



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES
CENTRO DE CIENCIAS APLICADAS Y DESARROLLO TECNOLÓGICO

**SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE ORO POR TRATAMIENTO TÉRMICO
CON LÁSER**

TESIS

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

PRESENTA:

FÍS. JIMENA MARTÍNEZ DE LEÓN MÁRMOL

TUTORA:

DRA. CITLALI SÁNCHEZ AKÉ
CENTRO DE CIENCIAS APLICADAS Y DESARROLLO TECNOLÓGICO

COMITÉ TUTORIAL:

DRA. ELSI VIOLETA MEJÍA URIARTE
CENTRO DE CIENCIAS APLICADAS Y DESARROLLO TECNOLÓGICO
DR. TUPAK ERNESTO GARCÍA FERNÁNDEZ
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE LA CIUDAD DE MÉXICO

MÉXICO D.F.

FEBRERO 2016



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Agradecimientos

Ante todo quiero expresar mi más sincero agradecimiento:

- A la Dra. Citlali Sánchez Aké por su guía y enorme paciencia en la dirección de esta tesis.
- A los miembros de mi comité tutor: Dra. Elsi Violeta Mejía Uriarte y Dr. Tupak García Fernández, por sus comentarios, ideas, sugerencias y consejos durante el desarrollo de este trabajo.
- Al M. en C. Alejandro Esparza García y al Sr. Martín Briseño por su gran ayuda y disposición con los depósitos de películas delgadas.
- Al Dr. Crescencio García Segundo por sus valiosos comentarios.
- A la Dra. Carmen N. Afonso por su contribución en la discusión de los resultados de este trabajo.
- Al M. en C. Iván Carrillo por su significativa ayuda con el análisis de las micrografías.
- Al Posgrado en Ciencia e Ingeniería de Materiales por contribuir a mi formación académica en el ámbito científico.
- Al Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico por proveer el espacio y la infraestructura necesaria para desarrollar la parte experimental de este trabajo.
- A todos los demás miembros del equipo del laboratorio de Fotofísica del CCADET: Dr. Mayo Villagrán, Dra. Rosalba Castañeda, Dra. Beatriz de la Mora, a mis compañeros Miguel, Mauricio, Francisco, Enrique, Artemisa, Óscar, Adriana, Josafat, etc. por crear y mantener un ambiente de trabajo cálido y familiar todos los días.
- Al personal del Laboratorio de Microscopía del IFUNAM: Ing. Mario Monroy Escamilla e Ing. Diego Quiterio Vargas.

- A la M. en C. Selene Islas Sánchez por su apoyo con el equipo de espectroscopía.
- Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología que ha financiado mis estudios de Maestría.
- Agradezco también a la DGAPA-UNAM la beca recibida. Investigación realizada gracias al Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica (PAPIIT) de la UNAM clave IG100415 *Síntesis de nanopartículas y nanoestructuras mediante técnicas láser y su caracterización por métodos no convencionales.*
- A mis entrañables amigos, Eréndira y Amador, quienes me animaron a retomar los estudios.
- A la familia de la que vengo, mi padre y mi hermana, que siempre me han impulsado y apoyado.
- A tía Charo, por su constante apoyo y motivación.
- A la familia a la que ahora pertenezco, Iván y Jerónimo, por haberse convertido en mi constante motivo e inspiración.

Resumen

El interés por las nanopartículas metálicas ha ido en aumento durante los últimos años debido a las muchas aplicaciones que presentan sus propiedades plasmónicas. Asimismo, las técnicas existentes para su manufactura se han visto renovadas esforzándose por ser más eficientes y especializadas.

El tratamiento térmico con láser pulsado, también conocido como irradiación con láser pulsado, es una técnica sencilla, económica y sustentable. Consiste en irradiar una película delgada metálica con pulsos láser, de unos cuantos nanosegundos y típicamente dentro del rango del espectro UV. La película metálica absorbe la luz ultravioleta eficientemente convirtiéndola en calor que rápidamente se difunde por su superficie aumentando la temperatura y rebasando su punto de fusión. La película líquida es inestable y gracias a ello y a una pobre adherencia con el sustrato se produce el fenómeno de *dewetting* que culmina con la formación de pequeñas nano-estructuras para recuperar la estabilidad. Si la energía es demasiado grande, el material puede ser evaporado fuera del sustrato y presentarse también la formación de plasma como resultado de la irradiación.

