



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

Fotoacústica por láser pulsado del crecimiento de
nanopartículas de oro

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

Físico

PRESENTA:

Francisco Alfonso Álvarez del Castillo Manzanos

TUTORA

Dra. Rosalba Castañeda Guzmán

2016

Ciudad Universitaria, Ciudad de México





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.

FOTOACÚSTICA POR LÁSER PULSADO DEL CRECIMIENTO
DE NANOPARTÍCULAS DE ORO

Tesis que en cumplimiento con los requisitos de la

LICENCIATURA EN FÍSICA

presenta

Francisco Alfonso Álvarez del Castillo Manzanos

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
2015

Tabla de contenido

Objetivos	1
Introducción	2
1 Conceptos preliminares	3
1.1. Zafiro sintético	3
1.1.1. Propiedades del zafiro	4
1.2. Implantación iónica	4
1.2.1. Interacciones entre haces iónicos y la matriz sólida durante la implantación	6
1.2.2. Daños causados a la red cristalina	8
1.3. Depósito de películas delgadas por pulverización catódica (sputtering)	8
1.4. Síntesis de nanopartículas por láser pulsado	10
1.5. Teoría clásica de nucleación (homogénea y heterogénea)	11
1.5.1. Nucleación homogénea	11
1.5.2. Nucleación heterogénea	12
1.6. Extinción óptica	13
1.6.1. Plasmón de superficie	13
1.6.2. Ecuaciones de Maxwell y la teoría de Mie	14
1.7. Fotoacústica por láser pulsado	17
1.7.1. Descripción teórica	17
1.7.1.1. Modelo de Patel y Tam	17
1.7.1.2. Modelo de Rose	19
1.7.2. Análisis de las señales fotoacústicas	22
1.8. Microscopía electrónica de barrido (SEM)	23
1.8.1. Sistema de iluminación del microscopio	23
1.8.2. Electrones secundarios, retrodispersados, volumen de interacción y detección	25
1.8.3. Generación de las micrografías	26
2 Desarrollo experimental	27
2.1. Preparación de las muestras	27
2.1.1. Implantación iónica	27
2.1.2. Tratamiento térmico	28
2.1.3. Depósito de películas delgadas por pulverización catódica	30
2.2. Técnicas de caracterización	30
2.2.1. Fotoacústica de las muestras de zafiro	31
2.2.2. Fotoacústica de las películas delgadas de oro	32
2.2.3. Medición de la extinción óptica	33
2.2.4. Microscopía electrónica de barrido (SEM)	33
2.2.4.1. Preparación de los especímenes	33
2.2.4.2. Microscopía	34
2.2.4.3. Análisis de las micrografías	34
3 Resultados y discusión	35

3.1. Resultados de las muestras de zafiro	35
3.1.1. Extinción óptica	35
3.1.2. Técnica fotoacústica	36
3.1.2.1. Ejemplos de algunas señales fotoacústicas	37
3.1.2.2. Curvas de correlación para las muestras de zafiro virgen	37
3.1.2.3. Longitud de onda de 532 nm; muestras 2, 5 y 11	39
3.1.2.4. Longitud de onda de 355 nm; muestras 1, 6 y 9	41
3.1.2.5. Longitud de onda de 266 nm; muestras 3 y 8	42
3.1.3. Microscopía electrónica de barrido	45
3.2. Resultados de la caracterización de las películas delgadas	47
3.2.1. Extinción óptica	47
3.2.2. Técnica fotoacústica	47
3.2.3. Microscopía electrónica de barrido	48
4 Conclusiones y trabajo futuro	51
4.1. Conclusiones	51
4.1.1. Muestras de zafiro implantado con oro	51
4.1.2. Películas delgadas de oro	51
4.2. Trabajo futuro	52
4.2.1. Muestras de zafiro implantado con oro	52
4.2.2. Películas delgadas de oro	52
Apéndices	53
A Programas para el análisis de las señales fotoacústicas	54
B Micrografías e histogramas adicionales de las muestras de zafiro	58
C Hojas de datos de la cerámica utilizada	63
Referencias	70

Lista de figuras

1.1.	Direcciones principales para el sistema hexagonal del óxido de aluminio [3].	3
1.2.	a) Estructura del óxido de aluminio, b) Vista superior de la misma estructura [4].	4
1.3.	Transiciones entre las distintas fases estructurales de la alúmina [5].	5
1.4.	Tres orientaciones de un cristal. De izquierda a derecha se muestran orientaciones en las que los efectos de canalización serán mayores. [9]	5
1.5.	Distancia de penetración (R) de un ión en un sólido [10].	6
1.6.	Dispersión elástica entre un ión incidente y un átomo de la red.	7
1.7.	Arreglo para pulverización catódica por corriente directa.	9
1.8.	Microscopía óptica de líneas de nanopartículas crecidas al irradiar películas delgadas de oro con láser [24].	10
1.9.	Esquema de la transición de la fase metaestable <i>A</i> a la fase estable <i>B</i> [29].	11
1.10.	Función de energía libre en función del radio del núcleo [30].	12
1.11.	Tensiones interfaciales durante la nucleación heterogénea.	12
1.12.	Esquema de un experimento de extinción óptica.	13
1.13.	Resonancia de plasmón superficial [34].	14
1.14.	Onda electromagnética esparcida por una nanopartícula [40].	15
1.15.	Dispersión de una onda y secciones transversales [41].	16
1.16.	Dispersión de una onda y el plano de dispersión [15].	16
1.17.	Procesos de excitación y relajación y generación de onda acústica.	17
1.18.	Pulso láser y efecto fotoacústico para el modelo de Patel y Tam.	18
1.19.	Geometría utilizada para el modelo de Rose.	21
1.20.	Ejemplo de un cañón de electrones para un microscopio SEM.	23
1.21.	Diagrama de un microscopio SEM.	24
1.22.	Dispersiones elásticas e inelásticas durante SEM [57].	25
1.23.	Diagrama del volumen de interacción.	25
2.1.	Diagrama del acelerador Pelletron del Instituto de Física de la UNAM. [62]	28
2.2.	Diagrama del sistema de barrido del acelerador Pelletron del Instituto de Física de la UNAM. [62]	29
2.3.	Horno tubular 21100 utilizado para la aplicación de los tratamientos térmicos.	29
2.4.	Tratamientos térmicos utilizados.	30
2.5.	Diagrama del arreglo experimental utilizado para la técnica fotoacústica para las muestras de zafiro.	31
2.6.	Diagrama del sensor PZT utilizado [64].	31
2.7.	Diagrama del arreglo experimental utilizado para la técnica fotoacústica para las películas delgadas.	32
2.8.	Diagrama del arreglo experimental utilizado para la medición de la extinción óptica.	33
2.9.	Esquema del corte realizado a las muestras de zafiro implantado con oro.	34
3.1.	Espectros de extinción óptica de algunas de las muestras utilizadas.	36
3.2.	Tres ejemplos de señales fotoacústicas. Corresponden a las tres primeras señales de la muestra 9, compuesta por zafiro virgen e iluminada con una longitud de onda de 355 nm.	37
3.3.	Curvas de estabilidad para el calentamiento del zafiro virgen desde temperatura ambiente a 950 °C. Longitudes de onda de 532 nm, 355 nm y 266 nm. Muestras 8, 9 y 11.	38
3.4.	Curvas de correlación del zafiro virgen para el periodo de 30 min a temperatura constante. Longitudes de onda de 532 nm, 355 nm y 266 nm. Muestras 8, 9 y 11.	38

3.5. Curvas de correlación para el calentamiento de 950 °C a 1100 °C. Longitudes de onda de 532 nm, 355 nm y 266 nm. Muestras 8, 9 y 11.	39
3.6. Curvas de estabilidad para el primer calentamiento (532 nm, muestras 2, 5 y 11).	40
3.7. Curvas de correlación para el periodo de 30 min a temperatura estable (532 nm).	41
3.8. Curvas de estabilidad para el segundo calentamiento (532 nm).	41
3.9. Curvas de estabilidad para el primer calentamiento (355 nm, muestras 1, 6 y 9).	42
3.10. Curvas de correlación para el periodo a temperatura estable (355 nm, muestras 1, 6 y 9).	43
3.11. Curvas de correlación para el segundo calentamiento (355 nm, muestras 1, 6 y 9).	43
3.12. Curvas de correlación para el primer calentamiento (266 nm, muestras 3 y 8).	44
3.13. Curvas de correlación para el periodo a temperatura estable (266 nm, muestras 3 y 8).	45
3.14. Curvas de correlación para el segundo calentamiento (266 nm, muestras 3 y 8).	45
3.15. Micrografía asociada a la muestra 1 y su histograma de tamaños de partícula correspondiente. Longitud de onda de 355 nm.	46
3.16. Micrografía asociada a la muestra 2 y su histograma de tamaños de partícula correspondiente Longitud de onda de 532 nm.	46
3.17. Micrografía asociada a la muestra 3 y su histograma de tamaños de partícula correspondiente. Longitud de onda de 266 nm.	47
3.18. Espectros de absorción para las películas delgadas de 20 nm (figura a) y 65 nm (figura b) tras la irradiación con 5 pulsos láser a 100 mJ/cm ²	48
3.19. Curvas de correlación para las películas delgadas.	48
3.20. Micrografía e histograma de tamaños para una película delgada de 20 nm tras la aplicación de 5 pulsos láser de 355 nm a 100 mJ/cm ²	49
3.21. Micrografía e histograma de tamaños para otra película delgada de 20 nm tras la aplicación de 5 pulsos láser de 355 nm a 100 mJ/cm ²	49
3.22. Micrografía e histograma de tamaños para una película delgada de 65 nm tras la aplicación de 5 pulsos láser de 355 nm a 100 mJ/cm ²	49
3.23. Micrografía e histograma de tamaños para otra película delgada de 20 nm tras la aplicación de 5 pulsos láser de 355 nm a 100 mJ/cm ²	50
B.1. Micrografías asociadas a la muestra 1 y sus histogramas de tamaños de partícula correspondientes.	59
B.2. Micrografías asociadas a la muestra 2 y sus histogramas de tamaños de partícula correspondientes.	60
B.3. Micrografías asociadas a la muestra 3 y sus histogramas de tamaños de partícula correspondientes.	61
B.4. Histogramas globales para las muestras 1, 2 y 3.	62

Lista de tablas

1.1. Fases estructurales metaestables para la alúmina.	4
1.2. Propiedades físicas del óxido de aluminio (α -Al ₂ O ₃).	5
1.3. Parámetros de operación de los sistemas de iluminación para SEM [55].	24
2.1. Tratamiento térmico, composición y longitud de onda para fotoacústica aplicada a cada muestra.	32
3.1. Bandas de emisión de los centros de color asociados a zafiro [70], [71], [72], [73].	36
3.2. Tamaños de partícula obtenidos al simular un espectro de absorción y ajustarlo a las curvas experimentales de las muestras 1, 2 y 3.	36
3.3. Mínimos presentes en las curvas de correlación para el primer calentamiento. 532 nm, muestras 2, 5 y 11.	40
3.4. Mínimos presentes en las curvas de correlación para el segundo calentamiento. 532 nm.	40
3.5. Mínimos presentes en las curvas de correlación para el primer calentamiento. 355 nm, muestras 1, 6 y 9.	42
3.6. Picos presentes en las curvas de correlación para el segundo calentamiento. 355 nm, muestras 1, 6 y 9.	44
3.7. Mínimos de las curvas de correlación para el primer calentamiento. 266 nm, muestras 3 y 8.	44
3.8. Picos de estabilidad. Segundo calentamiento. 266 nm, muestras 3 y 8.	46
3.9. Comparación entre los tamaños de nanopartícula medidos por extinción óptica y SEM para todas las micrografías utilizadas.	47

Agradecimientos

Quiero agradecer a todas las personas que de una forma u otra contribuyeron a este trabajo. En primer lugar a mi directora de tesis, la Dra. Rosalba Castañeda Guzmán, por el gran apoyo que me brindó a lo largo de este proyecto.

De igual manera quiero agradecer al grupo de Fotofísica y Películas Delgadas del CCADET, los Dres. Citlali Sánchez Aké, Ernesto Tupak García Fernández, Mayo Villagrán Muniz y Beatriz de la Mora Mojica, por el interés que mostraron en el desarrollo de este trabajo, así como por los otros proyectos en los cuales participé con ellos.

La preparación de las muestras de zafiro utilizadas en este trabajo no habría sido posible sin la colaboración del personal del acelerador Pelletron del Instituto de Física de la UNAM: Karim López Guzmán, Francisco Jaime Beristain y Mauricio Escobar Reyes; así como de Juan Gabriel Morales Morales. Les estoy profundamente agradecido.

También quiero agradecer a la Dra. María Luisa García Betancourt por su contribución a la preparación de las muestras para las sesiones de microscopía electrónica y las herramientas para su posterior análisis, así como al Dr. Carlos Raul Magaña Zavala en la operación del microscopio electrónico.

Quiero agradecer al Dr. Alejandro Crespo Sosa, buena parte de los resultados presentados en este trabajo no habrían sido posibles sin su colaboración.

El depósito de las películas delgadas de oro se realizó gracias al M. en C. Alejandro Esparza en el Laboratorio de Películas Delgadas del CCADET y la aplicación de las pruebas de microscopía de barrido y de espectroscopía UV/vis a éstas se realizó gracias a la física Jimena Martínez de León Mármol. Mi única adición a su trabajo fue la aplicación de la técnica fotoacústica.

Resumen

En esta tesis se utilizó la técnica fotoacústica por láser pulsado para identificar las temperaturas de formación de nanopartículas de oro en sustratos de zafiro sintético. El oro fue introducido en el zafiro sintético mediante la implantación con haces iónicos, tras lo cual se aplicó un tratamiento térmico para estimular el crecimiento de las nanopartículas. Para estudiar los cambios experimentados por las muestras de zafiro sintético implantado con oro durante el tratamiento térmico se aplicó un análisis de correlación a las señales fotoacústicas obtenidas.

Además de identificar las temperaturas de crecimiento de nanopartículas y recristalización del sustrato, la técnica fotoacústica permitió detectar la presencia de impurezas en los sustratos y la coexistencia de varias fases estructurales en éstos.

Se utilizaron, además, las técnicas de espectroscopía de extinción óptica y microscopía electrónica de barrido para determinar la presencia de nanopartículas en los sustratos y caracterizar sus distribuciones de tamaños.

Adicionalmente, se utilizó la técnica fotoacústica por láser pulsado para estudiar la formación de nanopartículas cuando películas delgadas de oro, de distintos grosores, eran irradiadas con pulsos láser de energía y longitud de onda constantes. El depósito de las películas se hizo mediante pulverización catódica (sputtering) para obtener películas con grosores de 25 nm y 65 nm. Se aplicó un análisis de correlación a las señales fotoacústicas para identificar los cambios experimentados por las películas delgadas en función del número de pulsos y se realizaron estudios de microscopía electrónica de barrido y espectroscopía UV/vis para confirmar la presencia de nanopartículas tras la irradiación láser.

Objetivos

Objetivo general

Utilizar la técnica fotoacústica por láser pulsado para estudiar los procesos de crecimiento de nanopartículas de oro en dos casos distintos: la aplicación de un tratamiento térmico a muestras de zafiro implantado con iones de oro y la incidencia de pulsos cortos de láser sobre películas delgadas de oro de distinto espesor.

Objetivos particulares

- Estudiar, por el método fotoacústico, la formación de nanopartículas de oro en función de los parámetros del tratamiento térmico aplicado a un sustrato de zafiro en el cual se han implantado iones de oro.
- Determinar las temperaturas, o los intervalos de temperatura, en los cuales los sustratos de zafiro implantados con iones de oro experimentan cambios durante el tratamiento térmico.
- Estudiar, por el método fotoacústico, la formación de nanopartículas de oro al irradiar pulsos láser sobre películas delgadas de oro en función del espesor de la película y del número de pulsos a energía constante.
- Comparar los resultados obtenidos mediante la técnica fotoacústica contra los resultados obtenidos por microscopía electrónica de barrido (SEM) y la medición de la extinción óptica.

Introducción

Este trabajo está dirigido a estudiar el proceso de formación de nanopartículas de oro en dos situaciones distintas. En la primera se introdujeron iones de oro en substratos de zafiro que después fueron sometidos a un tratamiento térmico. En la segunda se aplicaron pulsos láser a películas delgadas de oro.

En el primer caso el oro fue introducido en el zafiro mediante la implantación iónica, en el segundo caso el depósito de las películas delgadas se hizo mediante pulverización catódica (sputtering). En ambos casos el crecimiento de las nanopartículas fue estudiado mediante el análisis de correlación de las señales fotoacústicas obtenidas.

En esencia, cuando un material es iluminado por luz pulsada, ésta puede ser absorbida, reflejada o transmitida. Aquella luz absorbida por el material, que no da lugar a reacciones químicas o daño en éste, generará un aumento de la temperatura en la región iluminada. A partir del incremento de temperatura, ocasionado por el pulso de luz, se generarán esfuerzos mecánicos. La producción de los esfuerzos mecánicos está ligada con la compresión y expansión de la zona iluminada, dando lugar a ondas de presión conforme la región iluminada disipa la energía absorbida. De esta forma se genera la señal fotoacústica. Tales señales están relacionadas con las propiedades mecánicas, ópticas y termodinámicas del material, por lo que al aplicar un tratamiento térmico a la muestra las señales también son alteradas. El estudio de las señales fotoacústicas indica las temperaturas de transición de fase de la muestra, así como los cambios de las propiedades de ésta.

El interés por aplicar la técnica fotoacústica a la formación de nanopartículas en los sistemas utilizados en este trabajo radica en que el estudio se puede realizar *in situ*, en lugar de sólo conocer los estados inicial, final y algunos estados intermedios del proceso. De esta forma la técnica se puede utilizar como complemento a las técnicas de espectroscopía por extinción óptica y microscopía electrónica, las cuales arrojan información sobre la presencia de nanopartículas así como su distribución de tamaños.

Organización de esta tesis

Esta tesis está dividida en cuatro capítulos. El primero de ellos presenta los conceptos utilizados a lo largo de este trabajo: las propiedades generales del zafiro utilizado, los efectos de la implantación iónica en un material, los mecanismos involucrados cuando un pulso corto de láser incide sobre una película delgada y explora las técnicas experimentales utilizadas en este trabajo: la fotoacústica por láser pulsado, la espectroscopía por extinción óptica y la microscopía electrónica de barrido.

El segundo capítulo concierne a la sección experimental del trabajo y presenta los arreglos y configuraciones utilizadas en la aplicación de las técnicas discutidas en el primer capítulo.

El tercer capítulo presenta los resultados obtenidos mediante las distintas técnicas discutidas en el capítulo anterior. Para el caso de las muestras de zafiro implantado con oro se presentan las temperaturas identificadas para el crecimiento de nanopartículas y recristalización del substrato de zafiro, así como las distribuciones de tamaño para las nanopartículas crecidas. En cuanto a las películas delgadas de oro se presentan las curvas de correlación de las señales fotoacústicas, los espectros de absorción óptica de las películas tras la aplicación de los pulsos láser y las distribuciones de tamaño para las nanopartículas crecidas.

Las conclusiones de este trabajo y las perspectivas a futuro se plantean en el último capítulo de esta tesis.

Adicionalmente, en los apéndices de esta tesis se presentan los programas utilizados para los análisis de las señales fotoacústicas, algunas micrografías adicionales de las nanopartículas implantadas en zafiro; junto con sus distribuciones de tamaños, y la hoja de datos de la cerámica utilizada durante las pruebas fotoacústicas de las muestras de zafiro.

Conceptos preliminares

En este capítulo se presentan los conceptos básicos que se utilizarán a lo largo de este trabajo. Se comienza por una presentación del zafiro sintético (sección 1.1), sus propiedades y los defectos cristalinos que suele presentar. La siguiente sección consiste en las interacciones entre haces iónicos y la materia (sección 1.2). En ésta se discuten los procesos que ocurren cuando iones energéticos penetran la matriz de un sólido, haciendo énfasis en la manera en que su estructura cristalina es alterada. A continuación se discute el depósito de películas delgadas por erosión catódica (sección 1.3). Adicionalmente, se presenta una sección sobre la formación de nanopartículas metálicas al irradiar películas delgadas con pulsos de láser (sección 1.4). También se presenta una sección sobre la teoría clásica de nucleación en sus formas homogénea y heterogénea (sección 1.5).

Tras esto se presentan las secciones referentes a las técnicas de caracterización utilizadas en este trabajo: la espectroscopía de extinción óptica (sección 1.6), la fotoacústica por láser pulsado (sección 1.7) y la microscopía electrónica de barrido (SEM) (sección 1.8). En cada una de estas últimas secciones se presenta la teoría general detrás de cada una de las técnicas de caracterización y su relevancia para este trabajo.

1.1. Zafiro sintético

El óxido de aluminio, o alúmina, se presenta en la naturaleza como *corindón* ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), *gibbsita* ($\gamma\text{-Al(OH)}_3$), *bohemita* ($\gamma\text{-AlOOH}$) y *diásporo* ($\alpha\text{-AlOOH}$). La presencia de impurezas en el corindón modifica su color, lo cual da lugar a piedras preciosas como el rubí (Cr^{+3}) y el zafiro (Ti^{+4}) [1]. Por otro lado, en el caso de la cristalografía, el material producido por la fusión y recristalización de la alúmina se conoce como zafiro sintético y comparte tanto su estructura como estequiometría con el corindón.

El zafiro sintético de las muestras utilizadas en este trabajo es $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Dicho zafiro está compuesto por iones de Al^{+3} y O^{-2} y cuenta con su eje óptico orientado de manera ortogonal a su superficie, a lo largo de la dirección c (0001) [2]. La presencia del α en su fórmula química indica que su estructura es idéntica a la del corindón.

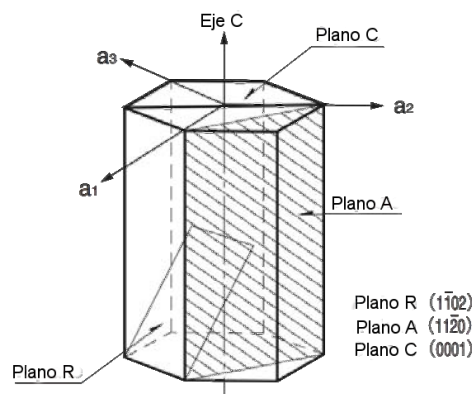


Figura 1.1: Direcciones principales para el sistema hexagonal del óxido de aluminio [3].

1.1.1. Propiedades del zafiro

La estructura del óxido de aluminio ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) puede ser descrita como el resultado del empaquetamiento compacto hexagonal de aniones de oxígeno (O^{-2}) en el que dos tercios de los intersticios octaédricos están ocupados por cationes de aluminio (Al^{+3}) [2]. Debido a la estructura romboédrica, y a los enlaces iónicos y covalentes entre el aluminio y el oxígeno, el zafiro es altamente resistente a las dislocaciones. También es un excelente aislante eléctrico y cuenta con una absorción óptica pequeña en los intervalos visible y ultravioleta, aunque la presencia de defectos cristalinos e impurezas modifica sus propiedades espectroscópicas. Tales propiedades han hecho que el zafiro tenga una gran cantidad de aplicaciones en equipo óptico, así como material refractario, como abrasivo y en la producción de aluminio.

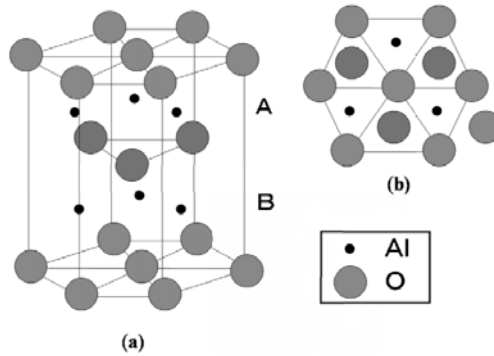


Figura 1.2: a) Estructura del óxido de aluminio, b) Vista superior de la misma estructura [4].

Además del $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, existen otras fases estructurales cristalinas para la alúmina. Éstas se pueden catalogar en dos categorías: aquellas en las que los aniones de oxígeno tienen una estructura cúbica centrada en las caras o aquellas en las que el oxígeno tiene un empaquetamiento compacto hexagonal. La formación de uno u otro tipo de fase estructural se debe a la distribución de los cationes de aluminio [5]. En la tabla 1.1 se presentan las diferentes estructuras metaestables para la alúmina.

Estructura cúbica centrada en las caras	Estructura de empaquetamiento compacto hexagonal
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$
$\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$
$\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$
$\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$	

Tabla 1.1: Fases estructurales metaestables para la alúmina.

En general, las distintas fases estructurales presentan pequeñas variaciones entre sí, por lo que tienen propiedades muy similares y prácticamente las mismas aplicaciones. De todas las fases estructurales de la alúmina, la $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ es la más estable, por lo que suele ser el producto final de la aplicación de tratamientos térmicos a las otras fases estructurales. La figura 1.3, presentada por Levin y Brandon, hace explícitos los intervalos de temperatura de transición entre las distintas fases estructurales de la alúmina.

Los intervalos de temperatura de la figura 1.3 tienen un gran rango de valores debido a los posibles grados de policristalinidad del zafiro, la cantidad de impurezas presentes y los tratamientos térmicos previos. Asimismo, las transiciones presentadas no han mostrado ser reversibles ante la reducción de la temperatura. Algunos estudios han demostrado la transformación directa de alúmina entre las fases estructurales γ a α , pero en éstos se utilizaron geles de nitrato de aluminio y muestras de zafiro γ de decenas de nanómetros ([6] y [7]).

Suponiendo que las muestras de zafiro utilizadas en este trabajo están formadas únicamente por $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, en la tabla 1.2 se presentan algunas de sus propiedades de acuerdo al fabricante (Guild Optical Associates).

1.2. Implantación iónica

La implantación iónica es una técnica altamente precisa, controlable, reproducible y selectiva que se utiliza para introducir casi cualquier tipo de impurezas en el interior de sólidos [8]. Debido a la selección de iones en función de su energía y masa, por medio de campos magnéticos selectores, la técnica garantiza la pureza de los

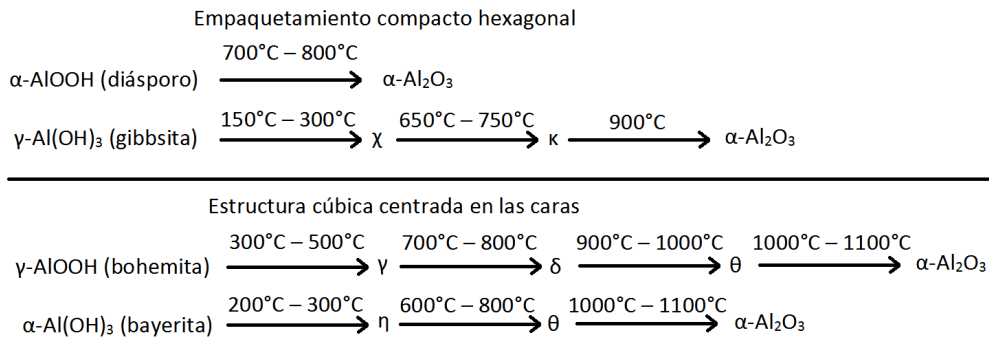


Figura 1.3: Transiciones entre las distintas fases estructurales de la alúmina [5].

Punto de fusión	2053 °C
Conductividad térmica	40 W/MK
Calor específico	750 J/K
Índice de refracción ($\parallel c$)	1.768
Índice de refracción ($\perp c$)	1.760
Dureza	2000 kg/mm
Densidad	3.98 g/cm ³
Velocidad del sonido	10 km/s

Tabla 1.2: Propiedades físicas del óxido de aluminio (α -Al₂O₃).

iones introducidos. El control de la concentración de los iones introducidos se realiza mediante la integración la corriente del haz, su profundidad de penetración es controlada por la energía de implantación y la distribución espacial de la implantación es controlada al enfocar el haz iónico y realizar barridos con él.

A diferencia de otras técnicas de modificación de materiales, la implantación iónica permite superar los límites de solubilidad y difusión de la matriz sólida, así como inducir o estabilizar la formación de fases metaestables, debido a que son procesos muy rápidos y fuera del equilibrio termodinámico.

En general, la implantación iónica requiere que los iones a implantar se encuentren e interaccionen con los átomos de la matriz sólida de manera aleatoria. No obstante, los efectos de canalización se deben tener en cuenta al realizar la implantación iónica. Los efectos de canalización se presentan cuando iones positivos inciden sobre un material monocristalino a lo largo de una dirección axial o planar y no se encuentran con los átomos de la matriz sólida de manera aleatoria. De esta forma, los iones viajan en el material a lo largo de los canales entre planos y direcciones cristalinas, en los cuales se depositan eventualmente.

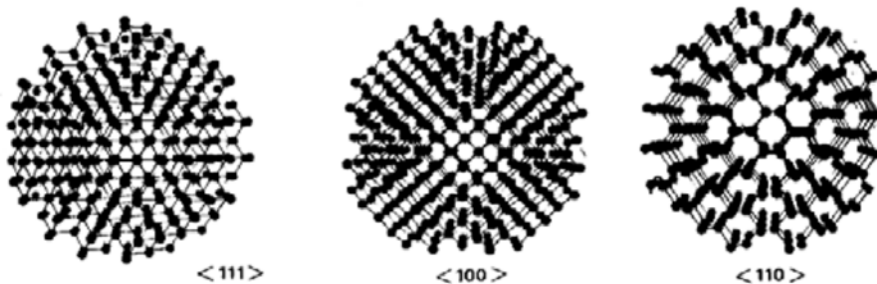


Figura 1.4: Tres orientaciones de un cristal. De izquierda a derecha se muestran orientaciones en las que los efectos de canalización serán mayores. [9]

La introducción de los iones metálicos en la matriz sólida modifica las propiedades eléctricas, ópticas, químicas y mecánicas del material original. Dependiendo de los iones utilizados y de la matriz sólida original, los cambios se pueden deber a daños causados por la implantación, a la generación de esfuerzos nuevos o la formación de nuevas aleaciones al interior del material.

Los daños que la implantación iónica produce en la matriz sólida se deben a los múltiples impactos de cada uno de los iones con ésta. Tales daños se producen por la gran cantidad de desplazamientos que los átomos

de la matriz sólida experimentan al ser impactados por los iones. En general, los daños causados a la matriz y la cascada de colisiones asociada a cada ión implantado serán factores determinantes de las propiedades del material producido [8].

1.2.1. Interacciones entre haces iónicos y la matriz sólida durante la implantación

Cuando un sólido es impactado por un haz iónico, se presenta una variedad de efectos a través de los cuales los iones son frenados y su energía es disipada. Éstos pueden ser clasificados en dos grandes grupos: pérdidas nucleares de energía y pérdidas electrónicas de energía [10]. Las pérdidas nucleares de energía, o *frenado nuclear* $\left(\frac{dE}{dx}\right)_n$, se deben a la dispersión elástica entre el ión incidente y los átomos del sólido. Las pérdidas electrónicas de energía, o *frenado electrónico* $\left(\frac{dE}{dx}\right)_e$, se deben a la dispersión inelástica que resulta de la interacción entre las nubes electrónicas de los iones y de los átomos del sólido.

