



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

PELÍCULAS DE SILICIO POROSO DECORADAS CON  
NANOPARTÍCULAS DE ORO: SÍNTESIS MEDIANTE  
DEPÓSITO POR LÁSER PULSADO, CARACTERIZACIÓN  
Y ESTUDIO DE LUMINISCENCIA

TESIS

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:  
MAESTRO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

PRESENTA:

RODRIGO TLACUILO GONZÁLEZ

TUTORA PRINCIPAL

DRA. MARÍA BEATRIZ DE LA MORA MOJICA  
INSTITUTO DE CIENCIAS APLICADAS Y TECNOLOGÍA

MIEMBROS DEL COMITÉ TUTOR

DR. JORGE ALEJANDRO REYES ESQUEDA  
INSTITUTO DE FÍSICA

DR. ATEET DUTT  
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

CIUDAD DE MÉXICO, JUNIO, 2022



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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

*Una vez más, para los 6 de Silos, quienes saben todo lo que su apoyo significa para mi*

# Agradecimientos

A la Dra. Beatriz de la Mora. No pude haber tenido mayor fortuna de trabajar con una investigadora y ser humana de tan alta calidad en estos tiempos difíciles.

Al Dr. Salvador Escobar Guerrero por su invaluable apoyo en la síntesis y caracterización de luminiscencia de las muestras de silicio poroso, así como las valiosas discusiones sobre el tema principal de esta tesis. Su contribución fue fundamental para el desarrollo del trabajo experimental.

A la Dra. Rocío Nava Lara por permitir el uso de sus instalaciones para la síntesis de silicio poroso durante la pandemia en el IER UNAM.

Al Dr. Jorge Alejandro Reyes Esqueda por las instalaciones y equipo usados para las mediciones de luminiscencia en el laboratorio de óptica de superficies en el IF UNAM.

Al Candidato Miguel Ángel Pérez Peña por su apoyo en la síntesis de silicio poroso.

A mi comité tutor, el Dr Jorge Alejandro Reyes Esqueda y el Dr Attet Dut por el apoyo durante toda la tesis, y por sus valiosos comentarios para poder hacer de este trabajo el mejor posible.

Al Dr. José Luis Benítez Benítez por su apoyo en el depósito de oro en silicio poroso.

A la Dra. Selene R. Islas Sánchez del LUCE-ICAT por la infraestructura y el apoyo para las mediciones de UV-Vis y FTIR-ATR.

Al M. C José Campos del IER-UNAM por las mediciones de microscopía SEM.

A mi jurado por la revisión de este trabajo y las observaciones que hicieron para mejorarlo.

A Jessica y Alina por su apoyo para poder escribir este trabajo en LaTeX sin que esto significara un mayor contratiempo y saliera de la mejor manera posible.

Al proyecto CONACYT (No. de beca: 1044537) por el apoyo económico total para llevar a cabo esta tesis.

A los proyectos de Ciencia Básica A1-S-22695 y A1-S-23112 y a los proyectos PAPIIT DGAPA IN-112919, IN104121 y IN103621 por el apoyo para consumibles y mantenimiento del equipo usado en esta tesis.

Al Posgrado en Ciencia e Ingeniería de Materiales por el apoyo en la compra de reactivos.

# CONTENIDOS

<b>1. Resumen</b>	<b>1</b>
<b>2. Introducción</b>	<b>4</b>
2.1. Objetivos e hipótesis . . . . .	8
<b>3. Marco Teórico</b>	<b>9</b>
3.1. Estructura cúbica centrada en las caras . . . . .	9
3.1.1. Estructura de diamante . . . . .	9
3.2. Teoría de bandas . . . . .	11
3.2.1. Zona de Brillouin . . . . .	12
3.3. Luminiscencia . . . . .	14
3.3.1. Emisión de luz en sólidos . . . . .	14
3.3.2. Luminiscencia interbanda . . . . .	16
3.4. Luminiscencia en el silicio poroso . . . . .	18
3.4.1. Confinamiento cuántico . . . . .	18
3.4.2. Bandas de emisión del pSi . . . . .	19
3.5. El oro . . . . .	20
3.5.1. De lo macro a lo nano . . . . .	22
3.6. Teoría de Mie . . . . .	26
3.7. Sistemas híbridos Au-pSi . . . . .	27
3.8. Depósito por láser pulsado (PLD) . . . . .	30
3.9. Técnicas de caracterización . . . . .	34
3.9.1. Microscopía electrónica de barrido (SEM) . . . . .	34
3.9.2. Espectroscopía de luz ultravioleta-visible (UV-Vis) . . . . .	35
3.9.3. Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier - reflexión total atenuada (FTIR-ATR) . . . . .	37
3.9.4. Caracterización de luminiscencia . . . . .	37
<b>4. Metodología</b>	<b>38</b>
4.1. Ataque electroquímico de silicio poroso . . . . .	38
4.1.1. Depósito de aluminio . . . . .	39
4.1.2. Ataque electroquímico . . . . .	39
4.2. Depósito por láser pulsado (PLD) . . . . .	41

<b>5. Resultados y análisis</b>	<b>45</b>
5.1. Muestras de grosor promedio de $(432\pm 6)$ nm	
(Conjunto de muestras A) . . . . .	45
5.1.1. Microscopía SEM . . . . .	45
5.1.2. Caracterización por UV-Vis . . . . .	51
5.1.3. Caracterización por FTIR-ATR . . . . .	54
5.1.4. Caracterización de luminiscencia . . . . .	55
5.1.5. Cambio de la luminiscencia en el tiempo . . . . .	56
5.2. Muestras de grosor promedio de $(1051\pm 21)$ nm	
(Grupo de muestras B) . . . . .	58
5.2.1. Microscopía SEM . . . . .	58
5.2.2. Caracterización por UV-Vis . . . . .	62
5.2.3. Caracterización por FTIR-ATR . . . . .	65
5.2.4. Caracterización de luminiscencia . . . . .	66
<b>6. Conclusiones</b>	<b>70</b>
<b>7. Perspectivas</b>	<b>72</b>
<b>8. Bibliografía</b>	<b>74</b>
<b>A. Láser</b>	<b>81</b>

# 1. Resumen

El silicio poroso (pSi) es un material ampliamente estudiado por sus propiedades ópticas como la luminiscencia y su capacidad de formar estructuras fotónicas unidimensionales. Recientemente, materiales híbridos basados en silicio poroso y nanopartículas metálicas han sido estudiados como una opción para combinar las propiedades ópticas del silicio poroso con las propiedades plasmónicas y de superficie de este tipo de nanopartículas. En particular, el silicio poroso decorado o con nanopartículas de oro embebidas se ha sintetizado por diversos métodos y su uso ha sido explorado en aplicaciones como sensores y celdas fotovoltaicas para mejorar la luminiscencia del silicio poroso entre otros. Sin embargo, la gran mayoría de métodos de síntesis afectan de forma drástica las propiedades ópticas del silicio poroso en su presentación como capas luminiscentes o como estructuras fotónicas. En especial para el silicio poroso la respuesta de luminiscencia puede ser muy sensible a los cambios en la superficie inducidos por el método de síntesis o de depósito. Otro desafío es el tamaño nanométrico de los poros en el silicio micro y mesoporoso en caso de que se desee infiltrar las nanopartículas de oro [1]. De forma adicional, la superficie hidrofóbica del silicio poroso representa un desafío para métodos de depósito que consideran nanopartículas de oro presentes en coloides de soluciones acuosas. Por lo anterior, en esta tesis se plantea la síntesis de un material híbrido de silicio poroso luminiscente y nanopartículas de oro mediante la síntesis de silicio poroso y su posterior depósito de nanopartículas de oro mediante depósito por láser pulsado (PLD por sus siglas en inglés). Un método que ya ha sido probado para la síntesis de nanopartículas de oro previamente en sustratos de vidrio y silicio, entre otros.

Para el desarrollo del trabajo experimental se fabricaron dos conjuntos de muestras de pSi por ataque electroquímico, el conjunto A de 7 muestras con un grosor promedio de  $(432 \pm 6)$  nm y el conjunto B de 5 muestras con un grosor promedio de  $(1051 \pm 21)$  nm. El tamaño promedio de poro fue de  $(9 \pm 5)$  nm de diámetro. Todas estas mediciones fueron hechas a través de microscopía electrónica de barrido (SEM por sus siglas en inglés). Se caracterizaron las muestras por espectro de reflectancia de espectroscopía de luz ultravioleta-visible (UV-Vis), espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier - reflexión total atenuada (FTIR-ATR por sus siglas en inglés) y caracterización de luminiscencia.

Entre los parámetros de importancia para producir nanopartículas por PLD se encuentra la fluencia, la distancia sustrato blanco, el número de pulsos y frecuencia de repetición, la longitud de onda usada y el tipo de atmósfera. En este trabajo se estudiaron dos parámetros: la atmósfera (vacío y argón), y el número de pulsos, y se dejaron fijos: distancia sustrato blanco de 6 cm, fluencia de  $(3.876 \pm 0.019)$  J/cm<sup>2</sup>, láser excímero de UV en pulsos de 20 ns, longitud de onda de 248 nm.



Se estudió la influencia de esos parámetros en el tamaño de partículas depositadas, así como en la superficie y respuesta luminiscente de silicio poroso.

El PLD se llevó a cabo en una cámara de vacío a la que se puede inyectar una atmósfera de otros gases como argón y controlar la presión de la misma. La cámara posee ventanas de cuarzo por las que se puede dirigir el haz del láser pulsado para realizar la ablación que dará origen al depósito por PLD.

Para el primer conjunto de muestras se mantuvieron dos muestras de referencia y se realizaron los depósitos de oro por PLD en vacío a 6000, 600 y 1800 disparos, y a 1800 disparos en atmósfera de Ar a presiones de 5 y 15 mTorr. Para el segundo conjunto de muestras se realizaron depósitos en vacío a 300 y 600 disparos, en atmósfera de Ar a 75 mTorr a 6000 y 1800 disparos y en atmósfera de Ar a presión de 600 disparos. Se observó un cambio en la reflectancia posterior al depósito de oro, en parte por la presencia de oro y por otro lado por la oxidación producida al romper el vacío, posterior al depósito por PLD. Lo anterior se confirmó al observar un incremento en las bandas correspondientes a óxido de silicio en espectros medidos por FTIR-ATR.

Con el sistema híbrido fabricado se volvieron a estudiar las muestras a través de microscopía SEM, espectro de reflectancia de UV-Vis, FTIR-ATR y caracterización de luminiscencia. En microscopía SEM se observó el depósito de partículas de oro sobre la superficie y que no hubo infiltración de nanopartículas de oro en el pSi. Se estudiaron dos regímenes para cada conjunto: partículas con un diámetro promedio menor a 100 nm (nanopartículas) y con un diámetro promedio mayor a 100 nm. Para el conjunto de muestras A la condición donde se obtuvo un mayor porcentaje de nanopartículas con respecto a las partículas mayores a 100 nm fue a 1800 disparos en atmósfera de Ar a 5 mTorr con un 61 %, de igual forma fue la condición donde se observó el menor diámetro promedio de partícula con  $(50\pm 30)$ nm. Para el conjunto de muestras B, la condición donde se obtuvo el menor promedio de diámetro y mayor porcentaje de nanopartículas fue a 1800 disparos en atmósfera de Ar a 75 mTorr con un 100 % de nanopartículas y diámetro promedio de  $(4\pm 1)$ nm. Es importante mencionar que la desviación estándar observada se relaciona con la presencia del fenómeno de “splashing” ampliamente documentado en depósitos por PLD [2].

Se obtuvieron películas de silicio poroso luminiscente decoradas con partículas de oro. Mediante un estudio de SEM de la sección transversal se observó que no había nanopartículas de oro infiltradas, lo que sería de utilidad para obtener un efecto de incremento de luminiscencia mediante campo cercano.

Para conjunto de muestras A se observó una disminución en la luminiscencia después de hacer el depósito de oro. Se volvió a medir 6 meses después y se observó un corrimiento al azul promedio de  $(1.95\pm 1.03)$ nm atribuido a la oxidación de las muestras, mientras que la intensidad de luminiscencia de la muestra con depósito en vacío a 1800 disparos varió en un 4.54 %. Lo anterior nos permite observar que para esas primeras condiciones el depósito de oro no ayudaba a pasivar la muestra. Por lo que se eligió para el conjunto de muestras B usar muestras envejecidas para que estuvieran oxidadas y pasivadas previo al depósito, con la finalidad de mantener sus propiedades luminiscentes en el transcurso del tiempo.

Para el conjunto de muestras B se obtuvo una disminución en la intensidad de la luminiscencia de tan solo 3.18 % y 3.88 % con respecto a su valor medido antes y después de realizar el depósito de oro para las muestras depositadas en atmósfera de Ar a 75 mTorr a 1800 disparos y en vacío a 600 disparos, respectivamente. Se observó que a mayor número de disparos disminuyó la luminiscencia.

Para las mejores condiciones de depósito se observó que había poca modificación de la luminiscencia (1800 disparos, atmósfera de Ar a 75 mTorr con disminución del 3.18 % en intensidad y 600 disparos, vacío con disminución del 3.88 % en intensidad) lo que es una ventaja en comparación con otros métodos de depósito de Au que modifican la superficie del pSi cambiando drásticamente la luminiscencia.

Al no haberse logrado infiltrar las nanopartículas de Au dentro del pSi, no se logró el aumento de la luminiscencia del pSi derivado del efecto de plasmón de superficie de las nanopartículas de oro. La disminución en la intensidad de luminiscencia después de realizar el depósito de Au puede atribuirse a la absorción de la luz incidente de 355 nm (longitud de onda que se incide para medir la luminiscencia) por parte de las partículas de oro depositadas [3]. Sin embargo, si bien este tipo de condiciones no aumenta la luminiscencia, la presencia de nanopartículas de oro que decoran la superficie puede ser útil para el desarrollo de sensores basados en respuesta fotoluminiscente y sustratos tipo SERS.

## 2. Introducción

El silicio ha sido, y posiblemente seguirá siendo, el material dominante en la tecnología de semiconductores. Éste es utilizado en la fabricación de transistores, chips, celdas solares, nanoelectrónica, entre otras. Sin embargo, para aplicaciones en optoelectrónica, el silicio en bulto únicamente puede emitir en el infrarojo (1.1 eV) y con una eficiencia muy baja debido a la naturaleza indirecta de su brecha prohibida. En 1990 surge el primer reporte [4] sobre las propiedades luminiscentes de (pSi), el cual presenta una luminiscencia más eficiente con respecto al silicio en bulto (aunque aún con una eficiencia baja) dentro del espectro visible. A partir de este descubrimiento aumentó dramáticamente el interés en el pSi. [5]

El silicio poroso es un material que consiste en una estructura heterogénea compuesta por nanoalambres de silicio y aire [5]. Se obtiene por métodos químicos o físicos de obleas de silicio cristalino con la finalidad de formar poros, que pueden ser desde tamaños micrométricos hasta nanométricos de acuerdo con el tipo de tratamiento y sus condiciones.

Para condiciones de ataque electroquímico y tipos de oblea de silicio que generan nanoalambres y nanocristales menores a 5 nanómetros, el silicio poroso presenta luminiscencia, la cual se origina principalmente de cristales de silicio más pequeños que el radio del excitón de Bohr ( $\sim 4.5$  nm en silicio) debido al fenómeno de confinamiento cuántico (ensanchamiento de la brecha prohibida). El rango de longitud de onda de la emisión de luminiscencia del pSi es ancho debido a su distribución de tamaño, con una anchura a media altura (FWHM) de aproximadamente 150 nm [5]. La emisión puede ajustarse de longitudes cercanas al infrarojo o al azul, dependiendo de la distribución de tamaños de poros y esqueletos. El confinamiento cuántico también aumenta la eficiencia de emisión por localización mejorada del excitón. Sin embargo, el pSi presenta diferentes bandas de emisión como resultado de diferentes mecanismos, su gran área superficial debida a su naturaleza porosa juega un papel importante tanto en la energía de emisión como en la eficiencia y la estabilidad. También puede presentarse un corrimiento, disminución o aumento de la luminiscencia como resultado de la interacción entre pSi con especies en su superficie.

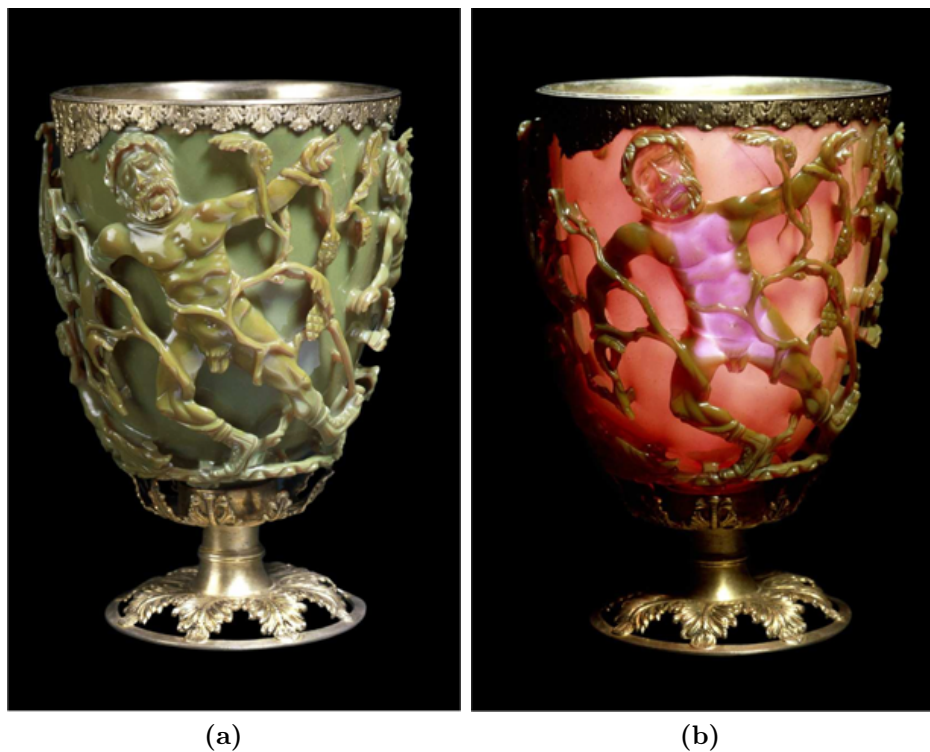
Dada la diversidad de bandas de emisión, el pSi puede considerarse para diferentes aplicaciones en optoelectrónica [6], sensado e imagenología médica [7]. Sin embargo, la baja eficiencia de la luminiscencia, la cual puede variar con el tiempo [8] (esto debido a su gran área superficial y la reactividad de la superficie de pSi), ha limitado su campo de aplicación.

Una de las técnicas utilizadas para mejorar la eficiencia de luminiscencia es la pasivación de la superficie [9], donde se ha logrado obtener un pico de intensidad de luminiscencia siete veces más grande que del material sin pasivar, así como evitar una disminución significativa de luminiscencia

al ser expuesto al ambiente y mantenerse estable a partir de tres semanas [10]. Otras técnicas que han sido utilizadas son la deposición no electrolítica de iones de Ni [11] y efecto plasmón de superficie en nanopartículas metálicas [12]. De particular interés son las nanopartículas de Au, dada la presencia de una banda de absorción ancha en la región del visible alrededor de los 520 nm [13].

Entre los primeros usos reportados de nanopartículas de oro (AuNPs) está ligado con la historia del vidrio rojo. La producción de vidrio rojo opaco comenzó con el mismo inicio de la producción de vidrio en Egipto y Mesopotamia en 1400 – 1300 AC, donde el color rojo venía de la adición del cobre, sin embargo, en el siglo XVII comenzó la producción del llamado vidrio rubí dorado (atribuida a Johann Kunckel) que consiste en agregar oro al vidrio fundido [13].

En la Figura 2.1 podemos ver la copa de Lycurgus, una copa opaca romana que data del siglo IV (actualmente exhibida en el Museo Británico de Londres). La decoración tallada muestra una escena mitológica: el triunfo de Dionisio sobre Licurgo, un rey de los Tracios (alrededor del 800 AC); una de las ménades de Dioniso, Ambrosia, transformada en vid por la Madre Tierra, mantiene cautivo a Licurgo mientras Dionisio instruye a sus seguidores para que lo maten.



**Figura 2.1** La copa de Licurgo. (a) Iluminada desde afuera. (b) Iluminada desde adentro [13].

La copa muestra un color verde jade debido a la difusión de la luz cuando es iluminada desde el exterior, y un rojo rubí cuando es iluminada desde adentro. En 1965 se descubrió la presencia de diminutas cantidades de oro (aproximadamente 40 ppm) y plata (aproximadamente 300 ppm) en el vidrio. Durante análisis realizados en 1980 (Barber y Freestone), por medio de microscopía

electrónica, se encontró la presencia de NPs con diámetros de entre 50 – 100 nm, compuestas de una aleación plata-oro con una relación plata a oro de aproximadamente 7:3. Más adelante, se confirmó a través de un estudio teórico que el color rojo de la copa por la absorción de la luz al rededor de los 515 nm es consistente con la presencia de la aleación antes mencionada con la razón publicada.

Las aplicaciones electrónicas y optoelectrónicas de las AuNPs se basan principalmente en dos propiedades de las mismas: su función dieléctrica (i.e., las propiedades ópticas del índice de refracción como función de la frecuencia) y la conductividad eléctrica. Si bien, otros metales son también eléctricamente conductores, las estructuras a nanoescala de estos otros elementos serían afectados rápidamente por la oxidación bajo condiciones atmosféricas ambientales. De igual forma, aunque podría decirse que la función dieléctrica de otros elementos como Al, Ag, K, Na o Li, son superiores a la del oro para el desarrollo de resonancias de plasmón localizadas para la mayoría de las longitudes de onda, la resistencia a la oxidación de los elementos alternativos es relativamente pobre o inexistente, lo cual complica su uso para algunas aplicaciones tecnológicas [13].

Respecto a la opción del uso de partículas metálicas para mejorar la luminiscencia del pSi, la resonancia de plasmón de superficie localizada es un fenómeno óptico que se genera cuando la luz interactúa con nanopartículas conductoras que son menores que la longitud de onda incidente, de esta forma, el efecto de plasmón de superficie es la respuesta colectiva de electrones confinados en la superficie de nanopartículas al interactuar con una onda electromagnética. Como consecuencia de esta oscilación, propiedades electrónicas y ópticas en estos materiales son modificadas, de esta forma hay una fuerte absorción de la luz a longitudes de ondas determinadas, que corresponden a frecuencias donde el efecto de oscilación colectiva es mayor [12]. El plasmón de superficie permite la introducción de nuevos canales de recombinación radiativos, los cuales pueden ayudar a superar el bajo decaimiento radiativo típico del silicio poroso [14].

Además de ser útil para una posible mejora en la intensidad de la luminiscencia, la presencia de AuNPs en silicio poroso puede servir para aplicaciones como Espectroscopia Raman amplificada por la superficie (SERS por sus siglas en inglés), donde por ejemplo, resaltan los trabajos de la preparación de sustrato de oro poroso activo-SERS [15], en el cual se observa un aumento en la sensibilidad de detección al utilizar sustratos metálicos con morfología ordenada (Au en este caso) para el uso de SERS, y la obtención de una respuesta de espectroscopía Raman de superficie amplificada altamente sensible y reproducible [16]. También puede ser útil en la catálisis, donde resalta el trabajo de las actividades catalíticas del oro en las propiedades estructurales y ópticas de nanolambres de silicio [17].

De forma adicional se han explorado otro tipo de aplicaciones de los sistemas híbridos pSi-AuNPs, algunas aplicaciones son la generación de plataformas de detección de modo dual, donde se combinan las ventajas de cuantificación molecular mediante mediciones de reflectancia e identificación de moléculas [18] y el biosensado fotónico/plasmónico interferométrico e híbrido a través de interferómetros de pSi decorados con AuNPs [19].

Dada la utilidad de tener un sistema híbrido de nanopartículas de oro con silicio poroso, diversos

trabajos se han llevado a cabo para la obtención de este tipo de materiales. En la Tabla 2.1, se presentan 4 de los principales trabajos al respecto

**Tabla 2.1** Trabajos previos donde se ha estudiado la formación y características del sistema híbrido Au-pSi

Trabajo	Método utilizado
Emisión mejorada de plasmones de superficie localizada de silicio poroso mediante nanopartículas de oro [14]	Se utilizó el método de anodizado para la formación del sistema híbrido.
Modificación de luminiscencia del pSi por partículas coloidales de oro [20]	Se fabricaron nanopartículas de Au por métodos coloidales y se añadieron al silicio poroso por goteo ("drop casting")
Efecto de campo de plasmón localizado de cúmulos de oro incrustados en silicio nanoporoso [21]	Se utilizó el método de recubrimiento por inmersión para hacer crecer espontáneamente grupos de oro dentro de pSi.
Absorción óptica y estudios de luminiscencia de AuNPs depositadas en pSi [22]	Se prepararon AuNPs incrustadas en pSi mediante el método de deposición electroquímica.

Muchos de los métodos utilizados como el depósito de AuNPs coloidales o el depósito electroquímico pueden modificar la superficie del silicio poroso lo que puede cambiar su respuesta luminiscente. Al ser el silicio poroso un material que presenta poros de tamaños nanométricos, es complejo infiltrar nanopartículas. Como una alternativa se propone el método de depósito por láser pulsado (PLD por sus siglas en inglés) que consiste en irradiar con un láser pulsado un blanco del material de interés, en este caso de oro, de forma que el material de la superficie se evapore y salga con la energía suficiente para ser depositado en un sustrato que se encuentra frente al blanco [23]. Los parámetros de la técnica que más influyen en las características de las nanopartículas generadas son la fluencia, la longitud de onda y la energía del láser. El depósito por láser pulsado ha sido utilizado exitosamente para producir nanopartículas de oro sobre diversos sustratos como es el caso de [24], donde se obtienen nanopartículas de Au y Ag con ablación con láser pulsado de nanosegundos en atmósfera de Ar, y [25] donde se obtienen nanopartículas de Au en vacío con láser pulsado en nanosegundos. Por lo anterior, la hipótesis de este trabajo es que es posible mediante el uso de los parámetros de síntesis adecuados depositar nanopartículas de oro sobre capas luminiscentes de silicio poroso preservando las propiedades ópticas de interés, para potenciales aplicaciones en optoelectrónica y sensores.

Llevar a cabo el depósito de AuNPs tal que las propiedades luminiscentes y superficiales del pSi se mantenga o incluso mejoren representa un desafío en el área de ciencia de materiales. Es por esto que en este trabajo se propone la síntesis y caracterización de un sistema híbrido de pSi luminiscente con AuNPs depositadas por PLD.

## 2.1. Objetivos e hipótesis

El objetivo de este trabajo es realizar la síntesis de un material híbrido de silicio poroso con nanopartículas de oro utilizando la técnica de deposición por láser pulsado y estudiar las propiedades morfológicas del material así como los cambios en la respuesta óptica. Los objetivos particulares son:

- Realizar la síntesis de silicio poroso luminiscente y caracterizarlo por medio de UV-Vis, FTIR-ATR, montaje óptico para luminiscencia y SEM.
- Realizar el depósito de nanopartículas de oro en silicio poroso por el método de PLD.
- Estudiar el efecto de la variación del número de disparos por depósito y el tipo de atmósfera (vacío y Ar).
- Caracterizar ópticamente el sistema obtenido pSi- AuNPs.

La hipótesis de este trabajo es que la variación de las condiciones de depósito afectará el tamaño y distribución de las partículas de Au y esto representará un cambio óptico en las propiedades del pSi.

En el siguiente capítulo se presentan los fundamentos teóricos necesarios para abordar esta tesis.

## 3. Marco Teórico

En este capítulo se presentan los principales fundamentos para entender las propiedades del silicio poroso nanoestructurado, las nanopartículas de oro, así como las características de un sistema híbrido de silicio poroso y nanopartículas de oro. Finalmente se presentarán de forma general los aspectos más importantes a tomar en cuenta para la técnica de depósito de PLD.

### 3.1. Estructura cúbica centrada en las caras

Podemos clasificar a los sólidos como cristalinos o no cristalinos. En un sólido cristalino, los átomos se encuentran organizados en el espacio como un arreglo periódico a lo largo de grandes distancias atómicas, de esta forma un cristal es una estructura periódica.

Se conoce como estructura cristalina a la manera en que los átomos, iones o moléculas se encuentran dispuestos espacialmente. La estructura que se compone de una celda unitaria con geometría cúbica y en donde los átomos se encuentran localizados en cada una de las esquinas y en los centros de las caras del cubo se conoce como cúbica centrada en las caras (fcc por sus iniciales en inglés: face-centered cubic) [26], la cual se muestra en la Figura 3.1 y es la estructura principal de los materiales con los que trabajaremos en esta tesis.

Entre los elementos que presentan esta estructura se encuentran el oro, la cual se muestra en la Figura 3.2

La relación entre la longitud de la arista del cubo (parámetro  $a$ ) y el radio atómico  $R$  está dada por la constante de red  $a$ , tal que [26]:

$$a = 2R\sqrt{2} \quad (3.1)$$

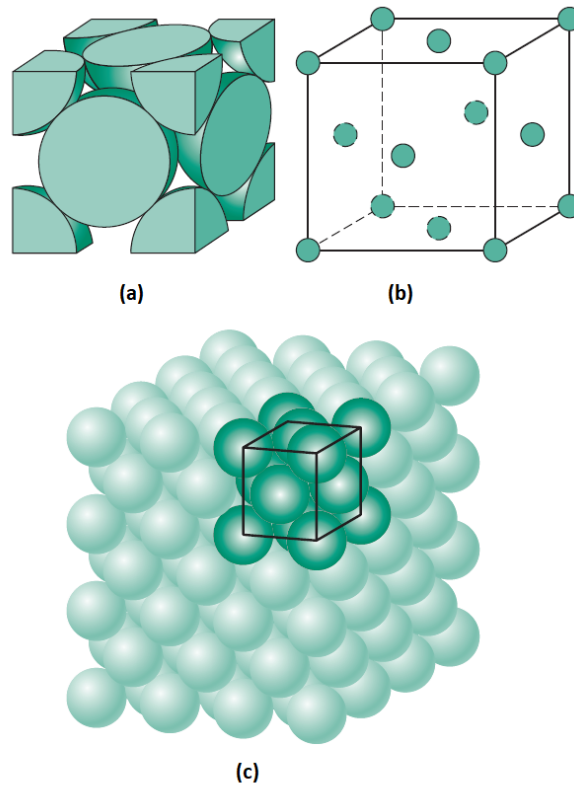
En el caso del oro, para el cual  $R = 0.1442nm$  [26], tenemos que  $a = 4.079 \text{ \AA}$

#### 3.1.1. Estructura de diamante

La estructura de diamante es la estructura que posee el silicio. La red espacial de diamante es fcc. La base primitiva de la estructura de diamante tiene dos átomos idénticos en las coordenadas  $000$  y  $\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$  asociadas con cada punto de la estructura fcc [27].