En este trabajo se estudia la influencia de tres de las variables que intervienen en el proceso: la densidad de la energía (también llamada fluencia), el espesor de la película delgada inicial y el número de pulsos aplicado. Mediante la técnica de *sputtering* se han depositado películas delgadas de Au sobre sustratos de vidrio con diferentes espesores, que

posteriormente han sido irradiadas con un láser pulsado Nd:YAG utilizando el armónico en 355 nm.

Las muestras obtenidas han sido caracterizadas por espectroscopía UV-Vis y microscopía electrónica de barrido *SEM*. Los datos recopilados de la caracterización fueron analizados para evidenciar las relaciones entre las variables que nos hemos propuesto estudiar en este trabajo.

Mediante el uso de esta técnica hemos logrado obtener nanopartículas de oro de forma esférica dentro de un rango de 18 a 80 nm de diámetro que han sido caracterizadas mediante su respuesta plasmónica en el espectro de absorción. Adicionalmente, se han identificado para las especificaciones de este experimento, presencia de diferentes regímenes tanto en el valor de la densidad de energía aplicada, como en el espesor de la película inicial tratada. Esto último sugiere que existen intervalos en los valores de dichas variables que son óptimos para la formación de nanopartículas bajo las condiciones que hemos utilizado.

Objetivos

Esta tesis consiste en un trabajo experimental cuyos objetivos se mencionan a continuación:

Objetivo general:

Producir nanopartículas de oro mediante la irradiación de películas delgadas con pulsos láser de nanosegundos y estudiar la influencia de las variables experimentales involucradas.

Objetivos particulares:

- ⤴ Estudiar la influencia del espesor inicial de las películas sobre la morfología y el tamaño promedio resultante de las nanopartículas después del tratamiento láser.
- ⤴ Estudiar la influencia de la densidad de potencia del láser (fluencia) aplicada sobre la morfología y el tamaño promedio resultante de las nanopartículas producidas.
- ⤴ Estudiar la influencia del número de pulsos recibidos en la formación de nanopartículas durante el tratamiento con láser pulsado.
- ⤴ Acotar el rango de densidad de energía del láser y el número de pulsos para el cual se producen nanopartículas.

Índice general

1. Introducción	11
1.1. Motivación.....	11
1.2. Antecedentes: Formación de nanopartículas metálicas	14
1.2.1. Técnicas comunes de fabricación de nanopartículas metálicas.....	15
1.3. Estado del arte de la técnica con láser pulsado.....	27
2. Marco teórico.....	31
2.1. Fundamentos del depósito de películas delgadas.....	31
2.1.1. Pulverización catódica o <i>sputtering</i>	34
2.2. Reducción de la adherencia, fenomenología del <i>dewetting</i>	38
2.3. Resonancia del plasmón de superficie.	47
2.3.1. Fundamentos de plasmones de superficie en nanopartículas.	48
2.3.2. Modelos para plasmones de superficie.....	54
2.3.3. Propiedades ópticas de materiales plasmónicos.....	57
2.3.4. Análisis de los espectros de absorción.....	59

3. Metodología	65
3.1. Elección del material para la síntesis de nanopartículas	65
3.2. Depósito de películas delgadas por <i>sputtering</i>	66
3.3. Tratamiento térmico con láser pulsado.	68
3.3.1. Diseño experimental.....	68
3.4. Espectroscopía UV-Vis.....	74
3.5. Microscopía Electrónica de Barrido (<i>SEM</i>).....	76
3.5.1. Análisis de las micrografías.....	78
4. Resultados y Discusión.....	83
4.1. Caracterización del espesor de películas delgadas depositadas por <i>sputtering</i>	83
4.2. Tratamiento térmico con láser pulsado	85
4.2.1. Influencia de la fluencia o densidad de energía.....	87
4.2.2. Influencia del espesor de la película inicial.....	99
4.2.3. Influencia del número de pulsos.....	99
4.3. Resumen de resultados.....	115
5. Conclusiones	117
6. Bibliografía	121
Apéndice	129

1

Introducción

1.1 Motivación.

En las últimas décadas se ha incrementado el interés en la producción de nanopartículas de metales nobles, como el oro y la plata que poseen propiedades plasmónicas únicas debido a su gran número de electrones libres. Mediante su uso se intentan producir dispositivos que mejoren el desempeño de energías renovables, de mejores y más precisos métodos de caracterización, explotando las sorprendentes propiedades ópticas, eléctricas, magnéticas y catalíticas de las nanopartículas metálicas.