Cuando un ión penetra en una matriz sólida, la distancia que viaja en su interior (R) se define como

$$\frac{dE}{dx} = \left(\frac{dE}{dx}\right)_n + \left(\frac{dE}{dx}\right)_e \quad (1.1)$$

$$R = \int_{E_0}^0 \frac{dE}{\frac{dE}{dx}} = \int_{E_0}^0 \frac{dE}{NS(E)} \quad (1.2)$$

En donde $S(E) = N^{-1} \frac{dE}{dx}$ es la sección transversal de frenado y N es la densidad atómica. Como la ecuación 1.2 indica, la sección transversal de frenado se puede considerar como la energía perdida promedio por el ión en cada evento de dispersión [11]. Es importante notar que R no es la profundidad de penetración de los iones, ya que ésta se mide de manera ortogonal a la superficie del sólido y R es la longitud total recorrida por el ión.

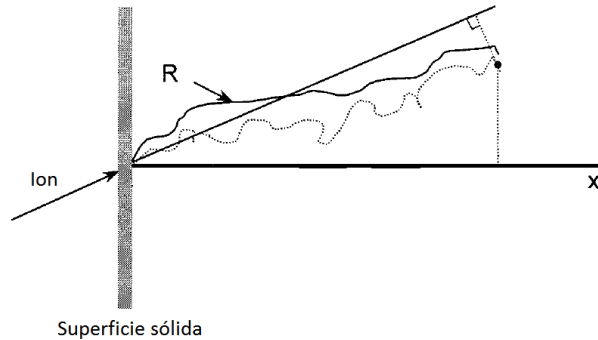


Figura 1.5: Distancia de penetración (R) de un ión en un sólido [10].

En aquellos casos en que la matriz sólida está formada por más de un elemento, es necesario considerar las secciones transversales de frenado para cada elemento componente. En el caso de un material formado por dos elementos distintos (A_n, B_m), tal sección transversal total está dada por la *Regla de Bragg* [11]

$$S(E)_T = nS_A + mS_B \quad (1.3)$$

En donde A_n y B_m corresponden a los elementos que componen al material, n y m corresponden al número de átomos de dichos elementos en la fórmula química y S_A y S_B corresponden a las secciones transversales de frenado de cada elemento.

De esta forma también se puede escribir la pérdida de energía de un ión al penetrar en el material compuesto como

$$\left(\frac{dE}{dx}\right)_T = NS(E)_T = N(nS_A + mS_B) \quad (1.4)$$

Los parámetros principales que determinan la pérdida de energía de un ión al penetrar en un sólido son la energía de implantación (E_0) y las masas (M_1 y M_2) y números atómicos (Z_1 y Z_2) del ión y de los átomos del sólido, respectivamente [10] [12]. A partir de esto se pueden establecer tres regímenes para las cascadas de impactos:

- El primer régimen se presenta cuando predomina el frenado electrónico. En este caso el daño al sólido no se debe a las colisiones entre iones y los átomos del sólido, ya que éstas se presentan con poca frecuencia.
- El segundo régimen se presenta cuando predomina el frenado nuclear y los átomos del sólido cumplen que $Z_2 < 20$ ([13] y [14]). En este caso el daño se presenta debido a un mayor número de colisiones entre los iones incidentes y los átomos del sólido, aunque tales colisiones se pueden considerar como binarias.
- El tercer régimen se presenta cuando predomina el frenado nuclear y los átomos del sólido cumplen que $Z_2 > 20$ ([13] y [14]). En este caso la cantidad de colisiones entre los iones incidentes y los átomos del sólido es tal que se producen *spikes térmicos*, en los cuales la colisión inicial tiene como resultado el movimiento simultáneo de un gran número de los átomos del sólido en un volumen pequeño.

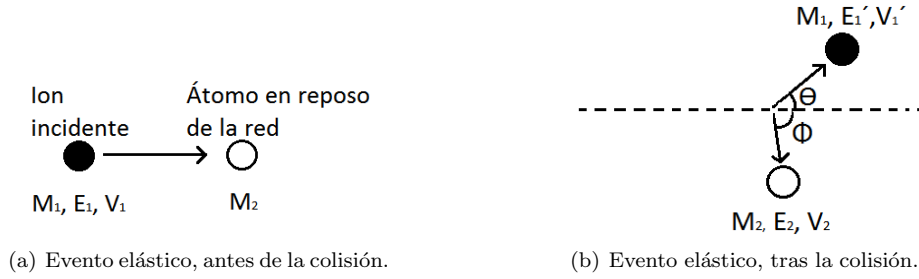


Figura 1.6: Dispersión elástica entre un ión incidente y un átomo de la red.

Una forma de modelar las interacciones elásticas entre un ión incidente y uno de los núcleos de los átomos del sólido es a través de la teoría clásica de dispersión. En ésta, el ión incidente ve modificada su trayectoria por un ángulo Θ tras impactarse contra uno de los átomos de la red y cederle parte de su energía cinética. Por otra parte, el átomo impactado recula con un ángulo Φ . A partir de la conservación del momento lineal y de la energía cinética se tiene que

$$M_1 V_1 = M_1 V_1' \cos \Theta + M_2 V_2 \cos \Phi \quad (1.5)$$

$$0 = M_1 V_1' \sin \Theta + M_2 V_2 \sin \Phi \quad (1.6)$$

$$\frac{M_1 V_1^2}{2} = \frac{M_1 V_1'^2}{2} + \frac{M_2 V_2^2}{2} \quad (1.7)$$

Si en lugar de utilizar el sistema coordenado del laboratorio utilizamos el sistema coordenado del centro de masas tenemos que

$$\vec{r}_{cm} = \frac{\vec{r}_1 M_1 + \vec{r}_2 M_2}{M_1 + M_2} \quad (1.8)$$

$$\vec{v}_{cm} = \frac{\vec{v}_1 M_1 + \vec{v}_2 M_2}{M_1 + M_2} \quad (1.9)$$

$$\vec{P}_1 + \vec{P}_2 = 0 \quad (1.10)$$

$$E_c = \frac{E_1 M_2}{M_1 + M_2} = \frac{M_c V_1^2}{2} \quad (1.11)$$

En donde $M_c = \frac{M_1 M_2}{M_1 + M_2}$ es la masa reducida y E_c la energía del sistema. A partir de esto, la energía transferida al átomo impactado está dada por

$$T = \frac{4M_1 M_2}{(M_1 + M_2)^2} E_0 \sin^2 \frac{\Theta}{2} = \frac{4E_c M_c}{M_2} \sin^2 \frac{\Theta}{2} \quad (1.12)$$

Por otra parte, el ángulo de dispersión Θ se puede escribir en términos del parámetro de impacto p , la distancia de mínimo acercamiento r_{min} y el potencial $V(r)$ [15]

$$\Theta = \int_{r_{min}}^{\infty} \frac{p dr}{r^2 \sqrt{1 - \frac{V(r)}{E_c} - \frac{p^2}{r^2}}} \quad (1.13)$$

En la ecuación 1.13 el parámetro de impacto es la proyección de la distancia de colisión efectiva entre el ión y el átomo. Los núcleos del ión y del átomo no se tocan, pero el parámetro de impacto consiste en un círculo de área πp^2 en torno al átomo objetivo. Si el ión, u otro átomo, pasa por dicho círculo, la partícula incidente será deflectada un ángulo θ_c .

En general, no existe una función potencial única que modele la interacción entre cualquier par de átomos para cualquier energía. Sin embargo, uno de los modelos utilizados es el potencial interatómico de Coulomb

$$V(r) = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{r} \quad (1.14)$$

El cual, al ser sustituido en la ecuación 1.13 nos presenta la ecuación siguiente

$$\Theta = \int_{r_{min}}^{\infty} \frac{p dr}{r^2 \sqrt{1 - \frac{Z_1 Z_2 e^2}{E_c r} - \frac{p^2}{r^2}}} \quad (1.15)$$

1.2.2. Daños causados a la red cristalina

La matriz de un sólido sólo es dañada cuando la energía que un ión le transfiere a un átomo de la red es suficiente como para desplazarlo de su posición ([12] y [16]). Tal transferencia de energía se realiza únicamente a través de las interacciones elásticas ión-núcleo. Si el material sobre el que inciden los iones tiene una estructura cristalina, sus átomos componente estarán, además, ligados a sus vecinos con cierta energía E_d . De esta forma, el átomo impactado será desplazado de su posición si la energía transferida por el ión cumple que $T > E_d$.

Una vez que se produce el desplazamiento, el átomo desplazado actuará como un segundo proyectil (con energía $E' = T - E_d$) que también perderá energía a lo largo de su propia serie de impactos. En aquellos casos en que E' sea suficientemente grande, el proyectil secundario también arrancará átomos de sus posiciones, dando lugar a un proceso que se conoce como *cascada de impactos*.

El número de átomos desplazados en cada cascada de impactos se puede aproximar gracias al trabajo de Kinchin y Pease [17]. En 1955 ellos propusieron que los desplazamientos de los átomos se producen por la interacción de Coulomb entre el proyectil y el átomo objetivo. Tal interacción es prácticamente eliminada a una distancia de $a_0/Z^{1/2}$ (con a_0 el radio de Bohr) por los electrones de apantallamiento de las partículas que colisionan. De esta forma, Kinchin y Pease determinaron que el número de átomos desplazados en cada cascada de impactos está dado por

$$N_d = \frac{E}{2E_d} \quad (1.16)$$

Donde E es la energía del primer átomo que es impactado. Una aproximación que también contempla la contribución del frenado electrónico fue propuesta por Sigmund en 1969 [18]

$$N_d = \frac{\psi \nu(E)}{2E_d} \quad (1.17)$$

En donde $\nu(E)$ es la energía que no es perdida por excitaciones electrónicas y $\psi \sim 0.8$ es un factor que depende de la interacción atómica.

Entre los daños producidos por la implantación se encuentran los defectos de Frenkel (o par vacancia-intersticio), los pares vacancia-impureza, divacancias, la generación de líneas de dislocación, la generación de zonas amorfas y la generación de fases estructurales distintas ([12] y [19]).

Los defectos de Frenkel consisten en el arranque de un átomo de un sólido y su eventual colocación en una posición intersticial. Los pares vacancia-impureza son formados por la difusión de una vacancia a una posición de la red contigua a una de las impurezas insertadas. Las divacancias son defectos formados por el arranque de átomos contiguos o por la difusión de vacancias que se colocan una seguida de la otra. Las líneas de dislocación pueden ser producidas por la aglomeración de varios defectos puntuales. En el caso de las zonas amorfas, éstas son generadas por el desplazamiento de una gran cantidad de átomos en un volumen muy pequeño. Tales zonas pueden generar una fase estructural estable o metaestable cuando la energía interna de una zona amorfa coincide con la de una zona con gran cantidad de defectos [12].

1.3. Depósito de películas delgadas por pulverización catódica (sputtering)

En la sección anterior se discutieron las interacciones entre haces iónicos y la materia, aunque se hizo un enfoque únicamente a la implantación de iones en sólidos. En esta sección el enfoque se hace a las interacciones en las que se arrancan átomos de un sólido cuando se hace incidir iones sobre éste.

La pulverización catódica es una de las técnicas más empleadas para depositar películas delgadas. En ésta se hace incidir iones energéticos, generados al excitar gas de argón, sobre un blanco compuesto del material a depositar. Debido a la transferencia de momento a los átomos del blanco, algunos de éstos son arrancados y viajan hasta depositarse sobre las superficies del sistema, incluyendo la del sustrato.

Existen varias maneras de realizar depósitos de películas delgadas por pulverización catódica: por corriente directa, por radiofrecuencias, por magnetrón y reactiva [20]. El primer caso es útil cuando se quiere hacer depósitos con objetivos de materiales conductores. En la figura 1.7 se presenta un esquema de un arreglo sencillo para la pulverización catódica por corriente directa.

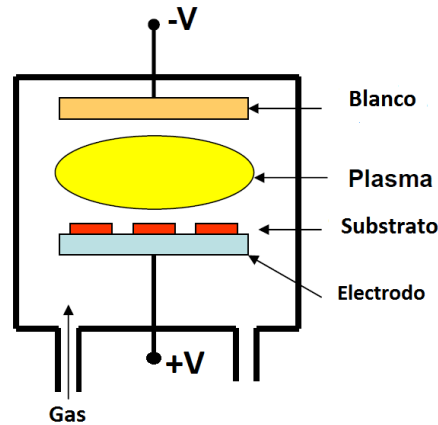


Figura 1.7: Arreglo para pulverización catódica por corriente directa.

Como la figura 1.7 muestra, el arreglo consiste de un sistema de electrodos con un eje central común. Tal arreglo se encuentra al interior de un sistema de vacío. Tras evacuar el sistema, se introduce gas de argón a éste y se aplica una diferencia de potencial del orden de kV.

Al aplicar tal diferencia de potencial, algunos de los electrones del argón son acelerados y, debido a la energía que adquieren por el campo eléctrico, algunos de ellos ionizan los átomos de argón con los que colisionan. Al hacer esto se producen electrones secundarios adicionales que contribuyen a la ionización del argón.

Tras su ionización, los iones de argón Ar^+ se dirigen hacia el blanco. La colisión entre el ión incidente y el blanco resulta en el arranque de átomos del blanco y su eventual depósito sobre el sustrato o la superficie interior de la cámara de vacío.

El segundo caso, de pulverización catódica por radiofrecuencias, permite el depósito de películas con objetivos no conductores. Esto se debe a que durante medio ciclo de operación los iones de argón son dirigidos hacia el blanco y arrancan algunos de sus átomos, mientras que durante la otra mitad del ciclo los electrones que pertenecían al argón se dirigen hacia el blanco [21]. Debido a la menor masa y mayor movilidad de los electrones, éstos contribuyen a la formación de una carga negativa en el blanco, lo cual contribuye a arrancar más átomos durante ciclos de operación posteriores.

El tercer caso, de pulverización catódica por magnetrón, es una mejora de la pulverización catódica por corriente directa [22]. En este caso se añaden imanes permanentes por debajo del objetivo, los cuales generan un campo magnético en la proximidad del objetivo. Tal adición evita la producción de daños a la película delgada debido al plasma de argón y modifica las trayectorias que los electrones libres siguen, permitiendo la generación de más electrones secundarios y más iones de argón. De esta forma se tiene una mayor velocidad de arranque de átomos del blanco y del depósito de la película delgada.

El último caso, de pulverización catódica reactiva, suele utilizar gases como oxígeno y nitrógeno, o una combinación entre argón y dichos gases, para la generación de los iones. El uso de gases reactivos permite el depósito de películas formadas por óxidos metálicos o cerámicas en lugar de películas puras.

Una forma de caracterizar un proceso de depósito de películas delgadas por pulverización catódica es a través de su rendimiento [23]. Éste se define como el número de átomos arrancados por cada ión incidente

$$S = \frac{N_a}{N_i} \quad (1.18)$$

En donde N_a es el número de átomos arrancados y N_i el número de iones incidentes.

El rendimiento de la pulverización depende de la energía de los iones incidentes, sus masas y las de los átomos del blanco y la energía de enlace entre los átomos del blanco.

$$E_u = \frac{U_0}{\gamma_m (1 - \gamma_m)} \quad (1.19)$$

$$\gamma_m = \frac{4m_i m_o}{(m_i + m_o)^2} \quad (1.20)$$

En donde m_i y m_o son las masas del ión incidente y del átomo del blanco, U_0 es la energía de vaporización del blanco y γ_m se conoce como el parámetro de transferencia de energía.

1.4. Síntesis de nanopartículas por láser pulsado

Una de las desventajas del crecimiento de nanopartículas a través de un proceso de implantación iónica seguido por un tratamiento térmico radica en que no es posible generar arreglos nanoestructurados ([24], [25]). Una forma de resolver tal problema consiste en utilizar radiación láser, a energías inferiores al umbral de ablación del sustrato, para estimular la formación de nanopartículas en zonas específicas.

En la literatura se reporta el uso de láseres en las regiones infrarroja y ultravioleta ([24], [26], [27], [25], [28]) para tal efecto. En aquellos casos en que se utiliza una radiación UV intensa sobre películas delgadas depositadas sobre vidrio, se ha reportado tanto la formación como la inserción de las nanopartículas formadas en el vidrio ([24], [26]). En las películas utilizadas en este trabajo el interés estuvo limitado a la formación de las nanopartículas y no a su posible inserción en el vidrio.

En general, la técnica se puede utilizar a temperatura y presión ambiente, controlando únicamente el espesor de la película depositada y la energía del láser. El uso de películas de metales nobles con composiciones y distribuciones espaciales distintas permite el control espacial de la resonancia de plasmón de superficie, lo cual es de gran dificultad al trabajar únicamente con la implantación iónica y un posterior tratamiento térmico.

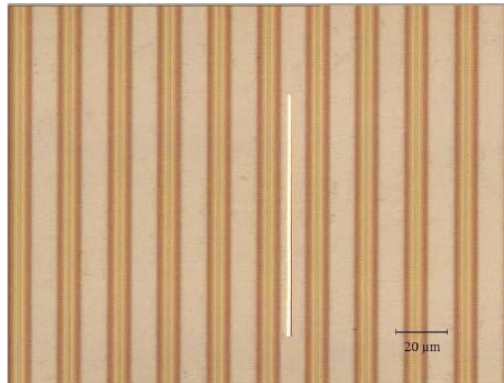


Figura 1.8: Microscopía óptica de líneas de nanopartículas crecidas al irradiar películas delgadas de oro con láser [24].

Henley y su equipo realizaron un estudio sistemático considerando distintos espesores de película delgada (4-10 nm), diferentes fluencias (250-1300 mJ/cm²) y diferente número de pulsos. Ellos reportan ([26]) que para una longitud de onda en la región UV fija y un único pulso, existe una fluencia umbral por debajo de la cual sólo se presenta la formación de nanopartículas y por encima de la cual se tiene la formación y su implantación. Tal fluencia umbral decrece conforme el espesor de la película aumenta. Asimismo, al trabajar con fluencias y espesores de película fijos, ellos observaron que al utilizar múltiples pulsos la fluencia umbral era menor que con un único pulso.

Algunos de los mecanismos propuestos para explicar tales observaciones son que la eficiencia de la transmisión de energía crece para espesores de película mayores, lo cual permite el uso de una fluencia umbral menor. También se ha propuesto que conforme inciden pulsos equienergéticos consecutivos, la morfología de la superficie de la película se modifica, teniendo como resultado una reducción en la fluencia umbral. Finalmente, al utilizar energías altas para los pulsos se puede esperar una remoción de parte de la película, así como la modificación de algunas regiones del sustrato debajo de ella. Esto puede tener como resultado la evaporación de algunas secciones de la película que después son atrapadas por el sustrato y forman nanopartículas.

1.5. Teoría clásica de nucleación (homogénea y heterogénea)

El término *nucleación* se refiere a la formación de fases termodinámicas nuevas en un sistema cuando éste es llevado a un estado metaestable fuera de equilibrio. Tal estado corresponde a un mínimo local de la energía libre del sistema. [29]. La *metaestabilidad* del estado significa que es estable frente a cambios pequeños en las variables termodinámicas del sistema, pero que eventualmente evolucionará al estado correspondiente al mínimo global de la energía libre del sistema.

1.5.1. Nucleación homogénea

Supongamos que contamos con un sistema con una fase final B y una fase metaestable A , y que el sistema se encuentra inicialmente en la fase A . Para que la transición $A \rightarrow B$ se pueda llevar a cabo, es necesario que el sistema supere un máximo local de su función de energía libre, el cual corresponde a un estado de equilibrio inestable. Durante tal transición se presenta la formación de pequeños *núcleos* de la nueva fase termodinámica B que crecen hasta que el sistema se encuentra en su nueva fase.

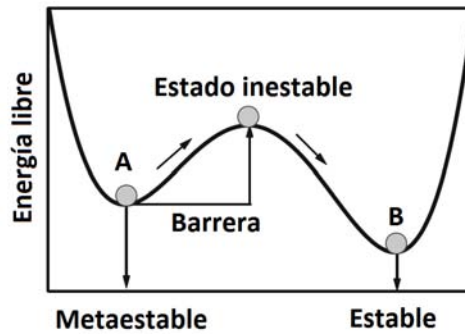


Figura 1.9: Esquema de la transición de la fase metaestable A a la fase estable B [29].

La teoría clásica de nucleación surge del trabajo de Gibbs, Volmer, Becker y Döring, quienes estuvieron interesados en estudiar la condensación de vapor a líquido [30]. No obstante, su tratamiento se ha extendido a la formación de cristales y consiste en lo siguiente [30].

La energía libre de Gibbs ΔG necesaria para la nucleación se puede determinar al considerar la diferencia de energía libre de Gibbs superficial (ΔG_S) entre una partícula esférica sólida (de radio r) y la solución en la cual se encuentra inmersa y la energía libre de Gibbs volumétrica de la partícula una vez que ocupa al sistema completo ($\Delta G_V, r \rightarrow \infty$). Es decir

$$\Delta G = \Delta G_S + \Delta G_V = 4\pi r^2 \gamma + \frac{4}{3}\pi r^3 G_v \quad (1.21)$$

Donde γ es la tensión interfacial, y G_v es la energía libre de la transición por unidad de volumen. Ambos términos de la ecuación 1.21 son de signos opuestos y debido a su diferente dependencia en r , la función ΔG cuenta con un punto máximo ΔG_{max} . Tal máximo está asociado con un radio crítico r_c para la partícula esférica, el cual se puede determinar al derivar la ecuación 1.21 e igualarla a 0.

$$\frac{d\Delta G}{dr} = 8\pi r \gamma + 4\pi r^2 G_v = 0 \quad (1.22)$$

A partir de lo cual se obtienen r_c y ΔG_{max} como

$$r_c = -\frac{2\gamma}{\Delta G_v} \quad (1.23)$$

$$\Delta G_{max} = \frac{4\pi r_c^2}{3} \quad (1.24)$$

Esto nos indica que el comportamiento de una fase metaestable depende de su tamaño, puede crecer o reducirse pero su energía libre siempre tenderá a reducirse. De esta forma r_c corresponde al tamaño mínimo que un núcleo debe tener para continuar con el proceso de nucleación; si $r < r_c$ el núcleo se disolverá o evaporará y si $r > r_c$ el núcleo continuará creciendo.

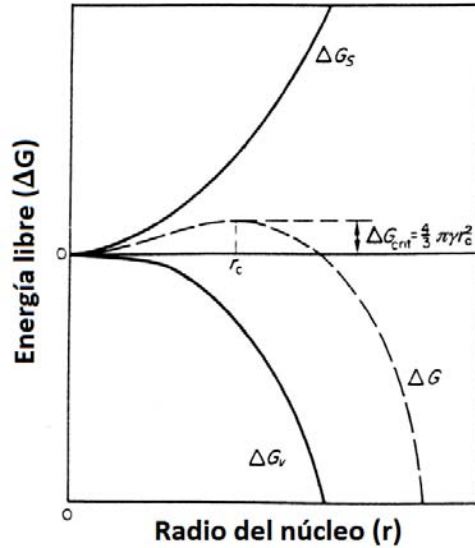


Figura 1.10: Función de energía libre en función del radio del núcleo [30].

1.5.2. Nucleación heterogénea

A diferencia de la nucleación homogénea, en la cual los núcleos de la nueva fase se pueden formar en cualquier parte del sistema, en la nucleación heterogénea se tienen regiones preferenciales para la nucleación [31].

El caso de la nucleación heterogénea se presenta cuando núcleos de la fase estable B crecen sobre la superficie de núcleos de la fase metaestable A introducidos previamente o sobre la superficie de impurezas presentes en el sistema. Un ejemplo claro de este tipo de nucleación es la condensación de agua en la superficie de partículas suspendidas en la atmósfera.

La presencia de regiones preferenciales nos indica que la energía libre máxima ΔG_{max} para la nucleación heterogénea ($\Delta G'_{max}$) es distinta que para el caso homogéneo (ΔG_{max}). A decir,

$$\Delta G'_{max} = \phi \Delta G_{max} \quad (1.25)$$

En donde $0 < \phi < 1$.

De acuerdo con la ecuación 1.21, la tensión interfacial (γ) es uno de los factores que afectan el proceso de nucleación. Sin embargo, en la nucleación heterogénea se debe considerar que existe más de una interfaz. Supongamos que estudiamos la condensación de vapor de agua sobre una superficie. En este caso se tienen tensiones interfaciales sólido-líquido (γ_{sl}), líquido-gas (γ_{lg}) y sólido-gas (γ_{sg}).

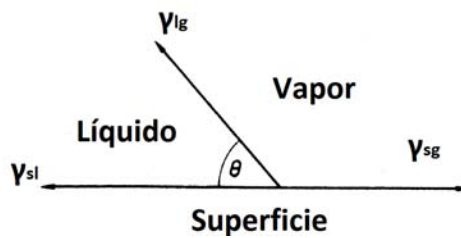


Figura 1.11: Tensiones interfaciales durante la nucleación heterogénea.

Con ayuda de la figura 1.11 tenemos que la fuerza en la dirección horizontal en la superficie de contacto está dada por

$$\gamma_{sg} = \gamma_{sl} + \gamma_{lg} \cos \theta \quad (1.26)$$

De acuerdo con Volmer ([30]) el factor ϕ de la ecuación 1.25 se puede expresar como

$$\phi = \frac{(2 + \cos \theta) (1 - \cos \theta)^2}{4} \quad (1.27)$$

Lo cual nos presenta tres casos distintos:

- $\theta = \pi$, $\phi = 1$ Y el cambio de energía libre para el caso heterogéneo coincide con el del caso homogéneo. Esto se presenta cuando no existe afinidad entre el agua y la superficie.
- $0 < \theta < \pi$, $\phi < 1$ Y el cambio de energía libre para el caso heterogéneo es menor que para el caso homogéneo. Eso se presenta cuando hay afinidad parcial entre el agua y la superficie.
- $\theta = 0$, $\phi = 0$ Y el cambio de energía libre es igual a 0. En este caso la afinidad entre el agua y la superficie es completa, por lo que la energía requerida para la nucleación es 0.

1.6. Extinción óptica

Cuando la luz incide sobre un material, las cargas eléctricas que lo componen se acoplan al movimiento ondulatorio del campo eléctrico de la luz incidente. Una vez que las cargas se acoplan, éstas son aceleradas y, en consecuencia, radían energía electromagnética en todas direcciones [32]. Tal radiación secundaria se conoce como la *radiación esparcida* por el material. Además de esparcir luz, las cargas que componen al material pueden absorber parte de la energía que incide sobre ellas. De esta forma, cuando la luz incide sobre un material ésta puede ser absorbida, reflejada o transmitida a través de él.

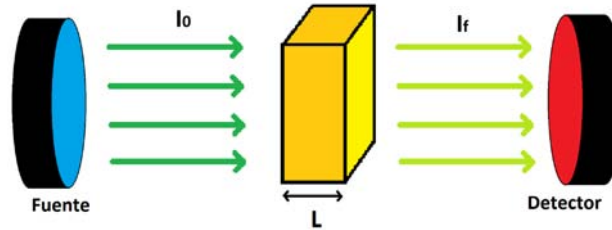


Figura 1.12: Esquema de un experimento de extinción óptica.

La figura 1.12 presenta el arreglo experimental convencional para los experimentos de espectrometría de extinción óptica. En la figura, una muestra de grosor L es iluminada por luz monocromática por uno de sus extremos. Por el lado contrario se coloca un detector que recibe la luz que atraviesa al material. La luz que incide sobre el material tiene una intensidad I_0 y la luz que el receptor capta tiene una intensidad I_f .

Debido a la interacción entre la luz y el material se tiene que $I_f < I_0$, con la relación entre éstas siendo expresada por la ley de Beer-Lambert [33].

$$I_f = I_0 e^{-\int_0^L \kappa(\lambda) N(x',t) dx'} = I_0 e^{-\alpha L} \quad (1.28)$$

En la ecuación 1.28 λ corresponde a la longitud de onda de la luz incidente, $\kappa(\lambda)$ es el coeficiente de atenuación o extinción por unidad de longitud y $N(x')$ es la distribución temporal y espacial electrónica del material.

Debido a que sólo en algunos casos se conoce tanto $N(x')$ como $\kappa(\lambda)$, la ley de Beer-Lambert se suele presentar como en la segunda igualdad, donde α es el coeficiente de extinción; α depende de la interacción entre la luz y la muestra, por lo que depende de la longitud de onda de la luz incidente y la estructura electrónica del material. De esta forma, si se controla I_0 y se mide I_f , el coeficiente de extinción nos da información sobre la estructura electrónica de la muestra.

En este trabajo la interacción electromagnética de interés se presenta entre la luz incidente y las partículas metálicas inmersas en un medio homogéneo. Para simplificar el problema se supondrá que la onda incidente presenta un frente plano y que las propiedades de las partículas metálicas pueden ser descritas punto a punto por funciones que dependen de la frecuencia.

1.6.1. Plasmón de superficie

Supongamos que se tiene una muestra con una distribución de nanopartículas metálicas en su interior y que ésta es iluminada con luz. Debido a la acción del campo eléctrico externo (E_0), que desplaza la nube de electrones de las nanopartículas, se genera una distribución de carga superficial debido a la cual los electrones de conducción de las nanopartículas oscilarán de manera coherente.

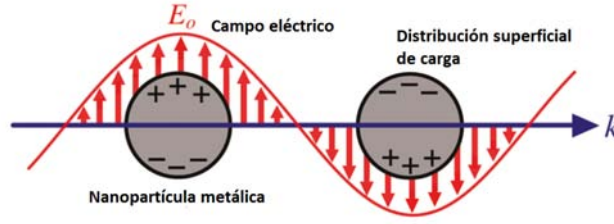


Figura 1.13: Resonancia de plasmón superficial [34].

Por otra parte, la atracción Coulombiana entre cargas de signos opuestos dará lugar a fuerzas restitutivas entre la nube electrónica de las nanopartículas y el resto de las nanopartículas. Dichas fuerzas estarán caracterizadas por las frecuencias de oscilación de las nubes electrónicas.

En general, las frecuencias de oscilación de las nubes electrónicas no coinciden con la frecuencia de la luz incidente. Una oscilación de plasma, o *plasmón*, en un metal consiste en una excitación longitudinal colectiva del gas de electrones de conducción. Cada uno de los modos de oscilación, que corresponde a una distribución de carga superficial distinta, se conoce como resonancia de plasmón de superficie [35].

La distribución de los modos de oscilación y sus frecuencias están determinados por la densidad de electrones, el tamaño y forma de la nanopartícula, su función dieléctrica y el medio en el cual está inmersa.

Las ecuaciones de Maxwell pueden ser resueltas para comprender las interacciones entre una onda electromagnética y una nanopartícula. La teoría de Mie resuelve el problema para las situaciones en que se presenta una nanopartícula esférica sólida [36]. Sin embargo, dada la gran variedad de formas geométricas en que las nanopartículas se pueden presentar, en general se requieren aproximaciones numéricas [34].

1.6.2. Ecuaciones de Maxwell y la teoría de Mie

La teoría de Mie presenta la solución para la dispersión de luz debida a una esfera metálica de radio R inmersa en un medio homogéneo e isotrópico que es iluminado por una onda plana.

Supongamos que contamos con un medio lineal, homogéneo e isotrópico en el cual penetra un campo electromagnético $[E(\vec{r}, t), H(\vec{r}, t)]$. $E(\vec{r}, t)$ es el campo eléctrico en la posición r al tiempo t y $H(\vec{r}, t)$ es lo análogo para el campo magnético.