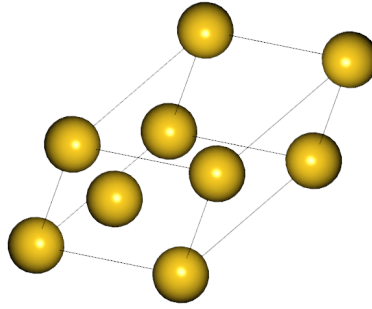
En la Figura 3.3 se muestra el enlazamiento tetraédrico característico de la estructura de diamante, donde cada átomo tiene 4 vecinos cercanos. Esta estructura puede verse como dos



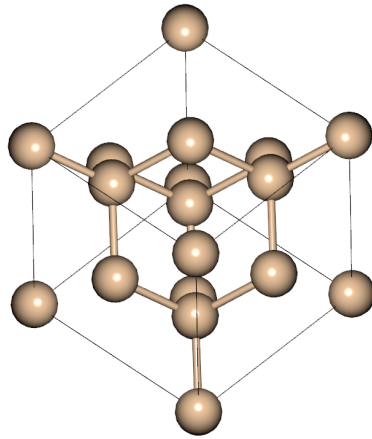


**Figura 3.1** Estructura cúbica centrada en las caras, (a) representación de celda unitaria de esfera dura, (b) celda unitaria de esfera reducida, (c) agregado de muchos átomos [26].

estructuras fcc desplazadas entre sí por un cuarto de la diagonal del cuerpo. En el caso del silicio, la constante de red  $a$  tiene un valor de  $5.430 \text{ \AA}$  [27].



**Figura 3.2** Estructura fcc del oro. Imagen generada con el software Burai.



**Figura 3.3** Estructura de diamante del silicio. Imagen generada con el software Burai.

## 3.2. Teoría de bandas

La teoría de bandas es un modelo que describe los estados de los electrones, en materiales sólidos, que pueden tener valores de energía únicamente dentro de ciertos rangos específicos [28].

Consideremos dos átomos que se encuentran inicialmente separados. Para este sistema combinado, todos los niveles de energía tienen una degeneración doble por intercambio, es decir, la parte espacial de la autofunción para los electrones puede tener una combinación de las autofunciones espaciales de los átomos individuales, la cual es simétrica ante un intercambio de pares de etiquetas de los electrones, o que sea antisimétrica para tal intercambio de etiquetas. Cuando los átomos se encuentran ampliamente separados, los dos diferentes tipos de autofunciones llevan a la misma energía, y de esta forma cada uno de los niveles de energía tiene una degeneración de intercambio doble. Sin embargo, cuando los átomos se acercan, la degeneración de intercambio se pierde debido a que la densidad de carga de electrones depende de si la autofunción espacial es simétrica o antisimétrica. Cuando los átomos se acercan lo suficiente tal que las funciones de onda individuales se superponen, la energía del sistema depende de la simetría de la autofunción espacial. De esta forma, un nivel de energía dado del sistema se separa en dos niveles de energía distintos al superponerse las funciones, y la separación aumenta conforme la separación de los átomos disminuye [29]

Los orbitales externos de los átomos en un sólido densamente empaquetado se traslapan al formarse los enlaces químicos que mantienen unidos al cristal, lo cual causa que los niveles energéticos discretos de los átomos libres se ensanchen. Cada banda puede contener  $2N$  electrones, donde  $N$  es el número de celdas unitarias primitivas en el cristal, y el factor de dos toma en cuenta la degeneración del espín. Los electrones llenan las bandas hasta la energía de Fermi  $E_F$ , la cual está determinada por la densidad electrónica total. La banda ocupada más alta se conoce como banda de valencia, mientras que la banda desocupada más baja se conoce como banda de conducción, estas bandas se encuentran separadas por una banda prohibida, en algunos cristales ordenados como los semiconductores. Los primeros estados vacíos para los electrones se encuentran en la banda de conducción, y requieren una mínima cantidad de energía igual a la banda prohibida,  $E_g$ , para excitar los electrones a los estados disponibles.

La excitación de un electrón a la banda de conducción deja un estado vacío llamado hueco en la banda de valencia. El hueco es equivalente a la ausencia de un electrón y se comporta como una carga positiva libre [30]. La estructura de bandas en sólidos cristalinos como el silicio y el oro es fundamental para comprender sus propiedades electrónicas, ópticas y mecánicas.

Dentro de la nanoescala (partículas menores a 100 nm) la estructura de bandas puede variar generando cambios en propiedades ópticas y electrónicas, como es el caso del pSi donde es en la nanoescala que aparece la propiedad luminiscente a la que se hizo referencia en la introducción.

### 3.2.1. Zona de Brillouin

La descripción más sencilla del movimiento de los electrones en un cristal se realiza utilizando el modelo de electrones casi libres. Sabemos que cada átomo posee un cierto número de electrones de valencia. En el modelo de electrones casi libres se asume que los electrones de valencia se liberan de sus átomos y se mueven a través del cristal, esto deja una red regular de iones positivos. El potencial de los núcleos de los iones perturba el movimiento de los electrones y altera la relación de dispersión  $E - k$ . La Figura 3.4 muestra el diagrama de bandas típico para un cristal simple. El diagrama  $E - k$  está dividido en diferentes zonas de Brillouin, cada una de las cuales abarca un vector recíproco de red  $\vec{G}$  [30].

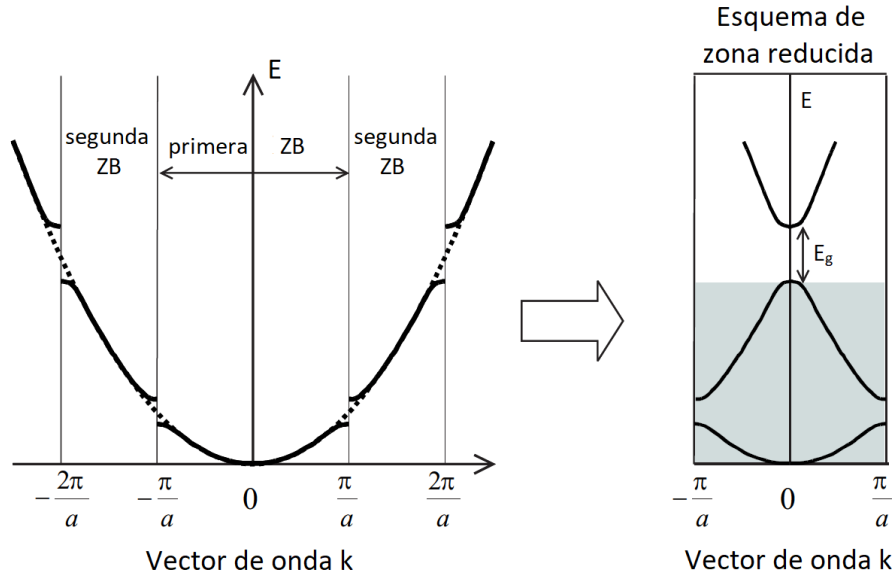
La zona de Brillouin se define como una celda primitiva de Wigner-Seitz en la red recíproca [27]. Los vectores recíprocos de red están definidos como [30]:

$$e^{i\vec{G}\cdot(\vec{r}+\vec{T})} = e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}} \quad (3.2)$$

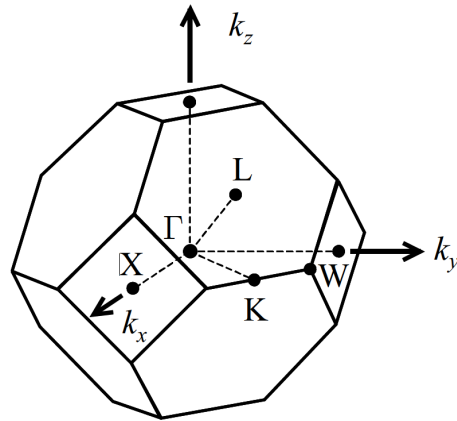
donde  $\vec{T}$  es uno de los vectores de traslación de la celda primitiva del cristal.

El silicio tiene 4 electrones de valencia y cristaliza con la estructura de diamante. La estructura de diamante consiste de dos redes idénticas fcc entrelazadas, desplazadas una de la otra por  $(a/4, a/4, a/4)$ . La estructura es fcc con una base de dos átomos puestos en cada punto de la red: uno en el mismo punto de la red, y otro desplazado por  $(a/4, a/4, a/4)$  respecto a este. De esta forma, el silicio tiene una zona de Brillouin fcc como se muestra en la Figura 3.5

En la Figura 3.6 se presentan las estructuras de bandas del Si y el Au, de las cuales depende un gran número de propiedades mecánicas (como la dureza y dirección preferencial de corte),

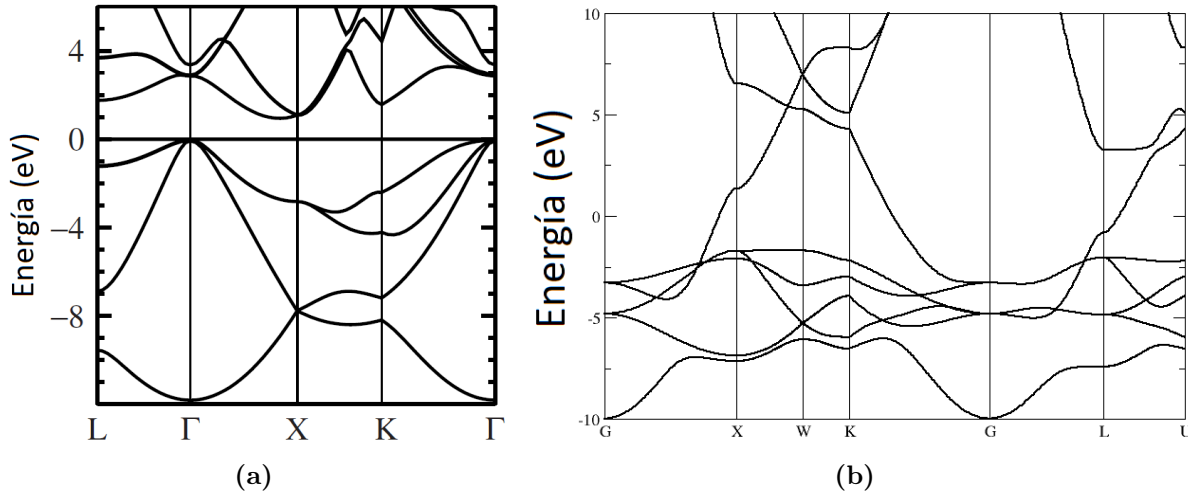


**Figura 3.4** Estructura de bandas de un sólido cúbico simple con una constante de red  $a$ . El lado izquierdo de la figura muestra la relación  $E - k$  a través de varias zonas de Brillouin, mientras que en la derecha se muestra la estructura de bandas graficadas en el esquema de zona reducida. La línea punteada indica la dispersión parabólica de los electrones libres dada por la ecuación  $E = p^2/2m_0$ . El sombreado denota que los estados están llenos. Este caso aplica a un átomo como el silicio con cuatro electrones de valencia [30].



**Figura 3.5** Zona de Brillouin de una red cúbica centrada en las caras.  $a$  es el tamaño de la celda cúbica unitaria en el cristal. El origen en  $\vec{k} = (0, 0, 0)$  se conoce como punto  $\Gamma$ . El punto X en  $(2\pi/a)(1, 0, 0)$  identifica el borde de la zona a lo largo de las seis direcciones equivalentes (100). El punto L en  $(\pi/a)(1, 1, 1)$  se encuentra en el borde de la zona a lo largo de las ocho direcciones equivalentes (111). Un punto arbitrario a lo largo de la dirección  $\Gamma \rightarrow X$  se denomina  $\Delta$ , mientras que se denomina  $\Lambda$  a un punto arbitrario que se encuentra a lo largo de la dirección  $\Gamma \rightarrow L$ . El punto K corresponde al borde de la zona a lo largo de la dirección (110), mientras que el punto W se encuentra en la intersección de las caras cuadradas y hexagonales del polígono. El punto X corresponde a un vector de onda de  $2\pi/a$  [30].

electrónicas (como la resistividad eléctrica) y ópticas (como las zonas de absorción de radiación electromagnética).



**Figura 3.6** Estructura de bandas (a) del Si [31] y (b) del Au [32].

En el siguiente capítulo se presentan los mecanismos básicos de luminiscencia presentes en el material de interés.

## 3.3. Luminiscencia

### 3.3.1. Emisión de luz en sólidos

Los átomos emiten luz por emisión espontánea cuando los electrones en estados excitados caen a un nivel inferior por medio de transiciones radiativas. En los sólidos el proceso de emisión radiativa se conoce como luminiscencia. Esta puede ocurrir a través de varios mecanismos, siendo los dos principales los siguientes:

- Luminiscencia: es la reemisión de la luz después de absorber un fotón de mayor energía.
- Electroluminiscencia: es la emisión de la luz causada al pasar una corriente eléctrica a través del material.

En la Figura 3.7 podemos observar el proceso general que ocurre cuando se emite luz de un sólido. El fotón es emitido cuando un electrón en un estado excitado cae a un estado vacío en la banda de estado fundamental. Para que esto sea posible, primero se deben inyectar electrones, los cuales se relajan y es donde ocurre la emisión. Debido al principio de exclusión de Pauli, para

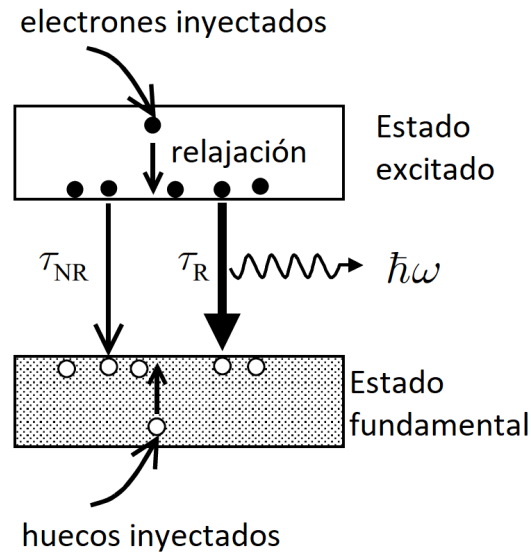
que el fotón pueda ser emitido, el nivel inferior en la transición debe encontrarse vacío. Si el nivel superior tiene una población  $N$  al tiempo  $t$ , la tasa de emisión radiativa estará dada por [30]:

$$\left(\frac{dN}{dt}\right)_{\text{radiativo}} = -AN \quad (3.3)$$

donde  $A$  es el coeficiente de Einstein. La ecuación puede ser resuelta de tal forma que:

$$N(t) = N(0)\exp(-At) = N(0)\exp(-t/\tau_R) \quad (3.4)$$

donde  $\tau_R$  es el tiempo de vida radiativa de la transición [30].



**Figura 3.7** Esquema general de luminiscencia en un sólido. Los electrones son inyectados en la banda de estado excitado y se relajan al nivel inferior desocupado más bajo antes de bajar a los niveles disponibles en la banda de estado fundamental por medio de la emisión de un fotón. La tasa de recombinación radiativa se encuentra determinada por el tiempo de vida radiativo  $\tau_R$ . La emisión radiativa debe competir con la recombinación no radiativa, la cual tiene una constante de tiempo  $\tau_{NR}$  [30].

Las transiciones que tienen coeficientes de absorción grandes tienen también altas probabilidades de emisión y tiempos de vida radiativos cortos. Podemos expresar la intensidad de luminiscencia a una frecuencia  $\nu$  como [30]:

$$I(h\nu) \propto |M|^2 g(h\nu) \times \text{factores de ocupación de nivel} \quad (3.5)$$

donde los factores de ocupación dan las probabilidades de que el nivel superior en cuestión se encuentre ocupado y que el nivel inferior esté vacío. Los otros dos términos son los elementos de matriz y la densidad de estados para la transición.

De la Figura 3.7 podemos ver, de forma esquemática, que existe la posibilidad de que los electrones en un estado excitado caigan al estado base a través de una relajación no radiativa. Por

ejemplo, el electrón podría perder su energía de excitación en forma de calor emitiendo fonones, o podría transferir la energía a impurezas o defectos llamados trampas. Si estos procesos de relajación no radiativos ocurren en una escala de tiempo más rápida que las transiciones radiativas, se emitirá muy poca luz.

La eficiencia de luminiscencia  $\eta_R$ , también conocida como eficiencia cuántica, puede calcularse escribiendo la ecuación de tasa para la población del estado excitado cuando es posible que haya procesos no radiativos [30]:

$$\left(\frac{dN}{dt}\right)_{total} = -\frac{N}{\tau_R} - \frac{N}{\tau_{NR}} = -N\left(\frac{1}{\tau_R} + \frac{1}{\tau_{NR}}\right) \quad (3.6)$$

los dos elementos al final de la ecuación representan las tasas radiativas y no radiativas respectivamente.  $\tau_{NR}$  es el tiempo de vida no radiativo.  $\eta_R$  está dada por la razón de la tasa de emisión radiativa con respecto a la tasa total de desexcitación, lo cual obtenemos dividiendo las ecuaciones 3.3 y 3.6:

$$\eta_R = \frac{AN}{N(1/\tau_R + 1/\tau_{NR})} = \frac{1}{1 + \tau_R/\tau_{NR}} \quad (3.7)$$

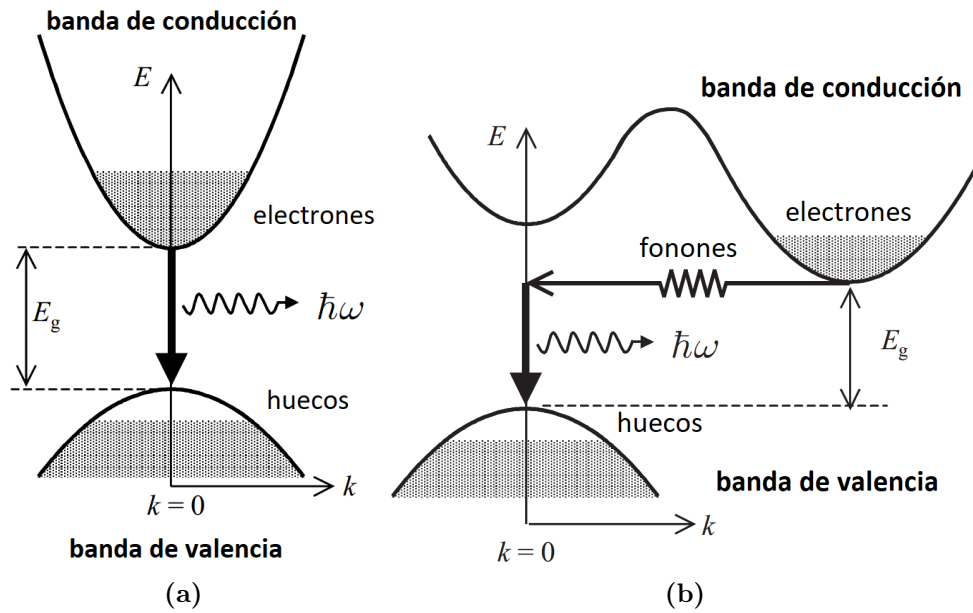
donde utilizamos el hecho de que  $A = \tau_R^{-1}$

### 3.3.2. Luminiscencia interbanda

La luminiscencia interbanda ocurre en un semiconductor cuando un electrón que ha sido excitado a la banda de conducción regresa a la banda de valencia emitiendo un fotón. Esto simultáneamente reduce el número de electrones en la banda de conducción y los huecos de la banda de valencia en uno. De esta forma, la luminiscencia interbanda corresponde a la aniquilación de un par electrón-hueco, y es conocida como recombinación radiativa electrón-hueco.

En la Figura 3.8a podemos ver el diagrama de bandas para un proceso de luminiscencia interbanda en un semiconductor de brecha directa. La eficiencia de la luminiscencia de este proceso es alta. Los electrones se acumulan al fondo de la banda de conducción antes de recombinarse, mientras que los huecos se acumulan en la parte superior de la banda de valencia después de la relajación. Dado que el momento del fotón es despreciable comparado con el del electrón, el electrón y el hueco que se recombinan deben tener el mismo vector  $k$ .

En la Figura 3.8b podemos ver el proceso que ocurre durante la emisión interbanda en un material de brecha indirecta. En estos materiales el mínimo de la banda de conducción y el máximo de la banda de valencia se encuentran en puntos distintos en la zona de Brillouin. La conservación del momento requiere que un fonón sea emitido o absorbido cuando el fotón es emitido. El tiempo de vida radiativo es mucho mayor que para las transiciones directas. De la ecuación 3.6 podemos ver que esto implica que la eficiencia de luminiscencia sea baja, dada la competencia con la recombinación no radiativa. En esta tesis se estudiará el silicio poroso, el cual es un material que presenta brecha indirecta, tal como el silicio.



**Figura 3.8** (a) Diagrama esquemático del proceso de luminiscencia interbanda en un semiconductor de brecha directa. El sombreado indica que los estados están ocupados por electrones. (b) Diagrama esquemático del proceso de luminiscencia interbanda en un material de brecha indirecta [30].

Descritas de forma general las características de la luminiscencia, a continuación se presentarán de forma particular los fundamentos de la luminiscencia en el silicio poroso.



## 3.4. Luminiscencia en el silicio poroso

Para hablar de la luminiscencia en el pSi necesitamos primero hablar del fenómeno de confinamiento cuántico, el cual se encuentra presente en los procesos de emisión del material.

### 3.4.1. Confinamiento cuántico

En el caso de los cristales, podemos describir a los electrones, fonones y excitones en términos de ondas de Bloch, las cuales se pueden propagar libremente a través del cristal. Supongamos un cristal finito con dos barreras infinitas, separadas por una distancia  $L$ , las cuales pueden reflejar las ondas de Bloch a lo largo de la dirección  $z$ . Se dice que estas ondas se encuentran espacialmente confinadas. Un ejemplo clásico de ondas confinadas en una dimensión por dos barreras impenetrables es una cuerda vibrante sujeta de los dos extremos. Sabemos que los modos de vibración de esta cuerda son ondas con longitud de onda  $\lambda$  tal que [33]:

$$\lambda_n = 2L/n, \quad n = 1, 2, 3... \quad (3.8)$$

Para una partícula con masa efectiva  $m^*$  confinada en un cristal por barreras impenetrables (es decir, energía potencial infinita) en la dirección  $z$ , los vectores de onda permitidos  $k_z$  de las ondas de Bloch estarán dadas por [33]:

$$k_{zn} = 2\pi/\lambda_n = n\pi/L, \quad n = 1, 2, 3... \quad (3.9)$$

y su energía de estado base aumenta en una cantidad  $\Delta E$  relativa al caso sin confinamiento [33]:

$$\Delta E = \frac{\hbar^2 k_{z1}^2}{2m^*} = \left( \frac{\hbar^2}{2m^*} \right) \left( \frac{\pi^2}{L^2} \right) \quad (3.10)$$

A este aumento de energía se le refiere como energía de confinamiento de la partícula. Es consecuencia del principio de incertidumbre de la mecánica cuántica. Cuando la partícula es confinada dentro de una distancia  $L$  en el espacio (a lo largo de la dirección  $z$  en este caso) la incertidumbre en la componente  $z$  de su momento incrementa por una cantidad del orden  $\hbar/L$ . El correspondiente aumento en la energía cinética de la partícula estará dado por la ecuación 3.10. Así, a este fenómeno se le conoce como confinamiento cuántico. Adicionalmente, al aumento de la energía mínima de la partícula, el confinamiento también causa que sus estados energéticos excitados queden cuantizados.

El pSi presenta un amplio rango de emisión fotoluminiscente proveniente de diversos procesos. A continuación se describen las bandas de emisión fotoluminiscente que se han observado en el material

### 3.4.2. Bandas de emisión del pSi

**Banda S:** Con respecto al tiempo de decaimiento en los semiconductores, el pSi presenta un decaimiento de la luminiscencia particularmente lento, dentro del rango de microsegundos, debido a esto, la banda lleva el nombre S por lento en inglés (slow). La emisión se origina por la recombinación de excitones en los nanocristales de Si. Una fracción importante de la luminiscencia de esta banda se encuentra polarizada paralelamente para toda la polarización de la luz de excitación. La tasa de polarización para esta banda presenta un máximo para emisión de polarización paralela a la dirección  $\langle 100 \rangle$ . A partir de esto se puede concluir que el pSi puede considerarse como un ensamble de dipolos orientados aleatoriamente debido a nanocristales esféricos y nanoestructuras elongadas, que estas estructuras se encuentran alineadas preferencialmente en la dirección  $\langle 100 \rangle$  y que las funciones de onda de los portadores se extienden en la nanoescala en vez de a una escala atómica debido a la sensibilidad a la forma de la nanoestructura.

El tiempo de vida de la luminiscencia se encuentra en el rango de nanosegundos para la emisión en el azul a  $100 \mu\text{s}$  para la emisión en el rojo a temperatura ambiente, y aumenta con la longitud de onda de emisión en concordancia con la dependencia de tamaño de la fuerza de confinamiento cuántico. [5]

**Banda F:** Contrario a la banda S, la banda F recibe su nombre por la palabra rápido en inglés (fast), ya que los tiempos de vida se encuentran en el rango de nanosegundos. Esta emisión, que se encuentra en el azul, es debida a defectos relacionados con el óxido o grupos carbonilos resultantes de la contaminación al exponerse al aire. [9]

**Banda Hot PL:** La banda Hot PL (luminiscencia caliente en español) recibe este nombre ya que únicamente puede observarse bajo excitaciones altas. Resulta de luminiscencia de núcleo de banda prohibida directa (transiciones  $\gamma$ - $\gamma$ )

**Banda UV:** la banda UV se observa únicamente en el pSi que ha sido oxidado o parcialmente oxidado. Se ha relacionado con la luminiscencia del óxido, con los nanocristales de silicio jugando un papel potencial en el proceso de fotoexcitación.

**Banda de larga vida:** Esta banda, que se encuentra en el azul, se presenta en el pSi que ha recibido un tratamiento térmico en presencia de vapor de agua a alta presión. Se considera una banda F pero con características mejor definidas gracias al control que se tiene sobre el óxido.

En resumen, en la Tabla 3.1 se muestran las bandas de emisión que se han encontrado para el pSi sin óxido o parcialmente oxidado junto con su pico de longitud de onda, vida media y la mejor eficiencia reportada [5]:

Generalmente la intensidad de luminiscencia aumenta y su longitud de onda pico disminuye cuando la porosidad aumenta. Esto es debido a que a mayor porosidad, disminuye el tamaño promedio y aumenta la densidad de nanocristales de Si luminiscentes. Se requiere de al menos un 70% de porosidad para obtener una emisión lo suficientemente fuerte de la banda S [5]. La

**Tabla 3.1** Bandas de luminiscencia que han sido observadas en pSi en forma o parcialmente oxidado.[5]

Pico típico de longitud de onda (nm)	Vida media típica a 300 K	Mejor eficiencia a 300 K	Nombre de la banda
1100 – 1500	10 ns – 10 $\mu$ s		IR
400 – 1300	ns a $\sim$ 150 $\mu$ s	1 – 10 %; record: 23 %	S
425 – 630	ps	0.01 %	Hot PL
420 – 470	$\sim$ 10 ns	0.1 %	F
$\sim$ 350	ps – ns		UV
450 - 540	$\sim$ 1 s	2 %	De larga vida

eficiencia puede disminuir para el pSi dopado tipo  $n^-$ ,  $p^-$ ,  $n^+$  y  $p^+$  debido a diferencias en la nanoestructura.

La oxidación del pSi disminuye el tamaño de los nanocristales, lo que resulta en una mejora en el confinamiento cuántico. La disminución de tamaño puede aumentar la densidad de nanocristales luminiscentes, aumentando así la intensidad de luminiscencia, mientras a la par induce un corrimiento al azul de la emisión.

A continuación se presentan los fundamentos del oro, a macro y nanoescala, los cuales nos permitirán entender las interacciones con el sistema de interés.

### 3.5. El oro

El oro se encuentra en la tabla periódica en la tercera serie de transición, en el grupo I B, periodo 6. Cristaliza en estructura cúbica centrada en las caras (fcc), lo que le permite tener una alta maleabilidad: 1 g puede estirarse en un alambre de 165 m de largo y 20  $\mu$ m de diámetro. Puede formar aleaciones y compuestos metálicos con muchos otros elementos [13].

Las diferencias entre los elementos de la primera y segunda serie de transición no continúan en la tercera, esto se debe a la presencia de efectos relativistas, los cuales se hacen presentes para átomos con número atómico mayor a 50. Podemos utilizar un acercamiento semi cuántico para entender de forma cualitativa los efectos relativistas en el oro.

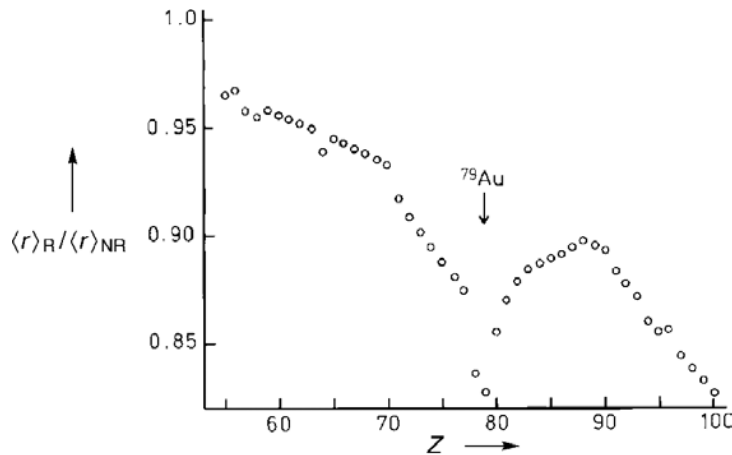
En este acercamiento, los electrones son descritos como cargas en órbita caracterizados por su velocidad  $v$ . Dirac estableció que al cambiar a una ecuación de onda relativista no habría mayor cambio en las propiedades calculadas del átomo de hidrógeno, pero con elementos más pesados los electrones más cercanos al núcleo sentirían la carga nuclear, y para mantener un balance con el fuerte campo electrostático debían adquirir velocidades comparables con la de la luz: de acuerdo a la Teoría de la Relatividad Especial de Einstein esto causa que su masa ( $M$ ) aumente y su longitud ( $L$ ) decrezca [13]:

$$M = M_0/(1 - v^2/c^2)^{1/2} \quad (3.11)$$

y

$$L = L_0/(1 - v^2/c^2)^{1/2} \quad (3.12)$$

donde  $M_0$  y  $L_0$  son la masa y longitud en reposo,  $v$  su velocidad y  $c$  la velocidad de la luz. Esta es la base del efecto relativista, el cual está presente en todos los átomos, pero solo se vuelve significativo cuando el número atómico  $Z$  excede el 50. Aumenta aproximadamente como  $Z^2$ . Para el oro ( $Z = 79$ ) y el mercurio ( $Z = 80$ ) los electrones  $1s$  tienen velocidades de aproximadamente 58% de la de la luz, por lo que su masa aumenta en un 20%. De esta forma el orbital  $1s$  se achica, y los orbitales  $s$  de mayor número cuántico tienen que contraerse, incluso los orbitales  $6s$  se contraen relativamente más que los  $1s$ . El mismo efecto también afecta en menor medida a los orbitales  $p$ , pero los electrones  $d$  y  $f$  no se ven tan afectados al nunca acercarse al núcleo debido al potencial centrífugo  $l(l + 1)/r^2$ , siendo  $l$  el número cuántico azimutal y  $r$  el radio. Adicionalmente el potencial efectivo es apantallado de forma más efectiva por las contracciones relativas de las capas  $s$  y  $p$ , de tal forma que aumentan su energía y se mueven hacia afuera, este efecto se conoce como expansión orbital relativista indirecta. En el caso del oro, las capas electrónicas externas  $6s$  se contraen mientras que los electrones  $5d$  se expanden. En la Figura 3.9 se muestra la gráfica de la razón del radio considerando efectos relativistas y el radio sin considerarlos. Esto explica por qué el radio del oro es ligeramente menor al radio de la plata aún cuando el oro tiene una capa electrónica más.



