: Blackwell Scientific Publications y IUPAC, 1997. [recurso en línea (2019): <https://goldbook.iupac.org/>]. (Citado en la página 42).
- [101] P. Caber, Interferometric Profiler for Rough Surfaces, *Appl. Opt.* 32: 3438–41 (1993). (Citado en la página 43).
- [102] M. Visscher, K. G. Struik, Optical profilometry and its application to mechanically inaccessible surfaces Part I: Principles of focus error detection, *Prec. Eng.* 1994, 16, 192-208. (Citado en la página 43).

- [103] E. Novak, F. Munteanu, AcuityXR Technology Significantly Enhances Lateral Resolution of White-Light Optical Profilers, Application Note #548 Bruker Nano Surfaces Business. p.p. 6. (Citado en la página 43).
- [104] A. Mariscal Jiménez (sustentante), Nanoláminas de óxidos metálicos para fotónica y optoelectrónica: funcionalización de óxidos de Eu y monocapas de WSe₂, 2018, Tesis de doctorado, Universidad Autónoma de Madrid, Facultad de Ciencias, Departamento de Física de Materiales. p.p. 183. (Citado en las páginas 43, 44).
- [105] J. Bergström, Mechanics of Solid Polymers, Theory and Computational Modeling, 1ra ed. Norwich, NY: William Andrew, Inc., 2015. p.p. 520. (Citado en la página 45).
- [106] S. Ebnesajjad, Surface and Material Characterization Techniques. Surface Treatment of Materials for Adhesive Bonding, 1ra ed. Norwich, NY: William Andrew, Inc., 2014. p.p. 360. (Citado en la página 45).
- [107] J. Goldstein, D. E. Newbury, D.C. Joy, C.E. Lyman, P. Echlin, E. Lifshin, L. Sawyer, J. R. Michael, Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis. 3ra ed. Nueva York, NY: Springer-Verlag New York, 2003. p.p. 689. (Citado en la página 45).
- [108] V. S. Ramachandran, J. J. Beaudoin (2001). Handbook of Analytical Techniques in Concrete Science and Technology, 1ra ed. Norwich, NY: William Andrew, Inc., 2003. p.p. 1003. (Citado en la página 46).
- [109] N. W. Ashcroft, N. D. Mermin, Solid State Physics, 1ra ed. San Diego, CA: Harcourt College Publishers, 1976. p.p. 826. (Citado en las páginas 46, 63).
- [110] J. Tolosa, C. A. Ortiz, Caracterización de películas delgadas mediante el difractor X'Pert-PRO PANalytical, Revista de Física, No. 48E, Julio 2014 Momento. (Citado en la página 47).
- [111] R. Álvarez Mendoza (sustentante), Dinámica de plasmas en un sistema combinado de pulverización catódica y ablación por láser pulsado, 2019, Tesis de licenciatura, UNAM. p.p. 87. (Citado en la página 50).
- [112] R. Kumar, G. Kumar, O. Aldossary, A. Umar, ZnO nanostructured thin films: Depositions, properties, and applications—A review, Mater. Express 5 (1), 3-23 (2015). (Citado en la página 51).
- [113] M. S. Dresselhaus, Solid State Physics Part II, Notas del curso de otoño 2001. MIT. (Citado en la página 51).

- [114] Quorum Technologies, SC7620 Mini Sputter Coater Operating Manual, Issue 6, 2013. p.p. 32. (Citado en la página 52, 64).
- [115] T. M. Sabine, S. Hogg, The wurtzite Z parameter for beryllium oxide and zinc oxide, Acta Crystallogr., Sec. B 25(1969) 2254. (Citado en las páginas 59, 60).
- [116] V. Gupta, A. Mansingh, Influence of postdeposition annealing on the structural and optical properties of sputtered zinc oxide film, J. Appl. Phys. 80, 1063 (1996). (Citado en la página 60).
- [117] R. Kumar, N. Khare, V. Kumar, G. L. Bhalla, Effect of intrinsic stress on the optical properties of nanostructured ZnO thin films grown by rf magnetron sputtering, Appl. Surf. Sci. 254(20), 6509–6513. (Citado en la página 62).
- [118] A. Ciesielski, L. Skowronski, M. Trzinski, E. Gorecka, P. Trautman, T. Szoplik, Evidence of germanium segregation in gold thin films, Surf. Sci. 674, 73-78 (2018). (Citado en las páginas 64, 83).
- [119] A. D. Rakić, A. B. Djurišić, J. M. Elazar, M. L. Majewski. Optical properties of metallic films for vertical-cavity optoelectronic devices, Appl. Opt. 37, 5271-5283 (1998). (Citado en las páginas 64, 83).
- [120] D. I. Yakubovsky, A. V. Arsenin, Y. V. Stebunov, D. Y. Fedyanin, V. S. Volkov, Optical constants and structural properties of thin gold films, Opt. Express 25, 25574-25587 (2017). (Citado en la página 67).
- [121] O. Aguilar, S. de Castro, M. P. F. Godoy, M. R. S. Dias. Optoelectronic characterization of $Zn_{1-x}Cd_xO$ thin films as an alternative to photonic crystals in organic solar cells, Opt. Mater. Express 9, 3638-3648 (2019). (Citado en la página 71).
- [122] A. Börzsönyi, Z. Heiner, M. P. Kalashnikov, A. P. Kovács, and K. Osvay, Dispersion measurement of inert gases and gas mixtures at 800 nm, Appl. Opt. 47, 4856-4863 (2008). (Citado en la página 71).
- [123] A. Patra, M. Balasubrahmaniam, R. Laha, P. Malar, T. Osipowicz, A. Manivannan, S. Kasiviswanathan, Localized Surface Plasmon Resonance in Au Nanoparticles Embedded dc Sputtered ZnO Thin Films. J. Nanosci. Nanotechnol. 15(2), 1805–1814 (2015). (Citado en la página 71).
- [124] S. M. Karazi, I. U. Ahad, K. Y. Benyounis, Laser Micromachining for Transparent Materials. Reference Module in Materials Science and Materials Engineering, Elsevier Inc. (2017), p. p. 22. (Citado en la página 76).