Las ecuaciones de Maxwell para un medio material, junto con las condiciones de frontera adecuadas, nos presentan la respuesta del sistema al campo electromagnético externo aplicado [37]:

$$\nabla \cdot \vec{D} = 4\pi\rho \quad (1.29)$$

$$\nabla \cdot \vec{B} = 0 \quad (1.30)$$

$$\nabla \times \vec{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \quad (1.31)$$

$$\nabla \times \vec{H} = \frac{4\pi}{c} \vec{J} + \frac{1}{c} \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} \quad (1.32)$$

En éstas, ρ es la densidad de carga eléctrica, \vec{J} es la densidad de corriente eléctrica y c es la velocidad de la luz en el vacío. Como hemos supuesto que el sistema es lineal, tenemos que

$$\vec{D} = \vec{E} + 4\pi\vec{P} = \epsilon\vec{E} \quad (1.33)$$

$$\vec{H} = \vec{B} - 4\pi\vec{M} \quad (1.34)$$

en donde $\epsilon = 1 + 4\pi\chi_E$ es la función dieléctrica del medio, $P = \chi_E E$ y $M = \chi_M H$ son los vectores de polarización eléctrica y magnético y χ_E, χ_M son las susceptibilidades eléctrica y magnética, respectivamente.

Además, los campos \vec{E} y \vec{H} también satisfacen las ecuaciones vectoriales de Helmholtz [38]:

$$\nabla^2 \vec{E} + k^2 \vec{E} = 0 \quad (1.35)$$

$$\nabla^2 \vec{H} + k^2 \vec{H} = 0 \quad (1.36)$$

En éstas $k^2 = \omega^2 \epsilon \mu$, con μ la permeabilidad del medio y ω la frecuencia de la onda incidente.

Si la onda incidente es plana, varía armónicamente en el tiempo y si la nanopartícula es esférica y eléctricamente neutra, las ecuaciones de Maxwell toman la siguiente forma [39]:

$$\nabla \cdot \vec{E} = 0 \quad (1.37)$$

$$\nabla \cdot \vec{H} = 0 \quad (1.38)$$

$$\nabla \times \vec{E} = i\omega\mu\vec{H} \quad (1.39)$$

$$\nabla \times \vec{H} = -i\omega\epsilon\vec{E} \quad (1.40)$$

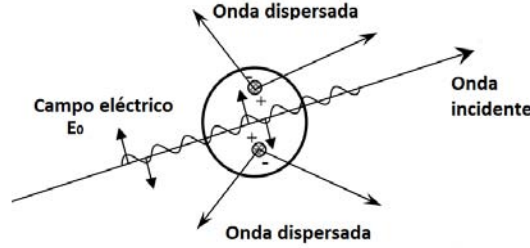


Figura 1.14: Onda electromagnética esparcida por una nanopartícula [40].

La solución de las ecuaciones 1.37 a 1.40 no es directa y un método para obtenerla se presenta en la referencia [39]. No obstante, la solución tiene la forma de una serie en la que figuran los polinomios asociados de Legendre de primer tipo, grado n y orden m , ($P_n^m(\cos\theta)$) y las funciones esféricas de Bessel ($j_n(kr)$ o $y_n(kr)$ o $h_n^1(kr)$ o $h_n^2(kr)$, todas ellas representadas por $z_n(kr)$). Los subíndices p e i indican si se trata de la solución *par* o *impar*, respectivamente. \vec{K} es una función auxiliar que puede hacer las veces de campo eléctrico o magnético dada la simetría de las ecuaciones 1.37 a 1.40.

$$\vec{K} = \nabla \times (\vec{a}\psi) \quad (1.41)$$

$$\psi_{pmn}(r, \theta, \phi) = \cos m\phi P_n^m(\cos\theta) z_n(kr) \quad (1.42)$$

$$\psi_{imn}(r, \theta, \phi) = \sin m\phi P_n^m(\cos\theta) z_n(kr) \quad (1.43)$$

Esta solución debe cumplir las condiciones de frontera entre la nanopartícula esférica y el medio circundante:

$$\left(\vec{E}_i + \vec{E}_s - \vec{E}_l\right) \times \hat{e}_r = \left(\vec{H}_i + \vec{H}_s - \vec{H}_l\right) \times \hat{e}_r = 0 \quad (1.44)$$

Utilizando esas soluciones, así como las ecuaciones 1.37 a 1.40 y las condiciones de frontera 1.44, se obtienen los campos incidentes:

$$\vec{E}_i = E_0 \sum_{n=1}^{\infty} i^n \frac{2n+1}{n(n+1)} (M_{iln}^{\vec{1}} - iN_{pln}^{\vec{1}}) \quad (1.45)$$

$$\vec{H}_i = \frac{-k}{\omega\mu} E_0 \sum_{n=1}^{\infty} i^n \frac{2n+1}{n(n+1)} (M_{iln}^{\vec{1}} - iN_{pln}^{\vec{1}}) \quad (1.46)$$

Y los campos dispersados:

$$\vec{E}_{dis} = \sum_{n=1}^{\infty} E_n (i^n a_n M_{iln}^{\vec{3}} - b_n N_{pln}^{\vec{3}}) \quad (1.47)$$

$$\vec{H}_{dis} = \sum_{n=1}^{\infty} E_n (ib_n M_{iln}^{\vec{3}} - a_n N_{pln}^{\vec{3}}) \quad (1.48)$$

En las ecuaciones para los campos incidentes y los campos dispersados a_n y b_n corresponden a los coeficientes de Mie y las funciones $M_{iln}^{\vec{1}}$, $M_{iln}^{\vec{3}}$, $N_{pln}^{\vec{1}}$ y $N_{pln}^{\vec{3}}$ surgen de expandir los campos en una serie infinita de armónicos

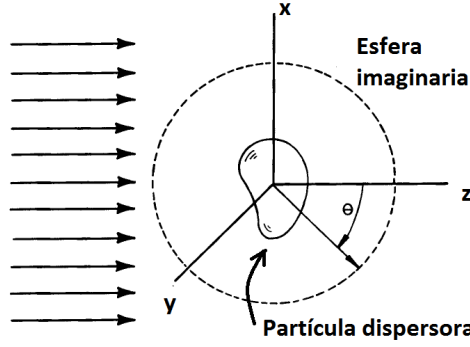


Figura 1.15: Dispersión de una onda y secciones transversales [41].

esféricos vectoriales [39]. El superíndice es $a = 1$ cuando se utilizan las funciones de Bessel esféricas $j_n(kr)$ y $a = 3$ cuando se utilizan las funciones esféricas de Hankel $h_n^1(kr)$.

Una vez que se cuenta con las funciones para los campos incidentes y dispersados, se definen cantidades físicas como la sección transversal, la cual consiste en la energía electromagnética (W) que cruza la superficie de una esfera imaginaria de radio $r \geq R$, centrada en la nanopartícula, y dividida por la irradiancia incidente (I_i). En este caso se definen las secciones transversales de absorción (C_{abs}) y dispersión (C_{dis}) [41]:

$$C_{abs} = \frac{W_{abs}}{I_i} \quad (1.49)$$

$$C_{dis} = \frac{W_{dis}}{I_i} \quad (1.50)$$

La suma de las secciones transversales de absorción y dispersión nos da la sección transversal de extinción:

$$C_{ext} = C_{abs} + C_{dis} \quad (1.51)$$

Tanto la luz incidente como la dispersada pueden ser descritas en términos de sus componentes paralelas y ortogonales al plano de dispersión. La relación entre las componentes está dada por la *matriz de dispersión* (ecuación 1.52):

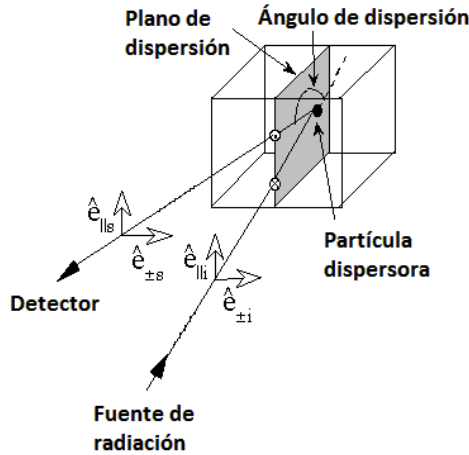


Figura 1.16: Dispersión de una onda y el plano de dispersión [15].

$$\begin{bmatrix} E_{\parallel dis} \\ E_{\perp dis} \end{bmatrix} = \frac{e^{ik(r-z)}}{-ikr} \begin{bmatrix} S_2 & 0 \\ 0 & S_1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_{\parallel i} \\ E_{\perp i} \end{bmatrix} \quad (1.52)$$

Donde S_1 y S_2 nos permiten calcular la intensidad de la luz, para cada componente de polarización, en función del ángulo de dispersión θ y de los coeficientes de Mie.

1.7. Fotoacústica por láser pulsado

Como se discutió en la sección 1.6, cuando la luz incide sobre un material, éste puede reflejarla, transmitirla o absorberla. En aquellos casos en que la luz, o parte de ella, es absorbida por el material, se producen procesos de excitación entre los átomos o moléculas que lo componen. Tales procesos consisten en el salto desde un estado fundamental a uno de mayor energía y su eventual retorno a través de procesos radiativos y no radiativos. Aquellos procesos de relajación que no están acompañados de emisión de radiación, o a cambios en el material debido a reacciones químicas, generan calor en la región iluminada por la luz [42].

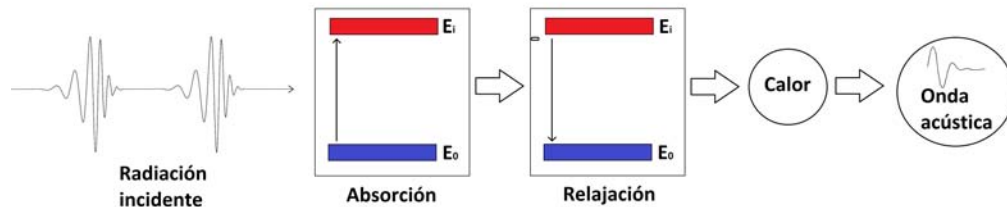


Figura 1.17: Procesos de excitación y relajación y generación de onda acústica.

Si, además, la luz es intermitente o su intensidad varía periódicamente en el tiempo, las variaciones de calor en el material también variarán en el tiempo y darán lugar a cambios de densidad y presión que tendrán como resultado la generación de ondas acústicas. Tal fenómeno es lo que se conoce como el efecto fotoacústico, el cual fue descubierto accidentalmente y reportado por Alexander Graham Bell en 1880 [43].

El equipo utilizado por Bell y su luz de excitación asociada, la luz solar, le permitió un ancho de pulso luminoso del orden de ms y una respuesta sonora de baja frecuencia. En la actualidad las fuentes de luz para la técnica fotoacústica son los láseres pulsados, los cuales permiten controlar la longitud de onda utilizada, la duración del pulso, la potencia del pulso y el intervalo de tiempo entre pulsos sucesivos.

Al utilizar pulsos luminosos de menor duración se obtiene un ancho de banda acústico mayor y una mayor cantidad de información transmitida en la onda acústica [44]. Entre ésta se encuentra información estructural, geométrica, de absorción y otros parámetros como la velocidad del sonido en el material. Asimismo, el análisis de las señales fotoacústicas permite determinar temperaturas de transición, identificar transiciones de fase o distinguir entre transiciones de fase difusas [45].

Debido a que la fotoacústica por láser pulsado depende de la absorción de energía luminosa y la subsecuente generación de calor, es una técnica complementaria a las de espectroscopía de absorción (entre las que se encuentra la espectroscopía de extinción óptica) y de fluorescencia [46], [47]. Además, gracias a que las señales de excitación y detección son de naturaleza distinta (electromagnética vs acústica), la relación señal a ruido es muy alta.

El control de la potencia del pulso láser permite trabajar en dos regímenes distintos: el régimen de *ablación* y el *termoelástico*. El régimen de ablación se presenta para potencias altas y modifica la superficie iluminada por el láser al fundir y evaporar parte del material. Por otra parte, el régimen termoelástico se presenta a potencias suficientemente altas como para generar una señal acústica, pero suficientemente bajas como para no dañar la superficie del material. Ambos regímenes arrojan información sobre el material de interés, pero el régimen termoelástico suele ser preferible debido a que no es destructivo.

1.7.1. Descripción teórica

Los modelos que se presentan a continuación fueron desarrollados por Patel y Tam [48] y por Rose [49].

El modelo de Patel y Tam se utiliza en los casos en que las muestras tienen una baja absorción óptica y el pulso de excitación tiene una duración muy corta, por lo cual la difusión térmica puede ser despreciada.

El modelo de Rose presenta una solución para los desplazamientos que ocurren al interior de una muestra cuando pulsos láser inciden sobre ella y generan vibraciones ultrasónicas. Para algunos casos especiales también presenta la partición de la energía en los modos longitudinales, transversales y superficiales de dichas vibraciones.

1.7.1.1. Modelo de Patel y Tam

Esta sección sigue la presentación del modelo de Patel y Tam de acuerdo con el modelo fenomenológico de [50].

Supongamos que la energía de cada pulso de excitación está dada por E_0 y que su ancho temporal τ_L es tal que $\tau_L \ll 1$ ms, por lo que su duración es mayor al tiempo de relajación mecánica del material (τ_R), y tal que la duración del pulso es mayor que el tiempo que le toma a la onda acústica propagarse por el cilindro de material iluminado, por lo que $\tau_L \gg \tau_a$ (figura 1.18). Asimismo, se supone que el pulso está enfocado y su distribución de energía es homogénea. Debido a la baja absorción por parte del material (con coeficiente de absorción óptica α), el pulso iluminará una sección cilíndrica de radio R_s y longitud l en su interior [50], generando una onda acústica cilíndrica que posteriormente arribará al punto r al tiempo t .

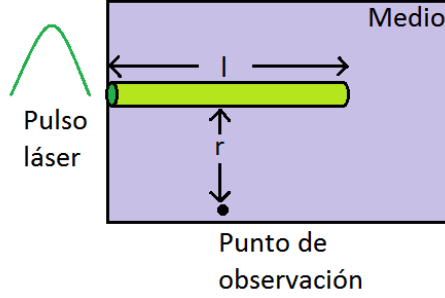


Figura 1.18: Pulso láser y efecto fotoacústico para el modelo de Patel y Tam.

La porción de energía absorbida por el material (E_{abs}) depende de la energía que incide sobre él y el cambio en la intensidad del pulso conforme éste viaja a lo largo de la muestra. Es decir

$$E_{abs} = E_0(1 - e^{-\alpha l}) \quad (1.53)$$

Para aquellos casos en que $\alpha l \ll 1$ (la muestra absorbe poca luz) se cumple que

$$E_{abs} \sim E_0 \alpha l \quad (1.54)$$

la cual corresponderá a la energía térmica que el medio ha adquirido. Si las capacidades caloríficas a presión y volumen constante (C_p , C_v) del material son conocidas, el aumento de temperatura ΔT se puede determinar de

$$E_{abs} = C_p V \Delta T \rho \quad (1.55)$$

Donde $V = \pi R^2 l$ es el volúmen iluminado y ρ es la densidad del medio. De esta forma el incremento de temperatura se puede determinar de

$$\Delta T = \frac{E_T}{\rho V C_p} = \frac{E_0 \alpha}{\pi R^2 C_p \rho} \quad (1.56)$$

Si el volumen iluminado se expande de manera adiabática e isobárica, su expansión se limitará a la dirección radial, dando lugar a una región cilíndrica de radio $R + \Delta R$. El volumen de esa región tras la expansión será

$$\pi R^2 l - \pi (R + \Delta R)^2 l = \beta V \Delta T \quad (1.57)$$

Si, además, la dilatación de la zona iluminada es muy pequeña ($\Delta R \ll R$) ocurre que

$$\Delta R \sim \frac{1}{2} R \beta \Delta T \quad (1.58)$$

A partir de lo cual, combinando las ecuaciones 1.56 y 1.58 tenemos que

$$\Delta R = \frac{E_0 \alpha \beta}{2\pi R C_p \rho} \quad (1.59)$$

Como se discutió anteriormente, la onda acústica producida se transmite de manera radial a la velocidad del sonido en el material (c_a). Una vez que la onda llegue al punto de observación, el cambio de presión en ese punto estará relacionado a la frecuencia de la onda ($\omega_a = 2\pi\nu_a$) y al desplazamiento del punto (Δx) de acuerdo con [50]

$$P = \omega_a c_a \Delta x \rho \quad (1.60)$$

Debido a que Δx es proporcional a ΔR tenemos que $\Delta x = k\Delta R$, con K la constante de proporcionalidad y

$$P = \frac{E_0 \alpha \beta \nu_a c_a k}{RC_p} = K_{prop} \frac{E_0 \beta \alpha}{C_p} \quad (1.61)$$

Donde la última igualdad proviene de sustituir la ecuación 1.59 en 1.60.

La ecuación 1.61 relaciona a la presión generada por los pulsos del láser al incidir sobre el material con las propiedades físicas de éste. Además, se ha utilizado con éxito para tres casos principales en fotoacústica: absorción de pulsos láser por una superficie, incidencia de luz cuya intensidad varía sinusoidalmente y la absorción débil de pulsos láser por muestras en bulto.

1.7.1.2. Modelo de Rose

Al igual que en el modelo de Patel y Tam, Rose considera que los pulsos láser incidentes no tienen la suficiente energía como para entrar en el régimen de ablación del material. Asimismo, sólo parte de la energía del pulso es absorbida por el material para la posterior generación de calor y expansión térmica del volumen iluminado. De acuerdo con Aki y Richards,[51]), las componentes del desplazamiento $\vec{u} = (u_1, u_2, u_3)$ del volumen iluminado están dadas por

$$u_n(x, t) = \int_V c_{ijkl} \epsilon_{kl}^T(\xi, t) * \frac{\partial G_{ni}}{\partial \xi_j}(x, \xi, t) dV \quad (1.62)$$

En donde c_{ijkl} denota a los coeficientes del tensor de rigidez del material y ϵ_{kl}^T al tensor de deformaciones transpuesto. Dicho tensor es específico para la región que, tras ser iluminada por el láser, se expande y actúa como fuente de deformación. $G_{ni}(x, \xi, t)$ es la función de Green que da la n -ésima componente del desplazamiento en la posición x al tiempo t debido a una fuerza a lo largo del eje x_i aplicada en la posición ξ al tiempo $t = 0$. El volumen de integración V corresponde al volumen en el cual la función ϵ_{kl}^T es distinta de cero y puede corresponder a una parte de la muestra o a la muestra completa. El signo $*$ denota a la operación de convolución definida como en la ecuación 1.63.

$$f(t) * g(t) = \int_0^t f(\tau)g(t - \tau)d\tau \quad (1.63)$$

Además, para la aplicación de la ecuación 1.62 se supone que la muestra se encuentra en un estado de equilibrio antes de la aparición de los esfuerzos mecánicos al tiempo $t = 0$.

Para aquellos casos en los que la fuente de deformación se puede aproximar como una fuente puntual (la zona de absorción es pequeña), se puede considerar que el origen de las coordenadas coincide con la posición de la fuente. De esta forma se tiene que

$$u_n(x, t) = \int_V c_{ijkl} \epsilon_{kl}^T(\xi, t) * \frac{\partial G_{ni}}{\partial \xi_j}(x, 0, t) dV \quad (1.64)$$

Si también se supone que las propiedades térmicas del material son isotrópicas, se tiene que

$$\epsilon_{kl}^T(x, t) = \alpha^T T(x, t) \delta_{kl} \quad (1.65)$$

Con α^T el coeficiente de expansión térmica lineal, $T(x, t)$ la temperatura de la muestra en la posición x al tiempo t y δ_{kl} la delta de Kronecker.

Suponiendo que las propiedades mecánicas del material también son isotrópicas se tiene que

$$c_{ijkl} = \mu \left(\frac{2\nu \delta_{uk} \delta_{kl} + \delta_{ik} \delta_{jl} + \delta_{il} \delta_{jk}}{1 - 2\nu} \right) \quad (1.66)$$

Con μ el módulo cortante y ν la razón de Poisson.

De esta forma, al sustituir las ecuaciones 1.65 y 1.66 en la ecuación 1.64, ésta última toma la forma

$$u_n(x, t) = \frac{E\alpha^T}{(1 - 2\nu)} \int_V T(\xi, t) * \frac{\partial G_{ni}}{\partial \xi_j}(x, 0, t) dV \quad (1.67)$$

En donde $E = \mu(1 + \nu)$ es el módulo de Young.

Las velocidades de las ondas transversal (c_T) y longitudinal (c_L), producidas por la expansión del volumen iluminado, pueden ser escritas en términos de las propiedades elásticas del material como

$$c_L^2 = \frac{2\mu(1-\nu)}{\rho(1-2\nu)} \quad (1.68)$$

$$c_T^2 = \frac{\mu}{\rho} \quad (1.69)$$

A partir de lo cual se definen las constantes siguientes:

$$\kappa = \frac{1-2\nu}{2-2\nu} = \left(\frac{c_T}{c_L}\right)^2 \quad (1.70)$$

$$\Lambda = \frac{\kappa}{\pi\mu} \quad (1.71)$$

No toda la luz que incide sobre el material es absorbida. Aquella que lo es actúa como una fuente de calor en la región de absorción. Sea $h(x, t)$ la densidad de la fuente de calor en el interior del material definida como

$$h(x, t) = QN(x)q(t) \quad (1.72)$$

Con Q el calor total entregado por el láser, $N(x, t)$ su distribución espacial normalizada en el interior del material y $q(t)$ la forma normalizada del pulso láser. Es decir

$$\int_V N(x)dV = 1 \quad (1.73)$$

$$\int_0^\infty q(t)dt = 1 \quad (1.74)$$

Debido a la absorción de luz se presentará un incremento de temperatura $T(x, t)$. Éste se puede determinar al resolver la ecuación de difusión de calor

$$\nabla^2 T - \frac{1}{k} \frac{\partial T}{\partial t} = -\frac{1}{K} h(x, t) \quad (1.75)$$

En la cual k es la difusividad térmica del material y K su conductividad térmica. La ecuación está acompañada por la condición inicial

$$\frac{\partial T}{\partial t} = 0; t \leq 0 \quad (1.76)$$

Suponiendo que no hay pérdidas de calor por conducción dentro del medio o por radiación, la condición de frontera se puede escribir como

$$\vec{n} \cdot \nabla T(x, t) = 0, x \in S, t > 0 \quad (1.77)$$

Donde \vec{n} es un vector normal a la superficie S de la muestra. Al aplicar el teorema de Gauss a la ecuación 1.77 se tiene que la integral de volumen de $\nabla^2 T$ es igual a cero, un resultado que será útil posteriormente.

Si en lugar de resolver la ecuación 1.75 separamos a la ecuación 1.67 en dos funciones distintas

$$u(x, t) = M(t) * g(t) \quad (1.78)$$

$$M(t) = \frac{E\alpha^T}{1-2\nu} \int_V T(\xi, t)dV \quad (1.79)$$

$$g(x, 0, t) = \frac{\partial G}{\partial \xi_j}(x, \xi, t) \quad (1.80)$$

y derivamos respecto al tiempo a la ecuación 1.79 tenemos que

$$\frac{dM}{dt} = \frac{E\alpha^T}{1-2\nu} \int_V \frac{\partial T}{\partial t}(\xi, t)dV \quad (1.81)$$

Lo cual, al combinar la ecuación 1.81 con la ecuación 1.75 nos permite hacer la identificación

$$\frac{E\alpha^T}{1-2\nu} \int_V \frac{\partial T}{\partial t}(\xi, t) dV = \Gamma q(t) \quad (1.82)$$

$$\Gamma = \frac{E\alpha^T}{1-2\nu} \quad (1.83)$$

La ecuación 1.82, muestra que los desplazamientos para una fuente puntual se pueden determinar únicamente a partir de los parámetros del láser ($q(t)$) y las propiedades térmicas y mecánicas del material (Γ), sin que sea necesario conocer $T(x, t)$. Es decir, que la ecuación 1.84 presenta la descripción más completa del modelo simplificado que se ha presentado.

$$\vec{u}(x, t) = \Gamma q(t) * g(x, 0, t) \quad (1.84)$$

Uno de los problemas del modelo de Rose es que sólo puede ser resuelto para geometrías sencillas. No obstante, la primera geometría que Rose propone es, básicamente, la que fue utilizada para este trabajo.

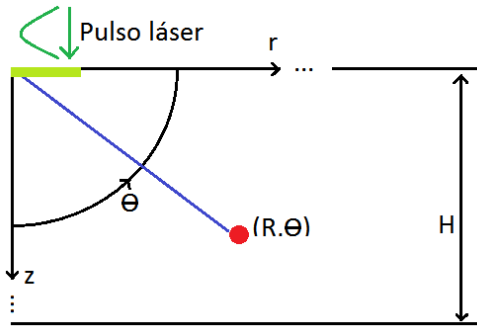


Figura 1.19: Geometría utilizada para el modelo de Rose.

Supongamos que contamos con un sistema coordenado cilíndrico y que nuestra muestra ocupa la región $z > 0$. Debido a las suposiciones hechas hasta el momento y a la simetría del problema tenemos que las propiedades mecánicas y térmicas del sistema son simétricas respecto al eje z . Supongamos, además, que el pulso láser incide sobre la muestra de manera ortogonal a su superficie en el plano $z = 0$. Debido a esto tendremos que el campo elástico producido también será simétrico respecto al eje z .

De esta forma tendremos que las soluciones a las ecuaciones de movimiento estarán dadas por

$$\Delta_r \psi = r^{-1} (r \psi_{\partial r})_{\partial r} \quad (1.85)$$

$$u_r = \phi_{\partial r} + \psi_{\partial r \partial z} \quad (1.86)$$

$$u_z = \phi_{\partial z} + \Delta_r \psi \quad (1.87)$$

En donde la notación $A_{\partial B}$ denota a la derivada parcial de la función A respecto a la variable B y $\phi(r, z, t)$ y $\psi(r, z, t)$ son funciones potenciales. Además, las componentes σ_{zz} y σ_{zr} del tensor de esfuerzos estarán dadas por

$$\sigma_{zz} = 2\mu \left(\frac{(1-\nu)}{1-2\nu} \phi_{\partial z \partial z} + \nu(1-2\nu) \Delta_r \phi - (\Delta_r \psi)_{\partial z} \right) \quad (1.88)$$

$$\sigma_{zr} = \mu(2\phi_z + \psi_{zz} - \Delta_r \psi)_{\partial r} \quad (1.89)$$

Tras esto, y la aplicación de varias transformadas integrales, Rose [49] desarrolla las funciones de Green para los desplazamientos longitudinal, transversal y para las ondas de superficie. Sus resultados se resumen a continuación.

Para el caso de las ondas longitudinales, la función de Green asociada en el punto (R, Θ) está dada por

$$g_R(R, \Theta, t) = \Lambda a R^{-1} A(\Theta) \delta(t - aR) \quad (1.90)$$

En donde $A(\Theta)$ es la función de direccionalidad para la onda longitudinal y está dada por

$$A(\Theta) = \frac{(\sin \Theta \sin 2\Theta(\kappa^{-1} - \sin^2 \Theta))^{\frac{1}{2}}}{(\kappa^{-1} - \sin^2 2\Theta)^2 + 2 \sin \Theta \sin 2\Theta(\kappa^{-1} - \sin^2(\Theta))^{\frac{1}{2}}} \quad (1.91)$$

$$\kappa^{-1} = 2 \left(\frac{1 - \nu}{1 - 2\nu} \right) \quad (1.92)$$

De esta forma los desplazamientos longitudinales en el punto (R, Θ) están dados por

$$u_r(R, \Theta, t) = DaR^{-1}Aq(t - aR) \quad (1.93)$$

$$D = \frac{(1 + \nu)}{\pi(1 - \nu)} \alpha^T \left(\frac{kQ}{K} \right) \quad (1.94)$$

Haciendo lo propio para los desplazamientos transversales para un sólido de grosor H se tiene que están dados por

$$u_z(0, H, t) = -\frac{Pq(t)}{H^2} \quad (1.95)$$

$$P = \frac{8(1 + \nu)k^{\frac{5}{2}}}{\pi(1 - \nu)K} \alpha^T Q \quad (1.96)$$

Al igual que para el modelo de Patel y Tam (ecuación 1.61), las ecuaciones 1.94 y 1.96 nos dicen que los desplazamientos del material, debido a los pulsos láser, están determinados por las propiedades mecánicas del material y los pulsos incidentes.

1.7.2. Análisis de las señales fotoacústicas

Existe una gran variedad de técnicas para estudiar señales fotoacústicas. Algunas de ellas estudian sus espectros de frecuencia y las variaciones que éstos presentan [52], otras estudian aspectos particulares de las señales como su duración, ancho de picos, señal pico-pico o cantidades derivadas como su valor RMS, su valor promedio o sus valores máximo y mínimo. El uso de una o varias técnicas depende del estudio realizado, las muestras utilizadas y el equipo disponible [53].

Supongamos que utilizamos la técnica fotoacústica para estudiar los cambios que una muestra experimenta a lo largo de un tratamiento térmico. Sea $S(T_i, t)$ el valor al tiempo t de la señal fotoacústica obtenida a la temperatura T_i . Supongamos, además, que a lo largo del intervalo de temperaturas del tratamiento térmico $T_0 < \dots < T_i < \dots < T_f$, se obtuvieron las señales $S(T_0, t), S(T_1, t), \dots, S(T_i, t), \dots, S(T_f, t)$ asociadas a cada respectiva temperatura.

La correlación cruzada del par de señales $S(T_i, t)$ y $S(T_j, t)$ es una medida de la similitud de éstas, así como de los valores temporales en los que se presentan las similitudes. La correlación cruzada se define como

$$Corr(\tau) = (S(T_i) \star S(T_j))(\tau) = \int_{-\infty}^{\infty} S^*(T_i, t) S(T_j, t + \tau) dt \quad (1.97)$$

Donde $*$ denota al complejo conjugado de la señal y compara a las señales $S(T_i, t)$ (señal de referencia) y $S(T_j, t)$ (señal de comparación). En aquellos valores de t en que las señales sean parecidas, la función de correlación cruzada $Corr(\tau)$ alcanzará sus valores máximos. Por otra parte, la función $Corr(\tau)$ tendrá sus valores mínimos para los valores de t en que no se presente similitud alguna.

Debido a que las amplitudes de las señales fotoacústicas pueden variar considerablemente entre una y otra, la correlación cruzada de cualquier par de señales fotoacústicas también presenta variaciones grandes. Ya que nuestro interés se limita principalmente a determinar las temperaturas de cambio, normalizamos la función de correlación cruzada. De esta forma, los valores de correlación cercanos a 1 corresponderán a señales muy similares (una muestra que cambia poco) y aquellos valores cercanos a 0 corresponderán a señales muy distintas (una muestra que exhibe grandes cambios).

Para realizar la comparación entre las funciones de correlación cruzada obtenidas para el análisis de correlación se utiliza a la función auxiliar $H_{est}(T)$. En ésta se asocia el valor máximo de correlación entre cada par de señales con la temperatura a la cual se registró la señal de comparación. De esta forma, al graficar la función $H_{est}(T)$ se observan los cambios experimentados por la muestra entre temperaturas de muestreo sucesivas.

1.8. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

A inicios del siglo 20 se había descubierto el comportamiento ondulatorio de partículas como los electrones. Tomando como base la descripción corpuscular de la luz propuesta por Einstein, Louis de Broglie propuso que la longitud de onda asociada a la materia estaba dada por

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv} \quad (1.98)$$

En donde $h = 6.626 \times 10^{-34}$ Js es la constante de Planck, p es el momento lineal, m es su masa y v su velocidad. La confirmación experimental a la propuesta de de Broglie fue provista por Davisson y Germer quienes reportaron, en 1927, los patrones de difracción producidos cuando electrones *lentos* incidían sobre la superficie de cristales [54].