**Figura 3.9** Ilustración del efecto relativista en el radio de la capa  $6s$ . La gráfica de la razón de los valores calculados tomando en cuenta relatividad (ecuación de Dirac) sobre los valores no relativistas siempre es menor que 1 (contracción). Esta contracción es dramática en el caso del oro [13].

La consecuencia química principal de esto es la mayor facilidad con la que los electrones  $d$  pueden participar en actividad química a medida que aumenta el número atómico.

La química del oro ( $5d^{10}6s^1$ ) está determinada por la fácil activación de sus electrones  $5d$  y su propensión a adquirir un electrón para llenar su nivel  $6s^2$  en vez de perder el que tiene. Este último

efecto le da una afinidad electrónica mucho mayor y un primer potencial de ionización mucho más alto que el cobre o la plata, y explica la rápida formación del estado Au-I. Este efecto explica la predominancia del estado Au-III, el cual tiene una configuración  $5d^8$ . La electronegatividad del oro (2.4 en unidades de Pauling [13]) es igual a la del selenio y se acerca a la del azufre y el yodo, por lo cual se dice que tiene algunas de las propiedades de un halógeno. Su potencial de electrodo ( $E_0 = +1.691$  V [13]) es también extremadamente alto para un metal. Su estructura electrónica determina su nobleza y su inhabilidad en su forma masiva para interactuar con compuestos de oxígeno y azufre, es decir, deslustrarse como la plata y el cobre.

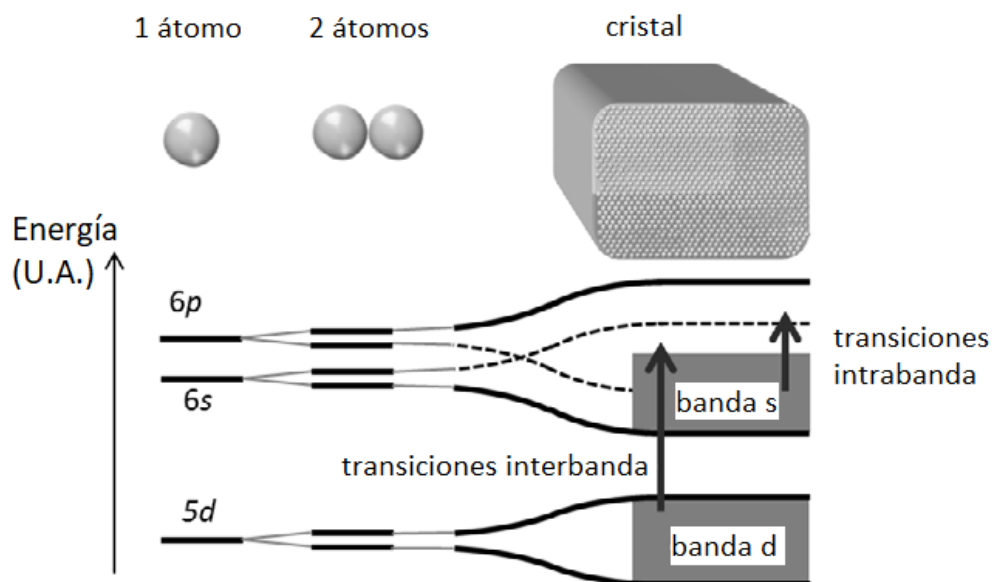
### 3.5.1. De lo macro a lo nano

Cuando el tamaño de una partícula de oro decrece progresivamente, se presentan cambios significativos en sus propiedades físicas y reactividad química; estos cambios se vuelven particularmente notorios cuando el tamaño cae por debajo de los 10 nm. A las partículas cuyo diámetro se encuentra en el rango de 1 - 100 nm las conocemos como nanopartículas, y pueden obtenerse controlando el crecimiento de especies atómicas de diversas maneras. Las consecuencias más significativas de disminuir el tamaño de partícula es el aumento en la razón superficie/volumen; este aumento en la fracción de átomos de superficie es responsable de alguno de los cambios en el comportamiento estructural. Los átomos de superficie corresponden a aproximadamente el 60 % de una nanopartícula de 2 nm. Algunos cambios notables son:

- I. Una disminución en la temperatura de fusión. Las NP de 2 nm se derriten a aproximadamente 500 K, mientras que el oro en bulto lo hace a 1337 K.
- II. Una disminución de la separación interatómica de 0.288 nm a 0.245 nm [13].

Estos efectos surgen porque los átomos de superficie experimentan una fuerza resultante que actúa hacia adentro, lo cual no es compensado por los átomos que se encuentran encima de ellos; esto causa una energía superficial similar a la tensión superficial en los líquidos, y por lo tanto una disminución de la separación interatómica en toda la partícula. Al mismo tiempo, la disminución en el número promedio de vecinos cercanos, también conocido como número de coordinación, permite a los átomos una mayor libertad de vibrar alrededor de su lugar normal, lo que explica la disminución de la temperatura de fusión [13].

La teoría indica que los átomos superficiales con un número de coordinación pequeño, como los que se encuentran en los bordes y las esquinas de todas las geometrías de partículas, son el asiento de una mayor reactividad química, y por lo tanto son el lugar geométrico preferido para la quimisorción de moléculas como CO y H<sub>2</sub>. Por ejemplo, para nanopartículas mayores a 2 nm, la mayoría de los átomos superficiales pertenecen a una cara (111). Para una nanopartícula cubo-octaédrica de 10 nm, una cantidad despreciable de átomos son los que se encuentran en la esquina del octaedro, mientras que el 8 % puebla los bordes, y el 17 % las caras (100) y las demás son parte de las superficies (111) [13].

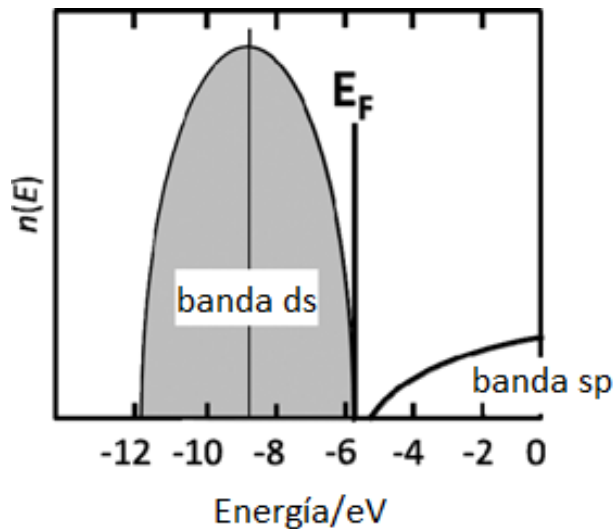


**Figura 3.10** Diagrama de la evolución de la estructura electrónica del oro: para un solo átomo, los niveles electrónicos son discretos. Para un dímero de oro Au-Au, los niveles tienden a separarse. Para un cristal, este levantamiento de la degeneración se ensancha y forma un continuo de niveles: la banda d emerge de los electrones d de todos los átomos de oro y se encuentra completamente llena con electrones. La banda de conducción es formada de los orbitales 6s y 6p y se encuentra parcialmente llena. Con este tipo de estructura, la luz puede excitar dos tipos de transiciones: intrabanda e interbanda [13].

Los cambios en la estructura electrónica también afectan la respuesta óptica de las partículas, y la reducción de tamaño a escalas nanométricas explica los diversos colores que presentan las dispersiones coloidales de oro. Sabemos que el carácter metálico se da debido al ensanchamiento de los niveles de energía de los electrones en bandas superpuestas, pero con partículas por debajo de los 2 nm, las bandas se hacen más angostas, y aparece una brecha entre ellas como se muestra en la Figura 3.11, de esta forma se pierde el comportamiento metálico.

En la Figura 3.12 podemos observar las AuNPs en solución sintetizadas por el método de reducción de citrato de  $\text{HAuCl}_4$ , el cual permite la formación de nanopartículas de 20 nm [34]. Los colores rojo y magenta indican la formación de NPs. Al cambiar las concentraciones, el tiempo de reacción, la temperatura, etc., se pueden obtener diferentes formas y tamaños de partículas. Esto cambia el color o los matices de la solución.

El color rojo oscuro de las AuNPs en agua y vidrios refleja la banda de plasmón de superficie (SPB por sus siglas en inglés), una banda de absorción ancha en la región del visible alrededor de los 520 nm. Como se mencionó de forma general en la introducción, las nanopartículas de oro presentan el fenómeno de resonancia de plasmón de superficie (SPR por sus siglas en inglés). La SPB se debe a las oscilaciones colectivas del gas de electrones en la superficie de las nanopartículas (los electrones 6s de la banda de conducción para las AuNPs) que se encuentra correlacionada con el campo electromagnético de la luz incidente, i.e., la excitación de la oscilación coherente de la banda de conducción. El estudio de la SPB es un área que resalta mucho desde el punto de vista científico y tecnológico, en particular cuando las NPs se encuentran incrustadas en matrices iónicas



**Figura 3.11** Distribución de los niveles de energía para una nanopartícula de 2 nm; hay una pequeña brecha por encima de la energía de Fermi  $E_F$  [13].

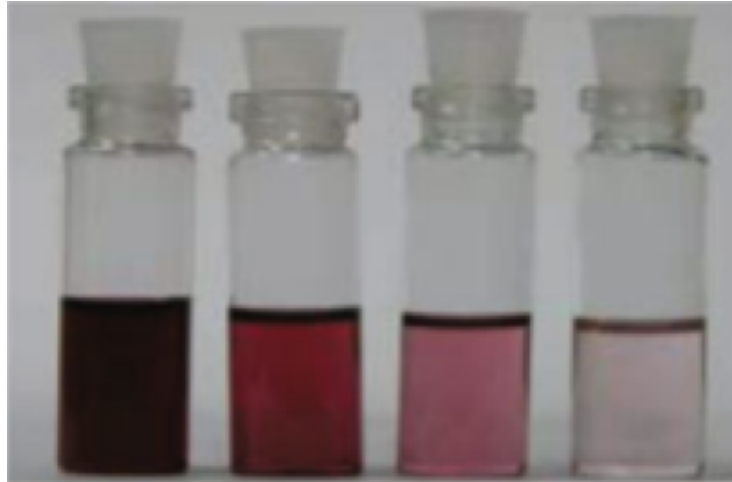
o vidrios.

De acuerdo a la teoría de Mie (1908) [34], la sección transversal total de la absorción SP y la dispersión está dada como una suma sobre todas las oscilaciones eléctricas y magnéticas. Las resonancias denotadas como plasmones de superficie son descritas cuantitativamente resolviendo las ecuaciones de Maxwell para partículas esféricas con las propiedades de frontera adecuadas. La teoría de Mie atribuye la banda de plasmón de las partículas esféricas a las oscilaciones de dipolo de los electrones libres en la banda de conducción ocupando los estados energéticos que se encuentran inmediatamente por debajo del nivel de la energía de Fermi.

Las características principales de las SPB son:

- I. Su posición alrededor de los 520 nm.
- II. Su marcada disminución cuando disminuye el tamaño del núcleo para AuNPs de 1.4-3.2 nm de diámetro de núcleo debida a la aparición de efectos de escala cuántica que se vuelven importantes con núcleos menores a 3 nm, lo que causa un corrimiento al azul.
- III. Estructuras espectrales escalonadas que indican transiciones a los niveles discretos desocupados de la banda de conducción con AuNPs monodispersas con diámetros de entre 1.1–1.9 nm

De esta forma, podemos ver que la SPB no se presenta para AuNPs con un diámetro de núcleo menor a 2 nm ni en el oro en bulto. El máximo y ancho de banda de la SPB se encuentran influenciados por la geometría de la partícula, la constante dieléctrica del medio y la temperatura.



**Figura 3.12** Nanopartículas de oro en solución [35].

A continuación se presentarán algunos aspectos fundamentales de la teoría de Mie.



### 3.6. Teoría de Mie

La teoría de Mie nos permite entender los conceptos generales de la estructura de bandas en los materiales que se utilizarán en este trabajo, y nos permite entender el comportamiento de la luz al interactuar con partículas de oro.

La Teoría de Mie nos da una solución exacta de una onda plana interactuando con una partícula metálica. Los campos electromagnéticos se expanden en contribuciones multipolares y los coeficientes de expansión se encuentran aplicando las condiciones de frontera correctas para los campos electromagnéticos en la interfase entre las nanopartículas metálicas y su entorno. Para partículas con diámetros menores a 60 nm, es suficiente mantener la expansión multipolar al primer término, es decir, dipolar.

Consideremos una partícula metálica de radio  $R$  la cual se somete a un campo eléctrico de excitación alineado en el eje  $x$  tal que  $\vec{E} = E(\vec{r}, \vec{t})\vec{e}_x$ . Dentro del límite cuasiestático, la polarización electrónica se encuentra en fase con el campo de excitación y los electrones se desplazan como uno solo. De esta forma, la distribución de carga en la partícula puede tratarse como si fuera una distribución estática. El campo eléctrico debería obedecer la ecuación de Laplace [13]:

$$\Delta V = 0 \quad (3.13)$$

donde  $V$  es el potencial eléctrico relacionado al campo eléctrico por  $\vec{E} = -\vec{\nabla}V$ . Reescribiendo en coordenadas esféricas 3.13 tenemos que:

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r^2}(rV) + \frac{1}{r^2 \sin\theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin\theta \frac{\partial V}{\partial \theta} \right) = 0 \quad (3.14)$$

la solución de esta ecuación diferencial son los armónicos esféricos con esta forma:

$$V(r, \theta) = \sum_{n=0}^{\infty} \left( A_n r^n + \frac{B_n}{r^{n+1}} \right) P_n(\cos\theta) \quad (3.15)$$

donde  $A_n$  y  $B_n$  son coeficientes por determinar y  $P_n$  son los polinomios de Legendre.

Este potencial eléctrico posee una forma para el interior y el exterior de la partícula, además de que debe obedecer que el campo esté definido en  $r=0$  tal que  $\frac{\partial V_{int}}{\partial r}|_{r=0}$  exista; el campo eléctrico de la partícula visto desde lejos debe igualar el campo de excitación, el cual es constante en la aproximación electrostática, tal que  $\lim_{r \rightarrow \infty} V_{ext} = 0$ ; en la interfase, los campos eléctricos obedecen la ecuación de continuidad en la superficie de la partícula, tal que  $\epsilon(\omega)E_{int}(r = R) = \epsilon_{diel}(\omega)E_{ext}(r = R)$ ; el potencial debe ser continuo en la superficie de la partícula:  $V_{int}(r = R) = V_{ext}(r = R)$

Aplicando estas condiciones es posible determinar los coeficientes para los potenciales eléctricos dentro y fuera de la partícula, por ejemplo, para el potencial externo todos los coeficientes  $A_n$  son nulos a excepción de  $A_1 = -E_0$ , y similarmente para  $B_n$  el único coeficiente distinto de cero será:

$$B_1 = E_0 4\pi\epsilon_0 R^3 \frac{\epsilon - \epsilon_{diel}}{\epsilon + 2\epsilon_{diel}} \quad (3.16)$$

Una vez obtenido el potencial eléctrico, el campo eléctrico se deduce utilizando el operador  $\vec{E} = -\vec{\nabla}V$ . Utilizando las ecuaciones anteriores, se puede obtener la siguiente expresión para el campo fuera de la nanopartícula, el cual es una suma del campo incidente y un segundo campo producido por la partícula [13]:

$$\vec{E}_{ext} = \vec{E}_0 - \alpha E_0 \left[ -2\frac{\cos\theta}{r^3}\vec{u}_r - \frac{\sin\theta}{r^3}\vec{u}_\theta \right] \quad (3.17)$$

donde  $\alpha$  es la polarizabilidad de la esfera tal que:

$$\alpha = 4\pi\epsilon_0 R^3 \frac{\epsilon - \epsilon_{diel}}{\epsilon + 2\epsilon_{diel}} \quad (3.18)$$

La respuesta electromagnética de las partículas es capturada en la polarizabilidad. El campo externo será máximo cuando la polarizabilidad sea máxima. El parámetro que depende de la frecuencia es  $\epsilon = \epsilon(\omega)$ . De esta forma,  $|\alpha|$  es máxima cuando se cumple que  $|\epsilon + 2\epsilon_{diel}|$  es mínimo. Una buena aproximación sería considerar  $\epsilon_{diel}$  como un parámetro real y constante, de esta forma la condición establecida lleva a la siguiente condición para la parte real de  $\epsilon$ :  $\epsilon_1 + 2\epsilon_{diel} = 0$

La Teoría de Mie nos resulta útil para partículas homogéneas esféricas de cierto tamaño, en el caso de otras geometrías o cúmulos se requiere de otras teorías más complejas.

Una vez explicados los principales conceptos y características del pSi y AuNPs, abordaremos el estado del arte de los materiales de silicio poroso con nanopartículas de oro.

### 3.7. Sistemas híbridos Au-pSi

Dadas las posibles aplicaciones de estos sistemas comentados previamente, algunos esfuerzos por sintetizar y estudiar sus propiedades ópticas se han llevado a cabo por diversos grupos [14], [20], [21], [22]. Algunos de estos ejemplos se muestran en la Tabla 2.1, resaltando observaciones que se muestran en ellos. Para el caso de la emisión mejorada de plasmones de superficie localizada de silicio poroso mediante nanopartículas de oro [14], el pSi sin decorar muestra un comportamiento de saturación en la intensidad de luminiscencia al aumentar la potencia del láser que excita al material, mientras que el decorado mantiene una relación lineal, y al llegar a la región de saturación, la emisión neta mejora hasta 4 veces su valor. Se concluye que esta mejora se da predominantemente por el acoplamiento de resonancia entre el plasmón de superficie de las AuNPs y la excitación electrónica del pSi; para la modificación de luminiscencia del pSi por partículas coloidales de oro [20], donde se sintetizó el pSi por ataque electroquímico y se añadieron las partículas de oro por goteo, se observó un cambio en la luminiscencia del pSi, y entre los fenómenos involucrados se encuentra el efecto de plasmón y modificación de la superficie química, sin embargo no se encuentran AuNPs en las proximidades de los nanoalambres de Si para obtener el efecto plasmónico;

en el caso de efecto de campo de plasmón localizado de cúmulos de oro incrustados en silicio nanoporoso [21], se encontró una resonancia de plasmón de superficie de 200 nm de anchura centrada alrededor de los 700 nm. Se concluyó que esta respuesta se ve 5 veces mejorada en este sistema con respecto al pSi sin Au; y por último para absorción óptica y estudios de luminiscencia de AuNPs depositadas en pSi [22], se encontró la presencia de fases cúbicas de oro con cristalitas de 40 a 58 nm. A comparación del pSi sin Au se observó en el espectro de emisión un corrimiento al azul, el cual se concluyó es debido a un acoplamiento óptico entre el pSi y las AuNPs.

En la Tabla 3.2 se presentan algunos trabajos recientes en donde se ha aplicado el sistema híbrido de pSi y AuNPs

De la Tabla 3.2 podemos resaltar que en casi todos los casos se utilizan monocapas con la misma estructura (100). También se observa que en la mayoría de trabajos se utiliza este material híbrido como sensor ([40], [41], [42], [19], [43], [45]). La diversidad de métodos físicos y químicos para generar y depositar el Au permiten obtener desde recubrimientos completos del pSi hasta decorados superficiales.

Es posible observar que para aplicaciones en SERS es recurrente el uso de silicio macroporoso lo que facilita la infiltración, sin embargo el silicio macroporoso no presenta luminiscencia, por lo que para aplicaciones en optoelectónica no sería propicio. Los métodos usados con mayor frecuencia son la reducción de ácido tetracloroáurico para hacer NPs de Au que puedan ser depositadas en un sustrato de Au. Para el desarrollo de sensores se usa principalmente la inmersión en ácido tetracloroáurico, mientras que para estructuras fotónicas suele utilizarse la electrólisis y el depósito electroquímico. Una desventaja de estas técnicas es la presencia de especies no deseadas en el material, lo cual puede afectar la luminiscencia.

Como se mencionó en la introducción, la deposición por láser pulsado es una alternativa para la generación y depósito de nanopartículas, puede utilizarse para producir sustratos de Ag y Au para SERS [24], o para ek casi particular de producir partículas de Ag [48]. En la siguiente sección se discute este método propuesto y sus fundamentos.

**Tabla 3.2** Principales métodos de síntesis y/o depósito de nanopartículas de oro sobre silicio poroso

Tipo de estructura de silicio poroso	Método de depósito de las AuNPs	Características de AuNPs	Aplicación	Referencia
Monocapa (10 ohm-cm, tipo N, 100, macroporos)	Reducción de ácido tetracloroáurico durante ataque electroquímico asistido con luz láser de 630 nm	Agregados de AuNPs. El 90.6% de diámetros de 50 nm y el resto de 50 a 350 nm	Sustratos SERS para detección de penicilina G	[36]
Monocapa (mesoporos)	Reducción asistida de ácido tetracloroáurico mediante microondas con posterior depósito de un líquido iónico y uno magnético mediante inmersión en una solución corrosiva	Depósito sobre la superficie	Sustratos SERS para detección de Arsénico	[37]
Fototransistor basado en Si/pSi	Unión cuantitativa a la superficie de pSi mediante un inmunoensayo.	Distribución aleatoria sobre la superficie con una distancia media de 1.6 $\mu\text{m}$	Fototransistor de efecto de campo basado en pSi añadiendo cuantitativamente AuNPs a la superficie del pSi por inmunoensayo	[38]
Monocapa (tipo p)	Electrólisis con nanopartículas coloidales depositadas en vidrio y pSi	Nanoestructuras de Au de entre 40 a 62 nm	Mejorar la eficiencia de las celdas solares pSi/PS	[39]
pSi encapsulado	Se construyen con ataque electroquímico y se atrapan simultáneamente en la matriz polimérica solas con pSi dextranilado	Partículas menores a 150 nm	Encapsular y administrar un fármaco para aumentar la señal de tomografía computarizada para diagnóstico de insuficiencia hepática aguda	[40]
Monocapa (1.5 ohm-cm, tipo p, 100)	Crecimiento de semilla de AuNPs y depósito	Nanopartículas esféricas menores a 100 nm	Sensor de vapor orgánico mediante luminiscencia	[41]
Monocapa (100 ohm-cm, tipo N, 100)	Inmersión de silicio poroso en una solución de ácido tetracloroáurico y HF	Depósito superficial de cúmulos	Dispositivo sensor sensible de gas de monóxido de carbono	[42]
Monocapa (Tipo n, 1-10 Ohm-cm, 100)	Depósito electroquímico de precipitados de coloide de oro con Zn O diluidos en agua regia sobre los sustratos de silicio	$4.45 \pm 1.80$ nm con una distribución de 15-nm de tamaño de partícula al ser depositadas de 1.5 a 4.5 mA/cm toman tamaños de 58 a 40 nm en promedio	Modificación de la luminiscencia en el pSi	[22]
Monocapa (Tipo p, 0.8-1.2 Ohm-cm 100)	Nanoensamblaje capa por capa de un polielectrolito con carga positiva y AuNPs recubiertas de citrato con carga negativa	Mayores a 15 nm y menores a 4 nm	Interferómetros y reflectores de Bragg distribuidos para biosensado	[19]
Monocapa (Tipo n, 100 Ohm-cm, 100)	Proceso de inmersión de la superficie de silicio macroporoso en concentraciones diluidas de solución acuosa de sal HAuCl <sub>4</sub>	Depósito sobre la superficie	Sensores de gas para la detección de gas de petróleo	[43]
Monocapa (Tipo n, 5 Ohm-cm, 100)	Sputtering	Capa superficial de 5 nm	Mejora de la eficiencia en celdas solares de grafeno/silicio poroso	[44]
Monocapa (Tipo n, 0.02 Ohm-cm, 100)	20 mL de 0.5 mM de solución de HAuCl <sub>4</sub> fue calentada a 90 °C y agitada por 5 minutos, después 20 mL de solución de 0.25 mM de citrato de sodio fue agregada.	Diámetros de 15 nm	Biosensor para la detección de DNA	[45]
Monocapa (Tipo p, 0.5 a 2 Ohm-cm, 100)	Se dejó caer coloide de oro sobre la oblea de pSi seguido de 33 microlitros de HF	Diámetros de 20, 50 y 100 nm	Mejora de la luminiscencia de pSi	[46]
Monocapa (Tipo p, 1-3 Ohm-cm, 100, mesoporos)	Se incorporan al pSi por el método de drop casting	Diámetros de 45 nm	Mejora en fotodetector de pSi	[47]

### 3.8. Depósito por láser pulsado (PLD)

El depósito por láser pulsado (PLD por sus siglas en inglés) es un proceso de síntesis física de vapor utilizada en la producción de películas delgadas, multicapas y nanoestructuras. El método de PLD comenzó a ser utilizado principalmente para el depósito de películas delgadas, sin embargo, en años recientes se ha aplicado cada vez más al crecimiento de nanoestructuras con propiedades que dependen de las condiciones de depósito [49]. Como se muestra en la Figura 3.13, un láser pulsado es enfocado en un blanco del material a ser depositado. Para densidades de energía de láser suficientemente altas, cada pulso láser vaporiza (o abla) una pequeña cantidad del material creando una pluma de plasma. El material abla es eyectado del blanco en una pluma altamente dirigida. La absorción del láser por el material expulsado crea un plasma.

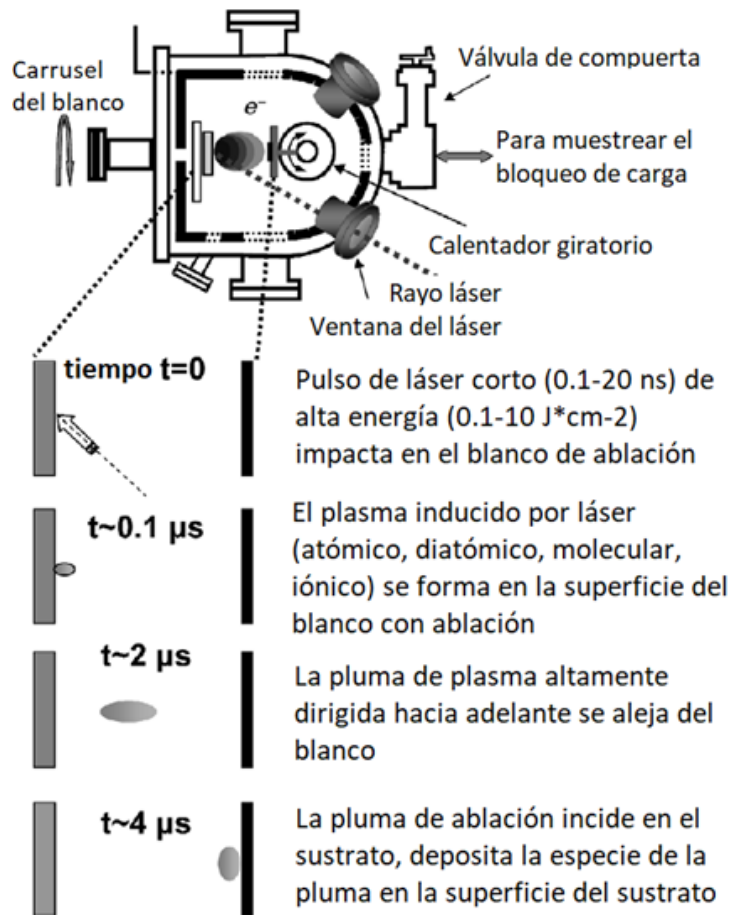


Figura 3.13 Esquema del proceso de PLD [23].

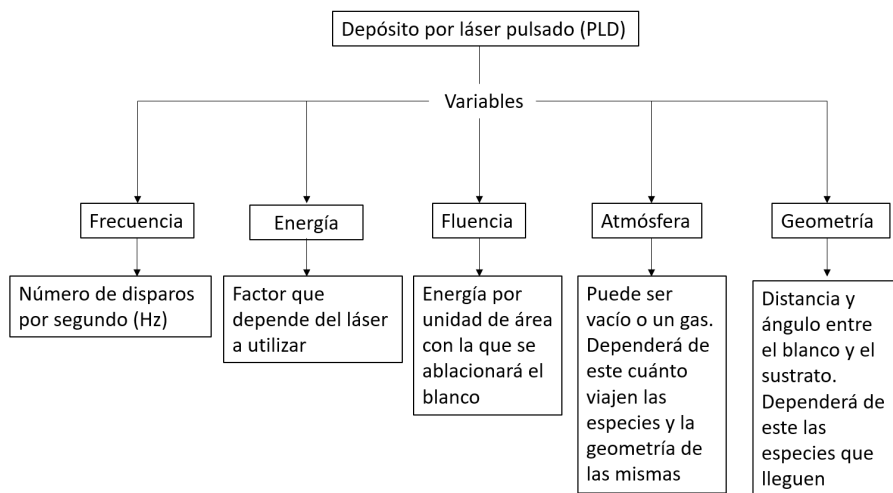
Para frecuencias de láser bajas y/o baja absorción en la longitud de onda del láser, el pulso láser únicamente calentaría el material, con un flujo eyectado debido a la evaporación térmica del blanco. Al mantener la fluencia de láser, se alcanza un umbral de ablación en el cual la absorción de energía láser es mayor que la necesaria para la evaporación. El umbral de ablación es dependiente

del coeficiente de absorción del material, por lo cual depende de la longitud de onda. A fluencias aún más altas, ocurre la absorción de la especie ablacionada, resultando en la formación de un plasma en la superficie del blanco. Para una elección apropiada de longitud de onda de ablación, las densidades de alta energía son absorbidas por un pequeño volumen de material, lo que resulta en vaporización. Para el caso de nuestro material, el Au, el cual absorbe en el UV y tiene un umbral de ablación de  $0.86 \text{ J/cm}^2$  [50], se utilizó un láser con longitud de onda de 248 nm.

Para la realización de PLD, se suele utilizar un gas de fondo. Este modera las energías de las plumas por debajo de 1 eV. El vapor formado por la ablación láser comprime el gas de fondo circundante resultando en la formación de una onda de choque. La interacción con el gas de ambiente ralentiza la expansión de la pluma de ablación. [23]

Un factor importante a considerar es la longitud de onda de láser utilizada en la ablación. La ablación eficaz del material blanco requiere la excitación de no equilibrio del volumen ablacionado a temperaturas muy por encima de las requeridas para evaporación. Esto suele requerir que el pulso láser sea alto en densidad energética, y altamente absorbido por el material blanco.

A manera de resumen, en la Figura 3.14 se presentan las principales variables de la técnica de PLD.



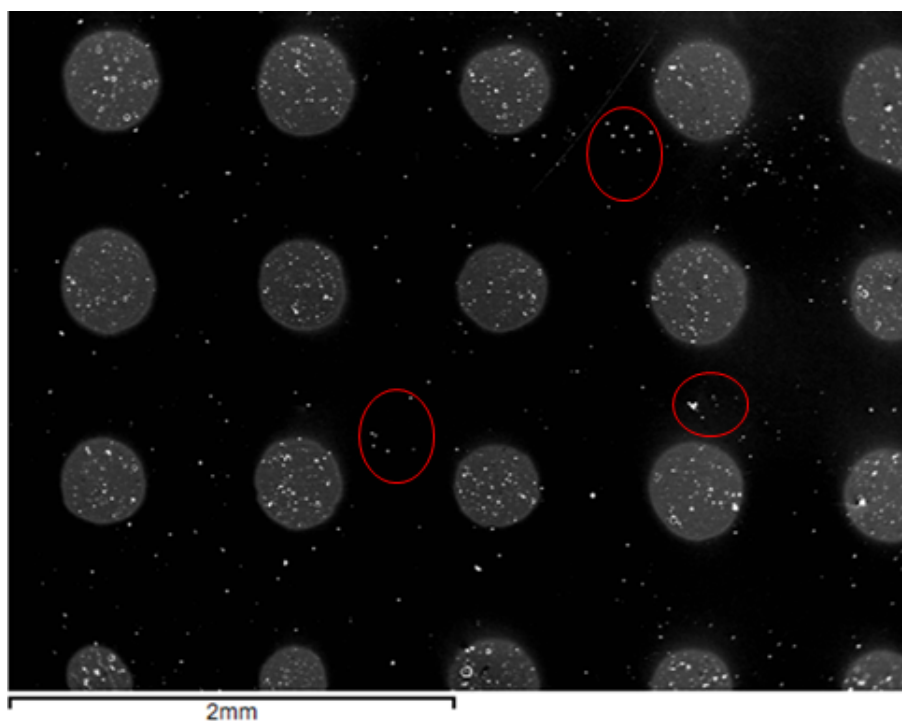
**Figura 3.14** Esquema de variables del proceso de PLD.