- [125] X. Wu, J. Lee, V. Varshney, J. L. Wohlwend, A. K. Roy, T. Luo, Thermal Conductivity of Wurtzite Zinc-Oxide from First-Principles Lattice Dynamics – a Comparative Study with Gallium Nitride. *Sci. Rep.* 6:22504 (2016). (Citado en la página 85).
- [126] Y. Xu, M. Goto, R. Kato, Y. Tanaka, Y. Kagawa, Thermal conductivity of ZnO thin film produced by reactive sputtering. *J. Appl. Phys.* 111(8), 084320 (2012). (Citado en la página 85).
- [127] T. R. Anthony, W. F. Banholzer, J. F. Fleischer, L. Wei, P. K. Kuo, R. L. Thomas, R. W. Pryor, Thermal conductivity of isotopically enriched ^{12}C diamond. *Phys. Rev. B.* 42 (2): 1104–1111 (1989). (Citado en la página 85).
- [128] H. Palneedi, J. H. Park, D. Maurya, M. Peddigari, G.-T. Hwang, V. Annapureddy, J.-W. Kim, B.-D. Hahn, S. Priya, K. J. Lee, J. Ryu, Laser Irradiation of Metal Oxide Films and Nanostructures: Applications and Advances. *Adv. Mater.* 30(14), 1705148 (2018). (Citado en las páginas 85, 87).
- [129] P. Lorenz, J. Zajadacz, L. Bayer, M. Ehrhardt, K. Zimmer, Nanodrilling of fused silica using nanosecond laser radiation, *Appl. Surf. Sci.* 351 (2015) 935–945. (Citado en las páginas 85, 86).
- [130] K. Takahashi, A. Yoshikawa, A. Sandhu, Wide bandgap semiconductors: fundamental properties and modern photonic and electronic devices, 1ra ed. Heidelberg: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2007. p.p. 460. (Citado en la página 86).
- [131] H. Lu, Y. Tu, X. Lin, B. Fang, D. Luo, A. Laaksonen, Effects of laser irradiation on the structure and optical properties of ZnO thin films. *Mater. Lett.*, 64(19), 2072–2075 (2010). (Citado en la página 87).
- [132] C. Noguez, Surface Plasmons on Metal Nanoparticles: The Influence of Shape and Physical Environment, *J. Phys. Chem. C* 2007, 111, 3806-3819. (Citado en las páginas 95, 97).
- [133] U. Kreibig, M. Vollmer. *Optical Properties of Metal Clusters*, 1ra ed. Heidelberg: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1995. p.p. 433. (Citado en las páginas 95-97).
- [134] G. Mie. Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metallösungen, *Ann Phys*, 330(3):377-445, 1908. (Citado en la página 96).
- [135] L. J. Mendoza Herrera, D. M. Arboleda, D. C. Schinca y L. B. Scaffardi. Determination of plasma frequency, damping constant, and size distribution from the complex dielectric function of noble metal nanoparticles. *J. Appl. Phys.* 116(23):233105, 2014. (Citado en la página 96).

[136] C. F. Bohren, D. R. Huffman, Absorption and scattering of light by small particles, 1ra ed. Hoboken, NJ: John Wiley & Sons, Inc., 1998. p.p. 530. (Citado en la página 96).

[137] C. A. Maciel Escudero (sustentante), Linear momentum transfer from swift electrons to small metallic nanoparticles: dipole approximation. 2017, Tesis de maestría, UNAM. p.p. 89. (Citado en la página 98).