Se ha reportado el uso de nanopartículas metálicas (MNP por sus siglas en inglés: *metallic nanoparticles*) en dispositivos como celdas solares plasmónicas que mejoran la eficiencia de la conversión de la energía solar en eléctrica; así como en espectroscopía Raman amplificada en superficie (SERS por *Surface Enhanced Raman Spectroscopy*) para diferentes dispositivos como son detección química, bio-sensores, capacitores, memorias, transistores de un solo electrón, pantallas de cristal líquido, nano-magnetos, etc. [1].

En la actualidad existen diversos métodos físicos y químicos para su producción. Sin embargo, dada la gran cantidad de factores involucrados en el proceso de síntesis, la mayoría siguen siendo de difícil control, imprecisos, de alto costo y algunos incluso producen desechos de sustancias tóxicas.

Entre las técnicas de fabricación de nanopartículas metálicas, el tratamiento térmico con láser pulsado es una técnica relativamente nueva que presenta grandes ventajas sobre otras: su costo es relativamente bajo, puede ser utilizada para tratar rápidamente áreas grandes, puede aplicarse a distintos materiales y no requiere de sustancias peligrosas en su aplicación. El método consiste en la formación de nanopartículas como resultado de irradiar, con pulsos láser de nanosegundos, películas metálicas muy delgadas con espesores del orden de decenas de nanómetros o menores.

Esta técnica ha sido estudiada en años recientes cada vez con más detalle intentando descifrar la influencia de los diferentes parámetros que intervienen en los procesos físicos durante la síntesis de nanopartículas, pues es virtualmente posible hacer de ella un proceso muy práctico de manufactura de nanopartículas, nano-patrones y nano-estructuras con diferentes formas y tamaños para la instrumentación de otros dispositivos. Una característica del tratamiento con láser es que el tamaño y la homogeneidad de las nanopartículas depende críticamente tanto de las características de la película metálica inicial como del sustrato que la soporta. Adicionalmente, la interacción del haz láser con la superficie es distinta a medida que se acumulan los pulsos del láser pues cada irradiación modifica el sistema película-sustrato.

Este trabajo analiza la influencia de tres parámetros que intervienen en el proceso de formación de nanopartículas durante el tratamiento con láser pulsado: fluencia (densidad de energía irradiada), espesor de la película inicial y número de pulsos sobre la morfología, dispersión de tamaños y densidad de nanopartículas obtenidas después de la aplicación del tratamiento.

La implementación de técnicas de caracterización *in-situ* será de gran ayuda para que la fabricación e instrumentación de nano-estructuras y sus muchas

aplicaciones sea en un futuro no lejano, más eficiente, más accesible y más económica.

1.2. Antecedentes: Formación de nanopartículas metálicas.

La producción de nanopartículas es el resultado de varios y complicados procesos físico-químicos que varían de acuerdo a la técnica de fabricación utilizada. Actualmente existe una gran variedad de técnicas tanto físicas como químicas para la producción de nanopartículas y nano-estructuras metálicas. Como es de esperar, cada método presenta ventajas y desventajas, pues muchas variables intervienen en el proceso de síntesis.

Algunas de estas técnicas requieren de una película metálica previamente depositada la cual es sometida a altas temperaturas, ya sea dentro de un horno o mediante la irradiación con láser para la obtención de nano-estructuras. En estos casos, la formación de nanopartículas es, al parecer, debida a diferentes inestabilidades dinámicas no-lineales durante la fase líquida del material que evolucionan a estados estables en escalas muy pequeñas de tiempo y de tamaño. Dichas inestabilidades dependen de propiedades termo-físicas del material como son: la adherencia (tensión en la interfase entre el fluido y el substrato) evidenciada por el ángulo de contacto entre el fluido y el substrato, la viscosidad del fluido y las fuerzas de dispersión de largo alcance tales como las interacciones Van der Waals.