Entre los trabajos donde se han producido AuNPs por PLD resalta Agarwal, N. et al. (2011) [24] donde se varían presiones de 10, 40, 70 y 100 Pa con atmósfera de Ar, a 30000 pulsos con una longitud de onda de 248 nm con una frecuencia de 10 Hz, en este trabajo se obtuvieron nanopartículas dentro de diámetros de 2 a 4 nm. En otro trabajo previo de Resta, V. et al. (2009), se llevó a cabo depósito en vacío a temperatura ambiente con una longitud de onda de 193 nm con una frecuencia de 20 Hz. Se obtuvieron partículas de 60 nm de diámetro. Más a detalle, se presenta en la Tabla 3.3 un pequeño resumen de algunos trabajos donde se han producido AuNPs en diferentes condiciones de PLD. Podemos observar que el uso de atmósfera puede ayudar para la formación de recubrimientos o películas

Un problema común del PLD es la eyección de partículas de tamaños de micras en el proceso de ablación conocido como "splashing". Esto suele observarse cuando la profundidad de penetración del pulso láser en el material blanco es muy grande. En la Figura 3.15 se observa un ejemplo de esto para depósito de aluminio por PLD. Este se llevó a cabo en el equipo utilizado para los depósitos de esta tesis.

**Tabla 3.3** Trabajos previos de depósito de Au por PLD

Sustrato	Condiciones de depósito PLD	Características de las AuNPs	Referencia
Dióxido de vanadio	Láser KrF. Fluencia a 3J/cm <sup>2</sup> . Temperatura de sustrato a 902 K. Vacío	Distribución esférica con 11 nm de diámetro	[51]
Silicio	Longitud de onda 248 nm. 4 cm blanco-sustrato. Fluencia a 3 J/cm <sup>2</sup> . Vacío	Decenas de nanómetros de diámetro	[52]
Vanadio	Láser Nd:YAG, longitud de onda de 1064 nm , 900 disparos. Vacío	162-345 nm de diámetro	[53]
Vidrio	Láser ArF. Longitud de onda de 193 nm, frecuencia de 20 Hz. Fluencia 2.7 J/cm <sup>2</sup>	1.5 nm de diámetro	[54]
Soda-lime	Láser Nd:YAG, longitud de onda de 532 nm, frecuencia de 1 Hz, fluencia 2.0 J/cm <sup>2</sup> . Ar de fondo.	Recubrimiento de la superficie	[55]
Silicio	Láser Nd:YAG, longitud de onda de 1064 nm, frecuencia de 20 Hz, fluencia de 1 J/cm <sup>2</sup> . Vacío	Películas de grosores de 0.5 – 5 nm	[56]
Medio acuoso desionizado	Láser Nd:YAG, longitud de onda de 1064 nm, frecuencia de 10 Hz	Diámetros de 5.9 - 14.4 nm	[57]
Medio acuoso	Láser Nd:YAG, longitud de onda de 1064 nm, frecuencia de 10 Hz	Diámetros de 20 nm	[58]
Silicio	Láser Nd:YAG, longitud de onda de 1064 nm, fluencia de 20 J/cm <sup>2</sup> , pulsos de 10 ns, frecuencia de 25 Hz. Presión de Ar de 20 Pa	Películas de diámetros de 500 nm	[59]
Silicio	Láser Lambda Physik EMG 150, fluencia de 0.1J/cm <sup>2</sup> , longitud de onda de 248 nm, pulsos de 0.5 ps, distancia sustrato-blanco de 9 cm	Diámetros de 200 - 300 nm	[60]



**Figura 3.15** Depósitos de aluminio por PLD en los cuales se observa de forma clara el fenómeno de splashing. Encerrado en rojo se resaltan algunos ejemplos.

En la Tabla 3.4 podemos ver cómo afectan la fluencia, la distancia entre el sustrato-blanco y



el número de pulsos al grosor de las películas de oro depositadas.

**Tabla 3.4** Variación del grosor de película de oro depositada dependiente de la fluencia, distancia sustrato blanco y número de pulsos. Realizado con un láser Kr-F a longitud de onda de 248 nm, pulsos de 20 ns y frecuencia de 10 Hz en vacío [61]

Fluencia ( $J/cm^2$ )	Distancia sustrato blanco (cm)	Número de pulsos	Grosor (nm)
2.5	4.5	5000	6.56
2.5	4.5	7500	8.3
2.5	6.0	7500	4.1
4	4.5	2500	13.8
4	4.5	5000	27.1
4	6.0	2500	7.2
4	6.0	5000	13.6
4	7.5	5000	9.1
4	7.5	7500	13.1

Podemos observar que un mayor número de pulsos llevará a un depósito de mayor grosor. Comparando las distancias de 4.5 cm a 5000 pulsos para una fluencia de 2.5 y 4  $J/cm^2$  vemos que la diferencia es 413% mayor, por lo que es un parámetro de gran importancia a considerar. En el caso de la distancia sustrato blanco, se observa que entre menor sea la distancia, mayor será la cantidad de película que logre depositarse.

En la siguiente sección revisaremos las diferentes técnicas de caracterización que se utilizaron para el análisis del material

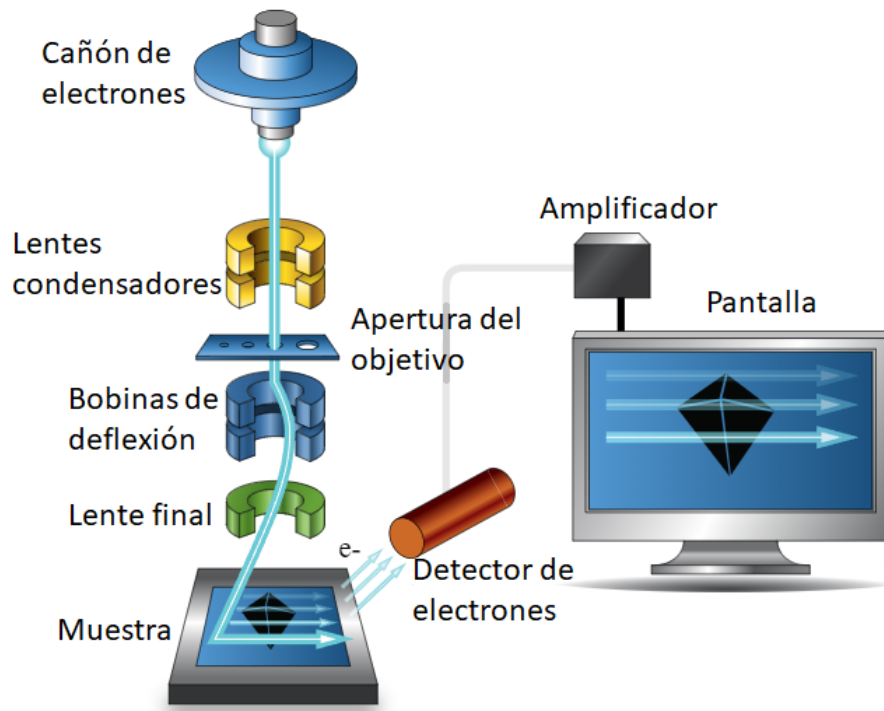
### 3.9. Técnicas de caracterización

Para la caracterización del pSi antes y después de realizar el depósito de Au se usaron las siguientes 4 técnicas que se describen a continuación.

#### 3.9.1. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La microscopía electrónica de barrido (SEM por sus siglas en inglés) es una técnica que forma imágenes magnificadas que revelan información a diferentes escalas que pueden llegar a la nanométrica [62]. El principio básico de operación involucra la creación de un haz de electrones energéticos finamente enfocado, el cual es procesado por lentes magnéticas y enfocado en la superficie del material a analizar y sistemáticamente escanea a través de la superficie del material. La imagen SEM es resultado del haz iluminando la muestra un punto a la vez en un patrón rectangular de escaneo, con la intensidad de la señal generada de cada punto siendo un reflejo de las

diferencias topográficas o de composición en la muestra. La pantalla de visualización es escaneada en sincronía con el haz en la muestra en una relación uno a uno entre los puntos de la muestra y los puntos de la pantalla de visualización. Una mayor magnificación puede obtenerse enfocando el área de la muestra escaneada. Para producir contraste en la imagen, la intensidad de la interacción haz-muestra debe medirse punto a punto a través de la superficie de la muestra. Las señales generadas por la muestra son colectadas por un detector de electrones, convertido a fotones por un centellador, amplificado en un fotomultiplicador y convertido en señales eléctricas y usadas para modular la intensidad de la imagen en la pantalla de visualización. En la Figura 3.16 se muestra un diagrama de las partes y el funcionamiento de un microscopio SEM. Se utilizan una serie de lentes electromagnéticas y aperturas para reducir el diámetro de la fuente de electrones y enfocar un pequeño haz en la muestra. Al ser los electrones partículas cargadas su camino puede alterarse por un campo magnético. El haz de electrones viaja a través de la lente condensadora primero. La lente condensadora converge el haz a una apertura debajo de esta para después volver a ser convergida por las bobinas de deflexión y la lente final. La lente condensadora converge el haz a una apertura debajo de esta para después volver a ser convergida por las bobinas de deflexión y la lente final.



**Figura 3.16** Diagrama de las partes y el funcionamiento de un microscopio SEM [63].

### 3.9.2. Espectroscopía de luz ultravioleta-visible (UV-Vis)

En la medición de espectroscopía de ultravioleta-visible (UV-Vis) la absorción de la luz como función de la longitud de onda provee información sobre las transiciones electrónicas que ocurren en el material. La fracción de luz transmitida es descrita por la ley de Beer-Lambert, siempre y cuando se tenga un haz de luz monocromático, la cual indica que la fracción de la luz medida después de

la interacción con la muestra (generalmente representada como  $I$ ) contra la intensidad incidente  $I_0$  es dependiente de la longitud de camino recorrido a través de la muestra ( $l$ ), la absorción de la sección transversal ( $\sigma$ ) de la transición, y la diferencia en las poblaciones de los estados iniciales ( $N_1$ ) y los estados finales ( $N_2$ ) de los niveles de energía electrónicos iniciales ( $E_1$ ) y finales ( $E_2$ ) [64]:

$$\frac{I}{I_0} = e^{-\sigma(N_1-N_2)l} \quad (3.19)$$

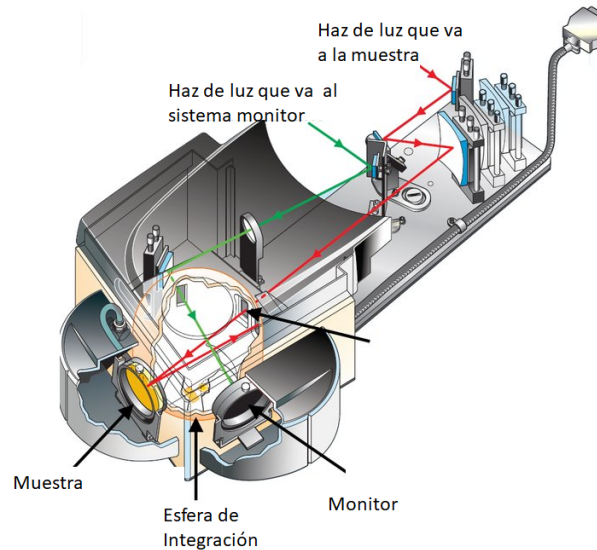
lo cual puede escribirse simplemente como la ley de Beer:

$$A = \epsilon cl = -\log_{10} \left( \frac{I}{I_0} \right) \quad (3.20)$$

donde  $A$  es la absorbancia,  $\epsilon$  es el coeficiente molar de absorción del material,  $c$  es la concentración de la especie que absorbe y  $l$  es la longitud del camino de la luz a través de la muestra.

En el caso de los semiconductores, la espectroscopía UV-Vis ofrece un método conveniente para estimar la banda prohibida óptica, ya que sondea transiciones electrónicas entre las bandas de valencia y conducción

En la Figura 3.17 se muestra un sistema a través del cual se realiza la medición de reflectancia de UV-Vis para el caso de muestras, muestras,



**Figura 3.17** Esquema de la esfera de integración tomado de: Agilent-Technologies: Agilent diffuse reflectance accessories (DRAs) for the Cary 4000/5000/6000i UV-VIS-NIR spectrometers. 2013

### 3.9.3. Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier - reflexión total atenuada (FTIR-ATR)

Cuando una molécula absorbe radiación infrarroja (IR), empieza a tener vibraciones. Este proceso de absorción IR es cuantizado y la molécula únicamente puede absorber en frecuencias particulares de IR. Solo aquellas frecuencias de radiación IR que igualan las frecuencias vibracionales naturales de los enlaces covalentes de la molécula llevan a la absorción de IR de la molécula. La energía absorbida lleva a un aumento en la amplitud de los movimientos vibracionales de los enlaces en la molécula [65].

En la Figura 3.18 se muestra el mecanismo de la técnica de FTIR-ATR. Esta consiste esencialmente de espectroscopía IR de moléculas presentes en la superficie de un sólido y permite la detección de masas en el orden de nanogramos. Hace uso de ondas evanescentes para medir la intensidad de las ondas que se forman de reflexión interna total dentro del medio superficie-sensor.

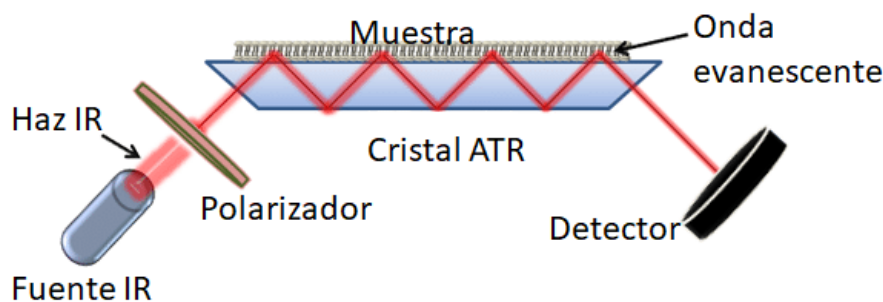


Figura 3.18 Esquema del mecanismo de la técnica de FTIR-ATR para la medición de las muestras [66].

### 3.9.4. Caracterización de luminiscencia

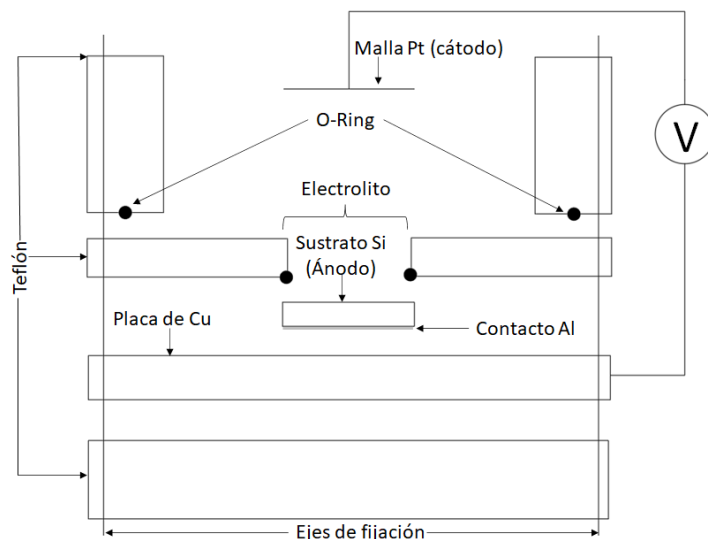
En la Figura 4.3 se muestra un esquema del sistema utilizado para caracterizar la luminiscencia. En este sistema se excita el material a estudiar con una fuente de luz de acuerdo al espectro de absorción del mismo. Esta puede ser continua o pulsada. En el caso de nuestro sistema experimental, se utilizó un láser Ekspla pulsado en picosegundos con longitud de onda de 355 nm y energía promedio de  $(23.77 \pm 0.634) J$ . A continuación se pasa por un espejo reflectivo para 355 nm y un pinhole. Se tiene un elemento de detección de la luz emitida por el material como puede ser una fibra óptica acoplada a un fotodetector, un espectrofotómetro USB Ocean Optics modelo USB2000+ mismo que es conectado a una computadora de adquisición.

Una vez presentadas la introducción y el marco teórico, en la siguiente sección se presentará la metodología seguida para llevar a cabo este trabajo de investigación, cuyo objetivo es la síntesis de un material híbrido pSi-AuNPs utilizando la técnica de PLD y estudiar las propiedades del material y los cambios en la respuesta óptica. Para esto nos centraremos en el estudio de la reflectancia y luminiscencia como un indicador de la modificación de las propiedades ópticas del pSi.

## 4. Metodología

### 4.1. Ataque electroquímico de silicio poroso

La fabricación de silicio poroso se llevó a cabo por ataque electroquímico con el apoyo del Dr Salvador Escobar en el IER-UNAM. Esta técnica consiste en aplicar una corriente eléctrica entre una oblea de silicio, la cual funciona como ánodo y se encuentra en contacto con un electrolito, y un cátodo compuesto por un metal resistente a medios ácidos como el platino. Se coloca una placa de cobre debajo del sustrato para hacer contacto eléctrico. El ataque electroquímico disuelve parcialmente la superficie de la oblea que está en contacto con el electrolito ( $1.755 \pm 0.015 \text{ cm}^2$ ), formando una red de poros y alambres delgados de silicio. En la Figura 4.1 se muestra un esquema de la celda utilizada. Previo a la síntesis se debe depositar aluminio en la oblea de silicio para hacer contacto eléctrico.



**Figura 4.1** Vista transversal de la celda electroquímica para síntesis de silicio poroso.

### 4.1.1. Depósito de aluminio

Con el propósito de hacer contacto con la oblea de silicio en el proceso de ataque electroquímico, se realizó el depósito de aluminio por evaporación en una cámara de vacío.

Se utilizó una oblea de silicio tipo p (dopada con B), orientación  $\langle 100 \rangle$  con una resistencia de 1.5 a 2.5 Ohm/cm, la cual fue cortada con punta de diamante para obtener sustratos cuyas dimensiones fueran adecuadas para su posterior anodizado.

Para la limpieza del silicio se preparó una solución HF – agua desionizada en proporción 1 a 3 en volumen y se sumergió la oblea por dos minutos. Se retiró el exceso de ácido con agua desionizada y se secó con nitrógeno. Se repitió este proceso para cada una de las secciones de oblea. Para la limpieza del aluminio (bastones) se preparó una solución  $\text{H}_3\text{PO}_4$  – agua desionizada 1 a 4, se sumergieron los bastones y se calentó la solución a  $60^\circ\text{C}$  por 10 minutos. Se secaron, enjuagaron con agua desionizada y se secaron con gasa.

Se limpió el interior de la cámara de vacío, así como la canastilla de tungsteno con gasa y acetona. Las piezas de silicio fueron pegadas con cinta adhesiva en el disco que se montaría en la cámara, procurando cubrir la menor área posible con la cinta. Una vez montados el disco y la canastilla (con los bastones de aluminio ya colocados) en la cámara, se llevó la cámara a una presión de  $1 \times 10^{-5}$  torr.

Posteriormente, se aplicó un voltaje que fue aumentando en 0.5 V cada 2 segundos (tiempo) hasta llegar a los 3.0 V. Es importante mencionar que para controlar el tiempo del depósito se utilizó un bloqueo mecánico o "shutter". Al observar que la suciedad que pudiera quedar remanente de la limpieza de los bastones de aluminio se hubiera evaporado, se quitó el shutter y se aumentó el voltaje de poco a poco hasta alcanzar aproximadamente 5.0 V. Cuando la cámara indica un cambio drástico en la corriente, el depósito de aluminio ha terminado.

Con el objetivo de difundir el aluminio en la oblea, las muestras con un espesor de aproximadamente 500 nm se sometieron a un tratamiento térmico. Las piezas se colocaron en un horno en donde se introdujo un flujo de  $\text{N}_2$  a través del tubo del horno para remover el oxígeno. Posteriormente el horno se llevó a una temperatura de  $415^\circ\text{C}$  durante 15 minutos.

### 4.1.2. Ataque electroquímico

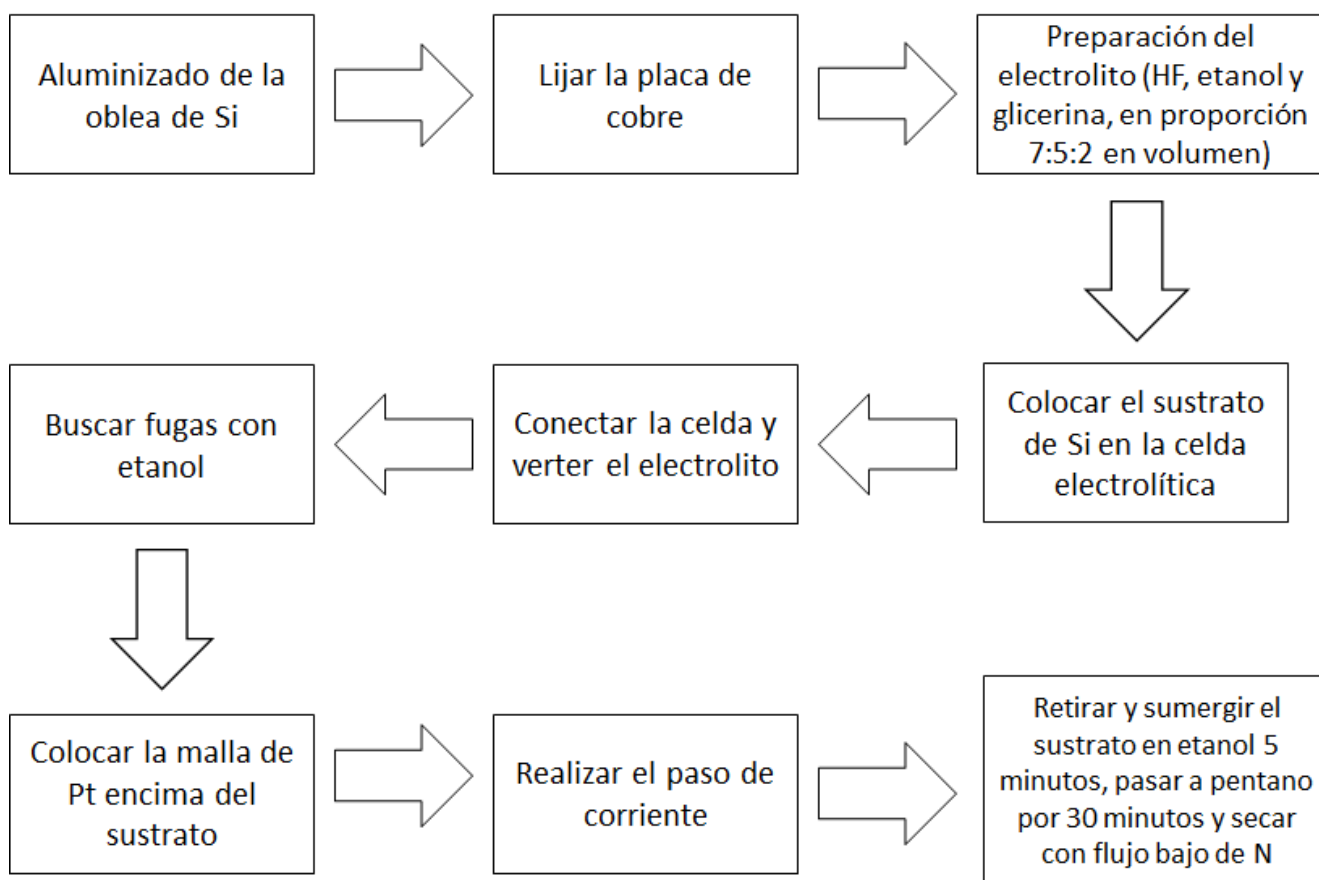
Una vez que se lijó la placa de cobre, se limpió para quitar residuos de óxido, y se preparó el electrolito (ácido fluorhídrico, etanol y glicerina, en proporción 7:5:2 en volumen) Se ensambló la celda electrolítica. Esta celda está hecha de teflón que es resistente al ácido fluorhídrico altamente corrosivo. Se colocó el sustrato de silicio en el centro de forma que se evitaran fugas del electrolito durante el ataque electroquímico. Se vertió etanol en la celda para verificar que no hubiera fugas. También se buscó que el área expuesta del silicio se encontrara en la orilla de la misma, tal que pudiera partirse la parte no sintetizada para su posterior uso.

Una vez conectado el polo positivo de la placa de cobre y el negativo de la malla de platino al caimán negro de a la fuente, se vertió el electrolito. Este cubría la mitad del volumen disponible. Con la malla de platino sumergida y colocada encima del silicio sin que esta entre en contacto

con la superficie, se realizó el paso de corriente ( $30 \text{ mA/cm}^2$ ) por un minuto. Durante este proceso se vigiló que no se acumularan burbujas de aire en la malla, ya que esto podría comprometer la uniformidad del anodizado.

Una vez que terminó el paso de corriente, se retiró el silicio y se le vertieron dos gotas de etanol para evitar que se secase. Se pasó el silicio a un vidrio de reloj para sumergirlo en pentano. Se secó utilizando corriente de nitrógeno.

En la Figura 4.2 se muestra un diagrama de la metodología que se acaba de describir para la síntesis de pSi.

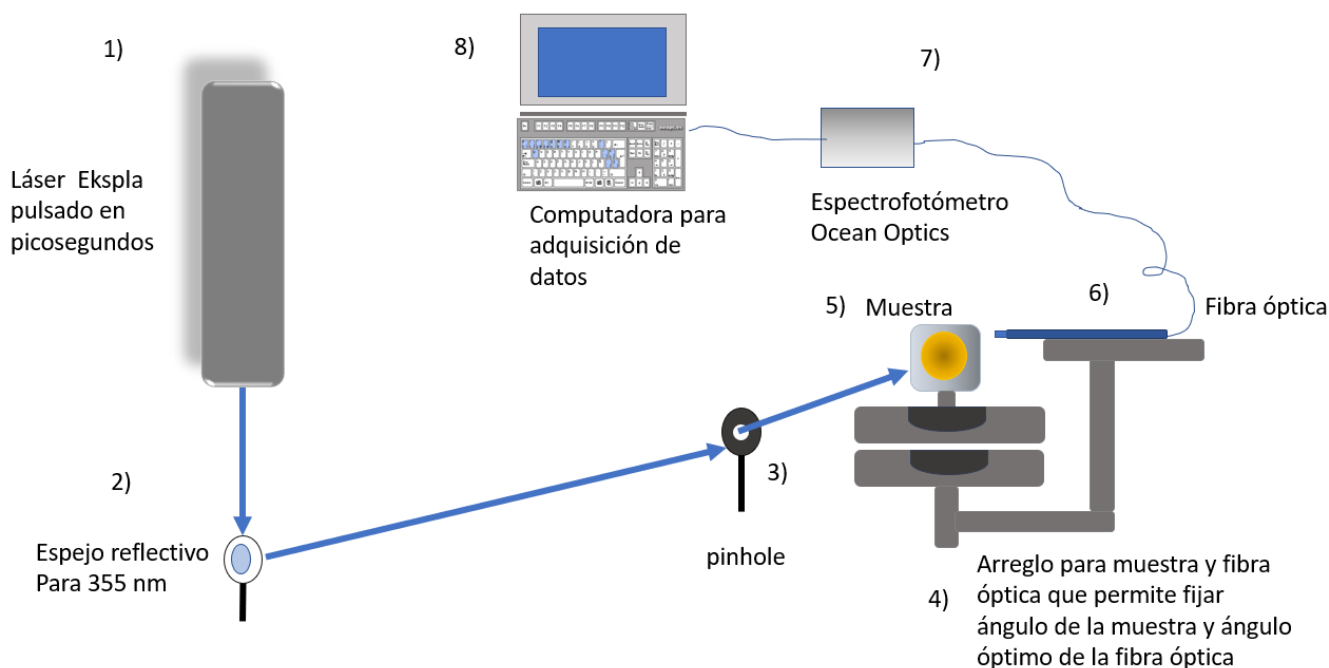


**Figura 4.2** Diagrama de flujo de la metodología utilizada para la síntesis de pSi a partir de una oblea de Si.

Al tener nuestras muestras de pSi listas, se procedió a caracterizarlas por microscopía electrónica de barrido (SEM por sus siglas en inglés), equipo Hitachi FESEM S5500 del Instituto de Energías Renovables (IER - UNAM) para conocer su morfología y espesor, por espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier - reflexión total atenuada (FTIR-ATR por sus siglas en inglés) con un equipo Thermo Nicolet NEXUS 670 FTIR para conocer las especies que se encontraban en su superficie, por Ultravioleta-visible (UV-Vis) con un equipo UV-VIS-NIR, CARY 5000 para

conocer su espectro de reflectancia, siendo estas dos últimas en colaboración con el Laboratorio Universitario de Caracterización Espectroscópica (LUCE, ICAT - UNAM), y por estudio de luminiscencia en colaboración con el Instituto de Física (IF - UNAM) para conocer su espectro de emisión de luminiscencia.

En la Figura 4.3 se muestra un diagrama del arreglo experimental empleado en la caracterización de luminiscencia. Para esta se hizo incidir un láser pulsado en ps con una energía promedio de  $(23.77 \pm 0.634) \mu\text{J}$  y longitud de onda de 355 nm. La señal obtenida se colectó con una fibra óptica conectada a un espectrofotómetro USB Ocean Optics conectado a una computadora con un software de la marca Ocean Optics de adquisición de datos.



**Figura 4.3** Diagrama del arreglo experimental para la medición de luminiscencia de las muestras de pSi

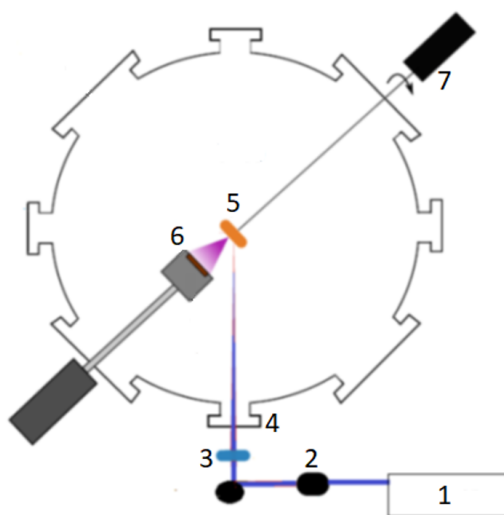
## 4.2. Depósito por láser pulsado (PLD)

En la Figura 4.4 se muestra un diagrama de la vista superior del arreglo experimental utilizado para llevar a cabo el depósito de Au. Para este se utilizó un láser excímero de UV en pulsos de 20 ns, con longitud de onda de 248 nm (Figura 4.6a)). Al pasar el haz por un arreglo de espejos y lentes adecuados para esta longitud de onda y alta energía, este ingresa a la cámara (Figura 4.6b)) a través de una ventana de cuarzo e incide en el blanco de oro (Figura 4.6c)). El material de la superficie se evapora (Figura 4.6d)) y sale con la energía suficiente para ser depositado en el pSi.