La propuesta de de Broglie es el principio físico para la microscopía electrónica. En ésta, al utilizar voltajes de aceleración suficientemente altos, los electrones pueden alcanzar longitudes de onda del orden de centésimas de Å, con lo cual es posible observar estructuras que la microscopía óptica no es capaz de resolver. Sin embargo, al trabajar con voltajes de aceleración altos se requiere utilizar la ecuación relativista de de Broglie,

$$\lambda = \frac{h}{\left(2m_0eV \left(1 + \frac{eV}{2m_0c^2}\right)\right)^{\frac{1}{2}}} \quad (1.99)$$

En donde m_0 es la masa en reposo del electrón, e es su carga eléctrica y V es el voltaje de aceleración.

A diferencia de la microscopía electrónica de transmisión (TEM), en la que los electrones atraviesan la muestra y son después captados, en la microscopía de barrido se estudian tanto los electrones retrodispersados, los secundarios (producidos cuando los electrones incidentes, primarios, arrancan electrones de los átomos de la muestra) y, en algunos casos, también los electrones transmitidos (modo STEM) [55]. El estudio de cada uno de esos tipos de electrones nos da información distinta, aunque complementaria, sobre la naturaleza de la muestra.

Adicionalmente, aunque TEM tiene una mejor resolución espacial (menor a 10 nm), las imágenes de SEM se producen al barrer la muestra con el haz de electrones, mientras que TEM genera la imagen de la muestra de manera global. Las imágenes de SEM también permiten estudiar tanto la superficie como parte del interior del material además de presentar la rugosidad de la superficie de la muestra.

En general, un sistema de microscopía electrónica cuenta con un sistema de iluminación, una sección para el espécimen y un sistema para la formación de imágenes.

1.8.1. Sistema de iluminación del microscopio

El sistema de iluminación en los microscopios SEM, TEM o STEM está compuesto por la fuente de electrones primarios y un arreglo de lentes electromagnéticas (llamadas lentes condensadoras) que los enfoca y dirige hacia la muestra espécimen. En un microscopio SEM moderno la fuente de electrones puede ser un filamento de tungsteno, un emisor Schottky o una punta de emisión de campo.

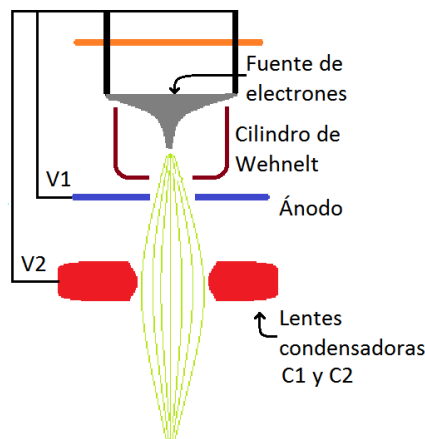


Figura 1.20: Ejemplo de un cañón de electrones para un microscopio SEM.

En el caso de los filamentos de tungsteno la emisión de electrones primarios se debe al efecto termoiónico. En el efecto termoiónico se hace pasar una corriente eléctrica por el filamento de manera que éste aumente su temperatura. El aumento de temperatura del filamento está acompañado por un aumento en la energía de los electrones de conducción de éste. Una vez que la temperatura alcanza los 2700 K, algunos de los electrones del filamento adquieren suficiente energía y escapan por la interfaz metal-vacío, con lo cual el filamento emite electrones a su entorno. Para darle una dirección de emisión preferencial a los electrones, el filamento se dobla de manera que tenga la forma de una “V”. Adicionalmente, algunos microscopios electrónicos de emisión termoiónica cuentan con el *cilindro de Wehnelt*, el cual es un electrodo que rodea al filamento y auxilia en la impartición de una dirección de movimiento a los electrones emitidos [56].

La emisión Schottky es similar a la emisión termoiónica pero incluye, además, la aplicación de un campo electrostático sobre el electrodo. El efecto de campo electrostático consiste en reducir la energía que los electrones necesitan para escapar del electrodo, por lo cual la corriente que pasa por el filamento puede ser reducida. De acuerdo con [55], la aplicación del campo aumenta la emisión de electrones en un factor de 10.

La emisión de campo consiste en la aplicación de un campo electrostático muy intenso (del orden de 10^9 V/m) sobre la punta del filamento de manera que, por tunelamiento cuántico, los electrones escapen del filamento [56]. Debido a que no se necesita aumentar la temperatura del filamento, en la emisión de campo éste puede operar a temperatura ambiente, aunque requiere de un vacío ultra alto (10^{-8} Pa).

En la tabla 1.3 se comparan algunos parámetros de operación de las fuentes de iluminación discutidas.

Parámetro	Filamento de tungsteno	Emisión Schottky	Emisión de campo
Material	W	ZrO/W	W
Temperatura K	2700	1800	300
Vacío (Pa)	$< 10^{-2}$	$< 10^{-7}$	$< 10^{-8}$
Vida útil (horas)	100	10^4	10^4

Tabla 1.3: Parámetros de operación de los sistemas de iluminación para SEM [55].

Una vez que los electrones se encuentran fuera del filamento, son acelerados a su energía cinética final K_0 por medio de un campo eléctrico paralelo al eje óptico del microscopio. El campo eléctrico es generado por una diferencia de potencial V_0 entre un par de electrodos. Uno de ellos consiste en un disco metálico con un orificio circular en su centro y se encuentra ubicado directamente por debajo del otro electrodo.

Tras emerger por el orificio el haz electrónico pasa por el sistema de lentes condensadoras. Dicho sistema está formado por, al menos, dos lentes (C_1 y C_2). Ambas redirigen al haz hacia la muestra espécimen, aunque la primera lente (C_1) es crítica para la amplificación de las imágenes de la muestra y la segunda lente (C_2) se encarga de controlar el diámetro de iluminación del haz electrónico sobre el espécimen.

La siguiente parte del sistema de iluminación consiste en un arreglo de lentes magnéticas que generan campos uniformes orientados en las direcciones x e y de un plano ortogonal al eje óptico del microscopio. Con la aplicación de los campos magnéticos se asegura que el haz electrónico esté centrado sobre la muestra, aunque su principal aplicación radica en que son utilizados para desviar al haz electrónico a lo largo del plano y barrer la muestra.

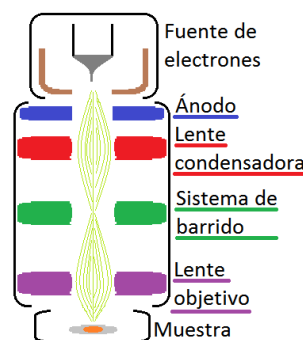


Figura 1.21: Diagrama de un microscopio SEM.

La última lente por la cual pasa el haz electrónico antes de arribar a la muestra se conoce como *lente objetivo*. Ésta se encarga de enfocar el haz electrónico en una zona con un diámetro menor a 10 nm. La resolución de

las imágenes producidas por un microscopio SEM está determinada en gran medida por la calidad de la lente objetivo del microscopio.

1.8.2. Electrones secundarios, retrodispersados, volumen de interacción y detección

Una vez que los electrones arriban a la muestra y penetran en ella, éstos son dispersados elástica e inelásticamente al interactuar con los electrones de los átomos de la muestra. La mayoría de los electrones dispersados son desviados a ángulos menores a los 90° , aunque una minoría de los electrones son dispersados elásticamente a ángulos mayores sufriendo una pérdida de energía mínima. Debido a su alta energía, buena parte de dichos electrones saldrá de la muestra y serán colectados como una *señal de electrones retrodispersados* (BSE).

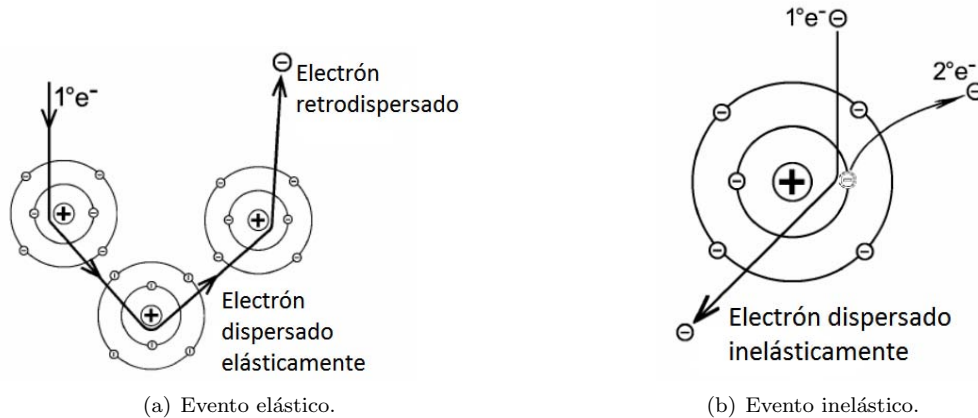


Figura 1.22: Dispersiones elásticas e inelásticas durante SEM [57].

Aquellos electrones que participan en las colisiones inelásticas no saldrán del material y serán absorbidos por él. La profundidad a la cual esto ocurre se conoce como *profundidad de penetración*. Asimismo, el volumen dentro del material en el que se ubican los electrones absorbidos se conoce como *volumen de interacción* y, debido a que los electrones se esparcen lateralmente en el sólido conforme pierden energía, también se conoce como la *pera de interacción*.

Suponiendo que la energía de los electrones incidentes sea E_0 , su profundidad de penetración (R) estará dada por la fórmula de Reimer [55]

$$R \sim \frac{aE_0^b}{\rho} \quad (1.100)$$

En donde $b = 1.35$, ρ es la densidad del material y $a = 10 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ para aquellas energías dadas en keV. A partir de la ecuación (1.100) se observa que la profundidad de penetración aumenta con la energía de los electrones incidentes y disminuye con el aumento de la densidad del material, la cual está relacionada con el número atómico (Z) de los átomos que lo componen.

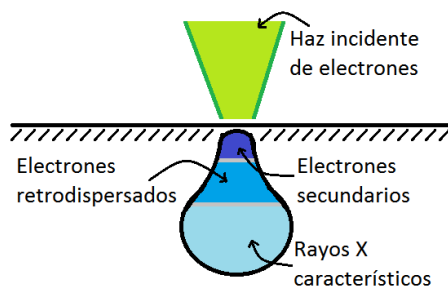


Figura 1.23: Diagrama del volumen de interacción.

En el caso de los electrones que no son retrodispersados se tiene, por conservación de la energía, que la energía perdida por los electrones primarios será adquirida por los electrones del material. Para aquellas

colisiones inelásticas que ocurren entre los electrones primarios y los electrones de valencia del material, la energía ganada por los electrones del material será suficiente como para arrancarlos de sus átomos y que viajen por el material como *electrones secundarios*. Como los electrones retrodispersados exhiben una pérdida de energía pequeña y los electrones secundarios son el resultado de colisiones inelásticas, pueden ser discriminados en función de sus energías.

Como regla general, la mayoría de los electrones secundarios serán generados al interior del material y, debido a subsecuentes colisiones inelásticas, permanecerán allí. Sin embargo, aquellos electrones secundarios generados cerca de la superficie podrán escapar del material y serán colectados como una *señal secundaria* (SE). Debido a esto, la señal secundaria tendrá una gran relación con la estructura superficial del material [58]. La profundidad límite a la cual se generan los electrones secundarios que escapan del material se conoce como *profundidad de escape*.

Usualmente, el colector de electrones secundarios se coloca en una posición lateral respecto a la muestra. Por esto se dice que las micrografías de electrones secundarios exhiben *contraste topográfico* y tienen una apariencia tridimensional que permite identificar valles y crestas en la superficie del material. En otros casos, un segundo colector de electrones secundarios se coloca en la parte inferior de la lente objetivo, con lo cual es posible captar los electrones secundarios que escapan perpendicularmente a la superficie, aunque se pierde el efecto de tridimensionalidad.

A diferencia de los electrones secundarios, los electrones retrodispersados nos dan información sobre la composición química del material estudiado. Esto se debe a que la sección transversal para colisiones elásticas es proporcional a Z^2 , por lo que las micrografías de electrones retrodispersados tendrán un mayor contraste en función del elemento químico por el cual fueron retrodispersados [59]. Asimismo, mientras que los electrones secundarios se generan cerca de la superficie, los electrones retrodispersados surgen mayoritariamente de los electrones primarios que logran penetrar en el interior del material.

Adicionalmente, los colectores de electrones retrodispersados se suelen colocar directamente por debajo de la lente objetivo y sobre la muestra. De esta forma hace un mayor énfasis en la información de composición química local en lugar de información topográfica.

1.8.3. Generación de las micrografías

Como el nombre lo indica, en la microscopía de barrido se utiliza un haz electrónico para barrer a la muestra. Dicho barrido se realiza al dividir la muestra en una cuadrícula utilizando las direcciones x e y de un plano coordenado. El tamaño asignado a las celdas de la cuadrícula está relacionado con el aumento utilizado; a un mayor aumento corresponden celdas más pequeñas y viceversa.

El barrido de la muestra se hace, viendo a la muestra “desde arriba”, de izquierda a derecha y de arriba hacia abajo. En cada una de las celdas se registran las señales retrodispersadas o las señales secundarias y a partir de su intensidad se les asigna un valor en una escala de grises [57]. De esta forma se tiene una correspondencia uno a uno entre la intensidad registrada para celda de la muestra con los píxeles la imagen que se forma en un monitor.

Desarrollo experimental

En este capítulo se presentan los protocolos experimentales seguidos para la preparación de las muestras de zafiro utilizadas (sección 2.1), los distintos tratamientos térmicos a los que fueron sometidas y las técnicas empleadas para estudiar los cambios que éstas experimentaron (sección 2.2).

También se presenta información sobre los depósitos de las películas delgadas por pulverización catódica, las condiciones de irradiación láser a las que fueron sometidas y las técnicas de caracterización que les fueron aplicadas.

Entre las técnicas de caracterización se encuentran la medición de la extinción óptica, la microscopía electrónica de barrido (SEM) y la técnica fotoacústica.

2.1. Preparación de las muestras

Los substratos de zafiro ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) sintético utilizados fueron adquiridos de Guild Optical Associates, INC. Sus dimensiones originales fueron de $20 \times 20 \times 1 \text{ mm}^3$ y su eje óptico se encuentra orientado de manera perpendicular a su superficie.

La preparación de las muestras de zafiro se realizó en dos etapas: la implantación de iones de oro en el interior del zafiro y la aplicación de un tratamiento térmico a la muestra para la formación de nanopartículas al interior de ésta. Es de gran importancia controlar las condiciones bajo las cuales se realiza cada etapa debido a que las propiedades ópticas de los nanocompuestos estarán determinadas por éstas [60].

En cuanto a las películas delgadas, éstas fueron depositadas por pulverización catódica sobre portaobjetos de vidrio Corning.

2.1.1. Implantación iónica

La implantación iónica fue la técnica utilizada para introducir iones de oro en el zafiro. La idea básica de esta técnica es acelerar iones con una energía suficiente, de manera que penetren en el interior de un sólido al que se le conoce como matriz. Entre sus ventajas se encuentran la posibilidad de aplicarla a bajas temperaturas, que permite la superación del límite de impurezas en la matriz, la posibilidad de fabricar estructuras preestablecidas mediante el uso de máscaras y el control de energía de implantación y su limpieza [61].

El equipo utilizado para la implantación fue el acelerador Pelletron de 3 MV tipo tandem, modelo 9SDH-2 y construido por la National Electrostatic Corp, que se encuentra en el Instituto de Física de la UNAM. El acelerador consiste en una fuente de iones, que produce iones del elemento a implantar, un tubo de aceleración que le permite a los iones alcanzar altas energías y una cámara de implantación en la que los iones impactan a la matriz y se introducen en ella.

La generación de iones negativos se realiza de distintas formas, dependiendo del material del cual se extraerán los iones. Se utiliza la fuente SNICS (Secondary Negative Ions by Cesium Sputtering) para generar iones de cualquier material sólido que tenga iones estables y se utiliza la fuente de radio frecuencias tipo ALPHATROSS (que genera iones negativos) para generar iones a partir de materiales gaseosos.

Para este trabajo se utilizó la fuente tipo SNICS para generar los iones de oro que fueron implantados en los substratos de zafiro. Esta fuente utiliza vapor de cesio, producido en un horno, que después se coloca entre un cátodo frío y una superficie ionizante a alta temperatura.

En el cátodo frío se coloca el material del cual se generarán los iones y la mayor parte del cesio es ionizada por la superficie a alta temperatura. De esta forma, los iones de cesio son acelerados hacia el cátodo frío y al impactarlo producen iones del material a implantar por medio de la pulverización catódica.

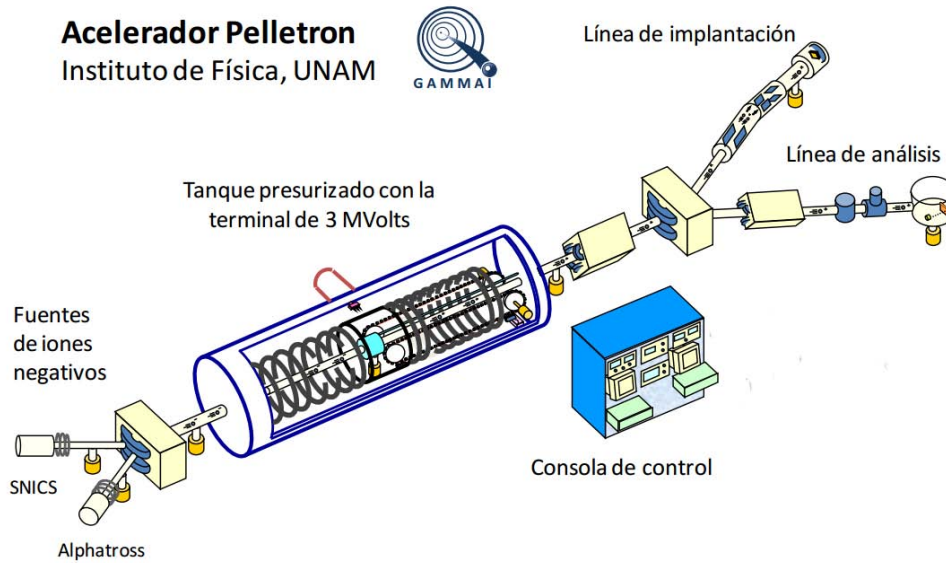


Figura 2.1: Diagrama del acelerador Pelletron del Instituto de Física de la UNAM. [62]

Mientras que algunos materiales generan iones negativos por pulverización catódica, hay otros que generan iones positivos. En el caso de los iones positivos, estos capturan electrones al pasar por el vapor de cesio y así adquieren una carga negativa. Una vez que esto ocurre, los iones negativos son redirigidos por los anillos equipotenciales del acelerador hacia el tubo de aceleración.

En el centro del acelerador se encuentra una terminal de alto voltaje que opera en el intervalo de 1 MeV a 3 MeV. Tal voltaje le proporciona la energía suficiente a los iones como para que éstos penetren en la matriz objetivo.

En el centro de la terminal de alto voltaje los iones negativos interactúan con nitrógeno que fluye de manera perpendicular a ellos. Debido al frenamiento electrónico producido por el nitrógeno, los iones negativos pierden electrones y adquieren una carga positiva. De esta forma son ahora repelidos por la terminal de alto voltaje y se dirigen hacia el otro extremo del tubo de aceleración. Una vez que los iones son expulsados del tubo, pasan por un par de cuadrupolos magnéticos que los enfoca antes de pasar al imán selector. El imán selector se encarga de dirigir al haz de interés hacia la línea de implantación y se asegura que los iones tengan la energía apropiada.

El sistema del acelerador se encuentra a un vacío del orden de 10^{-6} mbar a 10^{-8} mbar, lo cual garantiza la limpieza de la implantación y evita la pérdida de energía de los iones. Para mantener tal vacío se emplean bombas de vacío mecánicas y turbomoleculares.

La línea para implantación del acelerador cuenta con un sistema de placas paralelas que producen campos eléctricos para redirigir el haz de iones. De esta forma se puede hacer un barrido que permite irradiar, de manera uniforme, blancos de hasta 25 cm^2 que se encuentran en la cámara de implantación.

Para este trabajo se utilizó zafiro de alta pureza como sustrato. El zafiro se colocó dentro de la cámara de implantación, a una presión de 10^{-6} mbar, sobre un porta objetos colocado a un ángulo de 8° de la normal del haz respecto a la superficie del sustrato. El porta objetos se conecta a un integrador de corriente, lo cual permite calcular la carga acumulada o la afluencia de iones sobre el sustrato [15].

Para este trabajo se implantaron iones de Au^{+2} . Las muestras de oro fueron implantadas con una energía de 1.5 MeV y a una afluencia de $5 \times 10^{16} \text{ iones/cm}^2$.

2.1.2. Tratamiento térmico

Una vez que los iones de oro han sido implantados en la matriz de zafiro, se debe calentar el material para que se formen las nanopartículas en su interior. Durante el tratamiento térmico se controla el tiempo, la temperatura y la rampa de temperatura a la cual se someten las muestras con el fin de controlar los procesos de nucleación y crecimiento de las nanopartículas.

La aplicación del tratamiento térmico se hizo de manera simultánea a la aplicación de la técnica fotoacústica debido a la capacidad que la técnica fotoacústica tiene para seguir los cambios que la muestra experimenta.



Sistema de supresión de partículas neutras y de barrido de haz

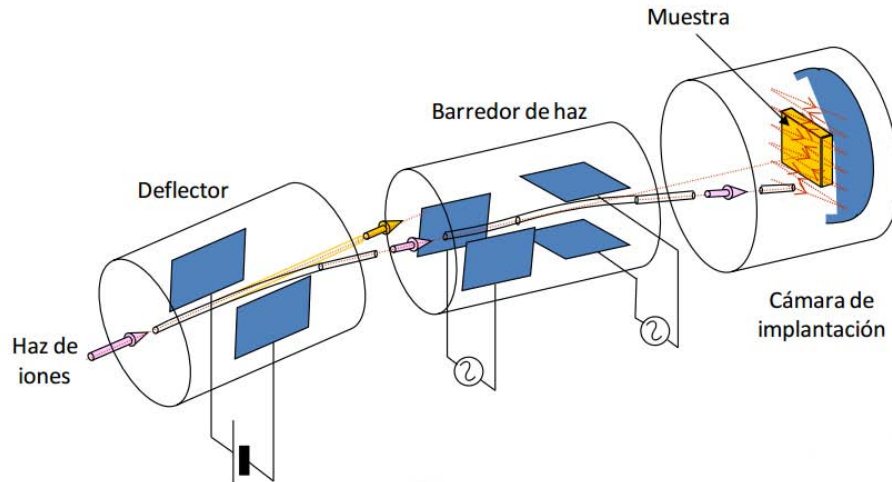


Figura 2.2: Diagrama del sistema de barrido del acelerador Pelletron del Instituto de Física de la UNAM. [62]

Debido al equipo utilizado para la técnica fotoacústica, el sustrato de zafiro implantado con oro es cortado con una sierra rotatoria de diamante en secciones de $5 \times 5 \times 1 \text{ mm}^3$.

El tratamiento térmico se realiza con la ayuda del horno tubular modelo 21100 fabricado por Thermolyne que se encuentra en el laboratorio de Fotofísica y películas delgadas del CCADET de la UNAM. El horno consiste de un sistema de varias resistencias eléctricas colocadas al interior de un material refractario que forma una cavidad tubular. En el centro de la cavidad se encuentra un termopar tipo K que se conecta, junto con el sistema de resistencias, a un sistema de control PDI al que se le programa el cambio de temperatura por minuto y la temperatura final.

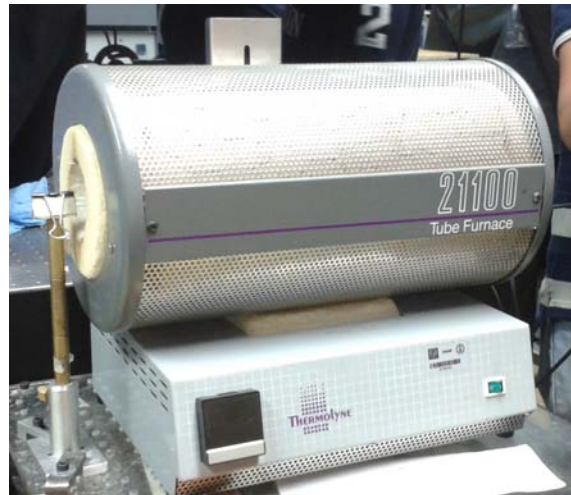


Figura 2.3: Horno tubular 21100 utilizado para la aplicación de los tratamientos térmicos.

Para este trabajo se utilizaron tres tratamientos térmicos distintos, todos ellos realizados a una atmósfera ambiente:

Tratamiento térmico I:

- Calentamiento de 20°C hasta 950°C a $30^\circ\text{C}/\text{min}$.
- 950°C durante 30 min.

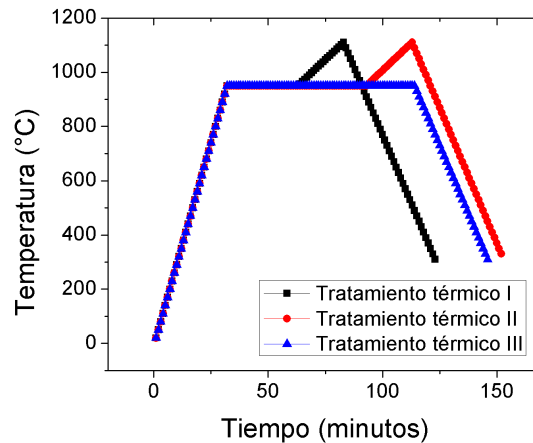


Figura 2.4: Tratamientos térmicos utilizados.

- Calentamiento de 950 °C hasta 1100 °C a 8 °C/min.
- Enfriamiento de 1100 °C hasta 300 °C a -20 °C/min.

Tratamiento térmico II:

- Calentamiento de 20 °C hasta 950 °C a 30 °C/min.
- 950 °C durante 60 min.
- Calentamiento de 950 °C hasta 1100 °C a 8 °C/min.
- Enfriamiento de 1100 °C hasta 300 °C a -20 °C/min.

Tratamiento térmico III:

- Calentamiento de 20 °C hasta 950 °C a 30 °C/min.
- 950 °C durante 80 min.
- Enfriamiento de 950 °C hasta 300 °C a -20 °C/min.

En la tabla 2.1 se resumen las características de las muestras utilizadas para cada tratamiento térmico, así como la longitud de onda utilizada para la aplicación de la técnica fotoacústica.

2.1.3. Depósito de películas delgadas por pulverización catódica

El depósito de las películas delgadas de oro fue realizado por el M. en C. Alejandro Esparza en el Laboratorio de Películas Delgadas del CCADET. El depósito se realizó por pulverización catódica a corriente directa.

2.2. Técnicas de caracterización

A lo largo de este trabajo se utilizaron diferentes técnicas para estudiar los cambios que las muestras de zafiro y las películas delgadas sufrían. La medición de la extinción óptica se utilizó para medir el espectro de absorción del zafiro virgen, del zafiro implantado con oro y una vez que éste había sido tratado térmicamente. Asimismo, se utilizó para determinar la presencia de nanopartículas sobre las películas delgadas.

La microscopía electrónica de barrido (SEM) se utilizó tras la aplicación del tratamiento térmico a las muestras de zafiro implantadas con oro para determinar la distribución de tamaños de las nanopartículas en su interior. También se utilizó para determinar la distribución de tamaños de las nanopartículas sobre las películas delgadas tras la aplicación de los pulsos láser.

La fotoacústica se utilizó a lo largo de la aplicación del tratamiento térmico a muestras de zafiro virgen y zafiro implantado con oro para determinar las temperaturas, o intervalos de temperatura, a lo largo de los cuales las muestras sufrían algún cambio. En el caso de las películas delgadas, la fotoacústica se utilizó para estudiar los cambios pulso a pulso que las películas sufrían.

2.2.1. Fotoacústica de las muestras de zafiro

La técnica fotoacústica permite determinar las temperaturas, o los intervalos de temperatura, en los cuales se presentan cambios estructurales en las muestras de zafiro implantado con oro. Para esto se utilizaron como fuentes de excitación los láseres pulsados NL303HT-10-SH/TH/FH fabricado por Ekspla y Surelite I fabricado por Continuum. Ambos láseres se utilizaron junto con sus armónicos correspondientes para 532 nm, 355 nm y 266 nm, y fueron operados a una frecuencia de 10 Hz y un ancho de pulso de 5 ns.

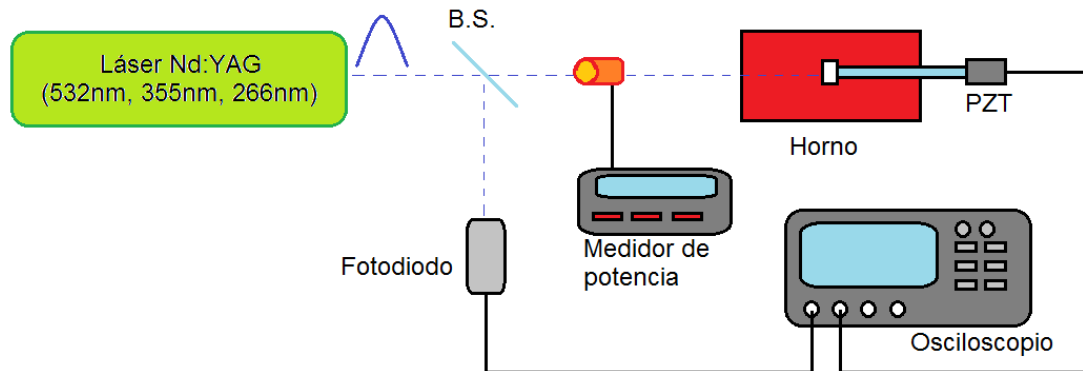


Figura 2.5: Diagrama del arreglo experimental utilizado para la técnica fotoacústica para las muestras de zafiro.

Como detector acústico se utilizó un sensor piezoeléctrico PZT (Zirconato Titanato de Plomo) que tiene una frecuencia de resonancia de 240 kHz. Su transductor fue encapsulado en un conector BNC con dimensiones de 51 mm de largo y un diámetro exterior de 9.5 mm [63]. Un diagrama del sensor se puede ver en la figura 2.6.

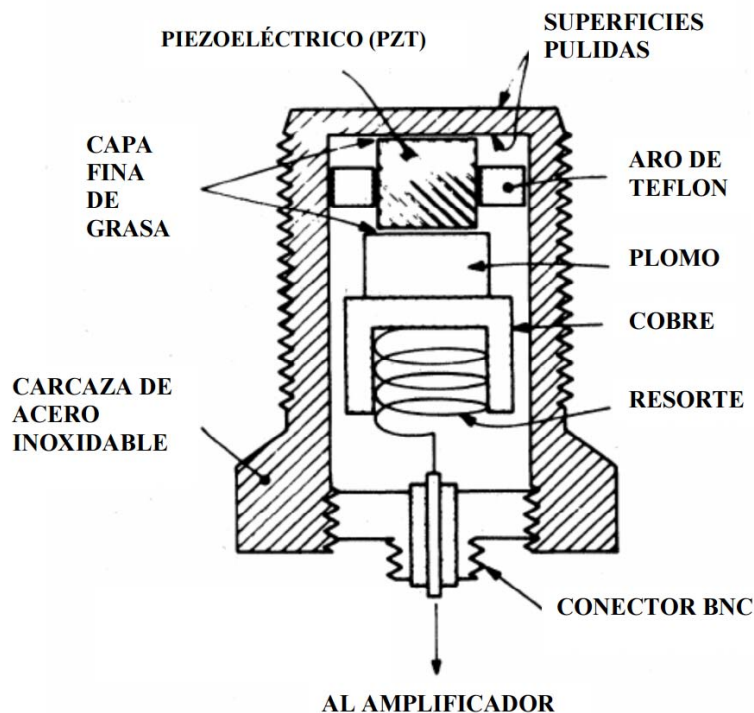


Figura 2.6: Diagrama del sensor PZT utilizado [64].