Un ejemplo de estructuración debida a tales inestabilidades es el *dewetting* de películas delgadas causado por una inestabilidad hidrodinámica que ocurre cuando fuerzas intermoleculares atractivas predominan sobre el efecto estabilizador de la adherencia [2]. Bajo tales condiciones, las fluctuaciones del espesor de la película son eventual y espontáneamente

amplificadas provocando la ruptura de la película y la formación de gotas y/o partículas. Este fenómeno se explicará con mayor detalle en el capítulo 2.

1.2.1. Técnicas comunes de fabricación de nanopartículas metálicas.

A continuación se exponen brevemente algunas de las técnicas más comunes para la fabricación de nanopartículas metálicas y se mencionan algunas ventajas y desventajas asociadas a ellas.

La tabla 1.1 muestra de manera resumida las principales ventajas y desventajas de las técnicas más comunes utilizadas para la producción de nano-estructuras [1, 3,4].

Evaporación

Este es un método comúnmente usado para depositar películas delgadas en donde el material deseado se evapora y se condensa sobre el sustrato. La fuente de calentamiento es típicamente una resistencia acoplada a un recipiente en donde se coloca el material a evaporar. Para obtener nanopartículas la evaporación se lleva a cabo lentamente y en un ambiente con presiones de vacío bajas (típicamente entre 1×10^{-3} y 1×10^{-6} Torr) de esta manera se pueden formar granos del material sobre el sustrato. A pesar de que se trata de una técnica de uso muy común, el requisito de niveles moderados de vacío hace que la técnica sea de difícil acceso si no se cuenta con el equipo adecuado. Se pueden obtener exitosamente nanopartículas con un diámetro de 10 nm en promedio [5].

Reducción Química

Se trata de un método fácil para sintetizar nanopartículas metálicas en fase líquida. Las sales de compuestos metálicos como borohidruros son mezclados con un reductor químico para descomponer la solución inicial y liberar el metal para formar nanopartículas. Gracias a su simplicidad es un método popular, pero requiere de grandes cantidades de soluciones químicas produciendo desechos tóxicos. Para la síntesis de coloides de Ag, se mezcla una solución de AgNO_3 con citrato trisódico para formar partículas de entre 10 y 15 nm. De manera similar para coloides de Au, se diluye HAuCl_4 en agua destilada y después se licúa con citrato trisódico para formar partículas esféricas de entre 40 y 50 nm. En general, el tamaño de las partículas puede ser controlado al ajustar la concentración de los químicos en la solución [6].

Foto-reducción

Éste es un método alternativo para lograr la reducción química utilizando radiación electromagnética. Las sales metálicas son irradiadas con luz UV de alta potencia para romper los enlaces químicos, liberar el metal y permitirle componer pequeños granos. Típicamente la solución es irradiada con pulsos de duración de 25 ns emitidos por un láser excímero a una longitud de onda de 248 nm y con una fluencia de aproximadamente 200 mJ/cm^2 por aproximadamente 10 minutos. La solución debe ser irradiada uniformemente a lo largo de todo su volumen para asegurar la reducción uniforme.

Aunque este método reduce la necesidad de múltiples sustancias químicas, la desventaja es la amplia dispersión de tamaños en los diámetros de las partículas que se obtienen, así como el proceso de remoción de los residuos químicos que aún produce grandes cantidades de desechos tóxicos, además