Para establecer las condiciones se partió de una fluencia de láser de  $4 \text{ J/cm}^2$ , de acuerdo a datos obtenidos de la revisión bibliográfica [68], y se hizo incidir un pulso a una película fotográfica a

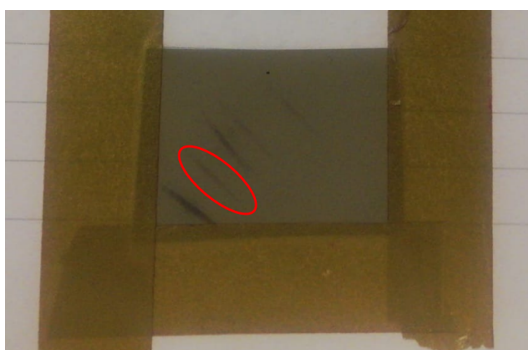


1. Láser excímero de UV en pulsos de 20 ns, con longitud de onda de 248 nm.
2. Espejos
3. Lente
4. Ventana de cuarzo.
5. Blanco de oro. El material de la superficie se evapora y sale con la energía suficiente para ser depositado en el sustrato
6. Sustrato (pSi)
7. Motor para rotar el blanco



**Figura 4.4** Vista superior del arreglo experimental utilizado para llevar a cabo el depósito de Au sobre pSi [67].

una distancia elegida correspondiente a la distancia donde incidirá el láser sobre el blanco de oro. Se ajustó el lente hasta obtener un “spot” lo más definido posible (Figura 4.5).

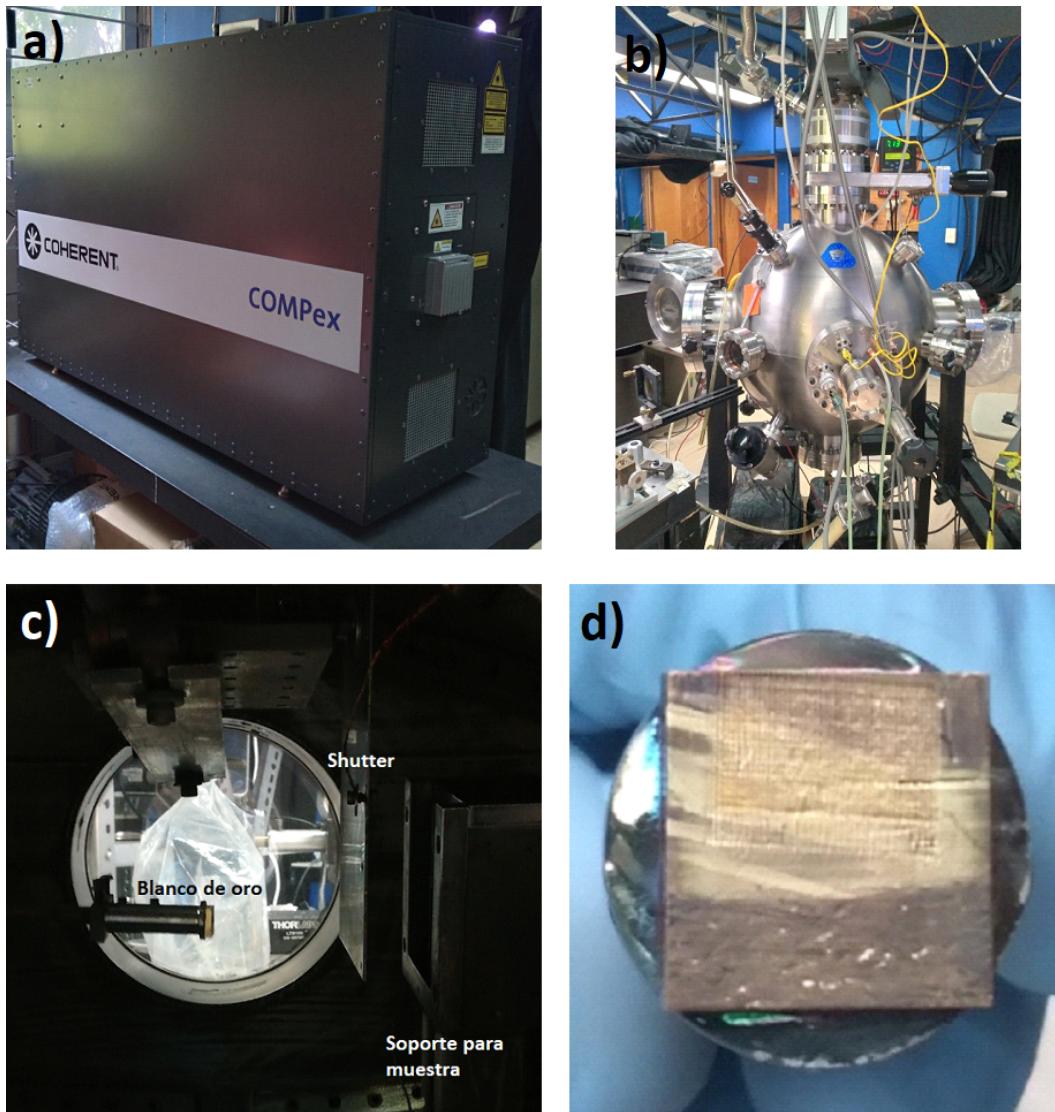


**Figura 4.5** Película fotográfica en la cual se hizo incidir el láser para fijar el “spot” y obtener la fluencia. Se muestra encerrado en rojo el “spot” mejor enfocado y que se utilizó; se puede observar que no es un “spot” circular y que su distribución no es tan homogénea en los extremos del mismo.

A través de un análisis del papel fotográfico, y mediante el uso del software Photoshop, se calculó que el área del “spot” es de  $3.7 \text{ mm}^2$ . Al tener el área y la fluencia deseada, se despejó la energía necesaria ( $(144.8 \pm 0.7) \text{ mJ}$ ) y se ajustaron los parámetros del láser para tener esta energía cerca del blanco de ablación. Con esta información se calculó una fluencia efectiva de  $(3.876 \pm 0.019) \text{ J/cm}^2$ . Todos los depósitos se llevaron a cabo a esta fluencia.

Las condiciones utilizadas para cada depósito se muestran en la Tabla 4.1. Las muestras 1 y 2 se mantuvieron como referencias por lo que no se les realizó depósito.

Se realizó la caracterización de las muestras de pSi con depósito de Au por medio de las técnicas mencionadas anteriormente (SEM, FTIR-ATR, UV-Vis y luminiscencia).



**Figura 4.6** Equipo utilizado para el PDL. a) Láser excímero de UV COMPex. b) Cámara de vacío. c) Interior de la cámara de vacío. d) Blanco de oro después de ser ablacionado.

A partir del análisis de resultados de las caracterizaciones antes y después del PLD se determinaron las condiciones de atmósfera, presión y número de disparos para realizar el depósito de un segundo conjunto de muestras. En la Tabla 4.2 se muestran estas condiciones.

Adicionalmente, se midió la luminiscencia del primer conjunto de muestras (conjunto A) 5 meses después de haber realizado el depósito de Au por PLD, esto con el objetivo de observar si hay un cambio en la estabilidad en el tiempo de la luminiscencia del material.

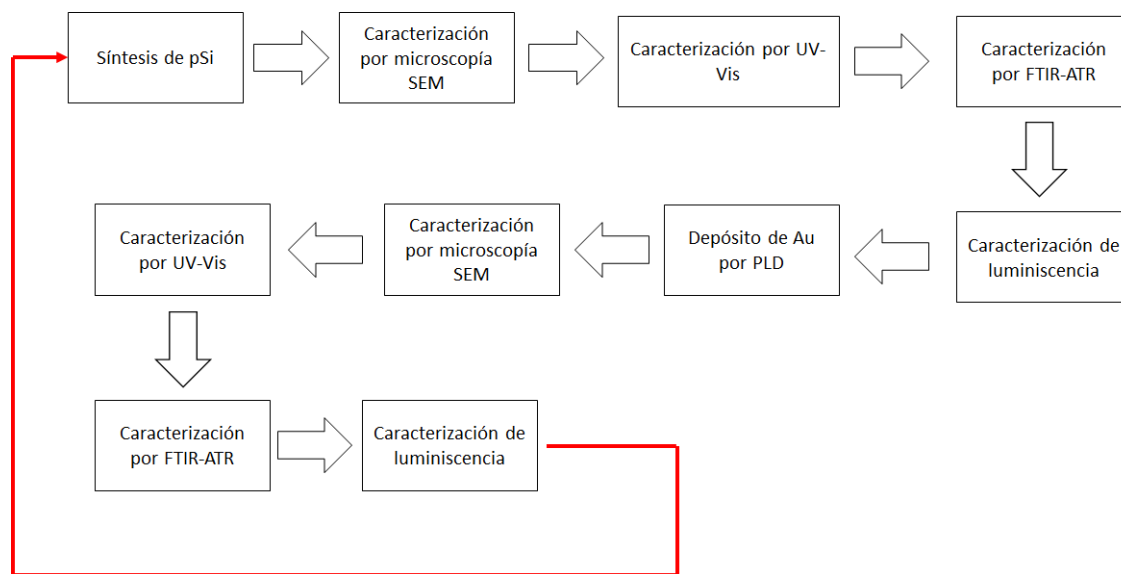
En la Figura 4.4 se muestra un diagrama de la metodología que se acaba de describir para la síntesis de pSi.

**Tabla 4.1** Condiciones utilizadas para el depósito de Au por PLD para el primer conjunto de muestras. Las muestras 1 y 2 se mantuvieron como referencias. La muestra A7 se partió durante el proceso de síntesis

Muestra	Número de disparos	Vacío/Atmósfera
A3	6000	Vacío
A4	1800	Ar (5 mTorr)
A5	600	Vacío
A6	1800	Vacío
A8	1800	Ar (15 mTorr)

**Tabla 4.2** Condiciones utilizadas para el depósito de Au por PLD para el segundo conjunto de muestras.

Muestra	Número de disparos	Vacío/Atmósfera
B2	600	Ar (15 mTorr)
B3	6000	Ar (75 mTorr)
B5	1800	Ar (75 mTorr)
B6	300	Vacío
B7	600	Vacío



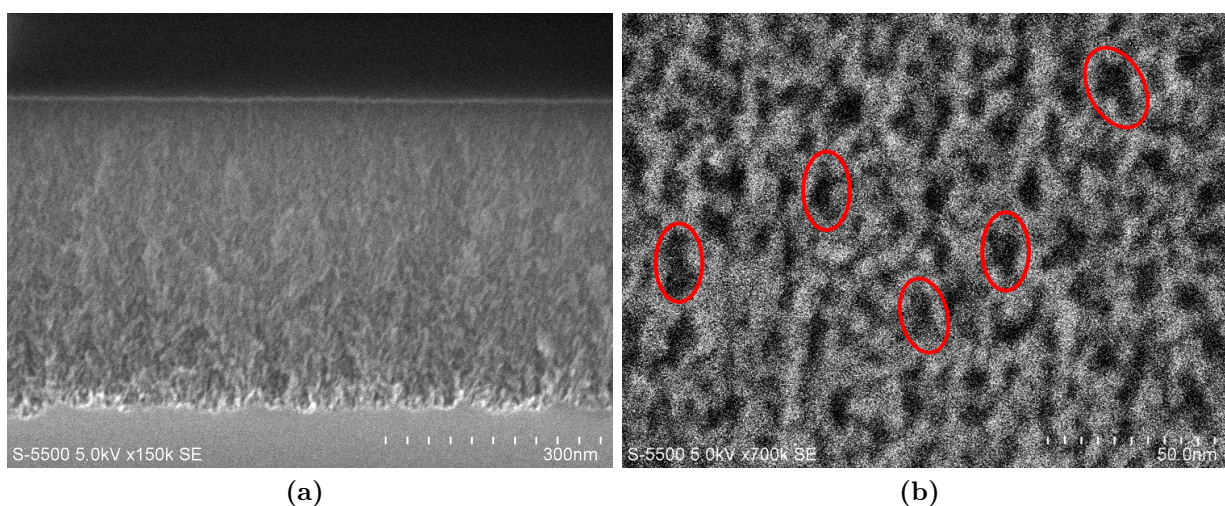
**Figura 4.7** Diagrama de flujo de la metodología utilizada para la síntesis y caracterización de pSi con depósito de Au

## 5. Resultados y análisis

### 5.1. Muestras de grosor promedio de $(432 \pm 6)$ nm (Conjunto de muestras A)

#### 5.1.1. Microscopía SEM

A través de microscopía SEM, se tomaron 6 imágenes transversales y 5 del conjunto de muestras A (Figura 5.1). Al haberse sintetizado todas las muestras bajo condiciones análogas se buscó obtener el grosor promedio. En la Figura 5.1 se muestra una imagen característica de cada posición.

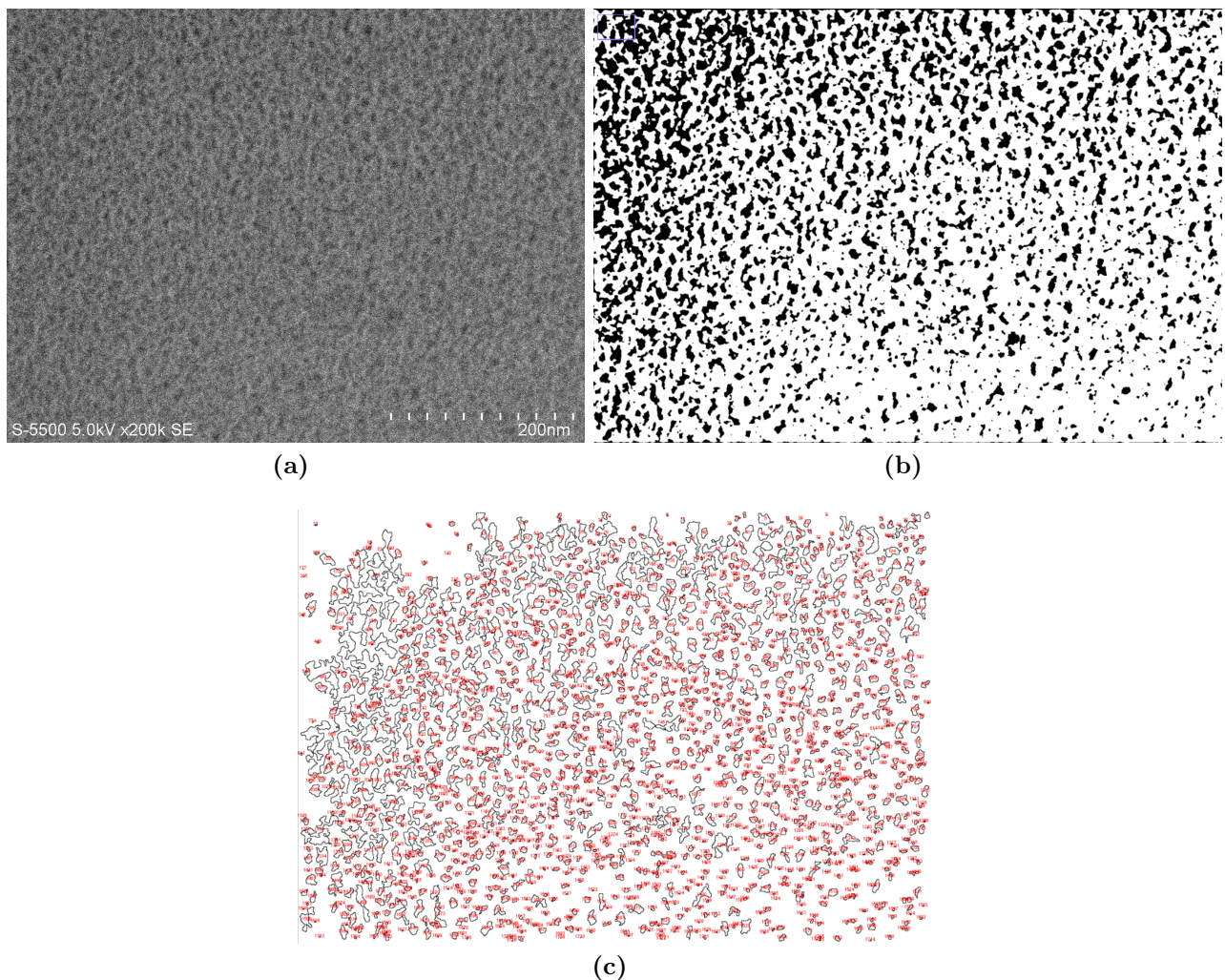


**Figura 5.1** Imágenes de microscopía SEM del conjunto de muestras A de pSi. (a) Imagen transversal obtenida con magnificación de 150k, voltaje de 5.0 kV y corriente de emisión de 8200 nA. Se puede observar la estructura tipo coral de las muestras con alambres de silicio y poros. (b) Imagen superior obtenida con magnificación de 700k, voltaje de 5.0 kV y corriente de emisión de 2000 nA. Encerrado en rojo se pueden observar algunos de los poros. Se modificó el contraste de la imagen para una mejor visualización.

Se midió el grosor promedio del conjunto de muestras y el área promedio de poro utilizando Image J, el cuál es un programa libre para el procesamiento de imágenes para el análisis de imágenes científicas.

En cada imagen se midió el grosor en 3 puntos diferentes, obteniendo así 18 medidas; a continuación se promediaron todas las medidas. Se obtuvo un grosor promedio de  $(432 \pm 6)$ nm.

Se midió el área promedio de poro de las 5 imágenes superficiales tomadas, se hizo un ajuste de las mismas para obtener medidas óptimas. En la Figura 5.2 se muestra este proceso para una de ellas (Figura 5.2(a)). Primero se bajó el contraste y subió el brillo con el objetivo de que solo se diferenciaron los poros de interés y no se detectara el ruido ni las pequeñas infiltraciones puntuales, después se hizo un suavizado de la imagen para terminar de eliminar el ruido y se procedió a ajustar el umbral (Figura 5.2(b)). En la Figura 5.2(c) se muestran los poros detectados y medidos.



**Figura 5.2** Análisis de área de poros utilizando Image J (a) Imagen superior de microscopía SEM del primer conjunto de muestras de pSi obtenida con magnificación de 200k, voltaje de 5.0 kV y corriente de emisión de 2400 nA. (b) Imagen después de ajustarse brillo, contraste, smoothing y "threshold". (c) Poros contabilizados a partir del ajuste en (b).

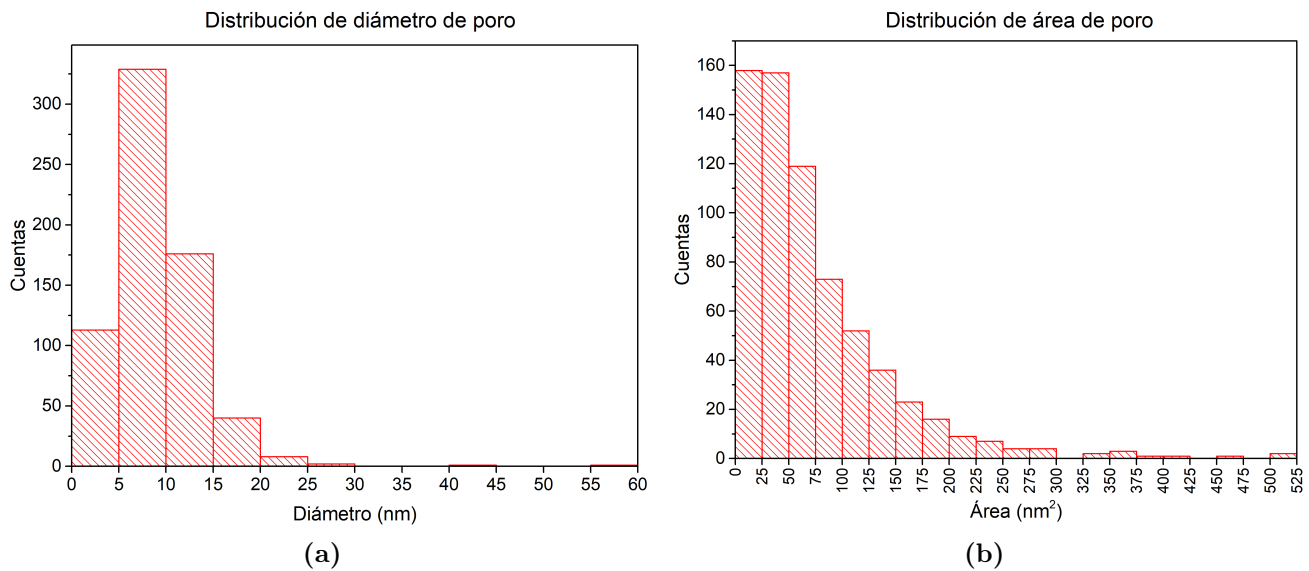
En la Figura 5.3 tenemos la distribución de diámetro y área de poro. Se obtuvo un diámetro promedio de  $(9\pm 5)$ nm. La presencia de una distribución polidispersa y con una desviación tan grande es característica de la técnica de ataque electroquímico en la síntesis de silicio poroso. Se observa que la mayoría de los poros tiene diámetros de entre 5 y 15 nm.

En [20] se mide el valor de porosidad a través de análisis gravimétrico para una oblea de silicio con las mismas características de las muestras y un ataque electroquímico bajo las mismas condiciones. Se obtiene un valor de  $82\pm 12$ .

El análisis gravimétrico se basa en la definición de porosidad ( $P$ ) como la razón del volumen de los poros al volumen total aparente de la película [20]:

$$P = \frac{V_{poros}}{V_{total}} = \frac{m_1 - m_2}{m_1 - m_3} \quad (5.1)$$

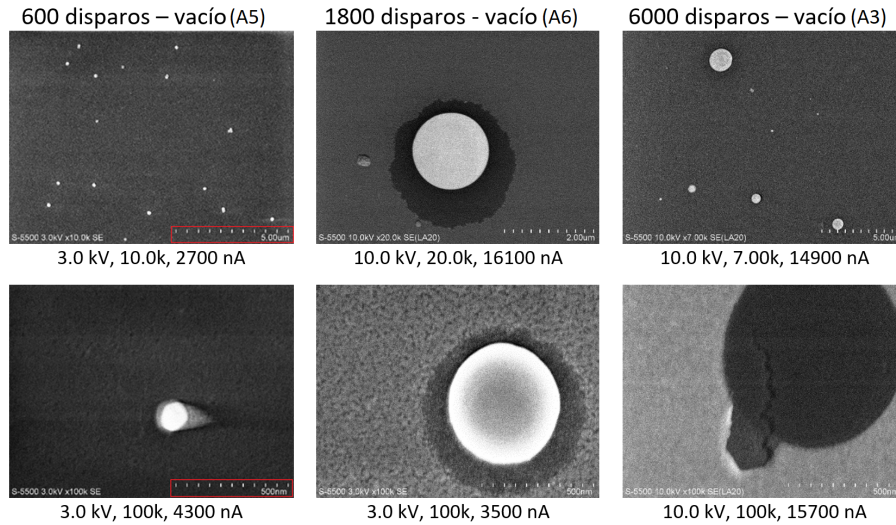
donde  $m_1$  es el peso de la muestra antes del ataque electroquímico,  $m_2$  es el peso después del ataque y  $m_3$  es el peso después de la disolución química de la capa porosa [20].



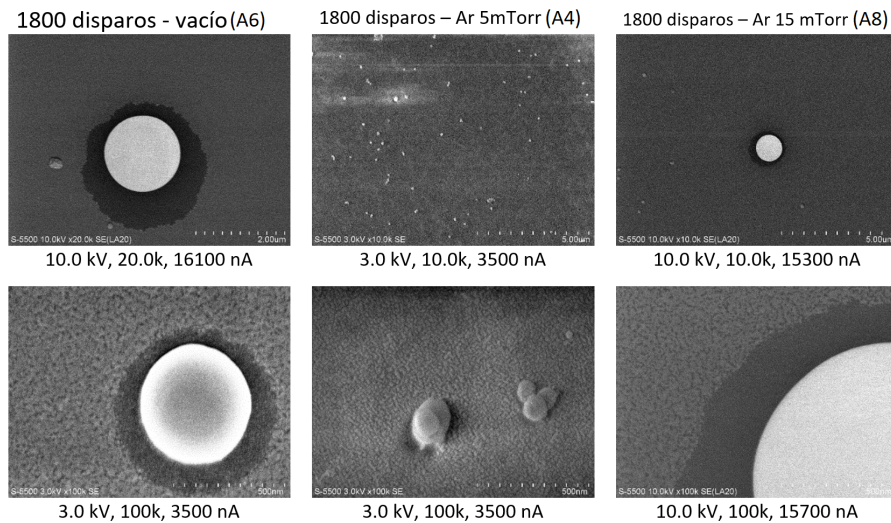
**Figura 5.3** Histogramas obtenidos del análisis de imágenes del conjunto de muestras A de pSi donde se muestra (a) la distribución de diámetro de poro y (b) la distribución de área de poro.

En la Figura 5.4 tenemos imágenes representativas de las muestras de pSi donde se realizó el depósito de oro por PLD en vacío. Se obtuvieron varias imágenes con diferentes ampliaciones para cada muestra, para realizar los conteos se utilizaron las imágenes de menor ampliación. Para la muestra A5 (600 disparos) se observa una dispersión de partículas de oro de menor tamaño que en el caso de las muestras A6 (1800 disparos) y A3 (6000 disparos). En la Figura 5.5 tenemos imágenes representativas de las muestras de pSi para las cuales se realizó el depósito de oro por PLD a 1800 disparos. Es en el caso de la muestra A4 (atmósfera de Ar a presión de 5 mTorr)

donde se tiene una mejor dispersión de partículas de oro. Podemos observar que para la muestra A6 (vacío) y A8 (atmósfera de Ar a presión de 15 mTorr) las partículas depositadas son de mayor tamaño e incluso alcanzan a generar un cráter alrededor de ellas al impactar en el sustrato (muestra A6).



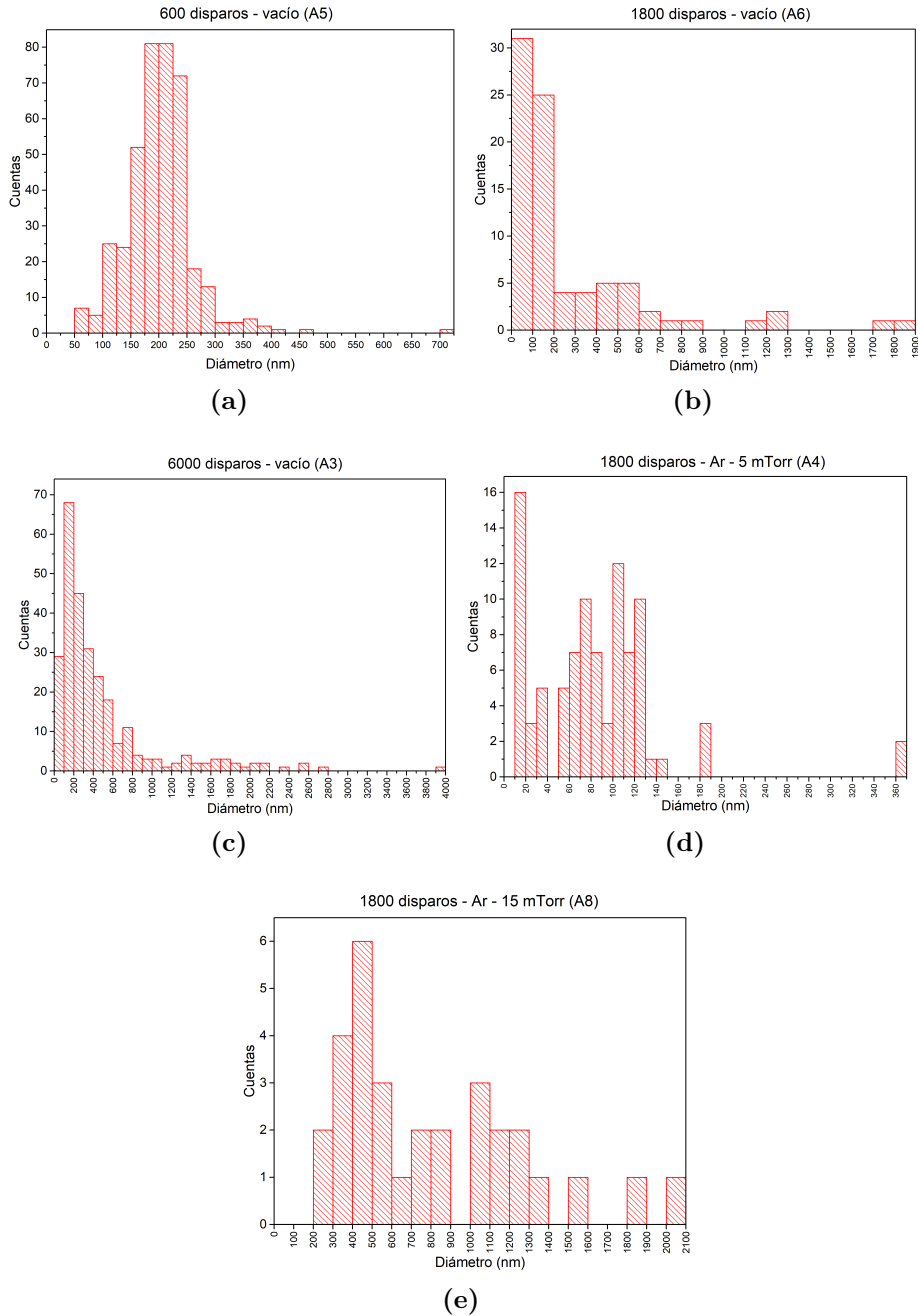
**Figura 5.4** Imágenes representativas de microscopía SEM del conjunto de muestras A en las cuales se realizó el depósito de oro por PLD en vacío. Debajo de cada imagen se muestra el voltaje, magnificación y corriente de emisión utilizada en la obtención de cada imagen.



**Figura 5.5** Imágenes de microscopía SEM del conjunto de muestras A en las cuales se realizó el depósito de oro por PLD a 1800 disparos. Debajo de cada imagen se muestra el voltaje, magnificación y corriente de emisión utilizada en la obtención de cada imagen.

Al utilizar la misma metodología que en el caso de la medición de poros se midió el diámetro

promedio de partícula, los resultados se muestran en la Tabla 5.1, mientras que las distribuciones de tamaño de partícula se muestran en la Figura 5.6.



**Figura 5.6** Histogramas obtenidos del análisis de imágenes SEM del conjunto de muestras A de pSi después de realizar el depósito de Au (Tabla 4.1) donde se muestra la distribución de diámetro de partícula de Au.