Para controlar la temperatura de la muestra se utilizó al horno tubular 21100 fabricado por Thermolyne. La muestra se fijó a una varilla de cuarzo que, a su vez, fue fijada al sensor piezoeléctrico con Kola-Loka. De esta forma se podía introducir la muestra al horno y mantener al sensor piezoeléctrico fuera de éste. Para el fijado de la muestra a la varilla se utilizó la cerámica AUTOCRETE de Flexbar Machine Corp.

La preparación de la cerámica se hizo al mezclarse con agua destilada a una proporción de 12 partes de agua por 100 partes de cerámica según su peso. Una vez que se preparó la mezcla, la muestra fue adherida a la varilla de cuarzo y se dejó reposar durante media hora. Tras esto se introdujo en el horno tubular durante 1 hora a una temperatura de 85 °C para acelerar el proceso de fraguado de la cerámica. Una vez transcurrido este tiempo, se retiró del horno y se dejó que la cerámica fraguara a temperatura ambiente durante, al menos, un día.

Para registrar las señales fotoacústicas se utilizó un osciloscopio modelo TDS5054B fabricado por Tektronix. La conexión entre el sensor piezoeléctrico y el osciloscopio se hizo mediante un cable BNC con una impedancia de 1 M Ω . También se conectó un fotodetector al osciloscopio (con una impedancia de 500 Ω) para que actuara como disparador.

Una vez que se armó el arreglo de la figura 2.5, se inició la operación del láser y se observó la presencia de la señal fotoacústica en la pantalla del osciloscopio. Así mismo, se registró la potencia de los pulsos del láser con el medidor de potencia modelo 365 fabricado por Scientech. Finalmente se programó el tratamiento térmico apropiado para la muestra y se comenzó el experimento, tomando mediciones de la señal fotoacústica a una razón de una por minuto. Para garantizar la validez estadística de las señales fotoacústicas obtenidas, cada una de ellas se calculó tras el registro y promedio de 200 señales.

Como se mencionó en la sección correspondiente al tratamiento térmico, se utilizaron distintas muestras de zafiro virgen e implantado para cada tipo de tratamiento térmico, en la tabla 2.1 se puede observar la longitud de onda utilizada para cada muestra así como el tipo de muestra utilizado y la potencia del láser.

Muestra	Tratamiento térmico	Longitud de onda (nm)	Composición de la muestra	Potencia del láser (± 0.0005 W)
Muestra 1	II	355	Zafiro implantado con oro	0.346
Muestra 2	II	532	Zafiro implantado con oro	0.338
Muestra 3	II	266	Zafiro implantado con oro	0.342
Muestra 5	III	532	Zafiro implantado con oro	0.349
Muestra 6	III	355	Zafiro implantado con oro	0.341
Muestra 7	I	266	Zafiro virgen	0.322
Muestra 8	I	266	Zafiro virgen	0.351
Muestra 9	I	355	Zafiro virgen	0.335
Muestra 10	I	355	Zafiro virgen	0.305
Muestra 11	I	532	Zafiro virgen	0.324
Muestra 12	I	532	Zafiro virgen	0.329

Tabla 2.1: Tratamiento térmico, composición y longitud de onda para fotoacústica aplicada a cada muestra.

2.2.2. Fotoacústica de las películas delgadas de oro

En este caso se utilizó la técnica fotoacústica para determinar los cambios experimentados por las películas delgadas de oro conforme eran irradiadas por pulsos láser. Para esto se usó como fuente de excitación el láser pulsado NL303HT-10-SH/TH/FH fabricado por Ekspla. Dicho láser se utilizó junto con su armónico correspondiente para 355 nm y fue operado a una frecuencia de 10 Hz y un ancho de pulso de 5 ns.

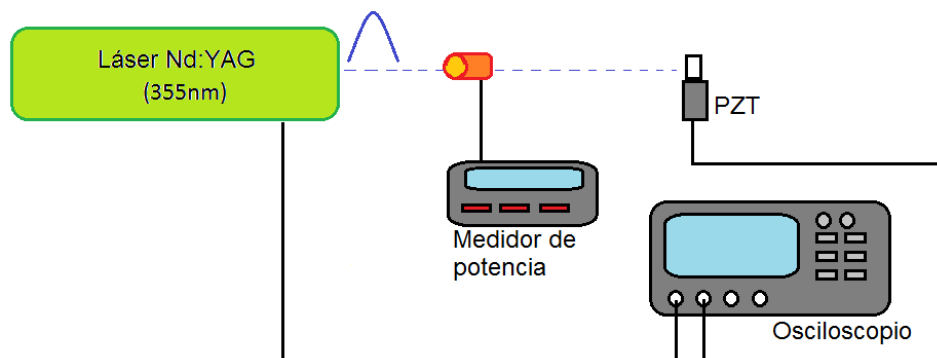


Figura 2.7: Diagrama del arreglo experimental utilizado para la técnica fotoacústica para las películas delgadas.

El detector utilizado fue el mismo que el de la sección anterior y la muestra se fijó directamente al sensor piezoeléctrico con Kola-Loka. Asimismo, se utilizó el mismo osciloscopio con la misma configuración aunque en lugar de utilizar un fotodiodo como disparador, se envió una señal desde el láser al osciloscopio.

Una vez que se armó el arreglo de la figura 2.7, se disparó un pulso a la vez y se observó la presencia de la señal fotoacústica en la pantalla del osciloscopio, las señales se guardaron conforme fueron registradas. Debido a que sólo se contó con una señal por pulso, no se utilizó ninguna forma de promedio.

Para cada una de las películas delgadas utilizadas (20 nm y 65 nm de grosor) se eligieron tres zonas en las que se aplicaron los pulsos láser. En total se dispararon cinco pulsos láser, uno tras otro, en cada región. Todos los pulsos fueron disparados a la misma fluencia de 100 mJ/cm^2

2.2.3. Medición de la extinción óptica

La medición de la extinción óptica de las muestras de la tabla 2.1 se utilizó para determinar la presencia de nanopartículas de oro al interior de la matriz de zafiro. Esta técnica nos permite caracterizar la resonancia del plasmón de superficie sin dañar al material. De esa forma podemos observar los cambios que el material sufre tras la implantación de iones de oro y después de la aplicación del tratamiento térmico.

Asimismo, una vez que el plasmón de superficie aparece en el espectro de extinción óptica, podremos aprovechar la relación que existe entre éste y el tamaño de las nanopartículas presentes en el sólido para conocer la distribución de tamaños de partícula en el sistema ([65] y [66]). Para esto se utilizó el programa Mielab (en su versión 0.2.1), el cual permite ajustar un espectro teórico, con una distribución gaussiana de tamaños, a cada uno de los espectros experimentales [67].

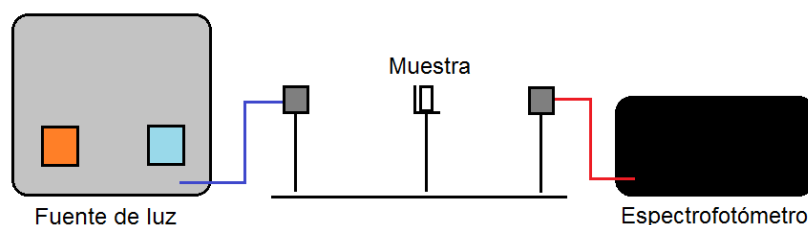


Figura 2.8: Diagrama del arreglo experimental utilizado para la medición de la extinción óptica.

Para obtener los espectros de absorción óptica de las muestras de zafiro se utilizó el espectrofotómetro USB4000 fabricado por Ocean Optics, Inc. y la fuente de luz DH-2000-BAL también fabricada por Ocean Optics, Inc. Ambos pertenecen al laboratorio de Óptica Lineal del Instituto de Física de la UNAM. La fuente de luz permite iluminar a la muestra entre las longitudes de onda de 230 nm y 2500 nm y el espectrofotómetro mide la intensidad de la luz entre las longitudes de onda de 200 nm y 850 nm.

Como se puede observar en la figura 2.8, la luz proveniente de la fuente viaja por una fibra óptica e ilumina la muestra, que se encuentra en un soporte, y después viaja por una segunda fibra óptica hasta llegar al espectrofotómetro, el cual se encuentra conectado a una computadora que, utilizando el programa SpectraSuite, actúa como interfaz y calcula la absorbancia de la muestra.

Para este trabajo se obtuvieron los espectros de absorción de muestras de zafiro virgen y zafiro implantado con oro tras la aplicación de un tratamiento térmico.

Para obtener los espectros de absorción óptica de las películas delgadas de oro se utilizó el espectrómetro Cary 5000 UV-Vis-NIR del Laboratorio Universitario de Caracterización Espectroscópica del CCADET.

2.2.4. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La microscopía electrónica de barrido de las muestras implantadas con oro de la tabla 2.1 se utilizó para determinar la distribución de tamaños de las nanopartículas de oro al interior de la matriz de zafiro. La aplicación de esta técnica se realizó en tres etapas: preparación de los especímenes, la microscopía electrónica de barrido en sí y el análisis de las micrografías obtenidas.

2.2.4.1. Preparación de los especímenes

Las muestras utilizadas para las sesiones de microscopía fueron todas aquellas sometidas al tratamiento térmico II. La primera tarea a realizar en la preparación de los especímenes fue remover los remanentes de la cerámica AUTOCRETE que se encontraban adheridos a las muestras. Para esto se les sumergió en una solución de agua destilada y detergente para trastes y después se enjuagaron con agua destilada.

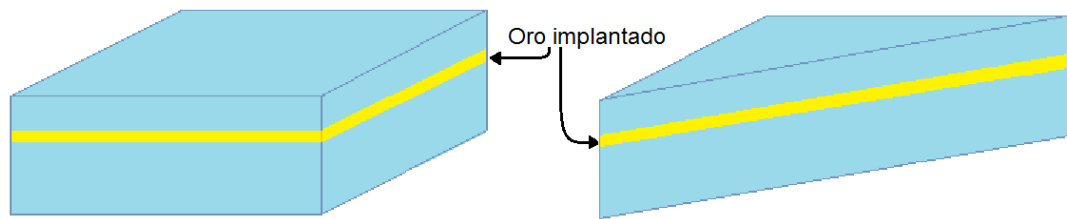


Figura 2.9: Esquema del corte realizado a las muestras de zafiro implantado con oro.

Tras la remoción de la cerámica las muestras fueron cortadas, con una sierra rotatoria con filo de diamante, de manera ortogonal a sus superficies. De esta forma se obtuvieron cortes transversales como los que se muestran en la figura 2.9.

Debido a que el zafiro es un material aislante, el último paso en la preparación de los especímenes consistió en cubrir las muestras cortadas con una delgada capa de pintura de carbono. Para esto se utilizó la pintura de carbono producida por SPI Supplies.

2.2.4.2. Microscopía

Las sesiones de microscopía se realizaron en el microscopio electrónico de barrido JSM-7800F, fabricado por JEOL, que se encuentra en el Laboratorio Central de Microscopía en el Instituto de Física de la UNAM. Dicho microscopio es de emisión de campo (cañón de electrones - FEG Schottky ZrO_2/W).

2.2.4.3. Análisis de las micrografías

Para cada muestra se tomaron alrededor de 25 micrografías de distintas zonas de la misma. Debido a los efectos de acumulación de carga, de ellas se eligieron las cuatro micrografías más claras y representativas de las distribuciones de los tamaños presentes.

Para el análisis de las micrografías se utilizó el programa ImageJ (versión 1.48). De cada una de las micrografías seleccionadas se calibraron las distancias características, se modificó el contraste y el brillo para distinguir mejor a las nanopartículas y se midió el radio de cada nanopartícula.

Resultados y discusión

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos de las actividades descritas en el capítulo anterior. La organización de este capítulo es a lo largo de dos secciones, en la primera se presentan los resultados para las muestras de zafiro y en la segunda se presentan los resultados para las películas delgadas.

3.1. Resultados de las muestras de zafiro

En primera instancia se discuten los resultados de la extinción óptica (sección 3.1.1). En éstos se pueden observar los espectros de absorción del zafiro vírgen, del zafiro implantado con oro y de las muestras 1, 2 y 3, las cuales fueron implantadas con oro y se les aplicó el tratamiento térmico II. En el caso de los espectros de las muestras 1, 2 y 3 se puede observar la aparición de la resonancia del plasmón superficial. También se presentan las distribuciones de tamaños de partícula para cada una de las muestras en las que se presenta la resonancia del plasmón superficial, obtenidas tras el ajuste de un espectro de absorción teórico modelado en MieLab [67].

A continuación, se presentan los resultados de la técnica fotoacústica (sección 3.1.2) organizados de acuerdo a la longitud de onda utilizada durante cada tratamiento. Se presentan las curvas de correlación para cada etapa del tratamiento térmico, a partir de las cuales se obtienen las temperaturas a las que las muestras experimentan sus cambios.

Finalmente, se presentan algunos de los resultados de las sesiones de microscopía electrónica de barrido (sección 3.1.3). En las micrografías se puede observar la presencia de nanopartículas en las muestras 1, 2 y 3. También se presentan las distribuciones de los tamaños de partícula observados. Debido al gran número de micrografías obtenidas, en el apéndice B se presentan las micrografías restantes.

3.1.1. Extinción óptica

En la figura 3.1(a) se presentan los espectros de absorción del zafiro virgen y del zafiro implantado con iones de oro sin la aplicación del tratamiento térmico. Como se puede observar, el zafiro utilizado para este trabajo permite la transmisión de luz en las regiones ultravioleta y visible de manera casi completa. En la región ultravioleta de 200 nm a 400 nm se presenta una ligera absorción óptica, coincidiendo con lo reportado en la literatura [68], [69]. Aunque la absorción de luz por parte del zafiro virgen es baja, se considera que es suficiente como para que la técnica fotoacústica pueda ser utilizada para estudiar los cambios que las muestras de zafiro virgen puedan experimentar durante los tratamientos térmicos correspondientes [63].

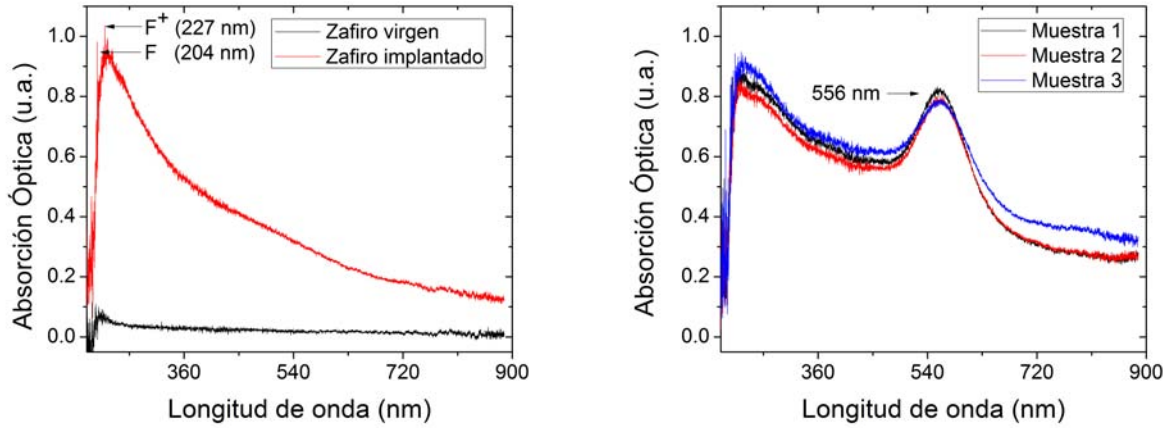
Por otra parte, la implantación del oro modifica el espectro de absorción, como se puede observar en la figura 3.1(a). Esto se debe no sólo a la presencia del oro en la matriz de zafiro, sino a los daños producidos por el oro en la estructura de zafiro al implantarse en ella. También se puede observar que las longitudes de onda utilizadas en este trabajo para la técnica fotoacústica (532 nm, 355 nm y 266 nm) se encuentran en la región de absorción del zafiro implantado. Esto nos garantiza que la técnica fotoacústica es capaz de estudiar los cambios que las muestras de zafiro implantadas con oro experimenten al aplicarles un tratamiento térmico.

Además, el espectro de absorción del zafiro implantado nos revela la presencia de defectos en la estructura cristalina (figura 3.1(a)). Tales defectos no estaban presentes en la muestra de zafiro virgen. Algunos de estos defectos corresponden a los centros de color ya identificados por la literatura (F , F^+ , F_2^+ , Al_i^+ y F_2^{2+}) y mostrados en la tabla 3.1.

Centro de color	F	F^+	F^+	F_2^+	Al_i^+	F_3^+	F_2^{2+}
Absorción (nm)	204	227	256	282	302	360	450
Emisión (nm)	410	328	328	452	506	380	567

Tabla 3.1: Bandas de emisión de los centros de color asociados a zafiro [70], [71], [72], [73].

Tras la aplicación del tratamiento térmico y la formación de nanopartículas, el espectro de absorción de las muestras 1, 2 y 3 se modifica por la aparición de la resonancia del plasmón superficial, como se muestra en la figura 3.1(b).



(a) Espectros de extinción óptica de zafiro virgen y zafiro implantado con oro pero no tratado térmicamente. (b) Espectros de extinción de las muestras 1, 2 y 3 tras la aplicación del tratamiento térmico II.

Figura 3.1: Espectros de extinción óptica de algunas de las muestras utilizadas.

En la figura 3.1(b), se puede apreciar que la resonancia del plasmón superficial se presenta en el mismo intervalo de longitudes de onda, lo cual nos indica que el tamaño promedio de las nanopartículas es similar para las tres muestras utilizadas. Además, la figura 3.1(b) nos muestra que la interacción entre el láser utilizado para las pruebas fotoacústicas y los iones y nanopartículas en el zafiro no modifica el tamaño final de éstas.

Una vez que se obtuvieron los espectros de absorción de las muestras 1, 2 y 3, se utilizó el programa MieLab para simular un espectro de absorción y ajustarlo a cada uno de los espectros experimentales. A partir de tal simulación se obtuvieron los valores de radio promedio y dispersión para la distribución de tamaños de cada una de las muestras. Estos se presentan en la tabla 3.2.

Muestra	Radio promedio (nm)	Dispersión (nm)
Muestra 1	3.98	0.1
Muestra 2	3.51	0.1
Muestra 3	3.05	0.1

Tabla 3.2: Tamaños de partícula obtenidos al simular un espectro de absorción y ajustarlo a las curvas experimentales de las muestras 1, 2 y 3.

3.1.2. Técnica fotoacústica

De las regiones de absorción de las figuras 3.1(a) y 3.1(b) se puede decir que la técnica fotoacústica es capaz de seguir los cambios que las muestras de zafiro implantado con oro sufren cuando son sometidas a un tratamiento térmico. Asimismo, la absorción óptica mostrada por el zafiro virgen nos indica que también se puede aplicar la técnica fotoacústica al zafiro virgen para considerarlo como referencia. Esto se debe a que ambos tipos de muestras absorben luz en el intervalo de longitudes de onda utilizadas para la técnica fotoacústica (266 nm, 355 nm y 532 nm).

En los apartados siguientes se presentan las curvas de correlación obtenidas para las muestras de la tabla 2.1 durante la aplicación del tratamiento térmico correspondiente. En primera instancia se presentan las curvas de correlación para las muestras de zafiro virgen (muestras 7 a 12). Tras esto, la organización de las gráficas se hace con base en la longitud de onda utilizada durante cada tratamiento, así como por cada una de las secciones de cada tratamiento.

3.1.2.1. Ejemplos de algunas señales fotoacústicas

En la figura 3.2 se presentan tres señales fotoacústicas. Éstas corresponden a las tres primeras señales obtenidas de la muestra 9, compuesta por zafiro virgen e iluminada con una longitud de onda de 355 nm.

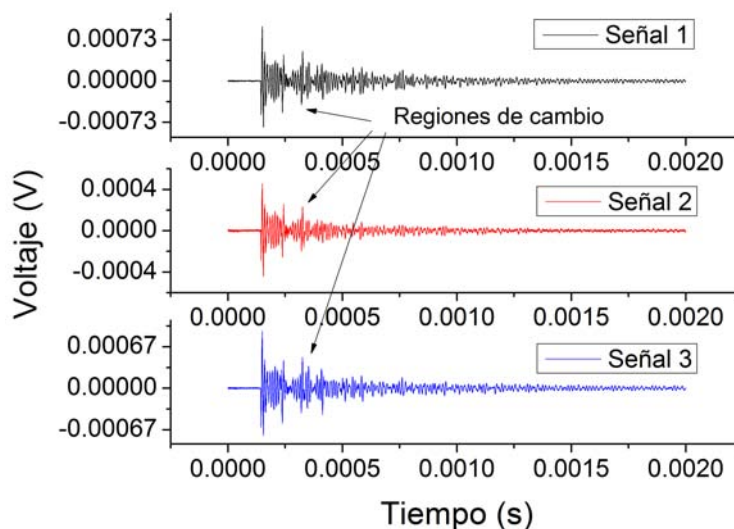


Figura 3.2: Tres ejemplos de señales fotoacústicas. Corresponden a las tres primeras señales de la muestra 9, compuesta por zafiro virgen e iluminada con una longitud de onda de 355 nm.

Lo primero que se puede observar es la diferencia en la intensidad de cada señal a pesar de que, a ojo, tienen formas muy similares. No obstante, una observación más minuciosa nos permite apreciar la aparición de pequeños cambios entre cada señal. De éstos, el ejemplo más claro se señala en la figura 3.2.

3.1.2.2. Curvas de correlación para las muestras de zafiro virgen

Primer calentamiento (temperatura ambiente a 950 °C)

En la figura 3.3 se presentan las curvas de correlación de las muestras 8, 9 y 11 para el calentamiento desde temperatura ambiente a 950 °C. En éstas se puede observar que las tres curvas presentan mínimos en torno a las temperaturas de 100 °C y 600 °C. Adicionalmente, las curvas de las muestras 8 y 11 presentan un mínimo alrededor de los 300 °C.

Los mínimos iniciales, entre las temperaturas de 80 °C y 100 °C, se deben a la evaporación de agua que se encuentra sobre la superficie de la muestra. Los siguientes mínimos, entre 150 °C y 180 °C, están asociados a la evaporación de agua intersticial adsorbida por la muestra.

Los mínimos de las curvas de correlación de las muestras 8, 9 y 11 fueron identificados y comparados con los de las muestras 7, 10 y 12, respectivamente. En la figura 3.3 únicamente se presentan las curvas de las muestras 8, 9 y 11 para mantener la claridad, pero sus mínimos coinciden, respectivamente, con los de las curvas 7, 10 y 12. Tales mínimos se presentan en las siguientes secciones, en donde se hacen comparaciones entre las muestras de zafiro virgen y las muestras de zafiro implantado con oro.

La presencia de tales mínimos nos indica que algunas regiones de las muestras sufren cambios en su estructura durante el tratamiento térmico. Debido a que las muestras 8, 9 y 11 son de zafiro virgen, los mínimos presentados nos indican la presencia de impurezas o la transición de la estructura de las muestras entre las fases metaestables de la tabla 1.1.

Como se puede observar en la tabla 1.1, la identificación de las transiciones entre fases estructurales específicas no es posible a partir de las curvas de correlación.

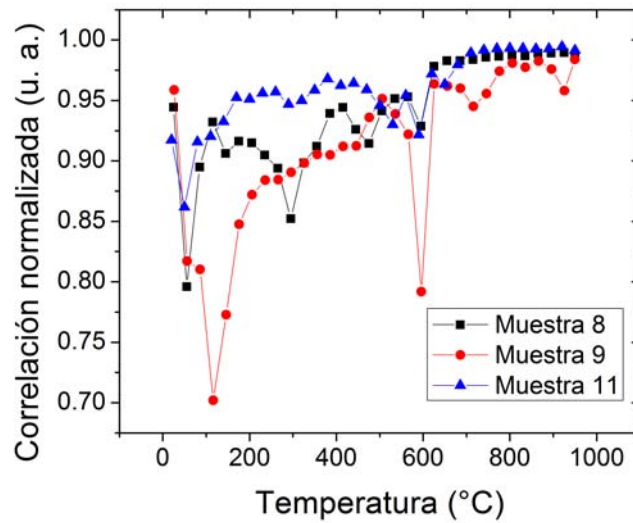


Figura 3.3: Curvas de estabilidad para el calentamiento del zafiro virgen desde temperatura ambiente a $950\text{ }^{\circ}\text{C}$. Longitudes de onda de 532 nm, 355 nm y 266 nm. Muestras 8, 9 y 11.

Periodo a temperatura estable del zafiro virgen: $950\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 30 min

En la figura 3.4 se presentan las curvas de correlación para las muestras 8, 9 y 11 para el periodo de 30 min a una temperatura de $950\text{ }^{\circ}\text{C}$. Lo primero que se puede observar es que las variaciones de correlación que las muestras experimentan son de menor magnitud que durante el calentamiento inicial. Asimismo, el número de mínimos presentes es mucho menor.

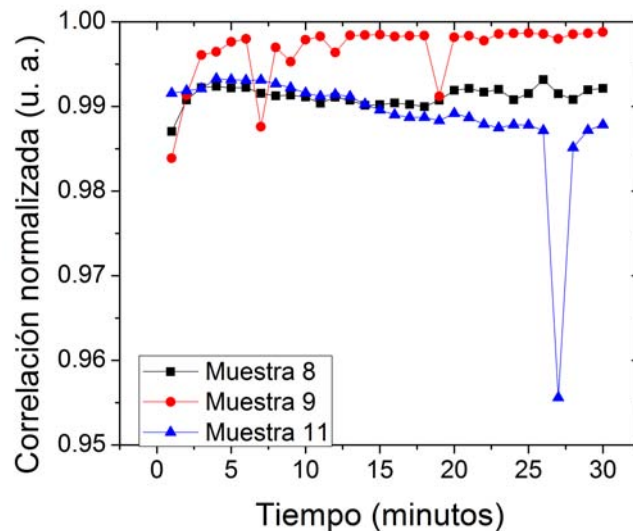


Figura 3.4: Curvas de correlación del zafiro virgen para el periodo de 30 min a temperatura constante. Longitudes de onda de 532 nm, 355 nm y 266 nm. Muestras 8, 9 y 11.

Al igual que para el caso del calentamiento inicial, los mínimos de correlación se pueden adjudicar a la presencia de impurezas o a la transición entre fases estructurales metaestables. No obstante, el reducido tamaño de los mínimos indica que tales cambios ocurren en zonas aún más pequeñas del material. Alrededor del minuto 27 se presenta un mínimo de correlación en las tres curvas, no se ofrece una explicación adicional que la presencia de impurezas o la transición entre fases estructurales.

Segundo calentamiento del zafiro virgen ($950\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$)

En la figura 3.5 se presentan las curvas de correlación de las muestras 8, 9 y 11 para el calentamiento desde 950 °C a 1100 °C. En éstas se puede observar que las tres curvas presentan mínimos similares en torno a las temperaturas de 960 °C, 1025 °C, 1050 °C y 1100 °C.

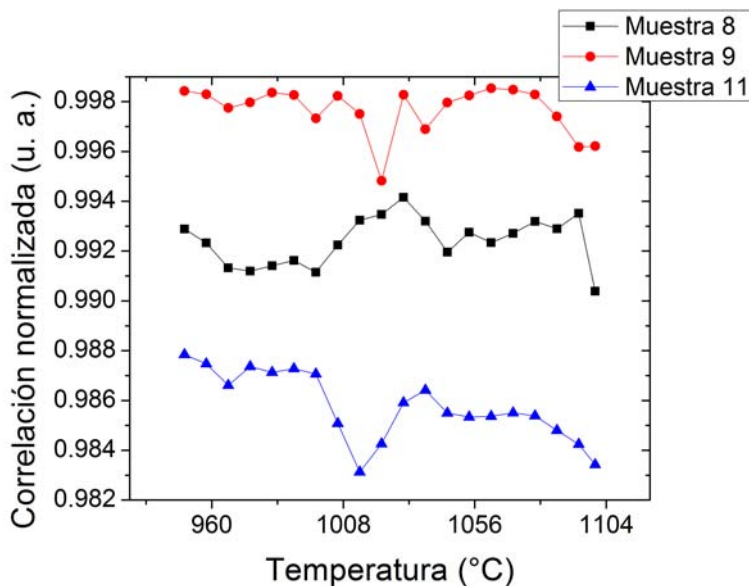


Figura 3.5: Curvas de correlación para el calentamiento de 950 °C a 1100 °C. Longitudes de onda de 532 nm, 355 nm y 266 nm. Muestras 8, 9 y 11.

En este intervalo de temperaturas se observa que los cambios experimentados por las muestras son pequeños. Además, ya no hay cambios que se puedan deber a la evaporación de agua de la muestra. Es decir, todos los cambios se deben a impurezas presentes en la muestra o a transiciones de fase estructurales.

Al igual que para el caso del calentamiento de temperatura ambiente a 950 °C, las curvas de las muestras 8, 9 y 11 fueron comparadas con las de las muestras 7, 10 y 12, observándose los mismos mínimos de correlación.

3.1.2.3. Longitud de onda de 532 nm; muestras 2, 5 y 11

Primer calentamiento (temperatura ambiente a 950 °C)

En la figura 3.6 se muestran las curvas de correlación normalizada obtenidas para el calentamiento desde temperatura ambiente a 950 °C. En éstas se puede observar que las curvas de estabilidad son muy similares entre sí para la muestra de zafiro virgen y las muestras de zafiro implantado. En las curvas se observan cambios sustanciales desde el momento en que la muestra es calentada, los cuales se hacen muy pequeños, o se detienen, a partir de los 800 °C.

A partir de las curvas de la figura 3.6 se identificaron los picos de valor mínimo de las curvas de correlación. Estos se muestran en la tabla 3.3.

Como la tabla 3.3 muestra, se presentan mínimos en las muestras con oro implantado que no aparecen en las muestras de zafiro virgen. Su aparición a temperaturas elevadas puede indicar la formación de nanopartículas, la recristalización de la matriz sólida o la transición de regiones de la matriz sólida entre distintas fases estructurales metaestables.

Periodo a temperatura estable: 950 °C durante 30 min

En la figura 3.7 se muestran las curvas de correlación obtenidas para el periodo a 950 °C durante 30 min. En éstas se puede observar que se presentan cambios de baja intensidad. Al realizar acercamientos a cada una de las curvas de estabilidad e identificar sus puntos mínimos, se puede observar que éstos se presentan con relativa frecuencia (< 4 min), lo cual indica que las muestras, aunque presentan cambios poco intensos, continúan modificando su estructura.