Técnica	Principales ventajas	Principales desventajas
Evaporación	<ul style="list-style-type: none"> • Obtención uniforme de tamaños de NPs 	<ul style="list-style-type: none"> • Requiere sistema de vacío
Reducción química	<ul style="list-style-type: none"> • Obtención uniforme de tamaños de NPs 	<ul style="list-style-type: none"> • Producción de desechos químicos • Los reactivos pueden ser costosos
Foto-reducción	<ul style="list-style-type: none"> • Sencilla 	<ul style="list-style-type: none"> • Amplia distribución de tamaños en NPs • Producción de desechos químicos
Tratamiento térmico	<ul style="list-style-type: none"> • Es muy sencilla, solo requiere de un horno 	<ul style="list-style-type: none"> • Morfología irregular de NPs • Amplia distribución de tamaños • Toma tiempo • Se requiere película depositada previamente.
Implantación de iones	<ul style="list-style-type: none"> • Las NPs se pueden producir dentro del sustrato 	<ul style="list-style-type: none"> • Uso de equipo sofisticado • Difícil control
Enmascarado	<ul style="list-style-type: none"> • Se pueden obtener NPs con distribución ordenada 	<ul style="list-style-type: none"> • Obtención de NPs relativamente grandes • Producción de desechos químicos • Área de tratamiento reducida
Litografía	<ul style="list-style-type: none"> • Se pueden obtener NPs con distribución ordenada 	<ul style="list-style-type: none"> • Área de tratamiento reducida • Producción de desechos químicos
PLD	<ul style="list-style-type: none"> • Sustentable 	<ul style="list-style-type: none"> • Obtención de granos grandes e irregulares • Requiere sistema de vacío • Área reducida de tratamiento
PLD en líquidos	<ul style="list-style-type: none"> • Sencilla, no requiere de equipo de vacío. 	<ul style="list-style-type: none"> • Amplia distribución de tamaños en las NPs • Remover las NPs del líquido utilizado
Tratamiento térmico con láser pulsado	<ul style="list-style-type: none"> • Muy sencilla y rápida • Se pueden tratar grandes áreas • Gran variedad de materiales y sustratos • Sustentable • Económica 	<ul style="list-style-type: none"> • Amplia distribución de tamaños en las NPs • Requiere película delgada depositada previamente

Tabla 1.1. Ventajas y desventajas de las técnicas más comunes de síntesis de nanopartículas metálicas

de químicos adicionales como el citrato sódico o el dodecilsulfato de sodio requerido para prevenir la agregación de las nanopartículas metálicas.

Tratamiento térmico o Recocido

Esta técnica también conocida en inglés como *thermal annealing* es ampliamente utilizada en optoelectrónica. Consiste en elevar la temperatura de películas metálicas muy delgadas depositadas sobre un sustrato cerámico uniforme a una temperatura típica de entre 300 y 500 °C por unas cuantas horas en vacío o en alguna otra atmósfera y presión. El espesor de la película inicial es de algunos nanómetros: 2-100 nm. Hay reportes de partículas esféricas uniformes obtenidas con esta técnica aunque la morfología obtenida por este método es más bien irregular. El tamaño, forma y distancias entre las islas obtenidas están fuertemente influenciados por la temperatura, el tiempo, el espesor de la película inicial y la reacción del metal con el sustrato. Las desventajas de esta técnica son el procesamiento lento, el área finita de tratamiento. Otra limitación importante es que no pueden utilizarse sustratos orgánicos o compuestos de polímeros ya que se descomponen con el tratamiento térmico [7,8].

Implantación de iones

Con esta técnica se tiene la habilidad de crear nanopartículas a diferentes profundidades dentro de un sustrato, cambiando así sus propiedades físicas, químicas, e incluso estructurales. Generalmente, el mecanismo de formación puede ser dividido en cuatro pasos: primero, los átomos metálicos penetran en la muestra; segundo, se satura el área debajo del *spot* con átomos metálicos; tercero, se forman núcleos constituidos de varios átomos metálicos; y cuarto, formación de nanopartículas. Para su utilización se requiere una fuente de iones que produce los iones metálicos del elemento

deseado, un acelerador donde dichos iones alcanzan altas energías (entre 40 y 60 keV) siendo acelerados electrostáticamente y una cámara donde los iones se impactan sobre el sustrato en el que serán implantados.

El tamaño de las nanopartículas se controla al cambiar la concentración de iones y de la densidad de corriente [9]. Este método requiere múltiples pasos y es difícil de controlar pues muchas veces es necesario un tratamiento térmico en diferentes tipos de atmósferas para lograr la nucleación de las nanopartículas. Además, es difícil aplicar esta técnica a sustratos flexibles [10].

Enmascarillado de óxidos metálicos

Se utilizan placas metálicas porosas de óxido de aluminio anodizado que puedan servir como máscara durante el proceso de evaporación o de pulverización catódica (*sputtering*). Los átomos evaporados o pulverizados son mucho más pequeños que los espacios entre el óxido de aluminio, como resultado se pueden obtener nanopartículas bien estructuradas sobre un sustrato. La anodización previa del aluminio suele hacerse con un procedimiento electroquímico. Variando el potencial aplicado puede controlarse el tamaño de los poros producidos. Finalmente, los poros son terminados con un tratamiento de ácido fosfórico. Se ha reportado la fabricación de nano-estructuras de plata de diámetros entre 110-220 nm. Los principales inconvenientes del uso de esta técnica son el tamaño finito de la cámara en la que se lleva a cabo el enmascarillado y la producción de desechos químicos tóxicos, además de obtenerse nanopartículas relativamente grandes.