En la Tabla 5.1 observamos que para las condiciones de depósito en vacío se obtiene un mayor número de nanopartículas (diámetro <100 nm) con respecto a partículas mayores a 100 nm para



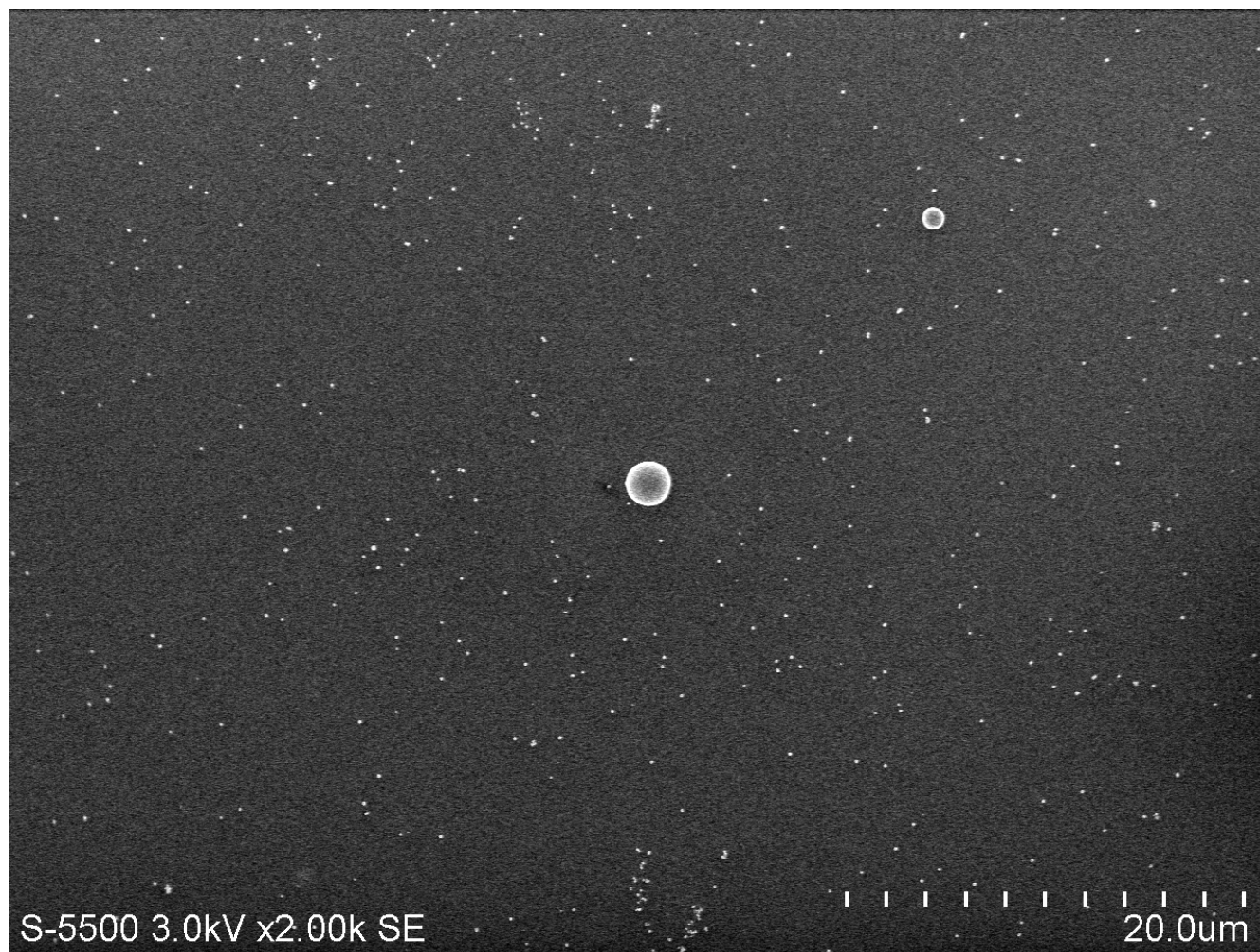
**Tabla 5.1** Diámetro promedio de partícula de oro para cada una de las muestras del conjunto A con depósito. Dadas las distribuciones de tamaños, podemos ver desviaciones altas, lo cual es típico de la técnica de PLD.

Muestra	Condiciones de depósito de Au (disparos – atmósfera – presión)	Diámetro promedio <100nm		Diámetro promedio >100nm	
		Promedio	Porcentaje	Promedio	Porcentaje
A5	600 – vacío	66±20	3	206±58	97
A6	1800 – vacío	72±18	37	407±396	63
A3	6000 – vacío	81±8	11	527±563	89
A4	1800 – Ar – 5 mTorr	50±30	61	136±62	39
A8	1800 – Ar – 15 mTorr	-	-	811±473	100

la muestra A6 (1800 disparos), con la mayoría de las partículas con un diámetro menor de 200 nm (5.6 (b)), sin embargo, es para la muestra A5 (600 disparos) que se obtienen nanopartículas de menor tamaño, aunque solo representan el 3% de las partículas depositadas. Es importante notar la amplia distribución de tamaños típica que da la técnica de PLD y considerar la presencia del fenómeno de splashing.

Es para la muestra A4 (1800 disparos, Ar, 5 mTorr) donde se obtuvo un mayor número de nanopartículas con respecto a partículas mayores a 100 nm en todo el conjunto de muestras A, mientras que para la muestra A8 (1800 disparos, Ar, 5 mTorr), no se encontraron nanopartículas, siendo 200 nm el menor tamaño depositado (5.6 (e)). De igual forma, para esta condición son pocas las partículas que lograron contabilizarse. En el caso del cambio de tamaño de partícula entre los depósitos de 5 a 15 mTorr, se sugiere la posibilidad de que bajo la condición de 15 mTorr se haya favorecido la coalescencia entre las partículas depositadas [69].

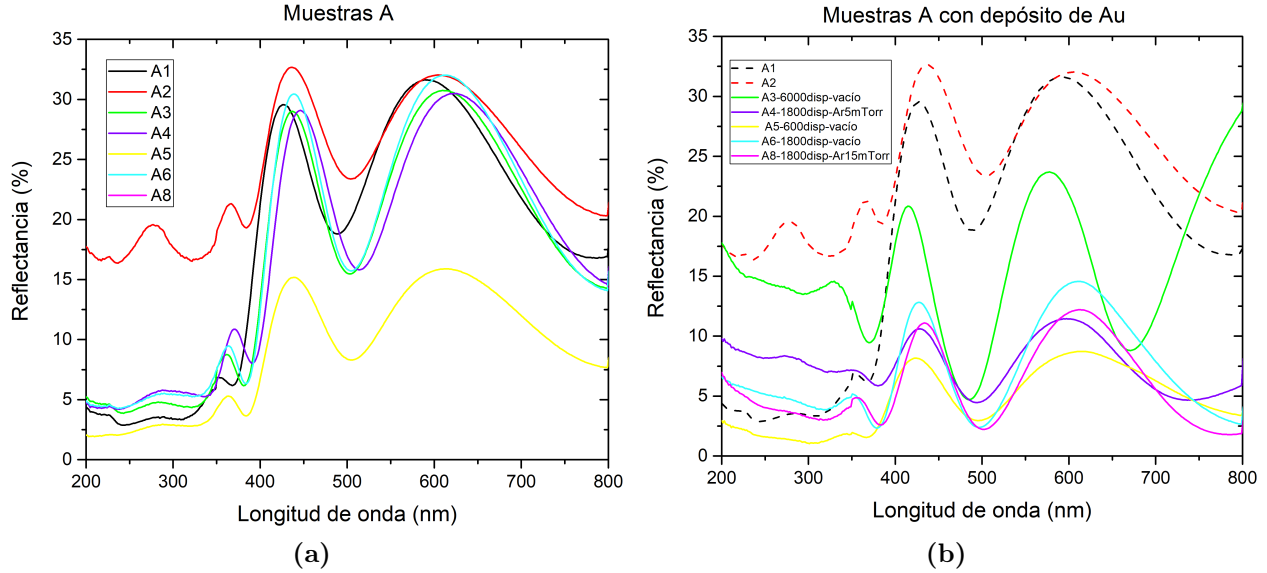
En la Figura 5.7 tenemos una imagen de la muestra A5 (600 disparos, vacío), en la cual se observan nanopartículas de oro decorando la superficie. Es en esta condición en la que se obtuvo el segundo menor diámetro promedio de nanopartículas.



**Figura 5.7** Imagen de microscopía SEM de la muestra A5 del primer conjunto de muestras después de haber realizado el depósito de oro por PLD a 600 disparos en vacío. Imagen obtenida con magnificación de 2.00k, voltaje de 3.0 kV y corriente de emisión de 2700 nA.

### 5.1.2. Caracterización por UV-Vis

En la Figura 5.8 se muestra respectivamente el espectro de reflectancia obtenido por espectrofotometría UV-Vis para el conjunto de muestras A antes y después de realizar el depósito de oro con las condiciones mostradas en la Tabla 4.1.



**Figura 5.8** (a) Espectro de reflectancia del conjunto de muestras A obtenido por espectrofotometría UV-Vis. (b) Espectro de reflectancia después de realizar el depósito de Au por PLD bajo las condiciones mostradas en la Tabla 4.1.

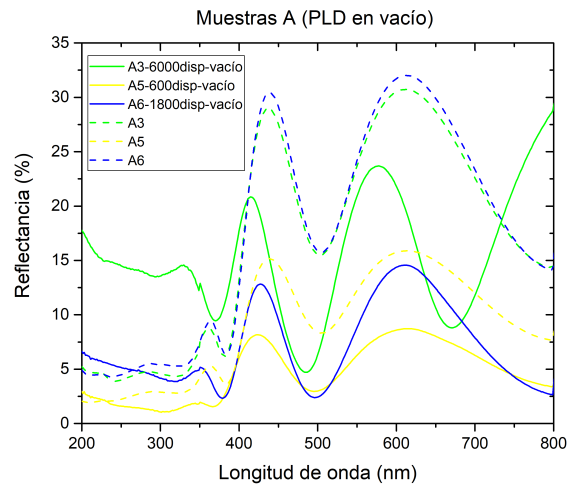
En la Figura 5.8(a) podemos observar que las muestras presentan patrones de reflectancia similares entre sí, siendo que todas presentan picos de reflectancia alrededor de los 440 nm y 610 nm, así como un pequeño pico de reflectancia en la zona del UV. Se presenta una caída (aumento de absorción) alrededor de los 500 nm, la cual es característica del pSi. Si bien todas las muestras se sintetizaron bajo las mismas condiciones y a partir de una misma oblea de silicio, hay que recordar que al encontrarse dopado con boro en partes por millón, el material no es homogéneo. Lo anterior llevará a pequeñas diferencias en el espesor y la homogeneidad de las películas de silicio poroso, que se observan en el patrón de reflectancia. Esto debido a que depende del índice de refracción, que a su vez depende de la porosidad afectada por diferencias en la oblea usada al sintetizar. También, aún cuando los espesores son muy similares entre sí, las diferencias entre las muestras en porosidad (índice de refracción) y en espesor influyen en el camino óptico del haz (que en este caso es de 1 cm) [70]:

$$\Lambda = 2nd\cos(\theta_t) \quad (5.2)$$

donde  $\Lambda$  es la diferencia de camino óptico,  $n$  el índice de refracción de la película,  $d$  es el grosor de la película y  $\theta_t$  es el ángulo de reflexión dentro de la película. Esto influirá también en el patrón de reflectancia. En la Figura 5.8(b) tenemos una disminución considerable en la reflectancia alrededor de los 500 nm, lo cual puede relacionarse con un aumento en la absorción como consecuencia del depósito de oro.

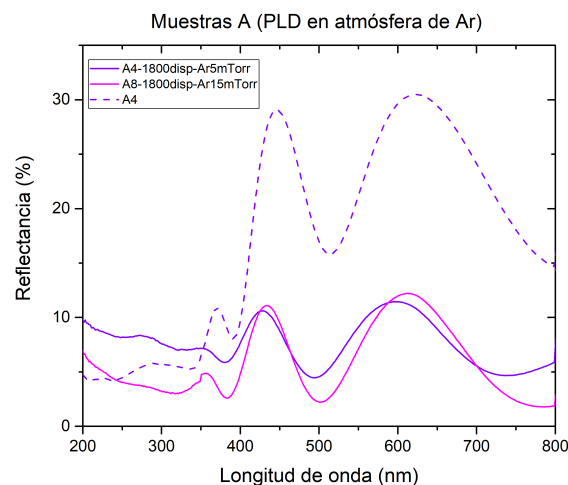
En la Figura 5.9 observamos la pérdida del pico de reflectancia en el UV tras el depósito. Podemos ver un pico de reflectancia cerca de los 600 nm conforme aumenta el tiempo de depósito

(Tabla 4.1). Lo anterior, nos sugiere un aumento en la cantidad de oro depositada, lo que es consistente con lo esperado al aumentar el tiempo de depósito. Se observa una disminución y un corrimiento hacia el azul con respecto a los espectros originales (líneas punteadas) lo cual se puede relacionar con la formación de óxido de silicio [71].



**Figura 5.9** Espectro de reflectancia para las muestras en las cuales se realizó el depósito de oro por PLD a distintos números de disparos. Se muestran los espectros previos al depósito con líneas punteadas.

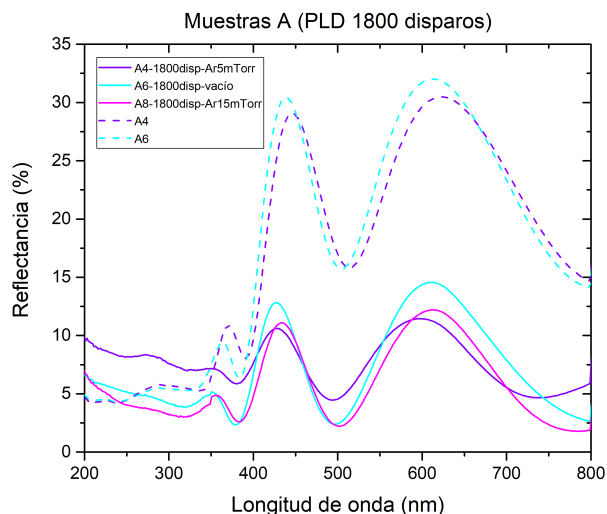
En la Figura 5.10 se observa un ligero aumento en la absorción en la zona de los 500 nm para el depósito realizado a mayor presión (15 mTorr). Se señala un corrimiento al azul y una disminución en intensidad alrededor de los 450 nm para la muestra A4.



**Figura 5.10** Espectro de reflectancia para las muestras en las cuales se realizó el depósito de oro por PLD a diferentes presiones en atmósfera de Ar manteniendo el número de disparos constante en 1800. Se muestran los espectros previos al depósito con líneas punteadas.

En la Figura 5.11 vemos que la mayor reflectancia se presenta en la muestra cuyo depósito se

hizo en vacío, mientras que la mayor absorción se da en la muestra con atmósfera a 15 mTorr.



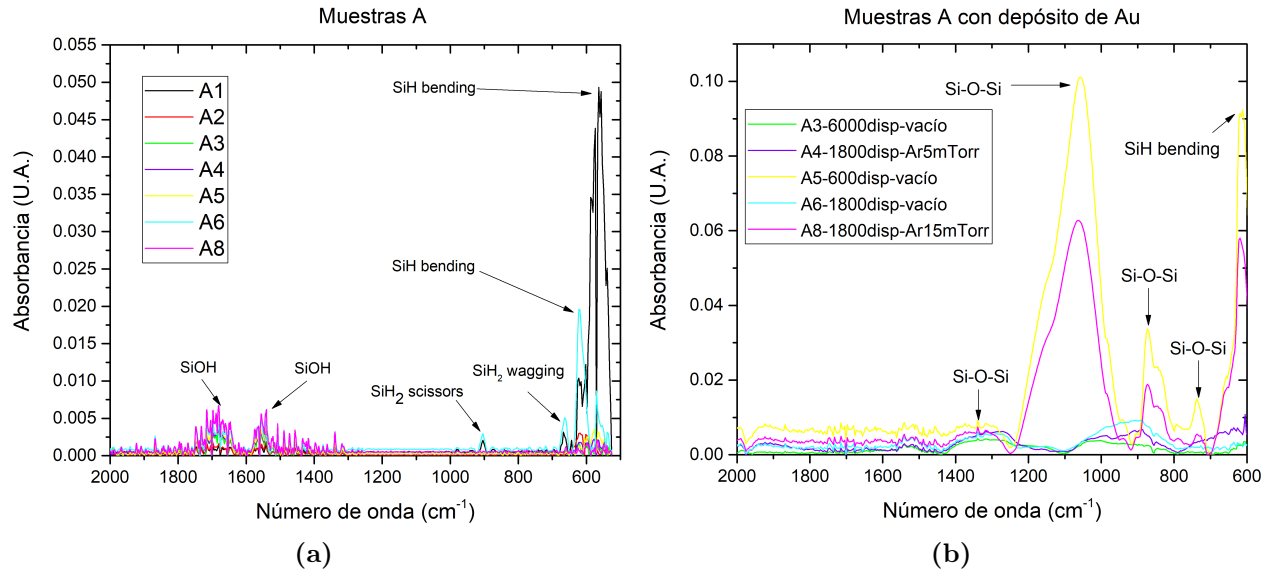
**Figura 5.11** Espectro de reflectancia para las muestras en las cuales se realizó el depósito de oro por PLD en diferentes atmósferas por un tiempo de 3 minutos. Se muestran los espectros previos al depósito con líneas punteadas.

### 5.1.3. Caracterización por FTIR-ATR

En la Figura 5.12 se muestra respectivamente el espectro de absorbancia por espectroscopía infrarroja por FTIR-ATR para el conjunto de muestras A antes y después (Tabla 4.1) de realizar el depósito de oro.

En la Figura 5.12(a) lo primero que resalta es la cantidad de ruido y la baja intensidad de la absorbancia, lo cual indica que la absorción no fue la suficiente para amortiguar los efectos de interferencia. Esto puede atribuirse al poco grosor de las muestras ( $(432\pm 6)\text{nm}$ ), por lo que se decidió sintetizar muestras de mayor grosor para el siguiente conjunto.

En la Figura 5.12(a) se observa la presencia de hidruros de silicio, lo cuál es característico del silicio después de sufrir un ataque electroquímico con ácido fluorhídrico. En la Figura 5.12(b) se tiene la presencia de óxido de silicio, lo cuál indica la oxidación de las muestras. Al romper el vacío en la cámara de PLD, y estar expuesto al ambiente el sistema tiende a oxidarse, lo cual se confirma con este espectro.

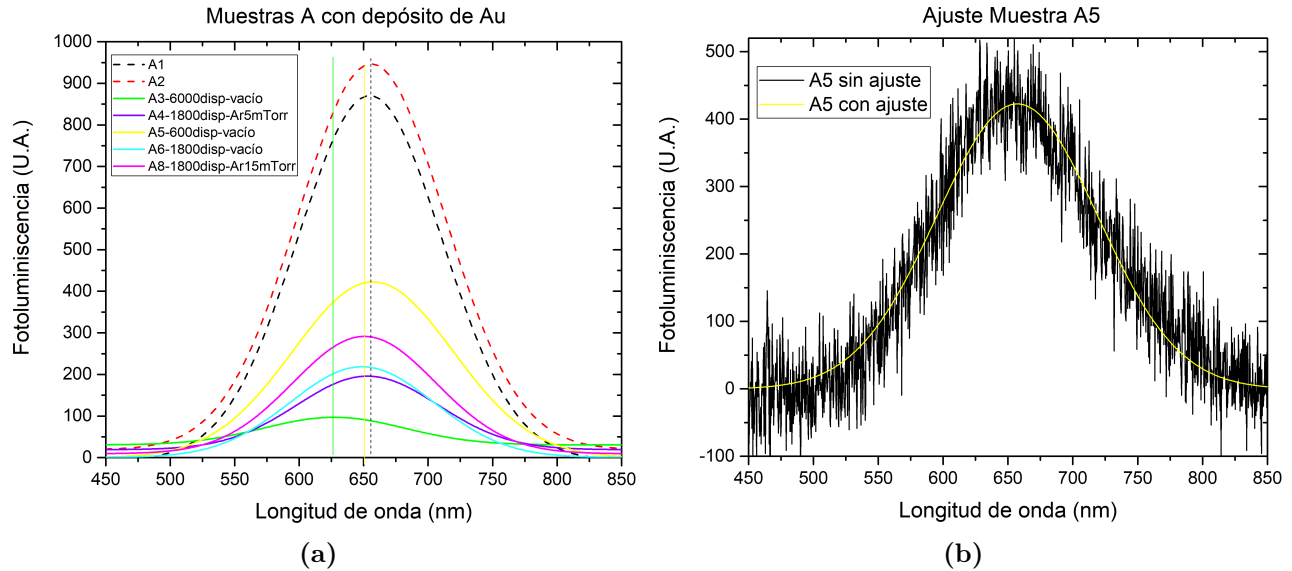


**Figura 5.12** (a) Espectro de absorbancia del conjunto de muestras A obtenido por espectrofotometría FTIR-ATR. (b) Espectro de absorbancia después de realizar el depósito de Au por PLD bajo las condiciones mostradas en la Tabla 4.1. Las asignaciones de las bandas se realizaron con base en la información obtenida de [72].

#### 5.1.4. Caracterización de luminiscencia

En la Figura 5.13(a) se encuentran los espectros de luminiscencia para las muestras con depósito (A3, A4, A5, A6 y A8) y sin depósito (A1 y A2). Los espectros originales resultaron con demasiado ruido, por lo que se hizo un ajuste gaussiano para poder analizarlos y compararlos con mayor facilidad. Como ejemplo, en la Figura 5.13(b) se muestra el espectro original de la muestra A5 junto con su ajuste.

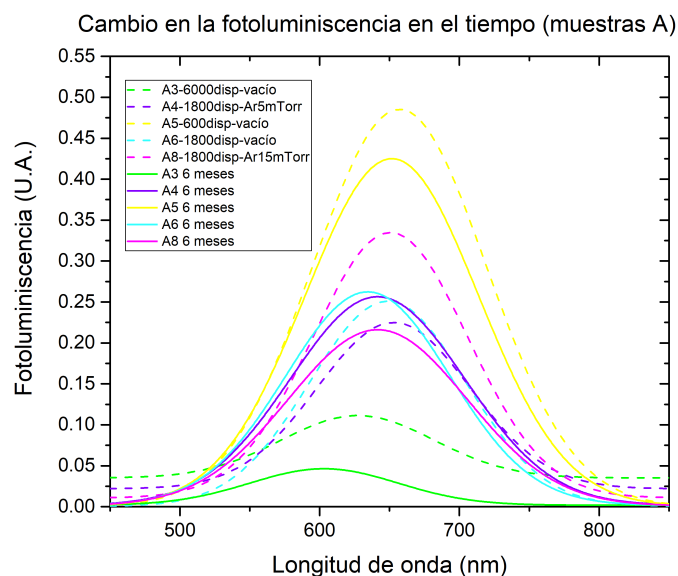
Se puede observar cómo al realizar el depósito de oro en las condiciones previamente descritas, se reduce considerablemente la luminiscencia para estas condiciones. Al comparar los espectros de las muestras con depósitos realizados en vacío, vemos que entre mayor fue el tiempo de depósito, más se afectó la luminiscencia, lo que nos indicaría que un depósito no mayor a 600 disparos sería mejor para el segundo conjunto de muestras. En cuanto al uso de atmósfera de Ar, tenemos que a mayor presión se perjudicó menos la luminiscencia. Al observar los espectros de las muestras A6 y A8 (1800 disparos, en vacío y con atmósfera de Ar respectivamente), se observa que es más conveniente utilizar una atmósfera que vacío, lo cual se encuentra en concordancia con lo observado en la Figura 5.11, donde la reflectancia disminuye con la atmósfera.



**Figura 5.13** (a) Espectro de luminiscencia para las muestras con depósito de oro (las muestras A1 y A2 se mantuvieron como referencias por lo que no tienen depósito) Se señalan con líneas rectas las diferencias entre los picos de longitud de onda de las muestras de referencia, la muestra A3 y el resto de las muestras. (b) Espectro original de luminiscencia y ajuste gaussiano de la muestra A5

### 5.1.5. Cambio de la luminiscencia en el tiempo

Con el objetivo de estudiar la estabilidad de las muestras de pSi con depósito de oro, se volvió a medir el espectro de luminiscencia 6 meses después de las primeras mediciones (Figura 5.13(a)). En la Figura 5.14 se presentan las primeras mediciones con líneas punteadas y las mediciones 6 meses después con líneas sólidas. Se normalizaron las curvas con respecto a las muestras de referencia para poder realizar una comparación. En la Tabla 5.2 se muestra el cambio en longitud de onda e intensidad del pico máximo de luminiscencia entre la primera y segunda medición.



**Figura 5.14** Espectro de luminiscencia para el conjunto de muestras A con depósito de oro. En líneas punteadas se muestra el espectro obtenido justo después de haberse realizado el depósito; en líneas sólidas se muestra el espectro obtenido 6 meses después de haberse realizado el depósito.

**Tabla 5.2** Cambio en la longitud de onda e intensidad del pico máximo de luminiscencia del conjunto de muestras A con depósito de Au entre la primera medición y la segunda hecha 6 meses después (Figura 5.14). Los valores negativos en longitud de onda e intensidad implican una disminución en la segunda medición con respecto a la primera.

Muestra	Medición	Longitud de onda (nm)	Intensidad (U.A.)	Cambio porcentual	
				Longitud de onda	Intensidad
A3 (6000 disp - vacío)	Primera	627	0.11	-3.56	-58.43
	Segunda	605	0.05		
A4 (1800 disp - Ar 5mTorr)	Primera	653	0.22	-1.71	14.01
	Segunda	642	0.26		
A5 (600 disp - vacío)	Primera	657	0.48	-0.85	-12.43
	Segunda	652	0.43		
A6 (1800 disp - vacío)	Primera	650	0.25	-2.25	4.54
	Segunda	635	0.26		
A8 (1800 disp - Ar 15mTorr)	Primera	651	0.33	-1.39	-35.43
	Segunda	642	0.22		

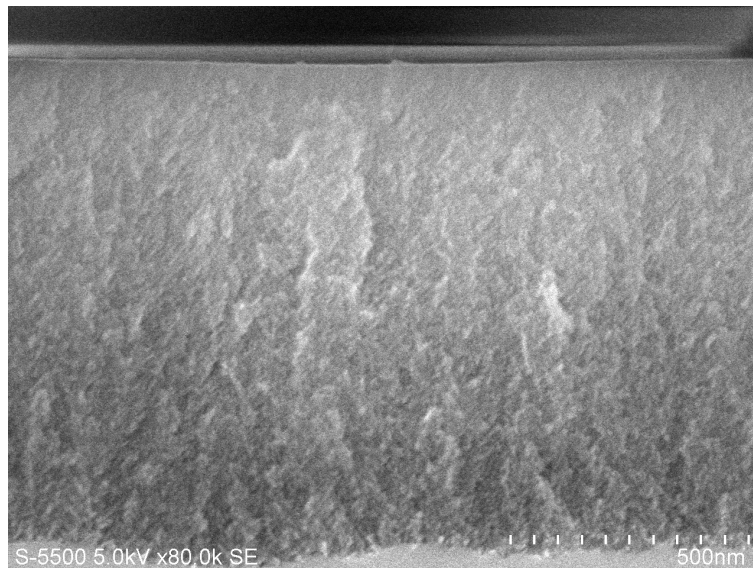
Podemos observar que en todos los casos hay una disminución en la longitud de onda, es decir, un corrimiento al azul. Esto se atribuye a la reducción en la dimensión de los pilares del pSi resultado de la oxidación de la superficie con el tiempo, lo cual se encuentra en concordancia con el efecto de confinamiento cuántico. Estos resultados sugieren que para las muestras A4 y A6 se presenta una mayor oxidación lo cual lleva al aumento de intensidad junto con el corrimiento al azul. Dos de las muestras con depósito de oro en vacío son las que presentan una mayor estabilidad en el tiempo con respecto al pico máximo de intensidad de luminiscencia: la A5 a 600 disparos con una disminución de 12.43% y la A6 a 1800 disparos con un aumento de 4.54%.



## 5.2. Muestras de grosor promedio de $(1051 \pm 21)$ nm (Grupo de muestras B)

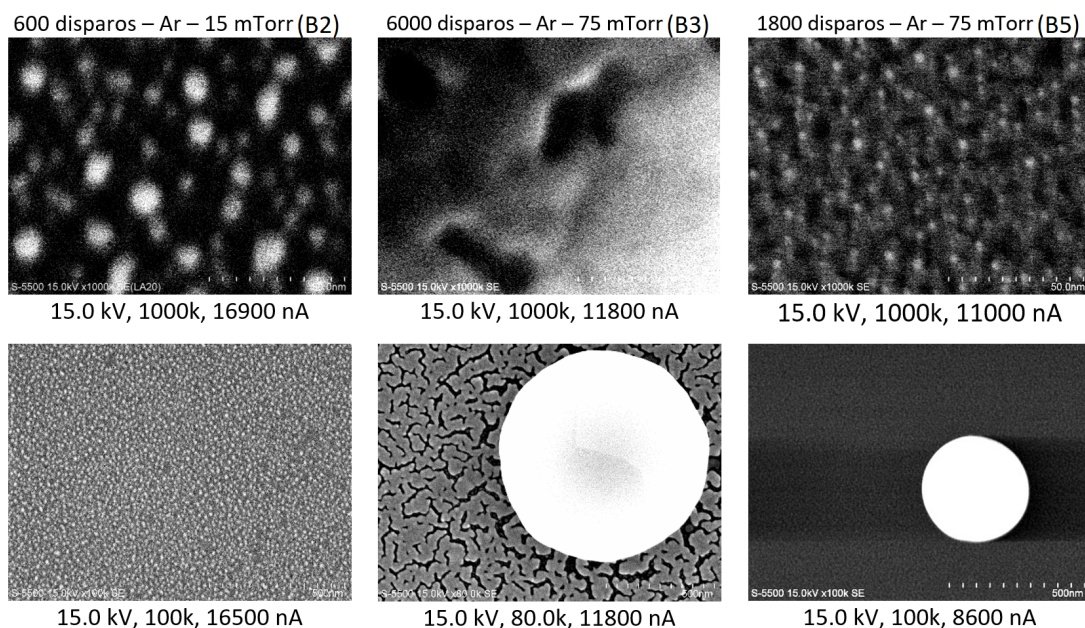
### 5.2.1. Microscopía SEM

Como se mencionó previamente, se llevó a cabo una nueva síntesis con el apoyo del Dr. Salvador Escobar en el IER UNAM, para estudiar el depósito de oro por PLD en películas de mayor grosor. A través de microscopía SEM, se tomaron imágenes transversales de las muestras del conjunto B. En la Figura 5.15 se muestra una imagen representativa. Se midió el grosor promedio del conjunto de muestras utilizando Image J. En cada imagen se midió el grosor en 3 puntos diferentes, a continuación se promediaron todas las medidas. Se obtuvo un grosor promedio de  $(1051 \pm 21)$ nm



**Figura 5.15** Imagen transversal de microscopía SEM de una de las muestras del segundo conjunto. Obtenida con magnificación de 80.0k, voltaje de 5.0 kV y corriente de emisión de 4700 nA. Se puede observar la estructura tipo coral de las muestras con alambres de silicio y poros

En la Figura 5.16 tenemos imágenes representativas de las muestras de pSi para las cuales se realizó el depósito de oro por PLD en atmósfera de Ar. Para la muestra B2 (600 disparos, 15 mTorr) podemos observar la presencia de una gran cantidad de partículas de Au. En la muestra B3 (6000 disparos, 15 mTorr) se aprecian las porosidades del material en la imagen con amplificación de 1000k, sin embargo no hay partículas de oro, mientras que en la imagen con amplificación de 80.0k podemos observar una partícula de Au y la diferencia de tamaño que esta tiene con los poros. En la muestra B5 (1800 disparos, 75 mTorr) aparece una distribución de partículas de oro en la imagen a 1000k, sin embargo en la imagen a 100k únicamente aparece una partícula de mayor tamaño.