Sin embargo, se observa que todas las muestras presentan un cambio común alrededor de los 26 min. Debido a que una muestra corresponde a zafiro virgen (muestra 11) y las otras a zafiro implantado con oro y el pico de éstas últimas es de baja intensidad, se considera que tal cambio se puede deber a la presencia de impurezas

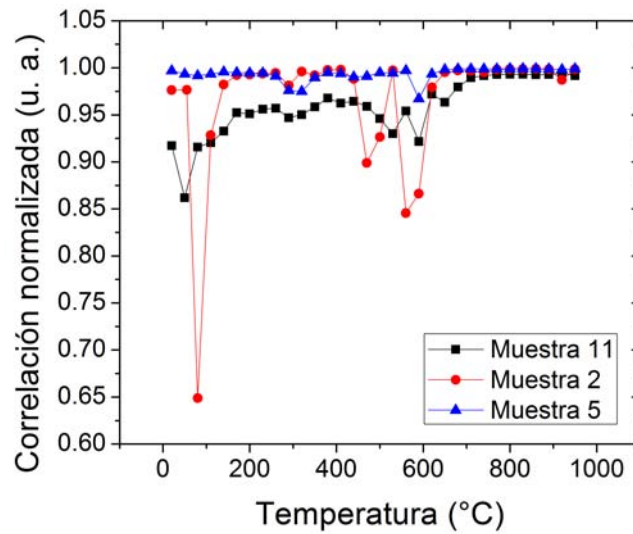


Figura 3.6: Curvas de estabilidad para el primer calentamiento (532 nm, muestras 2, 5 y 11).

Temperatura (°C)	Mínimos		
	Muestra 11	Muestra 2	Muestra 5
50	sí	sí	sí
200	sí	sí	sí
290	sí	sí	sí
410	sí	sí	sí
470	<i>no</i>	<i>sí</i>	<i>sí</i>
530	sí	sí	sí
560	sí	sí	sí
740	<i>no</i>	<i>sí</i>	<i>sí</i>
860	sí	sí	sí
920	<i>no</i>	<i>sí</i>	<i>sí</i>

Tabla 3.3: Mínimos presentes en las curvas de correlación para el primer calentamiento. 532 nm, muestras 2, 5 y 11.

o fases metaestables en el zafiro.

Segundo calentamiento (950 °C a 1100 °C)

En la figura 3.8 se muestran las curvas de correlación obtenidas para el segundo calentamiento, desde 950 °C a 1100 °C. Como ocurrió con las curvas a temperatura estable, en éstas se puede observar que se presentan cambios muy pequeños. Se hizo un acercamiento a cada una de las curvas y se identificaron sus puntos mínimos. Estos se muestran en la tabla 3.4.

Temperatura (°C)	Mínimos	
	Muestra 11	Muestra 2
966	sí	sí
982	sí	sí
1014	sí	sí
1054	sí	sí
1100	sí	sí

Tabla 3.4: Mínimos presentes en las curvas de correlación para el segundo calentamiento. 532 nm.

En este caso se observa que las muestras de zafiro virgen y zafiro implantado presentan los mismos mínimos de correlación, por lo que los cambios ocurridos durante el segundo calentamiento no se pueden adjudicar a la

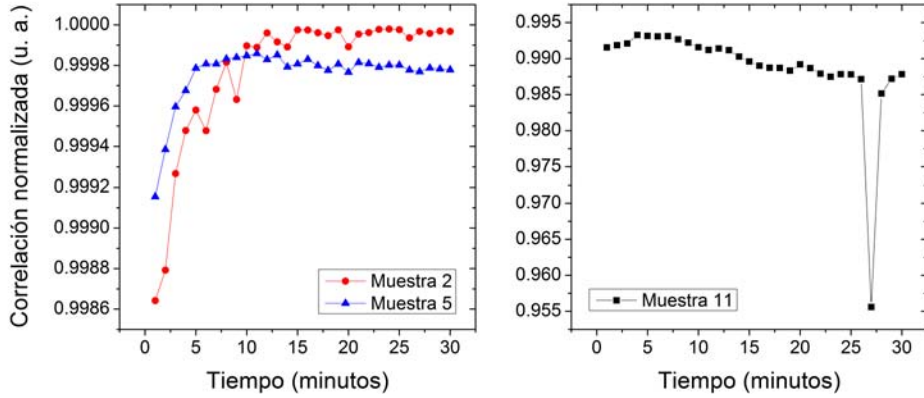


Figura 3.7: Curvas de correlación para el periodo de 30 min a temperatura estable (532 nm).

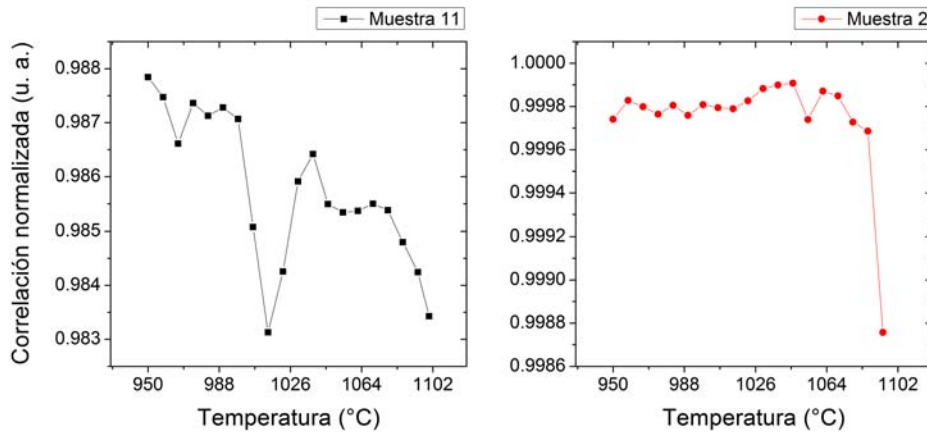


Figura 3.8: Curvas de estabilidad para el segundo calentamiento (532 nm).

formación o crecimiento de nanopartículas.

Gracias a las tablas 3.3, 3.4 se observa que las muestras de zafiro con oro implantado presentan los cambios más grandes durante el primer calentamiento, aunque durante el periodo a temperatura constante y durante el segundo calentamiento se presentan cambios constantemente. Aquellos cambios presentados durante el segundo calentamiento no se pueden asociar al crecimiento de nanopartículas.

3.1.2.4. Longitud de onda de 355 nm; muestras 1, 6 y 9

Primer calentamiento (temperatura ambiente a 950 °C)

En la figura 3.9 se muestran las curvas de correlación obtenidas para el calentamiento desde temperatura ambiente a 950 °C. Al igual que para la longitud de onda de 532 nm, se presentan cambios importantes al inicio del calentamiento, seguidos por cambios de menor magnitud a mayor temperatura. A partir de estas curvas se identificaron los mínimos de correlación. Éstos se muestran en la tabla 3.5.

Al igual que en la tabla 3.3, la aparición de mínimos de correlación en la tabla 3.5 en las muestras de zafiro implantado con oro pero no en las muestras de zafiro virgen se puede deber al inicio de la formación de nanopartículas, la recrystalización de la matriz sólida o la transición de regiones de la red entre estructuras metaestables.

Periodo a temperatura estable: 950 °C durante 30 min

En la figura 3.10 se muestran las curvas de correlación obtenidas para el periodo de 30 min a una temperatura de 950 °C. Al igual que en las curvas obtenidas a una longitud de onda de 532 nm, se puede apreciar que la magnitud de los cambios experimentados por las muestras es mucho menor que durante el primer calentamiento. Al igual que en tal caso, se aprecian cambios constantemente por parte de todas las muestras.

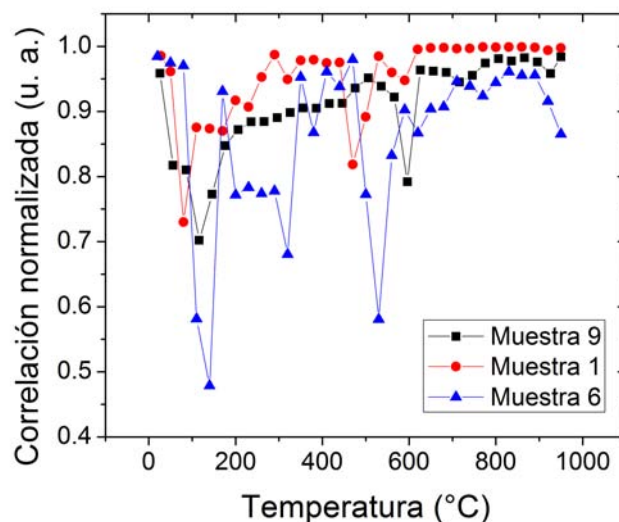


Figura 3.9: Curvas de estabilidad para el primer calentamiento (355 nm, muestras 1, 6 y 9).

Temperatura (°C)	Mínimos		
	Muestra 9	Muestra 1	Muestra 6
130	sí	sí	sí
260	<i>no</i>	<i>sí</i>	<i>sí</i>
326	sí	sí	sí
460	sí	sí	sí
530	<i>no</i>	<i>sí</i>	<i>sí</i>
590	sí	sí	sí
750	<i>no</i>	<i>sí</i>	<i>sí</i>
840	sí	sí	sí
926	sí	sí	sí

Tabla 3.5: Mínimos presentes en las curvas de correlación para el primer calentamiento. 355 nm, muestras 1, 6 y 9.

No obstante, a diferencia del caso a 532 nm, se presentan mínimos de estabilidad compartidos por algunas muestras. Ejemplos de esto se presentan alrededor de los 10 minutos, 13 minutos, 20 minutos y 21 minutos. Debido a que tales mínimos se presentan tanto en muestras de zafiro virgen como zafiro implantado, los cambios no se pueden atribuir únicamente a la formación de nanopartículas.

Segundo calentamiento (950 °C a 1100 °C)

En la figura 3.11 se muestran las curvas de correlación obtenidas para el segundo calentamiento, desde 950 °C a 1100 °C. Al igual que para el caso de 532 nm, en éstas se puede observar que se presentan cambios de pequeña magnitud. Al igual que para los casos anteriores, a partir de estas curvas se identificaron los mínimos de correlación. Estos se muestran en la tabla 3.6.

En este caso se distingue un mínimo de estabilidad que corresponde únicamente a la muestra implantada con oro (muestra 1) alrededor de los 1060 °C, ésto se puede deber a la formación de nanopartículas. Por otra parte, los otros cambios presentados se pueden atribuir a la presencia de impurezas o la recristalización del zafiro.

3.1.2.5. Longitud de onda de 266 nm; muestras 3 y 8

Primer calentamiento (temperatura ambiente a 950 °C)

En la figura 3.12 se muestran las curvas de correlación obtenidas para el calentamiento desde temperatura ambiente a 950 °C. Se puede observar un periodo de grandes variaciones entre las temperaturas de 20 °C y 700 °C, el cual es seguido por un periodo de estabilidad hasta los 950 °C. Aunque las amplitudes de los picos

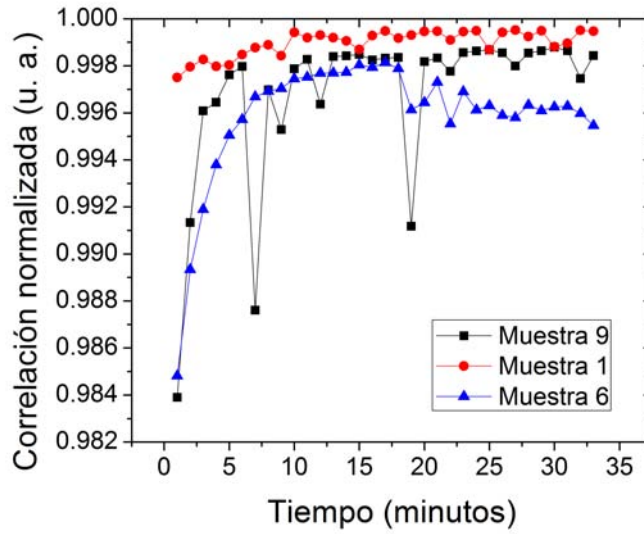


Figura 3.10: Curvas de correlación para el periodo a temperatura estable (355 nm, muestras 1, 6 y 9).

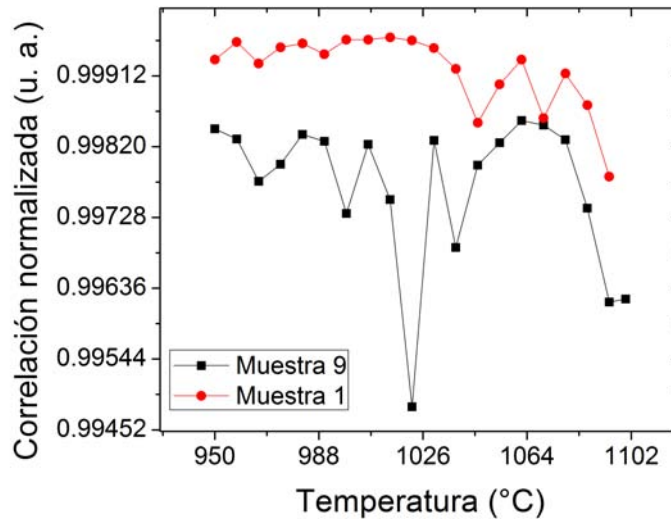


Figura 3.11: Curvas de correlación para el segundo calentamiento (355 nm, muestras 1, 6 y 9).

de correlación son distintos para cada una de las muestras, se observa que éstos se presentan a las mismas temperaturas o en temperaturas cercanas.

A partir de estas curvas se identificaron los mínimos de correlación. Éstos se muestran en la tabla 3.7.

La presencia de mínimos de correlación a temperaturas altas y en las muestras de zafiro implantado con oro, pero no en las muestras de zafiro virgen, nos indica la formación de nanopartículas, la recristalización de la red cristalina y la presencia de impurezas.

Periodo a temperatura estable: 950 °C durante 30 min

En la figura 3.13 se muestran las curvas de correlación obtenidas durante el periodo de 30 min a 950 °C. Como en los casos anteriores, los cambios experimentados por las muestras son de baja intensidad, aunque suceden constantemente. Esto se debe a cambios en la estructura de la muestra, debidos a la formación y crecimiento de nanopartículas y recristalización de la matriz sólida.

Segundo calentamiento (950 °C a 1100 °C)

Temperatura (°C)	Picos	
	Muestra 9	Muestra 1
970	sí	sí
998	sí	sí
1025	<i>sí</i>	<i>no</i>
1040	sí	sí
1060	<i>no</i>	<i>sí</i>
1100	sí	sí

Tabla 3.6: Picos presentes en las curvas de correlación para el segundo calentamiento. 355 nm, muestras 1, 6 y 9.

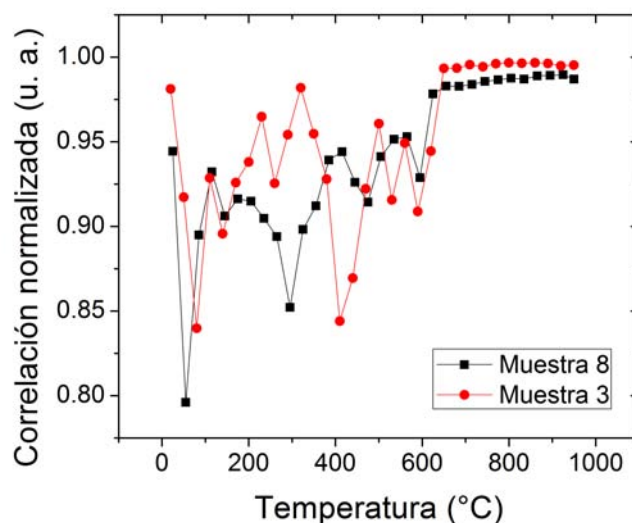


Figura 3.12: Curvas de correlación para el primer calentamiento (266 nm, muestras 3 y 8).

Temperatura (°C)	Mínimos	
	Muestra 8	Muestra 3
50	sí	sí
140	sí	sí
270	sí	sí
440	sí	sí
530	<i>no</i>	<i>sí</i>
560	<i>no</i>	<i>sí</i>
570	sí	sí
740	<i>no</i>	<i>sí</i>
830	sí	sí
920	sí	sí

Tabla 3.7: Mínimos de las curvas de correlación para el primer calentamiento. 266 nm, muestras 3 y 8.

En la figura 3.14 se muestran las curvas de correlación obtenidas para el segundo calentamiento desde 950 °C a 1100 °C. De manera análoga a los casos anteriores, se observa que la mayoría de los cambios experimentados por la muestra son de pequeña magnitud. Éstos se deben tanto a la formación de nanopartículas como a la recristalización de la matriz sólida.

Para la muestra 3 (de zafiro implantado con oro) se puede observar un cambio importante alrededor de los 1025 °C. No obstante, tal cambio se presenta también para las otras muestras, por lo que no se puede atribuir a la formación de nanopartículas.

A partir de estas curvas se identifican los mínimos de correlación. Estos se presentan en la tabla 3.8.

En este caso no se identificaron mínimos de estabilidad presentes únicamente para la muestra de zafiro

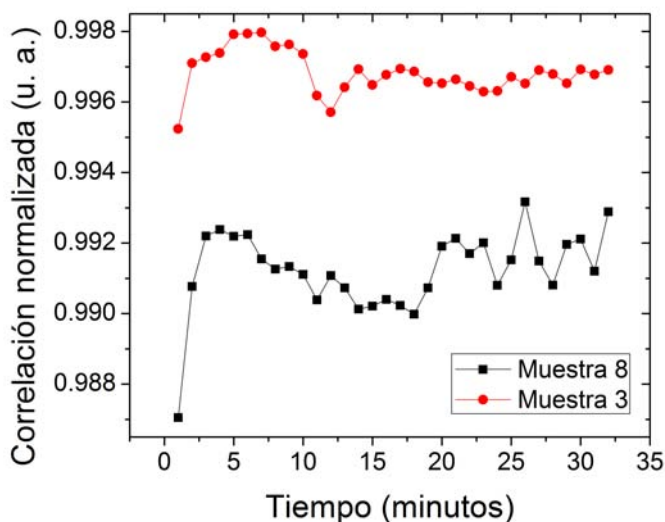


Figura 3.13: Curvas de correlación para el periodo a temperatura estable (266 nm, muestras 3 y 8).

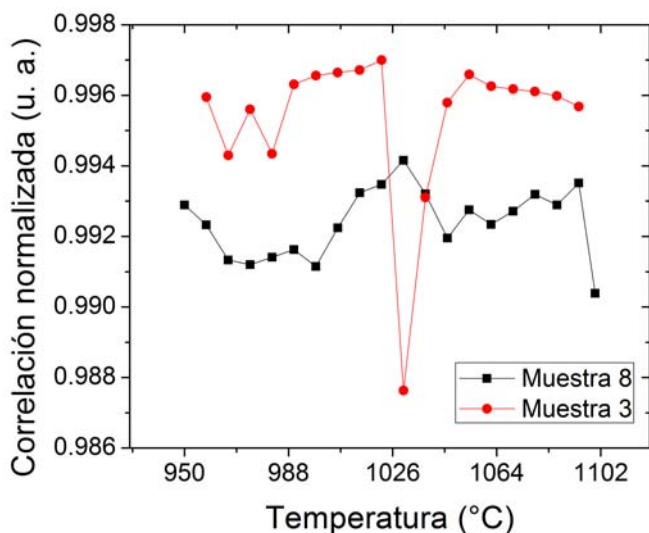


Figura 3.14: Curvas de correlación para el segundo calentamiento (266 nm, muestras 3 y 8).

implantado con oro. Debido a esto, los cambios no se pueden atribuir a la formación de nanopartículas.

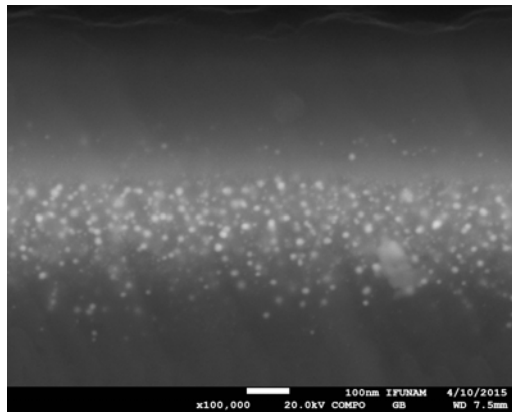
3.1.3. Microscopía electrónica de barrido

Para determinar la distribución de tamaños de las muestras implantadas con oro y tratadas térmicamente se utilizaron micrografías de microscopía electrónica de barrido (SEM). Para cada una de las muestras se tomaron más de veinte micrografías de regiones distintas y se seleccionaron cuatro micrografías que fuesen representativas tanto del número de nanopartículas como de sus tamaños. En las tablas que se presentan a continuación se muestran algunas de las micrografías seleccionadas para cada muestra, así como el histograma de la distribución de tamaños de cada micrografía. En los apéndices se presentan todas las micrografías utilizadas, sus histogramas de la distribución de tamaños y, finalmente, los histogramas “globales” que resultan de sumar los histogramas de cada micrografía.

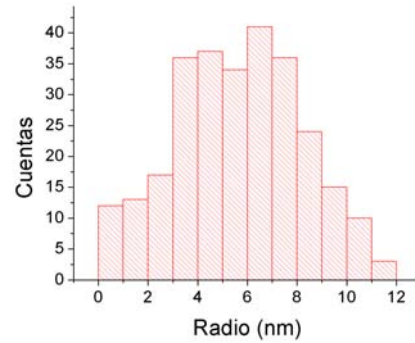
En primer lugar, en las figuras 3.15, se muestra una de las micrografías asociadas a la muestra 1. En la micrografía se pueden observar nanopartículas de oro cuyos radios van desde los 3 nm a los 20 nm. Esto es

Temperatura (°C)	Mínimos	
	Muestra 8	Muestra 3
966	sí	sí
998	sí	sí
1038	sí	sí
1062	sí	sí
1080	sí	sí

Tabla 3.8: Picos de estabilidad. Segundo calentamiento. 266 nm, muestras 3 y 8.

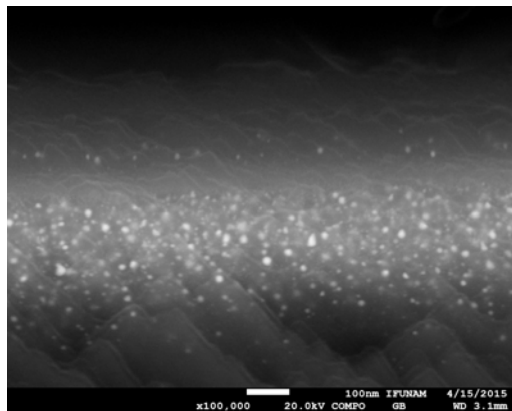


(a)

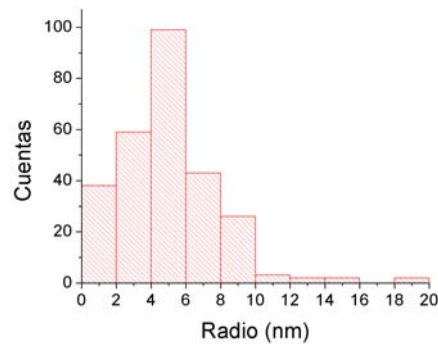


(b)

Figura 3.15: Micrografía asociada a la muestra 1 y su histograma de tamaños de partícula correspondiente. Longitud de onda de 355 nm.



(a)



(b)

Figura 3.16: Micrografía asociada a la muestra 2 y su histograma de tamaños de partícula correspondiente. Longitud de onda de 532 nm.

corroborado por los histogramas obtenidos, que también nos muestran que la mayoría de las nanopartículas tienen un tamaño menor a los 70 nm.

A continuación, en las figuras 3.16, se muestra una de las las micrografías asociadas a la muestra 2. En la micrografía se puede observar, al igual que en el caso anterior, nanopartículas de oro cuyos radios van desde los 3 nm a los 70 nm. Esto es corroborado por los histogramas obtenidos, que también nos muestran que la mayoría de las nanopartículas tienen un tamaño menor a los 15 nm.

Finalmente, en las figuras 3.17, se muestra una de las micrografías asociadas a la muestra 3. En la micrografía se puede observar, al igual que en los casos anteriores, nanopartículas de oro cuyos radios van desde los 3 nm a los 70 nm. Esto es corroborado por los histogramas obtenidos, que también nos muestran que la mayoría de las nanopartículas tienen un tamaño menor a los 15 nm.

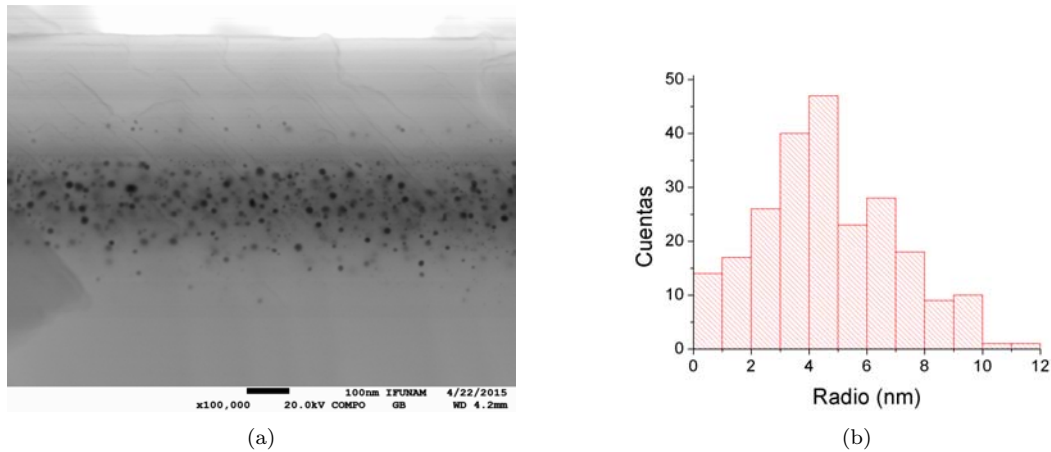


Figura 3.17: Micrografía asociada a la muestra 3 y su histograma de tamaños de partícula correspondiente. Longitud de onda de 266 nm.

Utilizando los resultados de las figuras 3.15, 3.16, 3.17 y la tabla 3.2 se presenta la tabla 3.9. En ésta se comparan los tamaños de las nanopartículas de acuerdo con la técnica utilizada. En el caso de la columna de SEM, el tamaño se refiere al radio promedio de las nanopartículas de todas las micrografías de cada muestra.

Muestra	Tamaño de nanopartículas nm	
	Extinción óptica	SEM
1	3.98 ± 0.1	4.50 ± 1.07
2	3.51 ± 0.1	4.56 ± 0.52
3	3.05 ± 0.1	5.08 ± 0.41

Tabla 3.9: Comparación entre los tamaños de nanopartícula medidos por extinción óptica y SEM para todas las micrografías utilizadas.

3.2. Resultados de la caracterización de las películas delgadas

En primer lugar se presentan los resultados de extinción óptica para las películas delgadas 3.2.1. En éstos se puede observar la presencia de plasmones de superficie, los cuales indican la presencia de nanopartículas. A continuación se presentan las curvas de correlación 3.2.2 obtenidas de las señales fotoacústicas. A partir de las cuales se determinaron los cambios pulso a pulso de las películas delgadas. Finalmente, se presentan algunas de las micrografías obtenidas de las películas delgadas tras la formación de nanopartículas, así como sus distribuciones de tamaños 3.2.3.

3.2.1. Extinción óptica

Al igual que para el caso de las muestras de zafiro, en las curvas de la figura 3.18 se puede observar la presencia de la resonancia del plasmón superficial. Esto indica la presencia de nanopartículas de oro. De las tres curvas mostradas, dos de ellas son muy similares, lo cual nos da una idea de la reproducibilidad del experimento; las tres curvas corresponden a películas del mismo grosor (20 nm) e irradiadas con 5 pulsos. No obstante, la tercer curva muestra claras diferencias en cuanto a la posición de su máximo y el ancho de éste. Tales diferencias se podrían deber a diferencias en la fluencia de los pulsos incidentes sobre la película o a variaciones locales en el grosor de ésta.

3.2.2. Técnica fotoacústica

En la figura 3.19 se pueden observar las curvas de correlación para las películas delgadas en función del número de pulsos incidentes.

Como se puede observar, para la película de 20 nm las curvas de correlación muestran que la película cambia durante los primeros tres pulsos. Tras éstos, la película permanece, comparativamente, con pocos cambios.

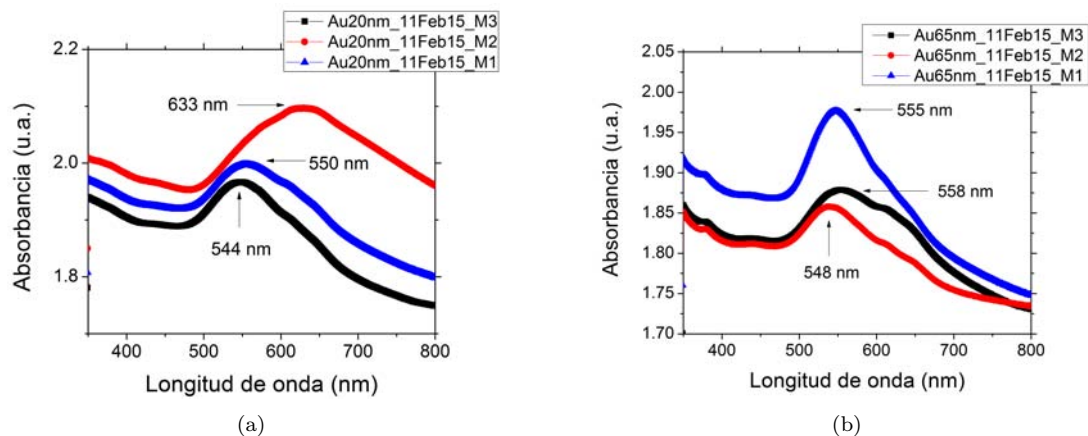


Figura 3.18: Espectros de absorción para las películas delgadas de 20 nm (figura a) y 65 nm (figura b) tras la irradiación con 5 pulsos láser a 100 mJ/cm^2

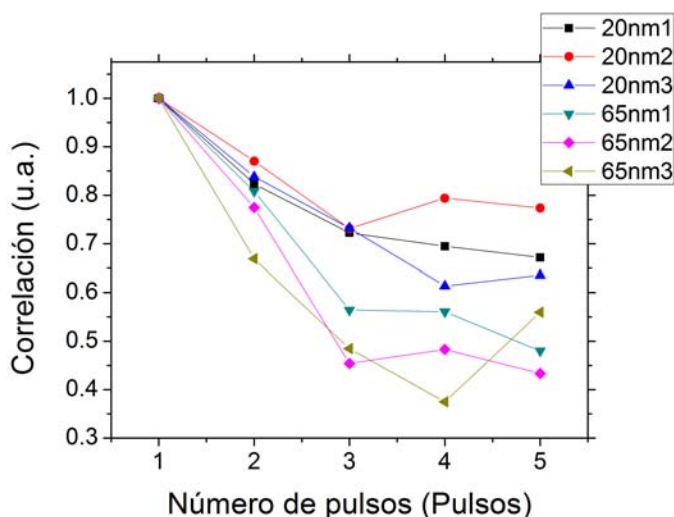


Figura 3.19: Curvas de correlación para las películas delgadas.

Adicionalmente, tras el tercer pulso, cada una de las películas delgadas de distinto grosor alcanza un estado distinto. Esto se puede deber a diferencias en la topografía de la película durante su depósito.

3.2.3. Microscopía electrónica de barrido

En la figura 3.20 se presenta una micrografía para la película delgada de 20 nm tras la aplicación de 5 pulsos láser de 355 nm a 100 mJ/cm^2 , así como su histograma de tamaños asociado. A partir de éste se obtuvo un tamaño promedio de partícula de $(33.86 \pm 18.00) \text{ nm}$ tras promediar 4022 partículas.