Litografía de electrones, iones y nano-esferas

Se trata de un método de excelente precisión en la fabricación de nanopartículas y nano-estructuras así como una muy buena reproducibilidad. Consiste en grabar una película delgada depositada previamente sobre algún sustrato haciendo uso de un haz de electrones o bien de iones acelerados. Eliminar la necesidad de utilizar una máscara permite fabricar estructuras de escala nanométrica de alta resolución en los límites de la difracción de la luz. El principal problema que presenta esta técnica es el área muy reducida que puede tratarse a la vez.

Una variante de este método es el uso de una densa monocapa de nano-esferas fabricadas previamente con algún polímero para cubrir el sustrato. De modo que entre los bordes de las esferas se forman pequeños orificios. Posteriormente el sustrato enmascarado se somete a evaporación o pulverización catódica para depositar una película delgada metálica para llenar los agujeros. Finalmente, el sustrato es sumergido en una solución solvente para disolver las esferas de polímero dejando las nanopartículas metálicas en un arreglo ordenado y preciso. Este método tiene las ventajas de obtener partículas bien definidas de tamaño uniforme y patrones periódicos, además de poder crear diferentes formas en vez de solamente nanopartículas esféricas. El tamaño de las partículas es controlado utilizando esferas de polímero con diámetro apropiado y controlando el espesor del depósito metálico. Se han podido obtener nanopartículas triangulares de plata de tamaños entre 20-120 nm haciendo uso de esta técnica. Sin embargo, el proceso de disolución del polímero requiere el uso de sustancias químicas que se convierten en desechos tóxicos lo que representa su mayor desventaja [1, 11].

Ablación de láser pulsado (PLD)

Esta es una técnica muy bien conocida para la fabricación de películas delgadas de espesores nanométricos así como para la fabricación de nanopartículas. Dentro de las ventajas que tiene está el amplio número de posibles materiales utilizados como blanco para ser depositados. En éste método, el haz láser es enfocado en un área muy reducida sobre el blanco que se mantiene rotando, produciendo una fluencia efectiva de alrededor de 1 a 5 J/cm². Cada pulso de la radiación del láser produce evaporación del material que se deposita sobre un substrato típicamente colocado justo frente al spot del haz a una distancia de unos cuantos centímetros. Para el caso de películas delgadas, el proceso se realiza en condiciones de vacío o a presiones muy bajas entre 1×10^{-3} y 1×10^{-7} Torr. Sin embargo, para la formación de nanopartículas se requiere de presiones más altas (de uno a decenas de Torr) con el fin de que las especies ablacionadas se condensen en su trayecto al substrato [12-15]. La mayor limitación de esta técnica es la pobre uniformidad del material depositado que está limitada a un área de aproximadamente 1 cm².

Ablación láser en líquidos

Este proceso es igual al de ablación láser convencional con la diferencia de que tanto el blanco como el plasma producido están inmersos en un líquido. Al igual que en el método convencional, el haz láser se concentra en una superficie pequeña a manera de obtener altas densidades de energía. El proceso puede llevarse a cabo en agua, etanol u otras sustancias que minimicen los efectos de oxidación y agregación. El láser calienta la superficie del metal escogido como blanco provocando ablación. Se ha reportado la obtención de partículas metálicas de oro y plata de entre 2 y 60 nm de diámetro utilizando esta técnica. El peso molecular del líquido influye

notablemente en la concentración y el tamaño de las nanopartículas resultantes en la solución: a mayor peso molecular menor tamaño de las nanopartículas fabricadas y menor concentración de estas. Entre las desventajas que presenta esta técnica están el amplio rango de tamaños en las nanopartículas obtenidas así como la dificultad que puede representar extraerlas del líquido utilizado en el procedimiento.