**Figura 5.16** Imágenes de microscopía SEM del conjunto de muestras B en las cuales se realizó el depósito de oro por PLD en atmósfera de Ar. Debajo de cada imagen se muestra el voltaje, magnificación y corriente de emisión utilizada en la obtención de cada imagen. Se ajustó el contraste y brillo de las imágenes de la primera fila para una mejor visualización.

En la Figura 5.17 tenemos imágenes representativas de las muestras de pSi para las cuales se realizó el depósito de oro por PLD en vacío. Podemos observar que en ambos casos tenemos la presencia de partículas de oro de tamaño similar, sin embargo se observa una mayor densidad de partículas en el caso de la muestra B6 (300 disparos), mientras que en la imagen de la muestra B7 (600 disparos) con amplificación de 100k resalta la presencia de una partícula de gran tamaño.

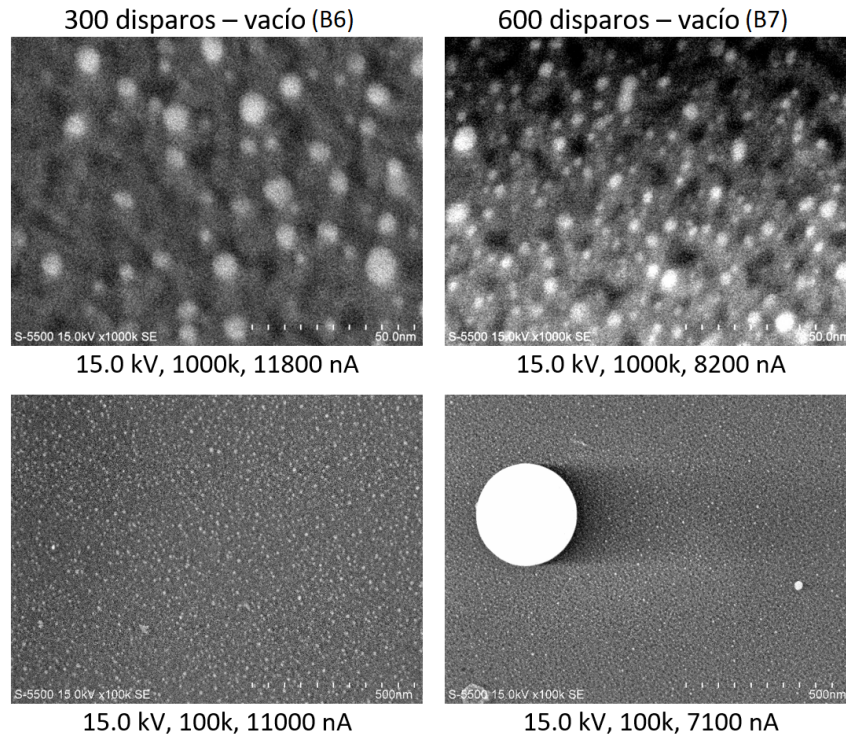
Utilizando la misma metodología que en el caso anterior se obtuvo el diámetro promedio de partícula. Los resultados se muestran en la Tabla 5.3. Las distribuciones de tamaño de partícula se muestran en la Figura 5.18.

En la tabla 5.3 observamos que para las condiciones B2, B5 Y B6 únicamente se encontraron nanopartículas, mientras que para la condición B3 solamente se depositaron partículas mayores a 100 nm. En el caso de la muestra B7 se midió una única partícula con un diámetro mayor a 100 nm.

En el caso de los depósitos con atmósfera de Ar, fue para la condición B5 que se obtuvieron las partículas de menor tamaño.

Para las condiciones en vacío se obtuvieron las nanopartículas de menor tamaño para la muestra B7.

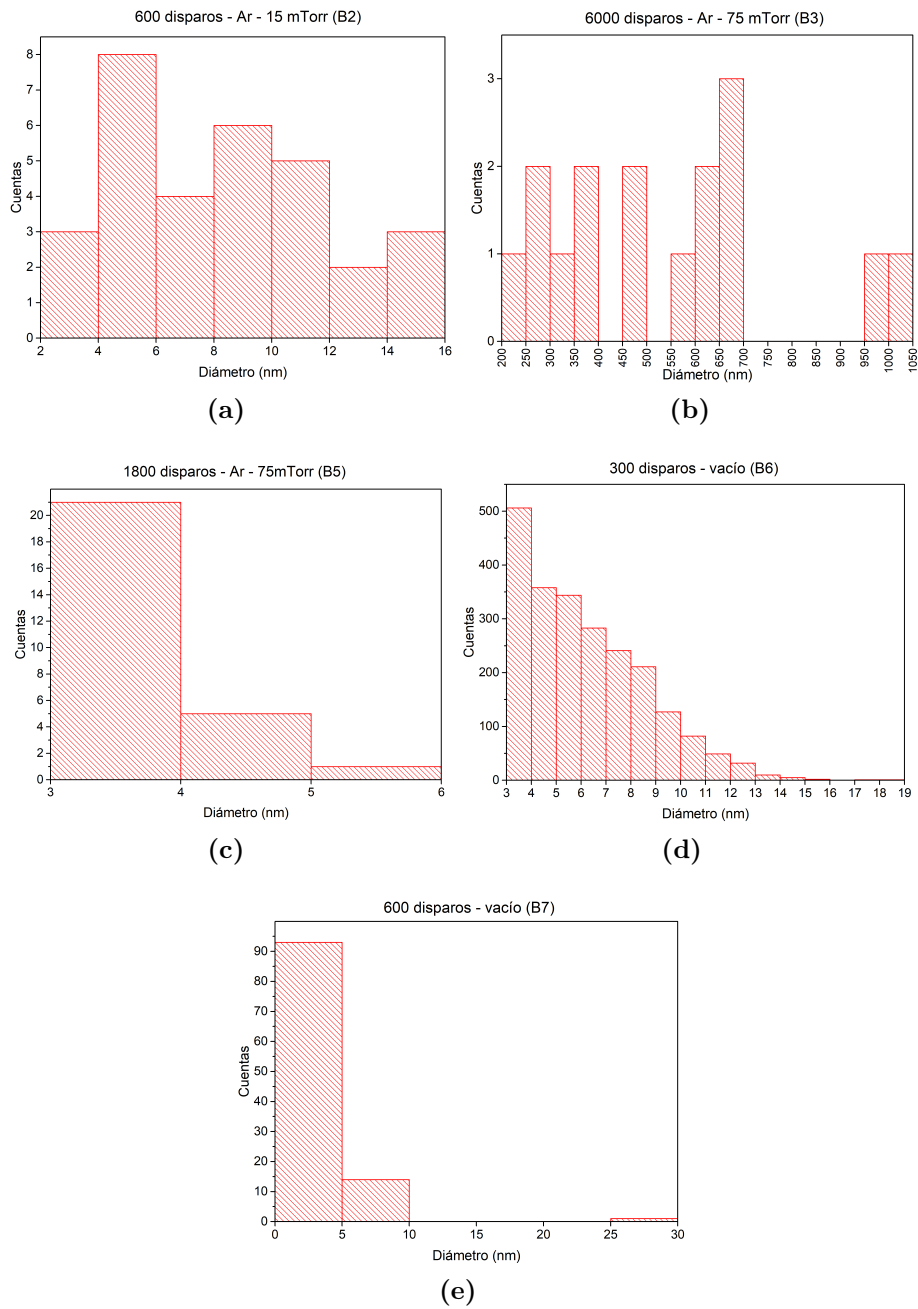
Comparando las muestras A5 y B7 (600 disparos en vacío) podemos observar una gran diferencia, siendo que en el caso de la B7 se encontraron en mayor proporción nanopartículas mientras que en la A5 estas solo representan el 3% de las partículas contabilizadas.



**Figura 5.17** Imágenes de microscopía SEM del segundo conjunto de muestras en las cuales se realizó el depósito de oro por PLD en vacío. Debajo de cada imagen se muestra el voltaje, magnificación y corriente de emisión utilizada en la obtención de cada imagen. Se ajustó el contraste y brillo de las imágenes de la primera fila para una mejor visualización.

**Tabla 5.3** Diámetro promedio de partícula de oro para cada una de las muestras del conjunto A con depósito. Dadas las distribuciones de tamaños, podemos ver desviaciones altas, lo cual es típico de la técnica de PLD.

Muestra	Condiciones de depósito de Au (disparos-atmósfera-presión)	Diámetro promedio <100nm		Diámetro promedio >100nm	
		Promedio	Porcentaje	Promedio	Porcentaje
B2	600 – Ar – 15mTorr	8±4	100	-	-
B3	6000 – Ar – 75 mTorr	-	-	541±242	100
B5	1800 – Ar – 75 mTorr	4±1	100	-	-
B6	300 – vacío	6±2	100	-	-
B7	600 - vacío	4±2	99.1	309	0.9

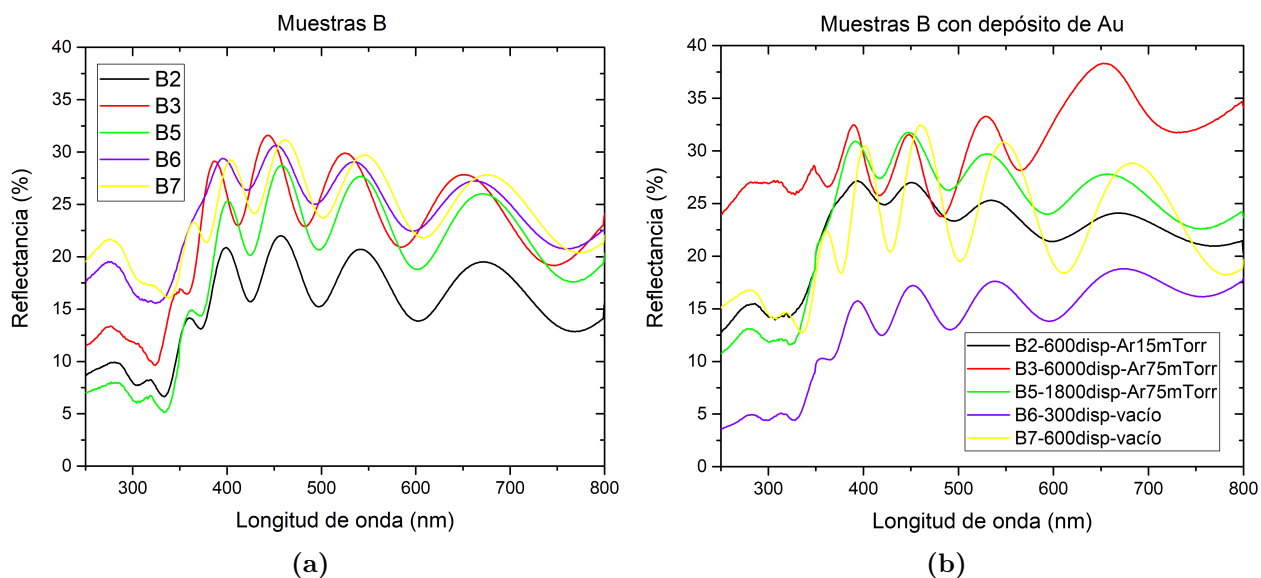


**Figura 5.18** Histogramas obtenidos del análisis de imágenes SEM del segundo conjunto de muestras de pSi después de realizar el depósito de Au (Tabla 4.2) donde se muestra la distribución de diámetro de partícula de Au.

### 5.2.2. Caracterización por UV-Vis

En la Figura 5.19 se muestra respectivamente el espectro de reflectancia obtenido por espectrofotometría UV-Vis para el conjunto de muestras B antes y después de realizar el depósito de oro con las condiciones mostradas en la Tabla 4.2.

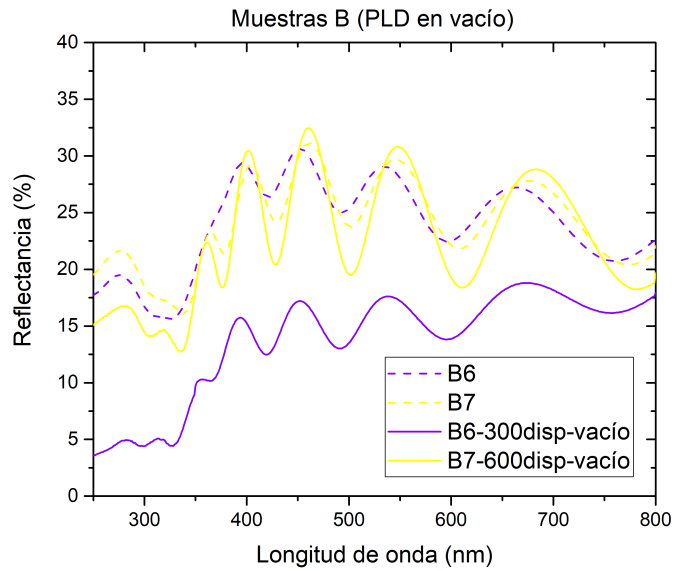
Al igual que en el caso del conjunto de muestras A, en la Figura 5.19(a) podemos observar que las muestras presentan patrones de reflectancia similares entre sí, con el mayor pico de reflectancia al rededor de los 440 nm y un pequeño pico en la zona del UV alrededor de los 350 nm. Una vez más podemos atribuir las diferencias entre las muestras a los pequeños cambios en el grosor e índice de refracción resultado de trabajar con un material inhomogéneo. En la Figura 5.19(b) tenemos que para las muestras depositadas en vacío se mantiene o hay una disminución en el espectro de reflectancia, mientras que para las muestras depositadas en atmósfera de Ar hay un aumento, lo que indicaría una mayor cantidad de oro depositada.



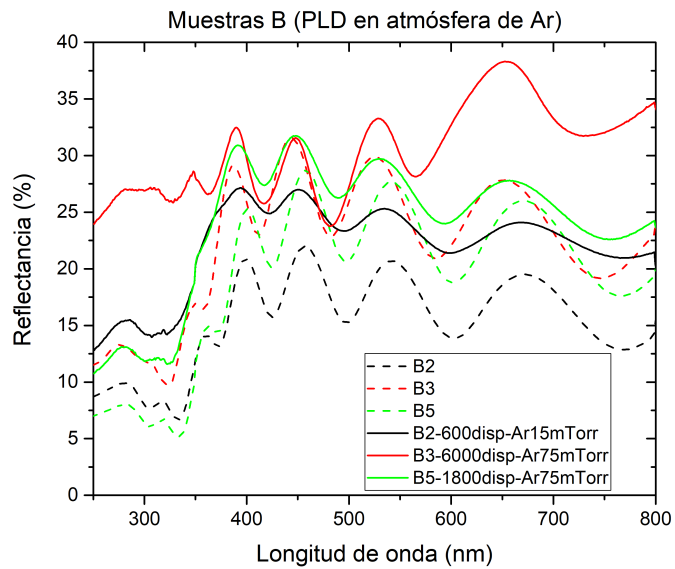
**Figura 5.19** (a) Espectro de reflectancia del conjunto de muestras B obtenido por espectrofotometría UV-Vis. (b) Espectro de reflectancia después de realizar el depósito de Au por PLD bajo las condiciones mostradas en la Tabla 4.2.

En la Figura 5.20, donde se muestran los espectros de las dos muestras antes y después de realizar el depósito en vacío, vemos que la condición de la muestra B7 no afectó en mucho el efecto de reflectancia, mientras que para la muestra B6 esta disminuyó drásticamente, a pesar de que la muestra B7 presentaba el doble de número de disparos que está asociado a un mayor tiempo de depósito.

En la Figura 5.21 observamos aumento en la reflectancia para las 3 condiciones de depósito, siendo mayor para la muestra B2, lo cual es congruente con el porcentaje de área cubierta por oro.

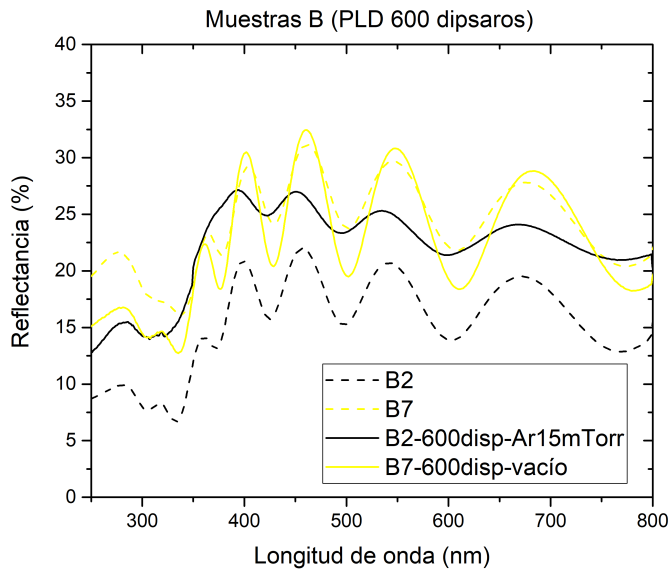


**Figura 5.20** Espectro de reflectancia para las muestras en las cuales se realizó el depósito de oro por PLD a distintos números de disparos en vacío. Se muestran los espectros previos al depósito con líneas punteadas.



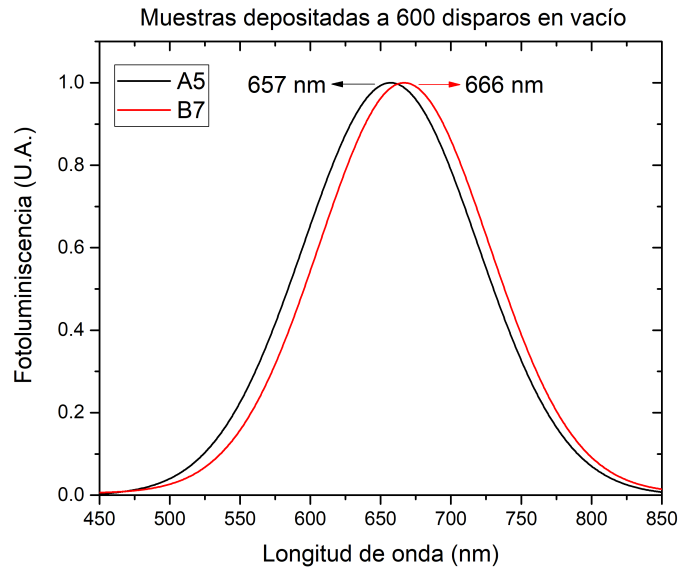
**Figura 5.21** Espectro de reflectancia para las muestras en las cuales se realizó el depósito de oro por PLD a diferentes presiones en atmósferas de Ar. Se muestran los espectros previos al depósito con líneas punteadas.

En la Figura 5.22 se observa que para la muestra B7, hay una variación mínima en el espectro, lo que nos indica una menor cantidad de oro depositada, mientras que el aumento para la muestra B2 indica una mayor cantidad de depósito de oro.



**Figura 5.22** Espectro de reflectancia para las muestras en las cuales se realizó el depósito de oro por PLD en diferentes atmósferas a 600 disparos. Se muestran los espectros previos al depósito con líneas punteadas.

Podemos observar la diferencia entre el espectro de reflectancia de la muestra B7 y A5 (Figura 5.9) aún cuando ambos depósitos se hicieron bajo las mismas condiciones. En la Figura 5.23 vemos que hay una diferencia de 9 nm entre sus picos máximos de emisión. Considerando esto y lo discutido en la sección anterior, podemos decir que hay una falla en la reproducibilidad de esta condición, la cual posiblemente se debe a un error en la medición de la distancia blanco-sustrato en el depósito de la muestra A5.

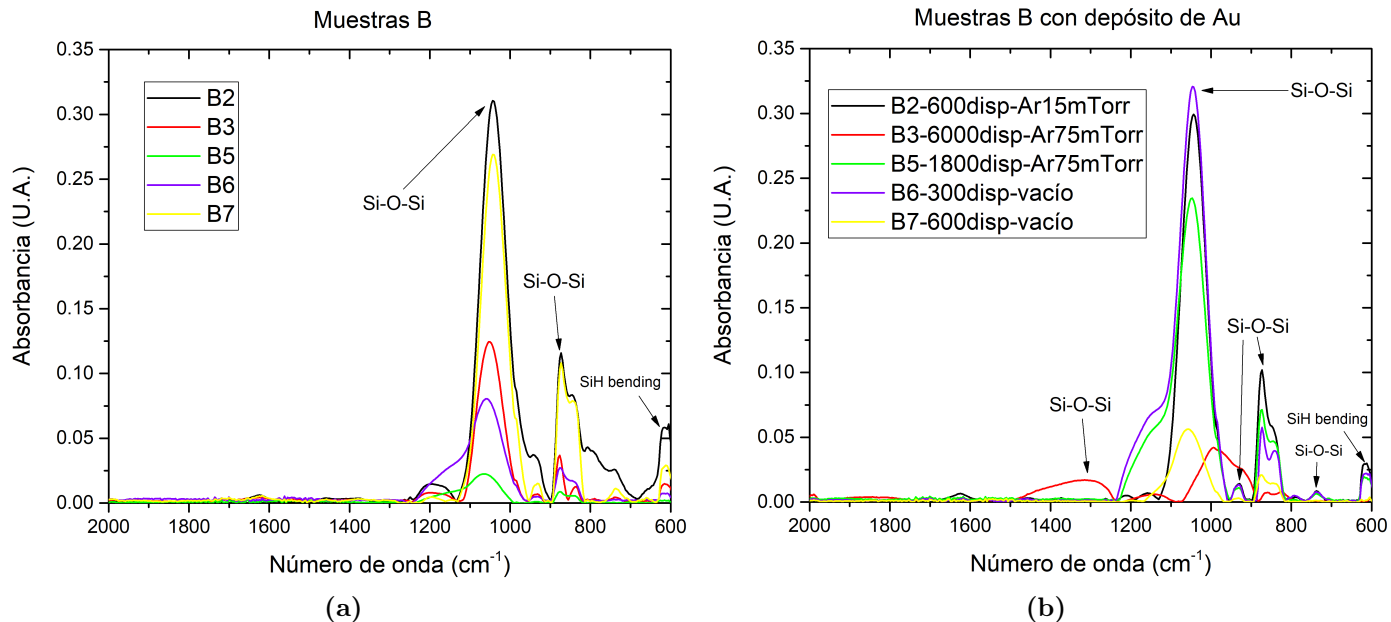


**Figura 5.23** Espectros de luminiscencia normalizados para las muestras con depósito de oro a 600 disparos en vacío (A5 y B7)

### 5.2.3. Caracterización por FTIR-ATR

En la Figura 5.24 podemos observar los espectros de absorbancia antes y después de haber llevado a cabo el depósito de oro. Se observan que en ambos casos se preservan los picos de óxido y disminuye el pico de hidruro de silicio, lo que nos indica que las muestras ya presentaban una cantidad importante de óxido antes de realizar el depósito, de tal forma que al someterlas al vacío de la cámara y romper el mismo para sacarlas, las muestras ya estaban pasivadas ya que fueron oxidadas [71]. De igual forma la disminución del pico de hidruro de silicio sugiere la pasivación de la superficie.



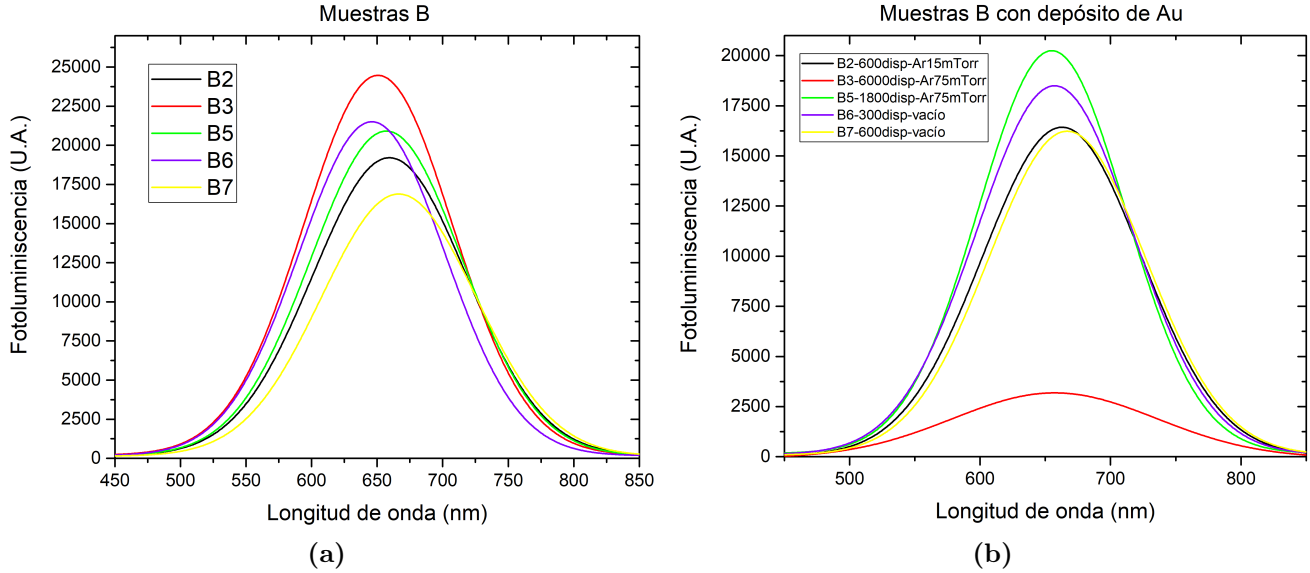


**Figura 5.24** (a) Espectro de absorbancia del conjunto de muestras B obtenido por espectrofotometría FTIR-ATR. (b) Espectro de absorbancia después de realizar el depósito de Au por PLD bajo las condiciones mostradas en la Tabla 4.2. Las asignaciones de las bandas se realizaron con base en la información obtenida de [72].

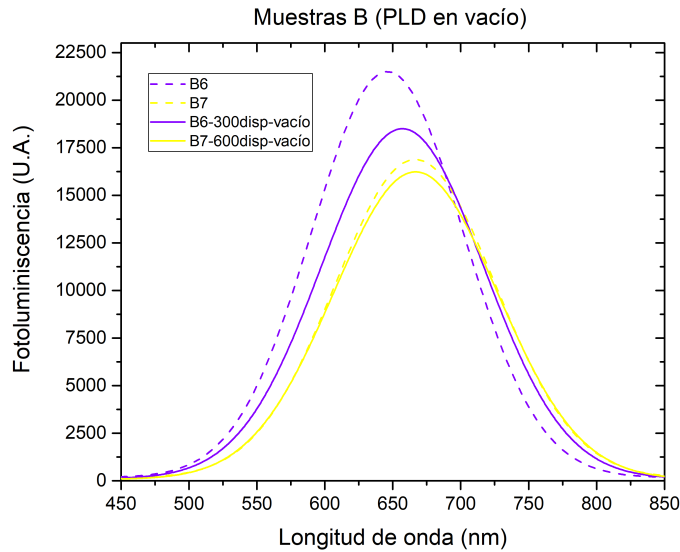
#### 5.2.4. Caracterización de luminiscencia

En la Figura 5.25 observamos los espectros de luminiscencia antes y después de realizar el depósito de oro. A diferencia del conjunto de muestras A, para este conjunto se partió a la mitad cada muestra para realizar el depósito, y de esta manera comparar la luminiscencia antes y después del depósito entre cada muestra en lugar de mantener muestras completas de referencia. Lo anterior con la finalidad de tener la menor variación posible con el tiempo y poder medir sus diferencias.

En la Figura 5.25 observamos que algunas muestras presentan un corrimiento hacia el azul en su pico central. Esto puede deberse a que estas muestras se encuentran más oxidadas que el resto [71]. En la Figura 5.26 observamos cómo al realizar el depósito de oro se redujo la luminiscencia del pSi de mayor forma con un mayor número de disparos, lo que se relaciona con un mayor depósito de oro. Vemos que los picos en ambos casos permanecen casi en la misma longitud de onda.

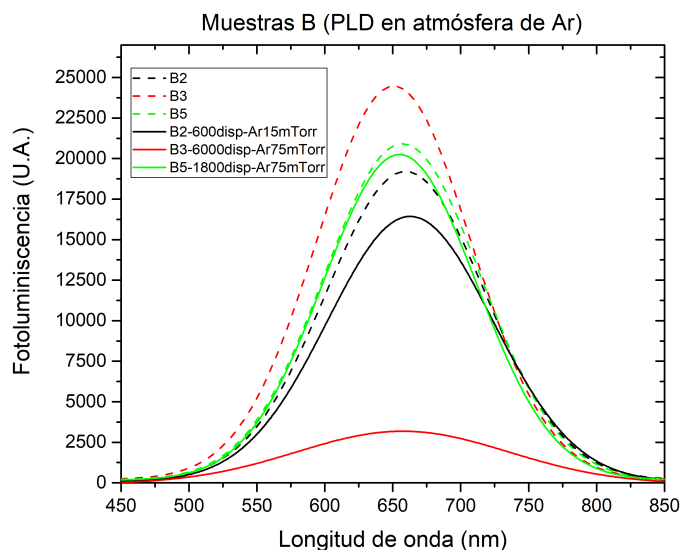


**Figura 5.25** (a) Espectro de luminiscencia del conjunto del muestras B antes de realizar el depósito de oro. (b) Espectro de luminiscencia del conjunto del muestras B después de realizar el depósito de oro.



**Figura 5.26** Espectro de luminiscencia para las muestras en las cuales se realizó el depósito de oro por PLD a distintos números de disparos en vacío. Se muestran los espectros previos al depósito con líneas punteadas

En la Figura 5.27 se observa una condición (1800 disparos en atmósfera de Ar a 75 mTorr) donde la luminiscencia permanece casi igual. En el caso de la condición a 600 disparos en 15 mTorr de Ar hubo un decremento en la luminiscencia pero permanece constante el pico de longitud de onda. Para la condición de 6000 disparos a 75 mTorr la luminiscencia se apagó casi por completo.

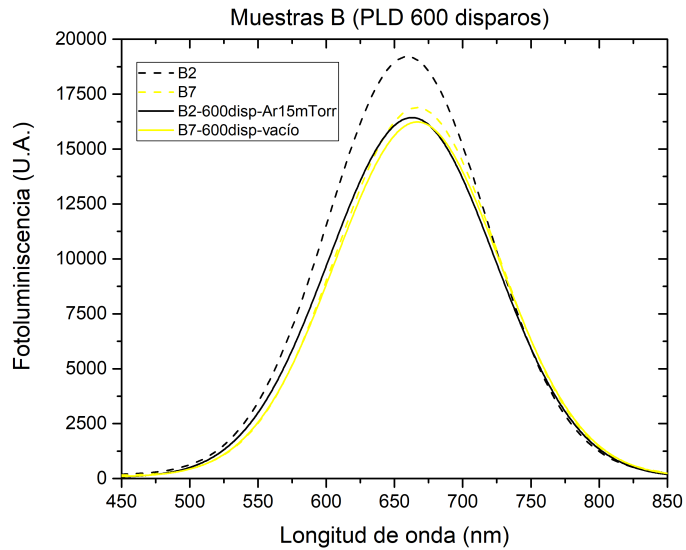


**Figura 5.27** Espectro de luminiscencia para las muestras en las cuales se realizó el depósito de oro por PLD a diferentes presiones en atmósferas de Ar. Se muestran los espectros previos al depósito con líneas punteadas.