En la figura 3.21 se presenta una micrografía adicional para otra película delgada de 20 nm, iluminada bajo las mismas condiciones, así como su histograma de tamaños asociado. A partir de dicho histograma se obtuvo un tamaño promedio de partícula de $(44.16 \pm 25.53) \text{ nm}$ tras promediar 374 partículas. Lo cual arroja resultados consistentes entre las dos micrografías presentadas.

En la figura 3.22 se presenta una micrografía de una película delgada de 65 nm, iluminada bajo las mismas condiciones, así como su histograma de tamaños asociado. A partir de dicho histograma se obtuvo un tamaño promedio de partícula de $(21.63 \pm 39.81) \text{ nm}$ tras promediar 193 partículas.

En la figura 3.23 se presenta una micrografía adicional para otra película delgada de 65 nm, iluminada bajo las mismas condiciones, así como su histograma de tamaños asociado. A partir de dicho histograma se obtuvo un tamaño promedio de partícula de $(47.2 \pm 73.4) \text{ nm}$ tras promediar 369 partículas. Lo cual arroja resultados consistentes entre las dos micrografías presentadas.

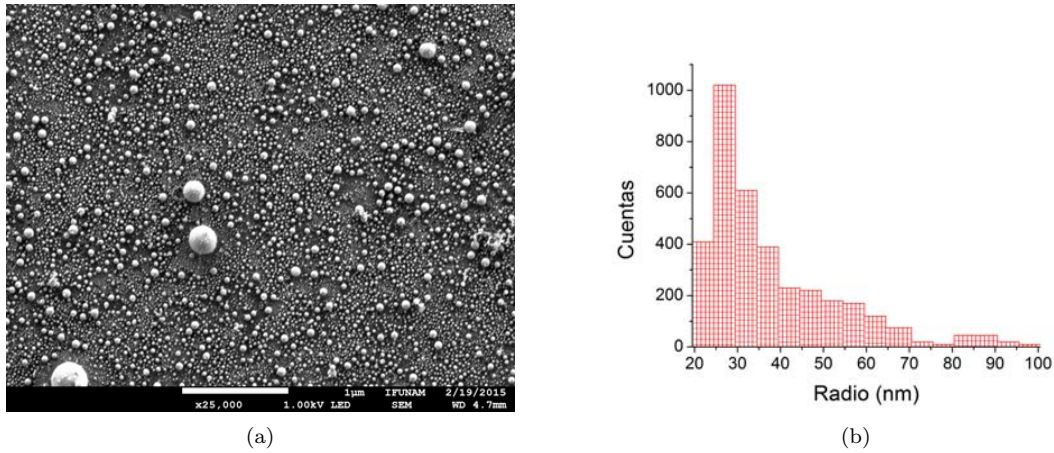


Figura 3.20: Micrografía e histograma de tamaños para una película delgada de 20 nm tras la aplicación de 5 pulsos láser de 355 nm a 100 mJ/cm².

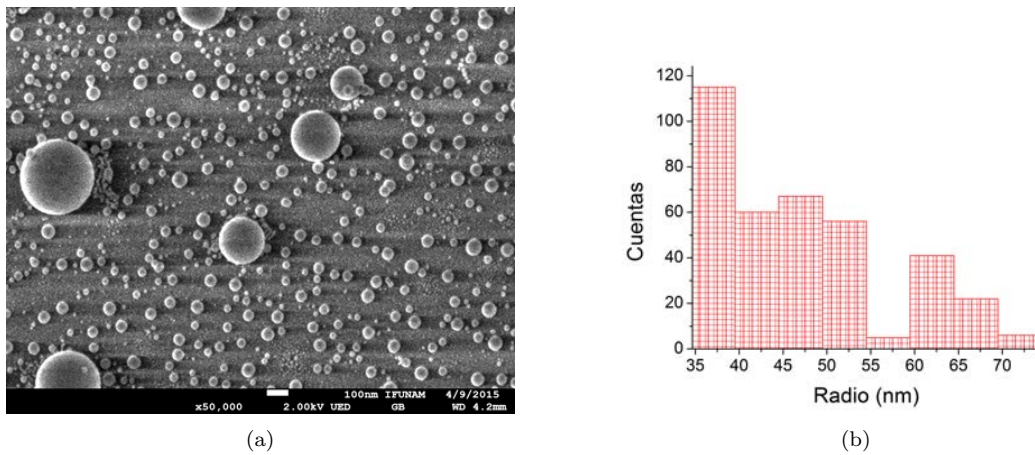


Figura 3.21: Micrografía e histograma de tamaños para otra película delgada de 20 nm tras la aplicación de 5 pulsos láser de 355 nm a 100 mJ/cm².

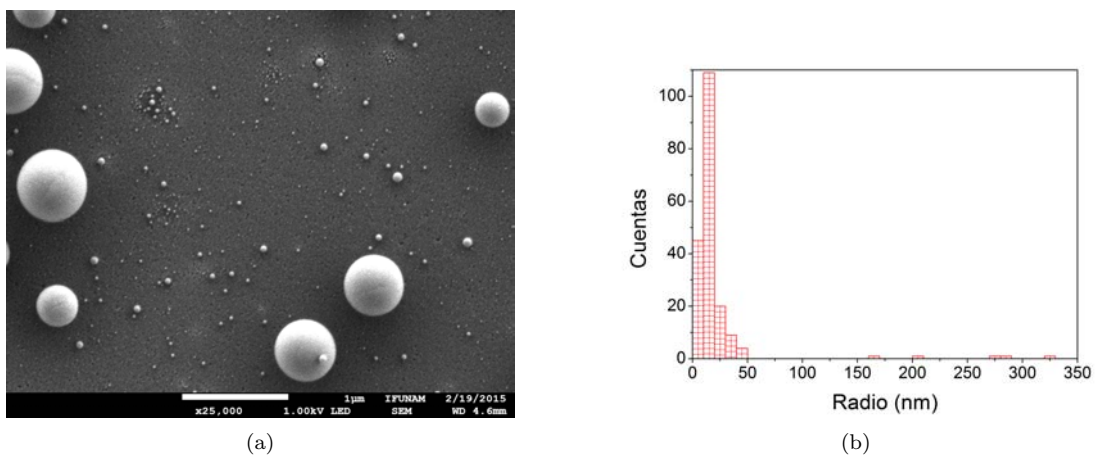
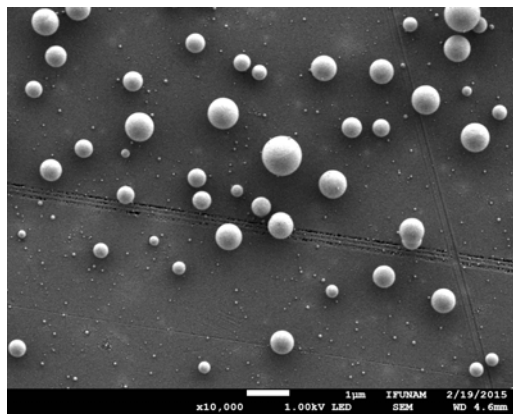
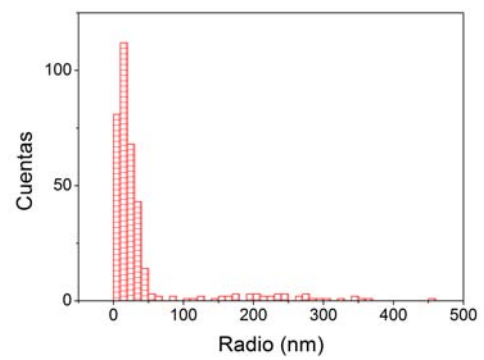


Figura 3.22: Micrografía e histograma de tamaños para una película delgada de 65 nm tras la aplicación de 5 pulsos láser de 355 nm a 100 mJ/cm².



(a)



(b)

Figura 3.23: Micrografía e histograma de tamaños para otra película delgada de 20 nm tras la aplicación de 5 pulsos láser de 355 nm a 100 mJ/cm^2 .

Conclusiones y trabajo futuro

4.1. Conclusiones

4.1.1. Muestras de zafiro implantado con oro

La técnica fotoacústica fue aplicada a muestras de zafiro vírgen y zafiro implantado con oro cuando éstas fueron tratadas térmicamente. Se demostró que la técnica es capaz de detectar los cambios experimentados por las muestras de zafiro implantado con oro cuando éstas son sometidas al tratamiento térmico. Asimismo, la técnica fotoacústica es capaz de detectar los cambios experimentados por las muestras de zafiro vírgen cuando éstas son sometidas a un tratamiento térmico.

Ambos tipos de muestras mostraron cambios a temperaturas menores a 200 °C, los cuales se atribuyen a la evaporación de agua en la superficie y en el interior de las muestras implantadas con oro. Los cambios posteriores presentados por las muestras de zafiro virgen se pueden deber a la presencia de impurezas o la transición de la estructura cristalina entre fases metaestables. En cuanto a los cambios presentados por las muestras de zafiro implantado con oro, a temperaturas superiores a 200 °C, éstos se deben a la presencia de impurezas, la transición de la estructura cristalina entre fases metaestables y la formación de nanopartículas.

A partir de las curvas de correlación obtenidas durante la aplicación del tratamiento térmico a cada muestra se distinguieron las temperaturas en las que ambos tipos de muestras presentaron mínimos de estabilidad. Algunas sólo son presentadas por las muestras implantadas con oro, lo cual se adjudica al crecimiento de nanopartículas en su interior. En general, dichas temperaturas se presentaron durante la primera parte del tratamiento térmico, durante la aplicación de un calentamiento desde temperatura ambiente hasta 950 °C.

En las etapas siguientes del tratamiento, 950 °C durante 30 mín y un segundo calentamiento de 950 °C a 1100 °C, ambos tipos de muestras presentan variaciones pequeñas de correlación, así como temperaturas similares de variación.

Las gráficas de extinción óptica muestran que la aplicación de la técnica fotoacústica no afecta la distribución de tamaños de las nanopartículas de oro crecidas durante la aplicación del tratamiento térmico. Las distribuciones de tamaño obtenidas mediante la microscopía electrónica de barrido presentan una ligera variación en su ancho con respecto a las distribuciones obtenidas mediante la extinción óptica; mientras que la absorción óptica supone una distribución gaussiana de tamaños, los histogramas de las micrografías no presentan tal perfil. Sin embargo, ambas indican tamaños promedio similares lo cual nos da indicios que las micrografías seleccionadas fueron representativas del resto del sistema.

4.1.2. Películas delgadas de oro

La técnica fotoacústica fue aplicada a películas delgadas de oro depositadas sobre vidrio cuando éstas eran sometidas a pulsos láser con la misma fluencia. Se demostró que la técnica es capaz de detectar los cambios experimentados por las muestras a lo largo de la aplicación de los pulsos.

A partir de las curvas de correlación obtenidas para cada muestra se determinó que las películas experimentan sus cambios más importantes durante los tres primeros pulsos. Tales cambios consisten en la producción de nanopartículas y la evaporación de parte del material de la película.

Las gráficas de extinción óptica muestran la presencia de nanopartículas y dan una idea sobre su distribución de tamaños. Las micrografías obtenidas muestran las distribuciones de tamaños obtenidas una vez que el último pulso láser ha sido aplicado.

4.2. Trabajo futuro

4.2.1. Muestras de zafiro implantado con oro

Debido a la forma en que se aplicó la técnica fotoacústica y al tratamiento aplicado, para la primer parte del tratamiento térmico (calentamiento de temperatura ambiente a $950\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $30\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{mín}$) se tomó un registro de la señal fotoacústica por minuto. Una consecuencia de esto es que entre cada par de mediciones fotoacústicas inmediatas se tiene una separación de $30\text{ }^{\circ}\text{C}$, lo cual podría ocultar cambios más pequeños que las muestras experimentan.

Tal resolución en temperatura es de gran importancia para las temperaturas mayores a $400\text{ }^{\circ}\text{C}$. A temperaturas menores se presenta la evaporación de agua superficial en la muestra ($80\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $120\text{ }^{\circ}\text{C}$) y la evaporación del agua intersticial adsorbida por la muestra ($200\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $400\text{ }^{\circ}\text{C}$), fenómenos que a temperaturas mayores no se presentan. Una vez que se trabaja a temperaturas mayores se reduciría la velocidad del calentamiento o se aumentaría la velocidad de medición fotoacústica.

Una posible forma para mejorar la resolución en temperatura, sin modificar el tratamiento térmico, consiste en la automatización de la captura de señales fotoacústicas y el registro automatizado de temperaturas. De esta manera se podría duplicar la velocidad del registro y tener más puntos de comparación.

Por otra parte, el tratamiento térmico podría ser modificado para que los cambios que ocurren durante cada sección de éste sean estudiados con mayor detenimiento. En particular, las secciones de interés identificadas serían el calentamiento inicial y el periodo a temperatura constante ($950\text{ }^{\circ}\text{C}$).

Asimismo, se podría aumentar la cantidad de oro al interior del zafiro para hacer más notorios los cambios que se presentan con el crecimiento de las nanopartículas. Equivalentemente, se podrían realizar cortes a los substratos de zafiro para que haya una mayor cantidad de masa relativa de oro en comparación con el zafiro.

Además de esto, se podrían realizar mediciones del zafiro implantado y virgen durante el periodo de enfriamiento, la repetición de los distintos tratamientos térmicos para el zafiro virgen y la repetición del respectivo tratamiento térmico para las muestras 7 a 12; para corroborar que ya han llegado a su fase estructural final.

4.2.2. Películas delgadas de oro

La longitud de onda utilizada para iluminar las películas delgadas fue de 355 nm . El uso de otras longitudes de onda en los intervalos infrarrojo o visible podría arrojar información distinta sobre el número de pulsos necesarios para la generación de nanopartículas. El uso de fluencias también podría modificar el número de pulsos necesarios. Además del oro se podría utilizar plata y se podrían modificar los espesores de película utilizados.

Apéndices

Programas para el análisis de las señales fotoacústicas

Para este trabajo se escribieron varios programas para realizar los análisis de las señales fotoacústicas. Se escribió un programa para las señales obtenidas de las muestras de zafiro y otro para las señales de las películas delgadas.

Programa para obtener las curvas de correlación y estabilidad de las señales fotoacústicas de las muestras de zafiro

El programa modifica el formato de los archivos de las señales de *.wfm* a *.dat*, tras esto genera los vectores de tiempo, temperatura y las matrices para almacenar las señales fotoacústicas y las correlaciones cruzadas a calcular. El siguiente paso consiste en calcular las correlaciones y colocarlas en las matrices correspondientes. Finalmente se grafican las curvas de correlación y estabilidad para cada una de las partes del tratamiento térmico.

Adicionalmente, el programa utiliza código escrito por otras personas. En el caso de la conversión de formatos se utilizan las funciones *wfm2read* y *wfm2readframe*, escritas por Erik Benkler.

```
%04/04/2014
%Programa para convertir teks, sacar correlaciones, quitar offsets, quitar
%ruido y graficar las señales y correlaciones obtenidas.

%ALTO
%Antes de usar este programa hay que conocer el número de mediciones
%realizadas (numerodearchivos), el número de ceros después de tek (p), la
%duración de cada medición (dur) y los valores inicial (Ti), final (Tf), y
%paso (Ts) para la temperatura. También el orden de filtrado (n).

%También hay que tener los programas wfm2read y wfm2readframe.

%Borramos pantalla y variables.
clear
clc

%Pide al usuario el número de archivos a traducir
numerodearchivos=input('Dame el numero de los archivos a leer ')

%Aquí se convierten los teks.
for i=0:1:numerodearchivos-1
    %p impone el número de ceros después del tek, así que
    %puede ser necesario cambiarlo en otras mediciones.
    p=1000;
    s1=num2str(p+i);
    L=length(s1);
    s=s1(2:L);
```

```

    nombre=['tek',s]
    H(:,i+1)=wfm2read(nombre);
end

%Ahora hay que quitar los offset.
H=detrend(H);

%Análisis de temperaturas donde col es el tamaño de la
%señal fotoacústica y fil es el número de señales para cada temperatura.
A=H;
clear H;
clear num;
clear med;
[fil col]=size(A);

%Vector de temperaturas, con cada serie de mediciones se debe modificar.
%Temperatura inicial.
Ti=20;
%Temperatura final.
Tf=950;
Tff=1100;
%Paso de temperatura.
Ts=30;
Tss=8;
T1=[Ti:Ts:Tf];
T2=[Tf:Tss:Tff];
T3(1:28)=[950];
T4=[Tff:-20:720];
%Tiempo=[1:1:109];
T=[T1 T3 T2 T4];

%Correlaciones y sus coeficientes.
for i=1:col,
    y1(:,i)=xcorr(A(:,1),A(:,i),'coeff');
end
for i=1:col-1,
    y11(:,i)=xcorr(A(:,i),A(:,i+1),'coeff');
end

%Obtenemos los máximos de correlación en A.
[pmax1 m1]=max(y1);
[px1 m11]=min(pmax1);

[pmax11 m21]=max(y11);
[px11 m31]=min(pmax11);

%Graficamos.
figure
plot(T,pmax1,'.',T,pmax1,'b');
xlabel('\fontsize{18} Temperatura [oC]')
ylabel('\fontsize{18} Correlaci\on Estandar')
title('\fontsize{22} An\alisis de correlaci\on vs Temperatura')

figure
plot(T(1:col-1),pmax11,'.',T(1:col-1),pmax11,'b');
xlabel('\fontsize{18} Temperatura [oC]')
ylabel('\fontsize{18} Estabilidad')
title('\fontsize{22} An\alisis de estabilidad vs Temperatura')

```

```
save Temperatura T
save Correlacionestandar pmax1
save Estabilidad pmax11
```

Programa para obtener las curvas de correlación y estabilidad de las señales fotoacústicas de las películas delgadas

El programa modifica el formato de los archivos de las señales de *.wfm* a *.dat*, tras esto genera el vector de número de pulsos y las matrices para almacenar las señales fotoacústicas y las correlaciones cruzadas a calcular. El siguiente paso consiste en calcular las correlaciones y colocarlas en las matrices correspondientes. Finalmente se grafican las curvas de correlación y estabilidad en función del número de pulsos.

Adicionalmente, el programa utiliza código escrito por otras personas. En el caso de la conversión de formatos se utilizan las funciones *wfm2read* y *wfm2readframe*, escritas por Erik Benkler.

```
%04/04/2014
%Programa para convertir teks, sacar correlaciones, quitar offsets, quitar
%ruido y graficar las señales y correlaciones obtenidas.

%ALTO!!!
%Antes de usar este programa hay que conocer el número de mediciones
%realizadas (numerodearchivos), el número de ceros después de tek (p), la
%duración de cada medición (dur) y el orden de filtrado (n).

%También hay que tener los programas wfm2read y wfm2readframe.

%Borramos pantalla y variables.
clear
clc

%Pide al usuario el numero de archivos a traducir
numerodearchivos=input('Dame el numero de los archivos a leer, ')

%Loop que convierte los teks.
for i=0:1:numerodearchivos-1
    %p impone el número de ceros después del tek.
    p=10000;
    s1=num2str(p+i);
    L=length(s1);
    s=s1(2:L);
    nombre=['tek',s]
    H(:,i+1)=wfm2read(nombre);
end

%Ahora hay que quitar los offset.
H=detrend(H);

%Análisis donde col es el tamaño de la señal fotoacustica y fil
%es el número de señales para cada temperatura.
A=H;
clear H;
clear num;
clear med;
[fil col]=size(A);

%Vector de pulsos
T=[1:1:5]
```

```

%Correlaciones y sus coeficientes.
for i=1:col,
    y1(:,i)=xcorr(A(:,1),A(:,i),'coeff');
end
for i=1:col-1,
    y11(:,i)=xcorr(A(:,i),A(:,i+1),'coeff');
end

%Obtenemos los máximos de correlación en A.
[pmax1 m1]=max(y1);
[px1 m11]=min(pmax1);

[pmax11 m21]=max(y11);
[px11 m31]=min(pmax11);

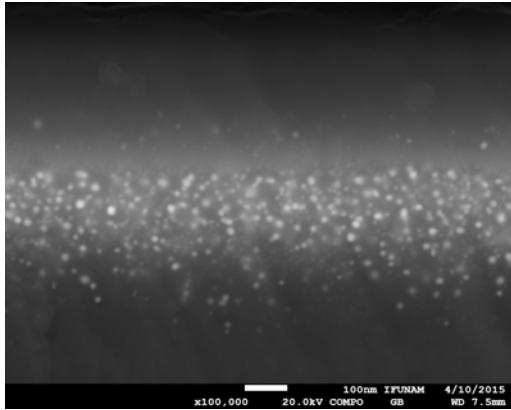
%Graficamos.
figure
plot(T,pmax1,'.',T,pmax1,'b');
xlabel('\fontsize{18} Pulsos')
ylabel('\fontsize{18} Correlación Estandar')
title('\fontsize{22} Análisis de correlación vs Pulsos')

figure
plot(T(1:col-1),pmax11,'.',T(1:col-1),pmax11,'b');
xlabel('\fontsize{18} Pulsos')
ylabel('\fontsize{18} Estabilidad')
title('\fontsize{22} Análisis de estabilidad vs Pulsos')

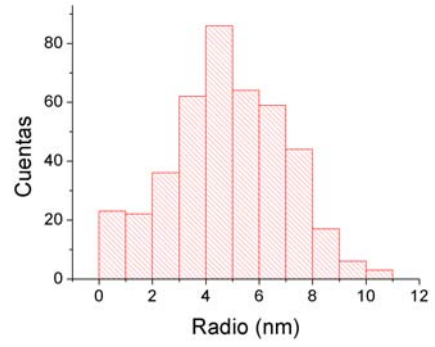
save Pulsos T
save Correlacionestandar pmax1
save Estabilidad pmax11

```

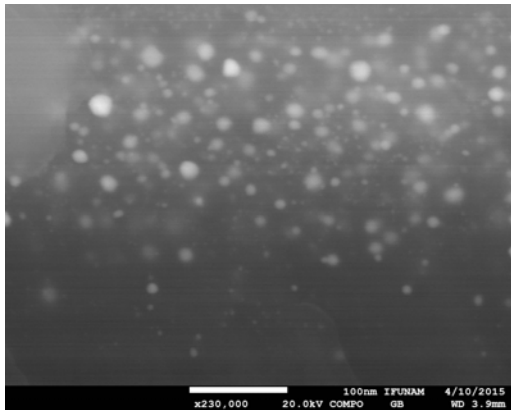
Micrografías e histogramas adicionales de las muestras de zafiro



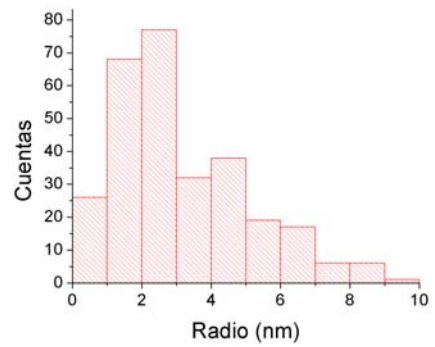
(a)



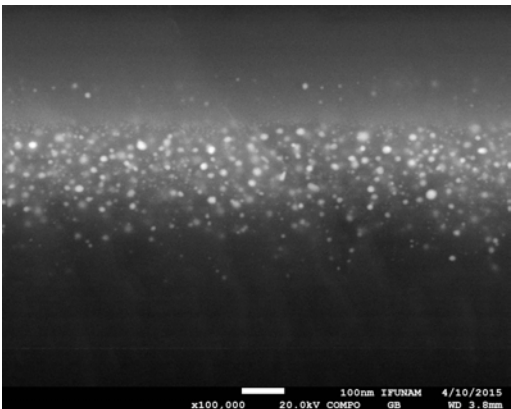
(b)



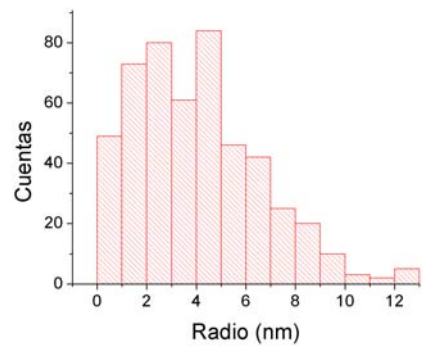
(c)



(d)

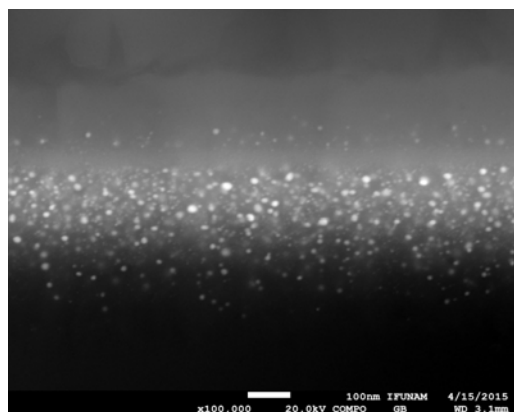


(e)

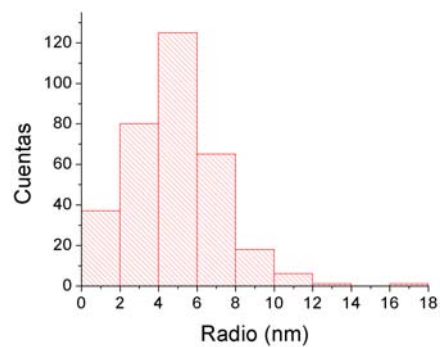


(f)

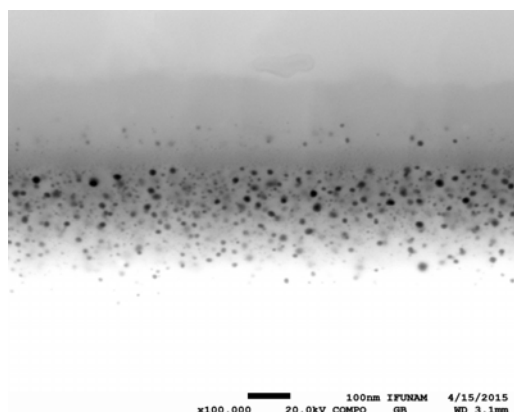
Figura B.1: Micrográficas asociadas a la muestra 1 y sus histogramas de tamaños de partícula correspondientes.



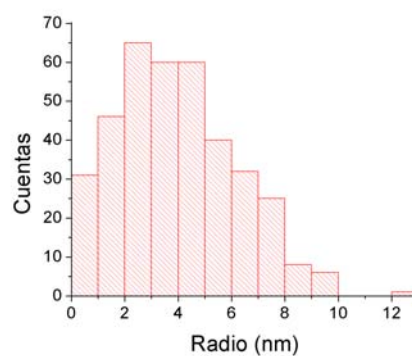
(a)



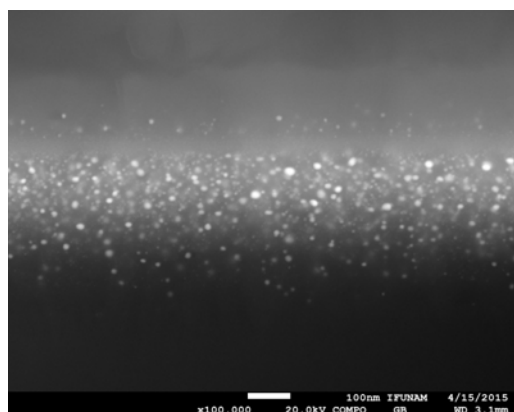
(b)



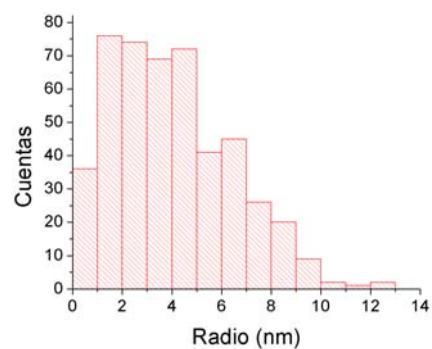
(c)



(d)

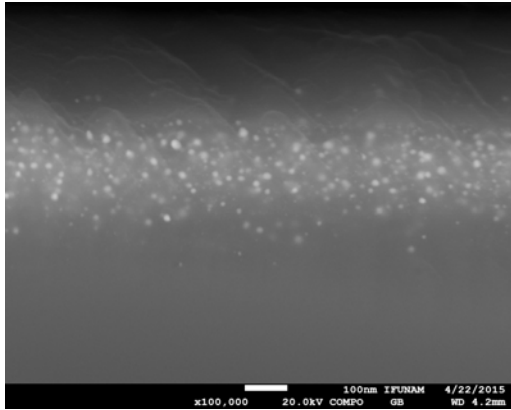


(e)

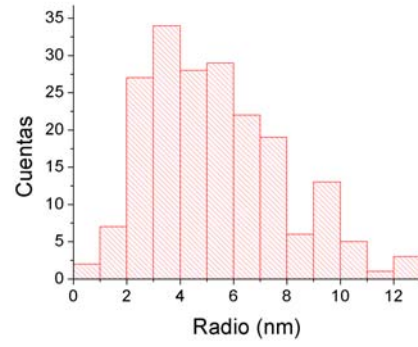


(f)

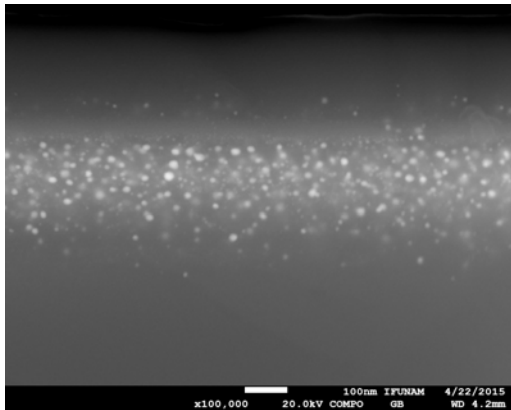
Figura B.2: Micrografías asociadas a la muestra 2 y sus histogramas de tamaños de partícula correspondientes.



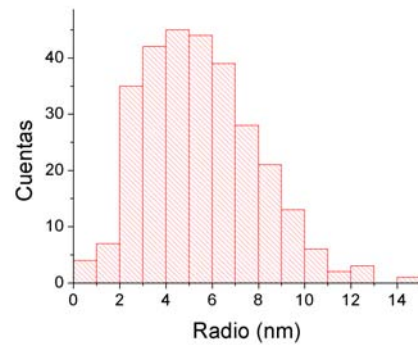
(a) .



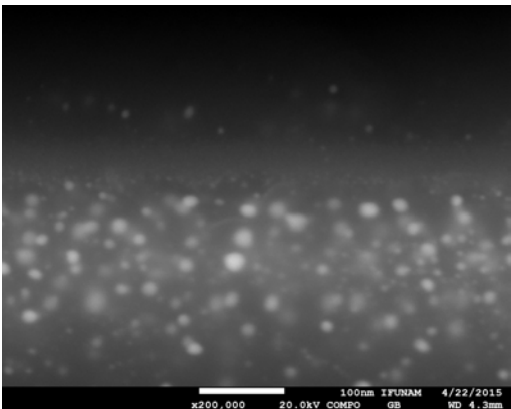
(b)



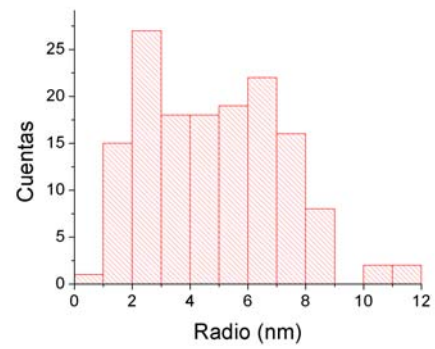
(c)



(d)

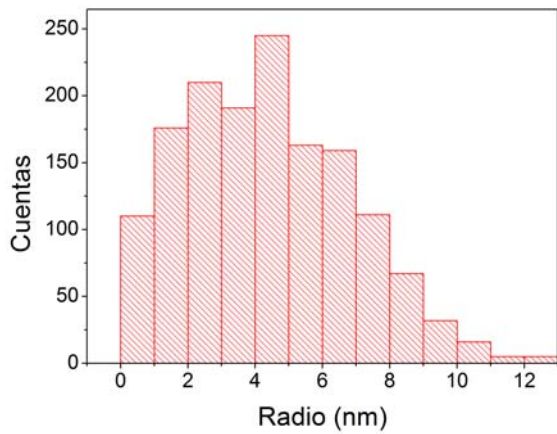


(e)

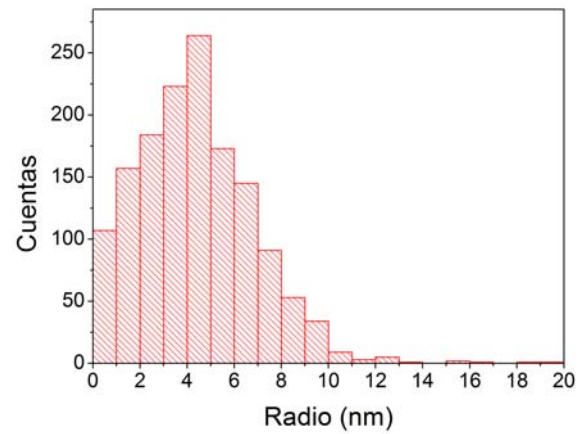


(f)

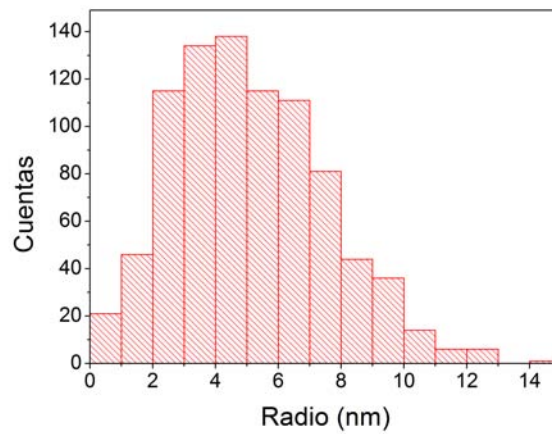
Figura B.3: Micrografías asociadas a la muestra 3 y sus histogramas de tamaños de partícula correspondientes.



(a) Histograma global para la muestra 1, obtenido como la suma de todos los histogramas de la muestra 1.



(b) Histograma global para la muestra 2, obtenido como la suma de todos los histogramas de la muestra 2.



(c) Histograma global para la muestra 3, obtenido como la suma de todos los histogramas de la muestra 3.

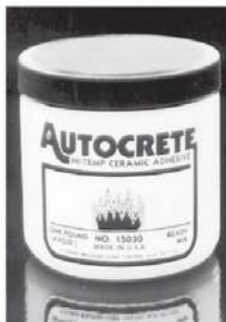
Figura B.4: Histogramas globales para las muestras 1, 2 y 3.

Hojas de datos de la cerámica utilizada



Made in U.S.A.

- It's easy to use and it's Sodium free!
- Superior electrical insulation properties.
- Self-Curing Ceramic Adhesive, Coating and Filler.
- Conducts heat. (High heat conductivity).
- Resists thermal shock and ultra-high temperatures.
- High temperature strength and stability.
- Provides optimum dielectric strength, is moldable.
- Finer, more uniform particle size distribution.



GOOD TO UP TO 3000°F FOR USE IN:

Lamps, appliances, heater, furnaces, resistors, and elements. AUTOCRETE is a white, odorless powder that, when mixed with water, delivers outstanding bonding characteristics ideally suited to applications that demand superior electrical insulation properties.



MIXING: Mixing is quick and easy: simply combine 12 to 16 parts of water (depending on your application requirements) to 100 parts of AUTOCRETE (by weight), and stir vigorously to a creamy, consistent texture. Mix all the water and all the AUTOCRETE together at once: do not add water gradually. And do not add more water as the mixture thickens; if you do, you will weaken the cement.

Order No. 15030, 1 lb. Jar

Order No. 15032, 60 lb. Pail

AUTOCRETE™—cures when mixed with water by CHEMICAL REACTION!

Physical Properties:

Color	White
Screen Analysis	90%±325 Mesh
Coefficient of Thermal Expansion	5.6 x 10 ⁻⁶ /in/°F
Compression Strength	5000 psi ± 500 psi
Thermal Conductivity	10 BTU/ft ² /hr/°F/IN
Maximum Service Temperatures	3000°F
Volume Resistivity	
@ 70°F	10 ¹¹ ohm-cm
@ 750°F	10 ¹⁰ ohm-cm
@ 1475°F	10 ⁹ ohm-cm
Dielectric Strength	
@ 70°F (21°C)	77 to 103.5 volts/mil
@ 750°F (300°C)	24 to 39.5 volts/mil
@ 1475°F (800°C)	13.5 to 24 volts/mil
Chemical Resistance	Does not exhibit resistance to acids or alkalis. Very oil resistant.
Tensile Strength	900 psi
	<i>(Stronger than our competitors' product)</i>

**HIGH TEMPERATURE
ROCKSETT™**

THE ALL-PURPOSE ENGINEERING ADHESIVE CERAMIC CEMENT ...ONE GRADE DOES IT ALL!

Locks, Seals & Bonds—Nuts, Screws, Shafts, Keys, Splines, Pipes, Flanges, etc. INCREDIBLE TEMPERATURE RESISTANCE

(-350°F) up to 2,015°F

- Electrical insulation - for both A.C. and D.C. up to 20 Radio MHz (Mega/Hertz).
- Non-toxic - odorless - non-flammable.
- Rocksett with stands oil, fuels, acids, alkalis.
- Long shelf life.
- No mixing or priming required.
- Can only be removed by a hot water soak



**BONDS CERAMIC, GLASS, METALS...
EVEN KEYLESS SURFACES.**

MODEL NO.	CODE (ROCKSETT)	SIZE	DROPPER BOTTLE
15014	R-2	2 oz.	YES
15015	R-4	4 oz.	YES
15016	R-6	1 Gal.	NO



FLEXBAR MACHINE CORPORATION

YOUR ASSURANCE OF QUALITY

250 Gibbs Road • Islandia, NY 11749

631-582-8440 • Fax 631-582-8487
Toll Free 800-879-7575

MATERIAL SAFETY DATA SHEET

PRODUCT TRADE NAME: Autocrete®	Issue Date: 11-85	Revised Date: 02-13
---------------------------------------	-------------------	---------------------

Part (Item) Number	15030, 15032
Chemical Name	Zirconium Silicate/Magnesium Oxide/Silicon Dioxide
Chemical Family	Inorganic salts

SECTION II - PRODUCT INGREDIENTS

Chemical Name (Ingredients)	CAS #	%	TLV mg/m ³	OSHA PEL mg/m ³
Zircon (Zirconium Silicate)	14940-68-2	>65	5.0* 10.0**	5.0* 15.0**
Magnesium Oxide	1309-48-4	<25	5.0* 10.0**	5.0* 15.0**
Silica (Quartz)	14808-60-7	<5	0.05* 10.0**	0.1* 0.3**
Titanium Dioxide	13463-67-7	<0.25	10.0**	10.0**
			* Respirable Dust	
			**Total Dust	
OSHA PEL:	Exposure to airborne crystalline silica shall not exceed an eight hour time weighted average as stated in: (See below for specifics on quartz and cristobalite.)			
QUARTZ:	29 CFR Section 1910.1000 Table Z-1-A, air contaminants, specifically; silica, crystalline quartz (respirable): 0.1 mg/m ³ .			
ACIGH TLV:	TLV-TWA = 0.1 mg/m ³ (respirable crystalline silica). See Threshold Limit Value and Biological Exposure Indices for ACIGH (latest editions).			
Other Limits Recommended:	National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH). Recommended standard maximum permissible concentrations = 0.05 mg/m ³ (respirable free silica) as determined by a full shift sample up to 10 hour working day, 40 hour work week. See NIOSH Criteria for a Recommended Standard Occupational Exposure to Crystalline Silica.			

SECTION III - PHYSICAL PROPERTIES

Boiling Point	N/A	Specific Gravity	@ 4.4
Vapor Pressure	N/A	pH	N/A
Vapor Density	N/A	Evaporation Rate	N/A
Critical Temperature	N/A	Viscosity	N/A
Decomposition Temperature	N/A	% Volatile by Volume	N/A
Melting/Freezing Point	N/A	Magnetism	N/A
Solubility in Water	@ 3.0	Autoignition Temperature	N/A
Critical Pressure	N/A	Corrosion Rate	N/A
Permeable Exposure Limit	N/A	Molecular Weight	N/A
Appearance and Odor	White, odorless powder		

SECTION IV - FIRE AND EXPLOSION HAZARD DATA

Flash Point (Method Used)	N/A		
Flammable (Explosion) Limits:	This product will not burn but is compatible with all extinguishing media. Use any media that is appropriate for the surrounding fire.		
	LEL: N/A	UEL: N/A	
Extinguishing Media -	Water Spray: Y	Carbon Dioxide: Y	Foam: Y
	Dry Chemical: Y	Other:	
Special Fire Fighting Procedures and Equipment		Avoid eye and skin contact: Y	
	Do not breathe fumes : Y	Other: Do not inhale dust	
Unusual Fire and Explosion Hazards: None			

SECTION V - HEALTH HAZARD DATA

Route(s) of Entry	Inhalation: Yes	Skin: Not likely route of exposure
	Ingestion: Not likely route of exposure	
Health Hazards (acute and chronic):	<p>Crystalline Silica - Prolonged exposure to respirable crystalline silica may cause delayed (chronic) lung injury (silicosis, pneumoconiosis). Acute or rapidly developing silicosis may occur in a short period of time in heavy exposure in certain occupations such as sandblasters. Silicosis is a form of disabling pulmonary fibrosis which can be progressive and may lead to death. There is evidence that individuals with silicosis may also experience incidences of scleroderma (immune system disorder), tuberculosis and nephrotoxicity (kidney lesions).</p> <p>Titanium Dioxide - inhalation of excessive amounts of titanium dioxide dust are reported to produce mild and temporary respiratory tract irritations with cough, sneezing, and shortness of breath. Grossly excessive and prolonged exposure may lead to lung injury (non-progressive lung fibrosis). Titanium Dioxide is considered to have a low degree of oral and dermal toxicity and to be practically non irritating to skin.</p> <p>Zirconium Silicate - Contains trace quantities of naturally occurring radio active uranium, thorium, and radium (106-120 picocuries/gram) over-exposure to respirable dusts containing radioactive uranium, thorium and radium may cause lung cancer.</p> <p>Zircon is exempt from NRC regulations for source material per 10 CFR 40, since it falls under the definition of unprocessed material containing less than 0.05% uranium or thorium. However, calculations show that observance of 2.2-2.8 mg/m³ of respirable dust will, under voluntary guidelines ensure that intake is less than 10% of the annual limits on intake (ALIS) specified in 10 CFR 20.1502(B) and NRC standards for protection against radiation for uranium, thorium, radium and radioactive daughter decay products.</p>	

Carcinogenicity:	
NTP:	The National Toxicology Program (NTP) published its Ninth Annual Report on Carcinogens which concludes that "silica, crystalline (respirable)" is known to be a human carcinogen. The NTP conclusion is based on sufficient evidence for the carcinogenicity of respirable crystalline silica in experimental animals and limited evidence in humans.
IARC: Yes	IARC Monograph Volume 68: Silica, silicates, coal dust and para-aramid fibrils states that there is sufficient evidence in humans for the carcinogenicity of inhaled crystalline silica in the forms of quartz and cristobalite from occupational sources. Crystalline silica is categorized in the "Group 1" category which the IARC defines as the agent is carcinogenic to humans.
OSHA:	Not regulated by OSHA.
OTHER: California Proposition 65	Crystalline Silica (quartz) is classified as a substance known to the State of California to be a carcinogen.
Signs and Symptoms of Exposure:	Crystalline Silica: Symptoms may not appear until significant injury has occurred. Silicosis (onset may be from 2-30 years); cancer (unknown). Silicosis (onset may be from 2-30 years); cancer (unknown). Acute signs of exposure may be cough, tightness in chest, shortness of breath, eye irritation, wheezing and sputum production. Lung scarring produced by such inhalation may lead to a progressive massive fibrosis of the lung, which may aggravate other pulmonary tuberculosis. Progressive, massive fibrosis may be accompanied by right heart enlargement, heart failure and pulmonary failure. Smoking aggravates the effects of exposure.
Medical Conditions Aggravated:	Any pre-existing respiratory or pulmonary disease or condition, such as, but not limited to, bronchitis, emphysema and asthma. Individuals with silicosis are predisposed to develop tuberculosis.
Emergency First Aid:	If symptoms of discomfort or irritation occur due to material, remove affected persons to fresh air. If powder enters eyes, flush with plenty of water. If discomfort or irritation persists, consult a physician.

SECTION VI - REACTIVITY DATA

Stability:	Stable: Y	Unstable: N
Conditions to avoid (Stability):	None	
Incompatibility (Materials to Avoid):	None	
Hazardous Decomposition Products:	Zircon sand will disassociate to zirconium oxide (ZrO ₂) and silicon dioxide (SiO ₂) when heated above 1540°C.	
Hazardous Polymerization:	Will Occur: N	Will Not Occur: Y
Conditions to Avoid (Polymerization):	N/A	

SECTION VII - PRECAUTIONS FOR HANDLING AND USE

Steps to be taken if material is spilled:	Use dustless methods (vacuum) and place into closable container for disposal, or flush with water. Do not dry sweep. Wear protective equipment specified below.
Waste disposal:	Dispose in accordance with Federal, State and Local regulations. See attachment.
Precautions to be taken in handling and storage:	Avoid breakage of bagged material or spills of bulk material. See control measures in Section VIII.

Other precautions:	<p>Use dustless systems for handling, storage and clean up so that airborne dust does not exceed the PEL. Use adequate ventilation and dust collection. Practice good housekeeping. Do not permit dust to collect on walls, floors, sills, ledges, machinery or equipment. Maintain, clean and fit test respirators in accordance with OSHA regulations. Maintain and test ventilation and dust collection equipment. Wash or vacuum clothing which has become dusty. See also control measures in Section VIII.</p> <p>See OSHA Hazard Communication Rule 29 CFR Sections 1910.1200, 1915.99, 1917.28, 1918.90, 1926.59 and 1928.21, and state and local worker or community "right to know" laws and regulations. We recommend that smoking be prohibited in all areas where respirators must be used. WARN YOUR EMPLOYEES (AND CUSTOMERS-USERS IN CASE OF RESALE) BY POSTING AND OTHER MEANS OF THE HAZARD AND OSHA PRECAUTIONS TO BE USED. PROVIDE TRAINING FOR YOUR EMPLOYEES ABOUT THE OSHA PRECAUTIONS.</p> <p>See also American Society for Testing and Materials (ASTM) Standard Practice E1132-86, "Standard Practice for Health Requirements Relating to Exposure to Quartz Dust."</p>
---------------------------	--

SECTION VIII - OCCUPATIONAL PROTECTION MEASURES

Respirator Protection:		The following chart specifies the types of respirators which may provide respiratory protection for crystalline silica.
CONDITION Particulate Concentration	RESPIRATORY PROTECTION FOR CRYSTALLINE SILICA MINIMUM RESPIRATORY PROTECTION*	
Up to 5 x PEL	Any dust respirator.	
Up to 10 x PEL	Any dust respirator, except single-use or quarter mask respirator. Any fume respirator or high efficiency particulate filter respirator. Any supplied-air respirator. Any self-contained breathing apparatus.	
Up to 50 x PEL	A high efficiency particulate filter respirator with a full face piece. Any supplied-air respirator with a full face piece, helmet, or hood. Any self-contained breathing apparatus with a full face piece.	
Up to 500 x PEL	A powered air-purifying respirator with a high efficiency particulate filter. A Type C supplied-air respirator operated in pressure-demand or other positive pressure or continuous-flow mode.	
Greater than 500 x PEL or entry and escape from unknown concentrations	<p>Self-contained breathing apparatus with a full face piece operated in pressure-demand or other positive pressure mode.</p> <p>A combination respirator which includes a Type C supplied-air respirator with a full face piece operated in pressure-demand or other positive pressure continuous-flow mode and an auxiliary self-contained breathing apparatus operated in pressure-demand or other positive pressure mode.</p>	
Abrasive Blasting	Any Type CE, supplied-air respirator with a full face piece, hood, or helmet, operated in a positive-pressure mode. (See 29 CFR Section 1910.94 (a).)	
*Only NIOSH-approved equipment should be used. (See 29 CFR Section 1910.134). See also ANSI standard Z88.2 (latest version) "Practices for Respiratory Protection."		
Ventilation:		
Local Exhaust:	Use sufficient local exhaust to reduce the level of respirable dust to the PEL. See ACGIH "Industrial Ventilation, A Manual Recommended Practice," the latest edition.	
Mechanical Exhaust:	See "Other Precautions" under Section VII.	

Special:	See "Other Precautions" under Section VII.
Other:	See "Other Precautions" under Section VII.
Protective Gloves:	Optional - Impervious cloth, rubber or leather.
Eye Protection:	Wear protective shield (safety glasses) when exposed to dust particles.
Other Protective Clothing:	Boots, aprons or chemical suits should be used when necessary to prevent skin contact.
Work/Hygiene Practices:	Avoid inhalation and ingestion of this material, avoid eye contact. Avoid creating dust.

SECTION IX - TRANSPORTATION INFORMATION

U.S. DOT Hazard Classification	
Proper Shipping Name: Not regulated	Hazard Class/Packing Group: N/A
Technical Name: N/A	Labels Required: None
UN Number: N/A	DOT Packaging Requirements: N/A
Exceptions:	

SECTION X - ECOLOGICAL INFORMATION

No ecotoxicity data is available. This product is not expected to present an environmental hazard.

SECTION XI - OTHER INFORMATION

NFPA Hazard Rating	Health: 1	Flammability: 0	Reactivity: 0
HMIS Hazard Rating	Health: 3	Flammability: 0	Reactivity: 0
	Personal Protection: Use NIOSH/OSHA approved respirator.		

Referencias

- [1] Karen Davis. Material review: Alumina (Al_2O_3). *School of Doctoral Studies (European Union) Journal*, (2):109 – 114, 2010.
- [2] Elena R. Dobrovinskaya, Leonid A. Lytvynov, and Valerian Pishchik. *Sapphire: material, manufacturing, applications*. Springer Science & Business Media, 2009.
- [3] Kyocera. Single crystal sapphire. Technical report, Kyocera, 2014.
- [4] Takashi Shirai, Hideo Watanabe, Masayoshi Fuji, and Minoru Takahashi. Structural properties and surface characteristics on aluminum oxide powders. *Annual Report of the Ceramics Research Laboratory Nagoya Institute of Technology*, 9:23–31, 2009.
- [5] Igor Levin and David Brandon. Metastable alumina polymorphs: crystal structures and transition sequences. *Journal of the American Ceramic Society*, 81(8):1995–2012, 1998.
- [6] Maria Iaponeide Fernandes Macedo, Celso Aparecido Bertran, and Carla Cristiane Osawa. Kinetics of the γ to α -alumina phase transformation by quantitative x-ray diffraction. *Journal of Materials Science*, 42(8):2830–2836, 2007.
- [7] Yiguang Wang, C. Suryanarayana, and Linan An. Phase transformation in nanometer-sized γ -alumina by mechanical milling. *Journal of the American Ceramic Society*, 88(3):780–783, 2005.
- [8] B. R. Appleton. Surface modification of solids. *Journal of Materials for Energy Systems*, 6(3):200–211, 1984.
- [9] K. D. Hirschman. Ion implantation for ulsi (ultra large scale integration). In *Silicon Processes*. Rochester Institute of Technology, 2002.
- [10] Lucille Giannuzzi, Brenda Prenitzer, and Brian Kempshall. *Ion - Solid Interactions*. Springer, 2005.
- [11] Wolfhard Moller. Fundamentals of ion-surface interaction. In *Ion Beams in Materials Processing and Analysis*. Technische Universitat Dresden, 2004.
- [12] James F Gibbons. Ion implantation in semiconductors - part ii: Damage production and annealing. *Proceedings of the IEEE*, 60(9):1062–1096, 1972.
- [13] Yang-Tse Cheng. Thermodynamic and fractal geometric aspects of ion-solid interactions. *Materials Science Reports*, 5(2):45 – 97, 1990.
- [14] Y. T. Cheng, M. A. Nicolet, and W. L. Johnson. From cascade to spike—a fractal-geometry approach. *Physical Review Letters*, 58(20):2083 – 2086, 1987.
- [15] José Luis Jiménez Hernández. Caracterización de la estructura y propiedades ópticas de nanopartículas metálicas producidas por implantación de iones en zafiro. Tesis de Maestría. Facultad de Ciencias. Universidad Nacional Autónoma de México., 2013.
- [16] M. Dobeli. Radiation damage process. In *Interaction of Ion Beams with Matter*. FIB Workshop 2008, 2008.

-
- [17] G. H. Kinchin and R. S. Pease. The displacement of atoms in solids by radiation. *Reports of Progress in Physics*, 18(1):1, 1955.
- [18] P. Sigmund. On the number of atoms displaced by implanted ions or energetic recoil atoms. *Applied Physics Letters*, 14(3):114–117, 1969.
- [19] W. E. Lee, K. P. D. Lagerlof, T. E. Mitchell, and A. H. Heuer. Radiation damage and non-equilibrium phases in Al_2O_3 . *Philosophical Magazine A*, 51(4):L23–L27, 1985.
- [20] Lynn Fuller. Evaporation and sputtering. In *Physical Vapor Deposition*. Rochester Institute of Technology, 2013.
- [21] S. Ghosh, D. K. Avasthi, T. Som, A. Tripathi, S. K. Srivastava, F. Grüner, and W. Assmann. Ion velocity, charge state and substrate dependent electronic sputtering of fullerene. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 212:431–435, 2003.
- [22] MicroMagnetics Inc. Magnetron sputtering technology. Technical report, MicroMagnetics, Inc.
- [23] Terje Finstad. Sputter deposition. In *Materials Science of Semiconductors*. University of Oslo, 2010.
- [24] M. Dubiel, M. Heinz, M. Stiebing, J. Meinertz, J. Ihlemann, and Th. Rainer. Generation and characterization of plasmonic nanostructures in glass surfaces by means of excimer and solid state laser irradiation. In *SPIE NanoScience+ Engineering*, pages 91631M–91631M. International Society for Optics and Photonics, 2014.
- [25] François Goutaland, Jean-Philippe Colombier, Mohamed Cherif Sow, Nadège Ollier, and Francis Vocanson. Laser-induced periodic alignment of ag nanoparticles in soda-lime glass. *Optics Express*, 21(26):31789–31799, 2013.
- [26] Simon J. Henley, Michail J. Beliatis, Vlad Stolojan, and S. Ravi P. Silva. Laser implantation of plasmonic nanostructures into glass. *Nanoscale*, 5(3):1054–1059, 2013.
- [27] Rajamudili Kuladeep, Lankipalli Jyothi, Sahoo Chakradhar, and Desai Narayana Rao. Fabrication of metal nanostructures in a polymer matrix using femtosecond laser writing technique. *Optical Engineering*, 53(7):071823, July 2014.
- [28] François Goutaland, M. Sow, Nadège Ollier, and Francis Vocanson. Growth of highly concentrated silver nanoparticles and nanoholes in silver-exchanged glass by ultraviolet continuous wave laser exposure. *Optical Materials Express*, 2(4):350–357, 2012.
- [29] Vitaly Kalikmanov. *Nucleation Theory*. Springer, 2013.
- [30] John William Mullin. *Crystallization*. Butterworth - Heinemann, 2001.
- [31] Emmanuel Clouet. *Modelling of Nucleation Processes*. ASM International, 2009.
- [32] William D. Callister. *Materials Science and Engineering*. John Wiley & Sons, Inc., 2007.
- [33] Dennis Killinger, James Churnside, and Laurence Rothman. *OSA Handbook of Optics*. McGraw Hill, 1994.
- [34] Matthew Rycenga, Claire M. Copley, Jie Zeng, Weiyang Li, Christine Moran, Qiang Zhang, Dong Qin, and Xia. Younan. Controlling the synthesis and assembly of silver nanostructures for plasmonic applications. *Chemical Reviews*, 111(6):3669–3712, June 2011.
- [35] Xianmao Lu, Matthew Rycenga, Sara Skrabalak, Benjamin Wiley, and Xia. Younan. Chemical synthesis of novel plasmonic nanoparticles. *Annual Review of Physical Chemistry*, 60:167–192, 2009.
- [36] Gustav Mie. Beiträge zur optik trüber medien, speziell kolloidaler metallösungen. *Annalen der Physik*, 330(3):337 – 445, 1908.
- [37] John David Jackson. *Classical Electrodynamics*. John Wiley & Sons, Inc., 1962.
- [38] Ana Lilia González Ronquillo. Propiedades ópticas de nanopartículas metálicas. Tesis de Doctorado. Facultad de Ciencias. Universidad Nacional Autónoma de México., 2007.

- [39] Braulio García Cámara. On light scattering by nanoparticles with conventional and non-conventional optical processes. Tesis de Doctorado. Facultad de Ciencias. Universidad de Cantabria., 2010.
- [40] David Hahn. Light scattering theory. University of Florida, 2009.
- [41] Craig Bohren and Donald Huffman. *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*. John Wiley & Sons, Inc., 1983.
- [42] Allan Rosencwaig and Allen Gersho. Theory of the photoacoustic effect with solids. *Journal of Applied Physics*, 47(1):64–69, 1976.
- [43] Alexander Graham Bell. On the production and reproduction of sound by light. *American Journal of Science*, (118):305–324, 1880.
- [44] Christian Rubén Obregón Sánchez. Análisis, diseño y caracterización de sensores piezoeléctricos ultrasónicos libres de plomo, en película delgada. Tesis de Maestría. Facultad de Ingeniería. Universidad Nacional Autónoma de México., 2014.
- [45] Allan Rosencwaig. Photoacoustic spectroscopy. new tool for investigation of solids. *Analytical Chemistry*, 47(6):592a–640a, 1975.
- [46] Andrew Tam and Chandra Patel. Applications of photoacoustic sensing techniques. *Reviews of Modern Physics*, 58(2):381–431, April 1986.
- [47] Gary A. West, Joseph J. Barrett, Donald R. Siebert, and K. Virupaksha Reddy. Photoacoustic spectroscopy. *Review of Scientific Instruments*, 54(7):797–817, 1983.
- [48] Chandra Patel and Andrew Tam. Pulsed optoacoustic spectroscopy of condensed matter. *Reviews of Modern Physics*, 53(3):517, 1981.
- [49] L. R. F. Rose. Point-source representation for laser-generated ultrasound. *The Journal of the Acoustical Society of America*, 75(3):723–732, 1984.
- [50] Haksoo Yoon. Experimental investigation of the pulsed photoacoustic effect produced on a solid surface. Tesis de Maestría. Airforce Institute of Technology., 1984.
- [51] Keiiti Aki and Paul G. Richards. *Quantitative Seismology*, volume 1. University Science Books, 2002.
- [52] Mike Brookes. Correlation. In *Fourier Series & Transforms*. Imperial College London, 2015.
- [53] Argelia Pérez Pacheco. Síntesis y caracterización fotoacústica de películas delgadas. Tesis de Doctorado. Facultad de Ciencias. Universidad Nacional Autónoma de México., 2009.
- [54] Clinton Davisson and Lester Germer. Diffraction of electrons by a crystal of nickel. *Physical Review*, 30(6):705–740, December 1927.
- [55] Ray Egerton. *Physical principles of electron microscopy: an introduction to TEM, SEM, and AEM*. Springer Science & Business Media, 2006.
- [56] FEI. *An Introduction to Electron Microscopy*. FEI, 2010.
- [57] Bob Hafner. Scanning electron microscopy primer. University of Minnesota, 2007.
- [58] JEOL Ltd. *SEM Q&A*. JEOL Ltd., 2010.
- [59] Michel Dunlap and J. E. Adaskaveg. *Introduction to the Scanning Electron Microscope*. U.C. Davis, 1997.
- [60] Pablo Ernesto Mota Santiago. Nucleación y crecimiento de nanopartículas metálicas en zafiro. Tesis de Maestría. Facultad de Ciencias. Universidad Nacional Autónoma de México., 2009.
- [61] Elti Cattaruzza and Francesco Gonella. Metal nanoclusters by ion implantation. In *Encyclopedia of nanoscience and nanotechnology*, volume 5, pages 369–385. American Scientific Publishers, 2004.
- [62] Luis Rodríguez Fernández. Aceleradores de partículas: Irradiación con iones y electrones. In *6a Escuela Mexicana de Física Nuclear*, page 38. Universidad Nacional Autónoma de México, 2009.

-
- [63] Argelia Pérez Pacheco. Caracterización de geles por el método fotoacústico con láser pulsado. Tesis de licenciatura. Facultad de Ciencias. Universidad Nacional Autónoma de México., 2003.
- [64] Atzín David Ruiz Pérez. Caracterización de fluidos orgánicos por fotoacústica: aplicación en tequila. Tesis de licenciatura. Facultad de Ciencias. Universidad Nacional Autónoma de México., 2013.
- [65] Ivan O. Sosa, Cecila Noguez, and Ruben G. Barrera. Optical properties of metal nanoparticles with arbitrary shapes. *The Journal of Physical Chemistry B*, 107(26):6269–6275, 2003.
- [66] C. Marques, E. Alves, RC. Da Silva, M. R. Silva, and A. L. Stepanov. Optical changes induced by high fluence implantation of au ions on sapphire. *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 218:139–144, 2004.
- [67] Ovidio Peña-Rodríguez, Pedro Pablo González Pérez, and Umapada Pal. Mielab: a software tool to perform calculations on the scattering of electromagnetic waves by multilayered spheres. *International Journal of Spectroscopy*, 2011, 2011.
- [68] Tydex J. S. Co. Synthetic sapphire. Technical report, Tydex J.S. Co, Domostroitelnaya str. 16, 194292 St.Petersburg, Rusia.
- [69] V. Kyburz AG. Characteristics of synthetic sapphire. Technical report, V Kyburz AG, 2553 Safnem, Suiza.
- [70] Gui-Gen Wang, Jie-Cai Han, Hua-Yu Zhang, Ming-Fu Zhang, Hong-Bo Zuo, Zhao-Hui Hu, and Xiao-Dong He. Radiation resistance of synthetic sapphire crystal irradiated by low-energy neutron flux. *Crystal Research and Technology*, 44(9):995–1000, 2009.
- [71] Bruce D. Evans and M. Stapelbroek. Optical properties of the f^+ center in crystalline Al_2O_3 . *Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics*, 18(12):7089, 1978.
- [72] A. Kh. Islamov, E-M. Ibragimova, and I. Nuritdinov. Radiation-optical characteristics of quartz glass and sapphire. *Journal of Nuclear Materials*, 362(2):222–226, 2007.
- [73] K. H. Lee and J. H. Crawford. Electron centers in single-crystal Al_2O_3 . *Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics*, 15(8):4065–4070, April 1977.