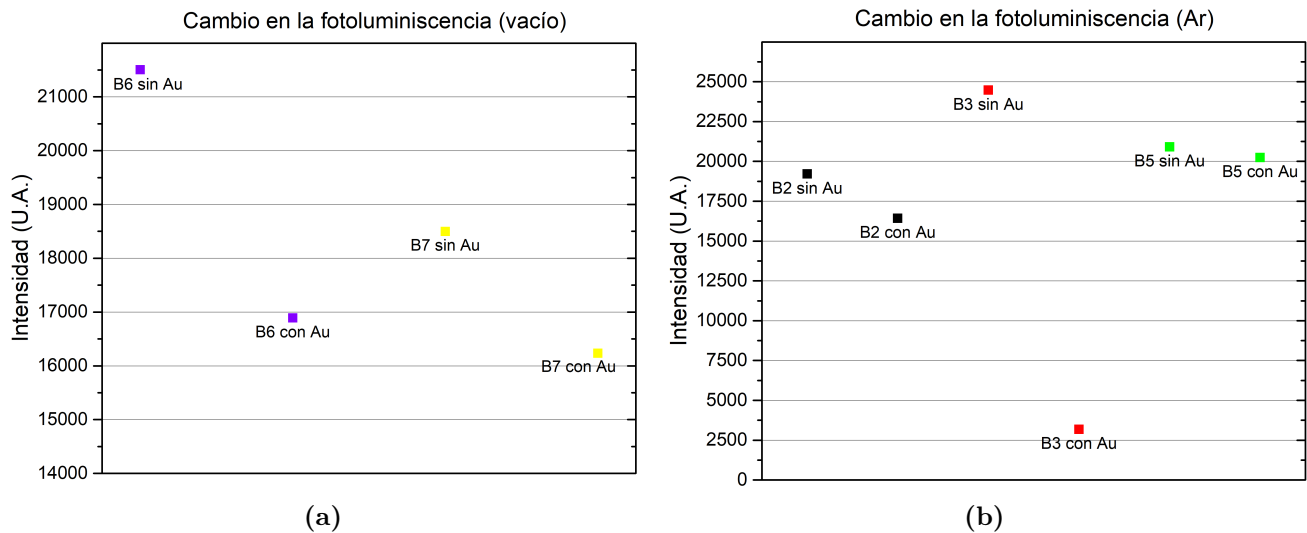
Comparando las condiciones de atmósfera contra vacío a 600 disparos, podemos observar en la Figura 5.28 que la condición que menos perjudicó la luminiscencia fue la del vacío, lo cual puede atribuirse a que el uso de atmósfera propicie la formación de películas en vez de nanopartículas a la distancia blanco-sustrato a la que se está trabajando, la cual es un factor importante a considerar en la técnica de PLD [49].

En la Figura 5.29 podemos observar cómo cambiaron los picos en intensidad al tomar sus valores centrales de una forma más clara que en las gráficas anteriores.

En la Figura 5.29 (a) vemos que la muestra B7, la cual se sometió a un depósito de 600 disparos presenta una menor disminución en la intensidad de luminiscencia, mientras que en la Figura 5.29 (b) las muestras B5 (1800 disparos a 75 mTorr) y la B2 (600 disparos a 15 mTorr) no presentaron una mayor disminución.



**Figura 5.28** Espectro de luminiscencia para las muestras en las cuales se realizó el depósito de oro por PLD en diferentes atmósferas a 600 disparos. Se muestran los espectros previos al depósito con líneas punteadas.



**Figura 5.29** (a) Cambio en la intensidad de pico máximo de luminiscencia para las muestras del segundo conjunto antes y después de realizar el depósito de oro en vacío. (b) Cambio en la intensidad de pico máximo de luminiscencia para las muestras del segundo conjunto antes y después de realizar el depósito de oro en atmósfera de Ar.

## 6. Conclusiones

En este trabajo se logró el objetivo de realizar la síntesis y caracterización de un sistema híbrido de pSi y AuNPs depositadas por PLD. Los parámetros que se variaron durante el depósito por PLD fueron la atmósfera y número de disparos (tiempo de depósito). Las muestras fueron caracterizadas antes y después de realizar el depósito de oro por medio de microscopía SEM, espectrofotometría UV-Vis, espectroscopía infrarroja por FTIR-ATR y estudio de la luminiscencia. Lo anterior para conocer la influencia de los parámetros mencionados en el depósito de oro y su influencia en las propiedades ópticas y de superficie. Adicionalmente, se estudió el cambio en el tiempo de la luminiscencia del primer conjunto de muestras 6 meses después de haber realizado el depósito de oro por PLD.

Las mediciones por microscopía SEM nos permitieron medir la presencia de NPs de oro así como de partículas de diámetros mayores a 100 nm. La muestra en la que por microscopía se observa una mejor distribución de NPs sobre la superficie fue la A5 (600 disparos en vacío).

La modificación de los espectros de reflectancia y luminiscencia indican la presencia del depósito de Au. En las muestras A se observó mediante FTIR que al retirarlas de la cámara se oxidaban, por lo que para el conjunto B de muestras se utilizaron muestras pasivadas con óxido de silicio. El estudio en el tiempo de la luminiscencia de las muestras A confirma que la mayoría se oxidaron con excepción de la muestra A6 (1800 disparos en vacío) donde las condiciones de depósito permitieron que la intensidad de luminiscencia aumentara debido a la oxidación solo 4.6 %.

Para ninguna de las muestras se observó un aumento en la luminiscencia después de realizar el depósito de oro por PLD. Los espectros de luminiscencia en conjunto con las imágenes de microscopía SEM nos permiten concluir que para ninguna de las condiciones de depósito se logró la infiltración de partículas de Au en el pSi, únicamente se logró el decorado de la superficie. Para algunas condiciones se tienen depósitos grandes de oro en lugar de nanopartículas en algunas zonas del pSi debido al fenómeno de *splashing*.

Para la atmósfera en vacío, en el régimen menor a 100 nm en las muestras A se observa un aumento en el diámetro promedio con el aumento de número de disparos, es decir, mayor tiempo en el depósito, mientras que para las muestras B en la zona elegida para el análisis por microscopía SEM, el tamaño promedio se mantiene aproximadamente constante para 300 y 600 pulsos. Es importante enfatizar que para las muestras A se realizó un mayor número de micrografías, por lo que este resultado es más representativo que el del conjunto B. Respecto a la atmósfera de Ar a presiones de 15 y 75 mTorr se observa un notorio aumento en el tamaño de partícula al variar el

número de disparos de 600 a 1800 y de 1800 a 6000 respectivamente. En todos los casos se observó una distribución grande de tamaños característico del PLD. Para el mismo número de disparos (1800) y un aumento en la presión de Ar durante el depósito no se aprecia una tendencia clara con respecto al tamaño de diámetro. Se sabe que la presencia de Ar durante el depósito favorece colisiones de las especies que viajan en el plasma, de forma que el proceso de depósito es más complejo que respecto al vacío. En la literatura se reporta con frecuencia condiciones de presiones de Ar altas [55] y distancias cortas (menores o iguales a 4 cm [52]) para obtener nanopartículas. En este trabajo, debido a la configuración de distancia sustrato-blanco (6 cm), se eligieron presiones de Ar menores a las sugeridas en literatura para formar nanopartículas con la finalidad de que el material alcance a ser depositado en la película de pSi, lo que sería difícil a presiones más altas.

El material híbrido obtenido de pSi luminiscente con AuNPs decorando su superficie tiene potenciales aplicaciones en sensado y como sustrato tipo SERS. Respecto a la posibilidad de usar NPs para aumentar la luminiscencia, el tamaño ideal de partícula para que se mejorara la luminiscencia por medio de SP sería aquel que permitiera la infiltración en los poros de 9 nm de diámetro, sin embargo no se logró una cantidad suficiente de nanopartículas menores a este diámetro.

Un resultado interesante es el de las muestras B5 (1800 disparos, atmósfera de Ar a 75 mTorr) y A6,B7 (600 disparos, vacío), en las cuales la luminiscencia permaneció prácticamente igual, tanto en intensidad como en longitud de onda, antes y después de realizar el depósito de oro. El poder decorar un material como el pSi con AuNPs sin alterar sus propiedades de luminiscencia puede tener aplicaciones para sensores basados en respuesta luminiscente donde las AuNPs podrían servir para funcionalizar la superficie con la finalidad de identificar alguna sustancia o molécula de interés.

Como trabajo futuro se propone repetir estudios de la reproducibilidad de las condiciones de depósito de las muestras B5 y B7 que presentaron las mejores propiedades de conservación de luminiscencia y obtención de AuNPs. Así mismo se propone estudiar la pluma de ablación para diferentes presiones de Ar y para el vacío para comprender como están viajando las especies que se depositan en la película.

## 7. Perspectivas

En este trabajo de investigación se estudiaron parámetros de depósito de nanopartículas de oro por PLD y su influencia en las propiedades ópticas de películas luminiscentes de silicio poroso. Se encontraron condiciones de síntesis que favorecen el depósito de nanopartículas de oro que decoran la superficie y no provocan la desaparición de la luminiscencia o un cambio drástico de ella. En particular las muestras B5 (1800 disparos, atmósfera de Ar a 75 mTorr) y B7 (600 disparos, vacío) que sólo presentan una disminución del 3.18 % y 3.88 % respectivamente con respecto a las películas sin depósito de oro. Los materiales híbridos obtenidos pueden ser útiles para el desarrollo de sensores basados en luminiscencia, ya que la señal de luminiscencia está presente y la decoración de nanopartículas de oro puede ayudar para funcionalizar la superficie para identificar moléculas de interés.

Sin embargo, si se desea alguna aplicación en la que sea importante infiltrar las nanopartículas de oro, por ejemplo, para conseguir un aumento de luminiscencia con el apoyo de la respuesta plasmónica de las nanopartículas es necesario llevar a cabo un paso adicional después de la síntesis por PLD.

Mediante este trabajo se observa que la técnica de PLD tiene potencial para depositar NPs metálicas sin dañar la película de pSi luminiscente, que es frágil mecánicamente. Un problema a resolver es encontrar las condiciones de depósito (fluencia, distancia sustrato-blanco, atmósfera, número de disparos, frecuencia de pulso, longitud de onda) que minimice la presencia de partículas con diámetros mayores a 100 nm. Por ello a continuación se mencionan algunas perspectivas para lograr un material que pueda llevar a cabo este tipo de aplicaciones.

- En la cámara de vacío usada para los depósitos por PLD el dispositivo que soporta la muestra de silicio poroso puede tener un aumento de temperatura controlado. Así se puede dar un tratamiento térmico sin romper el vacío o la atmósfera de Ar previniendo la oxidación que pueda afectar la luminiscencia
- Tratamiento por ataque químico asistido, las nanopartículas de oro pueden actuar como catalizadores si se usa una solución de  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{HF}$ , esto puede favorecer la inmersión de las nanopartículas de oro. Aunque también puede afectar la porosidad y por tanto la respuesta de reflectancia y óptica de una película luminiscente de pSi.
- Tratamiento láser, mediante el uso de un láser pulsado es posible lograr un calentamiento localizado con una posible difusión de las nanopartículas de oro.

Finalmente aplicaciones orientadas al desarrollo de un sensor basado en respuesta luminiscente mediante el uso de las nanopartículas de oro para funcionalizar una molécula de interés. Por ejemplo, se puede usar estreptavidina para funcionalizar las AuNPs sobre el pSi y usar proteínas unidas a biotina que tiene una alta afinidad a la estreptavidina; los eventos de funcionalización y de unión de la proteína provocarían un cambio en la luminiscencia que puede ser cuantificado.



## 8. Bibliografía

- [1] Ramadan, R. and Martín-Palma, R. J. (2022) The Infiltration of Silver Nanoparticles into Porous Silicon for Improving the Performance of Photonic Devices. *Nanomaterials*, **12**(2), 271.
- [2] Khaleeq-ur Rahman, M., Rafique, M. S., Siraj, K., Shahid, S., Anwar, M., and Faiz, H. (2004) Theoretical and experimental comparison of splashing in different materials. In *31st EPS Conference on Plasma Phys. London* Citeseer.
- [3] Shanks, K., Senthilarasu, S., and Mallick, T. K. (2016) Optics for concentrating photovoltaics: Trends, limits and opportunities for materials and design. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **60**, 394–407.
- [4] Canham, L. T. (1990) Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers. *Applied physics letters*, **57**(10), 1046–1048.
- [5] Korotcenkov, G. (2016) Porous silicon: from formation to application: formation and properties, Volumen uno, CRC Press. p. 4, .
- [6] Föll, H., Christophersen, M., Carstensen, J., and Hasse, G. (2002) Formation and application of porous silicon. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, **39**(4), 93–141. p. 1.
- [7] Park, J.-H., Gu, L., Von Maltzahn, G., Ruoslahti, E., Bhatia, S. N., and Sailor, M. J. (2009) Biodegradable luminescent porous silicon nanoparticles for in vivo applications. *Nature materials*, **8**(4), 331–336.
- [8] Cullis, A., Canham, L. T., and Calcott, P. (1997) The structural and luminescence properties of porous silicon. *Journal of applied physics*, **82**(3), 909–965.
- [9] Canham, L. (2020) Introductory lecture: origins and applications of efficient visible photoluminescence from silicon-based nanostructures. *Faraday Discussions*, **222**, 10–81.
- [10] Rahmani, M., Moadhen, A., Zaibi, M.-A., Elhouichet, H., and Oueslati, M. (2008) Photoluminescence enhancement and stabilisation of porous silicon passivated by iron. *Journal of Luminescence*, **128**(11), 1763–1766.

- [11] Azaiez, K., Zaghouani, R. B., Khamlich, S., Meddeb, H., and Dimassi, W. (2018) Enhancement of porous silicon photoluminescence property by lithium chloride treatment. *Applied Surface Science*, **441**, 272–276.
- [12] Guzatov, D. V., Vaschenko, S. V., Stankevich, V. V., Lunevich, A. Y., Glukhov, Y. F., and Gaponenko, S. V. (2012) Plasmonic enhancement of molecular fluorescence near silver nanoparticles: theory, modeling, and experiment. *The Journal of Physical Chemistry C*, **116**(19), 10723–10733.
- [13] Louis, C. and Pluchery, O. (2017) Gold nanoparticles for physics, chemistry and biology, World Scientific, .
- [14] Wang, H., Zhenghua, A., Ren, Q., Wang, H., Mao, F., Chen, Z., and Shen, X. (2011) Localized-Surface-Plasmon Enhanced Emission from Porous Silicon by Gold Nanoparticles. *Journal of nanoscience and nanotechnology*, **11**(12), 10886–10890.
- [15] Ignat, T., Kleps, I., Miu, M., Craciunoiu, F., Bragaru, A., and Simion, M. (2008) Preparation of SERS-active porous gold substrate. In *2008 International Semiconductor Conference IEEE* Vol. 1, pp. 197–200.
- [16] Khajepour, K. J., Williams, T., Bourgeois, L., and Adeloju, S. (2012) Gold nanothorns–macroporous silicon hybrid structure: A simple and ultrasensitive platform for SERS. *Chemical Communications*, **48**(43), 5349–5351.
- [17] Lajvardi, M., Eshghi, H., Izadifard, M., Ghazi, M., and Goodarzi, A. (2016) Effects of silver and gold catalytic activities on the structural and optical properties of silicon nanowires. *Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures*, **75**, 136–143.
- [18] Jiao, Y., Koktysh, D. S., Phambu, N., and Weiss, S. M. (2010) Dual-mode sensing platform based on colloidal gold functionalized porous silicon. *Applied Physics Letters*, **97**(15), 153125.
- [19] Mariani, S., Paghi, A., La Mattina, A. A., Debrassi, A., Daehne, L., and Barillaro, G. (2019) Decoration of porous silicon with gold nanoparticles via layer-by-layer nanoassembly for interferometric and hybrid photonic/plasmonic (Bio) sensing. *ACS applied materials & interfaces*, **11**(46), 43731–43740.
- [20] De la Mora, M., Bornacelli, J., Nava, R., Zanella, R., and Reyes-Esqueda, J. (2014) Porous silicon photoluminescence modification by colloidal gold nanoparticles: Plasmonic, surface and porosity roles. *Journal of luminescence*, **146**, 247–255.
- [21] Wu, R., Mathieu, T., Storey, C. J., Jin, Q., Collins, J., Canham, L. T., and Kaplan, A. (2021) Localized Plasmon Field Effect of Gold Clusters Embedded in Nanoporous Silicon. *Advanced Optical Materials*, p. 2002119.
- [22] Amran, T. S. T., Hashim, M. R., Al-Obaidi, N. K. A., Yazid, H., and Adnan, R. (2013) Optical absorption and photoluminescence studies of gold nanoparticles deposited on porous silicon. *Nanoscale research letters*, **8**(1), 1–6.

- [23] Eason, R. (2007) Pulsed laser deposition of thin films: applications-led growth of functional materials, John Wiley & Sons, .
- [24] Agarwal, N. R., Fazio, E., Neri, F., Trusso, S., Castiglioni, C., Lucotti, A., Santo, N., and Ossi, P. M. (2011) Ag and Au nanoparticles for SERS substrates produced by pulsed laser ablation. *Crystal Research and Technology*, **46**(8), 836–840.
- [25] Resta, V., Afonso, C. N., Piscopiello, E., and Van Tendeloo, G. (2009) Role of substrate on nucleation and morphology of gold nanoparticles produced by pulsed laser deposition. *Physical Review B*, **79**(23), 235409.
- [26] Callister, W. D. y Rethwisch, D. G. (2007) Materials science and engineering: an introduction, John Wiley & Sons, .
- [27] Kittel, C. (2005) Introduction to Solid State Physics, John Wiley & Sons. Octava edición, .
- [28] Editorial (s.f.) band theory, publicación en línea obtenida el 1 de enero del 2022 de <https://www.britannica.com/science/band-theory>, .
- [29] Resnick, R. y Eisberg, R. (1986) Quantum physics of atoms, molecules, solids, nuclei, and particles. Segunda edición, J. Wiley, .
- [30] Fox, M. (2002) Optical properties of solids, American Association of Physics Teachers, .
- [31] Karazhanov, S. Z., Ulyashin, A., Vajeeston, P., and Ravindran, P. (2008) Hydrides as materials for semiconductor electronics. *Philosophical Magazine*, **88**(16), 2461–2476.
- [32] Lynn, J., Smith, H., and Nicklow, R. (1973) Lattice dynamics of gold. *Physical Review B*, **8**(8), 3493.
- [33] Peter, Y. and Cardona, M. (2010) Fundamentals of semiconductors: physics and materials properties, Springer Science & Business Media, .
- [34] Daniel, M.-C. and Astruc, D. (2004) Gold nanoparticles: assembly, supramolecular chemistry, quantum-size-related properties, and applications toward biology, catalysis, and nanotechnology. *Chemical reviews*, **104**(1), 293–346.
- [35] Kulkarni, S. K. and Kulkarni, S. K. (2015) Nanotechnology: principles and practices, Springer. p. 358, .
- [36] Wali, L. A., Hasan, K. K., and Alwan, A. M. (2019) Rapid and highly efficient detection of ultra-low concentration of penicillin G by gold nanoparticles/porous silicon SERS active substrate. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **206**, 31–36.
- [37] Li, H., Wang, Q., Gao, N., Fu, J., Yue, X., Lv, X., Zhong, F., Tang, J., and Wang, T. (2021) Facile synthesis of magnetic ionic liquids/gold nanoparticles/porous silicon composite SERS substrate for ultra-sensitive detection of arsenic. *Applied Surface Science*, **545**, 148992.

- [38] Ramadan, R., Rodriguez, C., Torres-Costa, V., Pini, V., Palma, R. J. M., Cebrián, V., Membibre, R. C., Ahumada, O., and Silván, M. M. (2021) Bringing immuno-assemblies to optoelectronics: sandwich assay integration of a nanostructured porous-silicon/gold-nanoparticle phototransistor. *Materials Science and Engineering: B*, **271**, 115271.
- [39] Khalifa, M., Jaduaa, M. H., and Abd, A. N. (2021) Quantum dots gold nanoparticles/porous silicon/silicon for solar cell applications. *Materials Today: Proceedings*, **45**, 5809–5814.
- [40] Liu, Z., Li, Y., Li, W., Xiao, C., Liu, D., Dong, C., Zhang, M., Mäkilä, E., Kemell, M., Salonen, J., et al. (2018) Multifunctional nanohybrid based on porous silicon nanoparticles, gold nanoparticles, and acetalated dextran for liver regeneration and acute liver failure theranostics. *Advanced Materials*, **30**(24), 1703393.
- [41] Nayef, U. M. and Khudhair, I. M. (2018) Synthesis of gold nanoparticles chemically doped with porous silicon for organic vapor sensor by using photoluminescence. *Optik*, **154**, 398–404.
- [42] Dheyab, A. B., Alwan, A. M., and Zayer, M. Q. (2019) Optimizing of gold nanoparticles on porous silicon morphologies for a sensitive carbon monoxide gas sensor device. *Plasmonics*, **14**(2), 501–509.
- [43] Dheyab, A. (2017) Study of the influence of incorporation of gold nanoparticles on the modified porous silicon sensor for petroleum gas detection. *Engineering and Technology Journal*, **35**(8 Part A).
- [44] Kim, J. H., Shin, D. H., Lee, H. S., Jang, C. W., Kim, J. M., Seo, S. W., Kim, S., and Choi, S.-H. (2017) Enhancement of efficiency in graphene/porous silicon solar cells by co-doping graphene with gold nanoparticles and bis (trifluoromethanesulfonyl)-amide. *Journal of Materials Chemistry C*, **5**(35), 9005–9011.
- [45] Zhang, H., Lv, J., and Jia, Z. (2017) Efficient fluorescence resonance energy transfer between quantum dots and gold nanoparticles based on porous silicon photonic crystal for DNA detection. *Sensors*, **17**(5), 1078.
- [46] Hosny, M., Wissem, D., Ikbel, H., and Hatem, E. (2014) Influence of gold nanoparticles deposition on porous silicon properties. *Sensors & Transducers*, **27**(5), 202.
- [47] Ismail, R. A., Alwan, A. M., and Ahmed, A. S. (2017) Preparation and characteristics study of nano-porous silicon UV photodetector. *Applied Nanoscience*, **7**(1-2), 9–15.
- [48] Dikovska, A., Alexandrov, M., Atanasova, G., Tsankov, N., and Stefanov, P. (2013) Silver nanoparticles produced by PLD in vacuum: role of the laser wavelength used. *Applied Physics A*, **113**(1), 83–88.
- [49] Nikov, R. G., Dikovska, A. O., Nedyalkov, N. N., Avdeev, G. V., and Atanasov, P. A. (2017) Au nanostructure fabrication by pulsed laser deposition in open air: Influence of the deposition geometry. *Beilstein journal of nanotechnology*, **8**(1), 2438–2445.

- [50] Shaheen, M., Gagnon, J., and Fryer, B. (2014) Femtosecond laser ablation behavior of gold, crystalline silicon, and fused silica: a comparative study. *Laser Physics*, **24**(10), 106102.
- [51] Orlianges, J.-C., Leroy, J., Crunteanu, A., Mayet, R., Carles, P., and Champeaux, C. (2012) Electrical and optical properties of vanadium dioxide containing gold nanoparticles deposited by pulsed laser deposition. *Applied Physics Letters*, **101**(13), 133102.
- [52] Gontad, F., Caricato, A., Cesaria, M., Resta, V., Taurino, A., Colombelli, A., Leo, C., Klini, A., Manousaki, A., Convertino, A., et al. (2017) Decoration of silica nanowires with gold nanoparticles through ultra-short pulsed laser deposition. *Applied Surface Science*, **418**, 430–436.
- [53] Menazea, A., Awwad, N. S., Ibrahim, H. A., and Ahmed, M. (2020) Casted polymeric blends of carboxymethyl cellulose/polyvinyl alcohol doped with gold nanoparticles via pulsed laser ablation technique; morphological features, optical and electrical investigation. *Radiation Physics and Chemistry*, **177**, 109155.
- [54] Resta, V., Gonzalo, J., Afonso, C. N., Piscopiello, E., and García López, J. (2011) Coverage induced regulation of Au nanoparticles during pulsed laser deposition. *Journal of Applied Physics*, **109**(9), 094302.
- [55] Ghidelli, M., Mascaretti, L., Bricchi, B. R., Zapelli, A., Russo, V., Casari, C. S., and Bassi, A. L. (2018) Engineering plasmonic nanostructured surfaces by pulsed laser deposition. *Applied Surface Science*, **434**, 1064–1073.
- [56] Donnelly, T., Krishnamurthy, S., Carney, K., McEvoy, N., and Lunney, J. (2007) Pulsed laser deposition of nanoparticle films of Au. *Applied Surface Science*, **254**(4), 1303–1306.
- [57] Imam, H., Elsayed, K., Ahmed, M. A., and Ramdan, R. (2012) Effect of experimental parameters on the fabrication of gold nanoparticles via laser ablation.
- [58] Mafuné, F., Kohno, J.-y., Takeda, Y., and Kondow, T. (2003) Formation of gold nanonetworks and small gold nanoparticles by irradiation of intense pulsed laser onto gold nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry B*, **107**(46), 12589–12596.
- [59] Kaganovich, E., Kizyak, I., Kudryavtsev, A., and Manoilo, E. (2009) Photoluminescent properties of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films containing gold nanoparticles, which are prepared by pulse laser deposition. *Semiconductor Physics Quantum Electronics & Optoelectronics*,.
- [60] Gontad, F., Cesaria, M., Klini, A., Manousaki, A., Perrone, A., and Caricato, A. P. (2017) Droplet distribution during sub-picosecond laser deposition of gold nanoparticles. *Applied Surface Science*, **419**, 603–613.
- [61] Verma, S., Rao, B. T., Rai, S., Ganesan, V., and Kukreja, L. (2012) Influence of process parameters on surface plasmon resonance characteristics of densely packed gold nanoparticle films grown by pulsed laser deposition. *Applied surface science*, **258**(11), 4898–4905.

- [62] Goldstein Joseph I y Newbury Dale E y Michae Joseph R y Ritchie Nicholas WM y Scott John Henry J y Joy, D. C. (2017) Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis, Springer, .
- [63] s.a. (s.f.) Scanning Electron Microscopy, publicación en línea obtenida el 30 de enero del 2022 de [https://myscope.training/#/SEMlevel\\_2\\_3](https://myscope.training/#/SEMlevel_2_3), .
- [64] Chen, Z., Dinh, H. N., Miller, E., et al. (2013) Photoelectrochemical water splitting, Vol. 344, Springer, .
- [65] Johal, M. S. and Johnson, L. E. (2011) Understanding nanomaterials, CRC Press Boca Raton, FL, USA:, .
- [66] Ausili, A., Sánchez, M., and Gómez-Fernández, J. C. (2015) Attenuated total reflectance infrared spectroscopy: A powerful method for the simultaneous study of structure and spatial orientation of lipids and membrane proteins. *Biomedical Spectroscopy and Imaging*, **4**(2), 159–170.
- [67] Yáñez Guzmán, A. (2018) Influencia de la densidad de energía en el depósito de películas delgadas de ZnO por ablación láser (Tesis de Licenciatura), Universidad Nacional Autónoma de México, México., .
- [68] Depablos-Rivera, O., Sánchez-Aké, C., Álvarez-Mendoza, R., García-Fernández, T., Muhl, S., and Villagrán-Muniz, M. (2019) Hybrid magnetron sputtering and pulsed laser ablation for the deposition of composite ZnO-Au films. *Thin Solid Films*, **685**, 66–74.
- [69] Fazio, E., Neri, F., Ossi, P. M., Santo, N., and Trusso, S. (2009) Growth process of nanostructured silver films pulsed laser ablated in high-pressure inert gas. *Applied surface science*, **255**(24), 9676–9679.
- [70] Hecht, E. (2000) Óptica, Pearson, .
- [71] Karacali, T., Cakmak, B., and Efeoglu, H. (2003) Aging of porous silicon and the origin of blue shift. *Optics express*, **11**(10), 1237–1242.
- [72] Pérez, A. D. R., de la Mora, M., Benítez, J., Castañeda-Guzmán, R., and Reyes-Esqueda, Jorge Alejandro y Villagrán-Muniz, M. (2018) In situ study of porous silicon thin films thermal oxidation by pulsed laser photoacoustics. *Semiconductor Science and Technology*, **33**(8), 085001.
- [73] Herman, F. (1955) The electronic energy band structure of silicon and germanium. *Proceedings of the IRE*, **43**(12), 1703–1732.
- [74] Sutton, A. P. (1993) Electronic structure of materials, Clarendon Press, .
- [75] Pérez Peña, M. (2017) Estudio de la fotoluminiscencia del silicio poroso con diferentes tratamientos de plasma por PECVD (Tesis de Maestría), Universidad Nacional Autónoma de México, México., .

- [76] Silfvast, W. T. (2004) *Laser fundamentals*, Cambridge university press. Segunda edición, .
- [77] Alwan, A. M., Naseef, I. A., and Dheyab, A. B. (2018) Well controlling of plasmonic features of gold nanoparticles on macro porous silicon substrate by HF acid concentration. *Plasmonics*, **13**(6), 2037–2045.
- [78] Thompson, D. T. (2007) Using gold nanoparticles for catalysis. *Nano Today*, **2**(4), 40–43.
- [79] Grisel, R., Weststrate, K.-J., Gluhoi, A., and Nieuwenhuys, B. E. (2002) Catalysis by gold nanoparticles. *Gold Bulletin*, **35**(2), 39–45.
- [80] Severiano, F., Gayou, V., Diaz, A. O., Contreras-Rozo, J., Gutiérrez, H. M., and Macuil, R. D. (2019) Porous silicon decorated with gold nanoparticles for detection of histamine. *Sensor Letters*, **17**(8), 614–618.

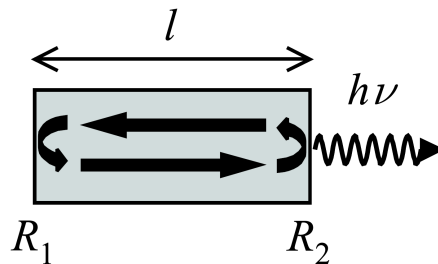
# A. Láser

La palabra láser es un acrónimo que significa 'Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation' (amplificación de luz por emisión estimulada de radiación) [76].

Consideremos la interacción entre una onda de luz con frecuencia  $\nu$  y un medio que contiene átomos con una transición electrónica de energía  $h\nu$ . Los procesos de absorción causan una atenuación del haz, mientras que la emisión estimulada causa una amplificación. En condiciones normales de equilibrio, la población del nivel inferior  $N1$  será mayor que la población del nivel superior  $N2$ . Esto significa que la tasa de absorción excede la tasa de emisión estimulada, y hay una atenuación neta del haz. Sin embargo, si hiciéramos que  $N2$  fuera mayor que  $N1$ , se cumpliría lo contrario. La tasa de emisión estimulada excedería la tasa de absorción, y habría una amplificación neta del haz. La condición de no equilibrio con  $N2 > N1$  se conoce como inversión de población.

Después de que se inyectan electrones y huecos, la distribución de portadores alcanza únicamente un cuasiequilibrio en vez de un equilibrio térmico completo. La parte superior de la banda de valencia no tiene electrones, mientras que el fondo de la banda de conducción está llena. De esta forma tenemos una inversión de población a la frecuencia de la banda prohibida  $E_g/e$ . Esto da lugar a una ganancia óptica neta, lo cual puede utilizarse para la operación de un láser si se provee de una cavidad óptica.

En la Figura A.1 podemos ver un diagrama esquemático de una cavidad de láser formada de un medio de ganancia con espejos en cada extremo. Este tipo de arreglo es típico en los diodos láseres semiconductores.



**Figura A.1** [30] Diagrama esquemático de una cavidad láser formada por reflexiones de las superficies finales del medio de ganancia de longitud  $l$ . Las reflectividades de las superficies se toman como  $R_1$  y  $R_2$  respectivamente, donde  $R_1 \gg R_2$ .