Tratamiento térmico o irradiación con láser pulsado

Esta técnica requiere de una película delgada metálica previamente depositada sobre un substrato con el cual la adherencia sea débil. La película delgada metálica es entonces irradiada con pulsos láser de muy corta duración con la densidad de energía por unidad de área (o fluencia) adecuada. Es posible formar nanopartículas metálicas si la película fundida y/o evaporada es inestable sobre la superficie del substrato. Para pulsos cortos del orden de nanosegundos, los periodos de calentamiento y enfriamiento son fugaces, por lo que los efectos térmicos son localizados y la difusión de calor se limita a una fina capa en la superficie del área irradiada.

Figura 1.1.

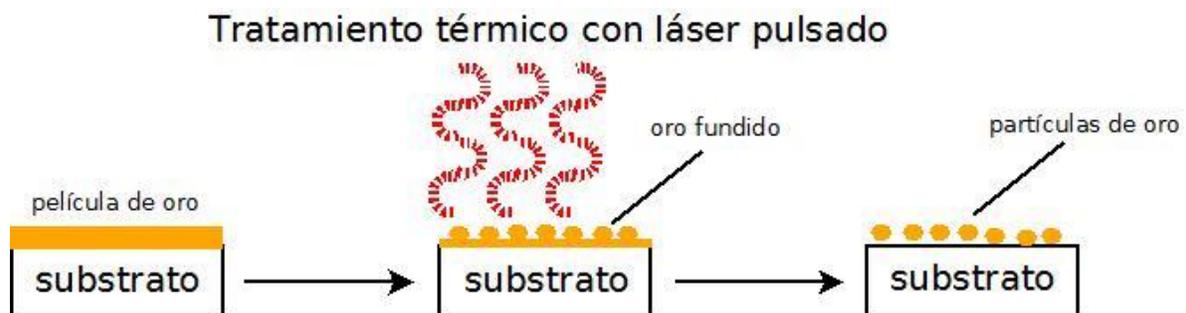


Figura 1.1. Representación esquemática del tratamiento térmico o irradiación con láser pulsado para producir nanopartículas y nano-estructuras a partir de películas delgadas de oro.

Dependiendo de la cantidad de energía irradiada y del impacto térmico de la energía con el material, pueden esperarse tres escenarios diferentes para el material resultante. La figura 1.2 muestra un ejemplo de los cambios que sufre una película de molibdeno sometida al tratamiento térmico con láser con diferentes fluencias en cada uno de los escenarios que se describen a continuación:

El primero es para fluencias del láser demasiado bajas, al irradiar la película el aumento de la temperatura no alcanza el umbral de fusión del material irradiado y éste permanece en estado sólido. En este escenario, la película sufre perforaciones pero no necesariamente se produce la separación de islas para formar las nanopartículas, podría haber formación de nanopartículas por el rompimiento de la película pero éstas serían grandes y de formas caprichosas. Cuando la densidad de perforaciones es grande se forman filamentos que terminan separándose dando lugar a gotas en la superficie del sustrato.

El segundo escenario se tiene cuando la fluencia del láser es moderadamente mayor, al recibir el pulso láser la energía térmica impuesta alcanza el punto de fusión del material mientras que aún se mantiene por debajo de su umbral de evaporación. Con la adecuada elección del sustrato, una vez que la película delgada metálica se fusiona el metal líquido no “moja” su superficie, de este modo logra coalescer en pequeñas partículas esféricas o semi-esféricas debido a la tensión superficial. En este escenario de fluencia de láser, el diámetro de las nanopartículas se mantiene constante para algunos metales, mientras que para otros, las nanopartículas se fragmentan nuevamente dando lugar a otras más pequeñas [16,17].

Finalmente, si la fluencia del láser es alta no sólo se alcanza el punto de fusión del material, sino que al absorber la energía del pulso, la película llega

incluso a evaporarse, se produce entonces ablación y puede llegar a formarse un plasma de átomos metálicos que gracias a la presión atmosférica es confinado a la superficie del substrato nuevamente, el aire que rodea al sistema en tratamiento forma una barrera haciendo que los átomos metálicos sean regresados sobre el substrato y que se formen así nanopartículas metálicas [16, 18]. En este escenario con fluencias muy por encima del umbral de fusión, se observan gotas más pequeñas alrededor de las de mayor tamaño. Para las fluencias aún mayores, todas las gotas grandes han desaparecido y en su lugar se observa una alta densidad de gotas mucho más pequeñas.

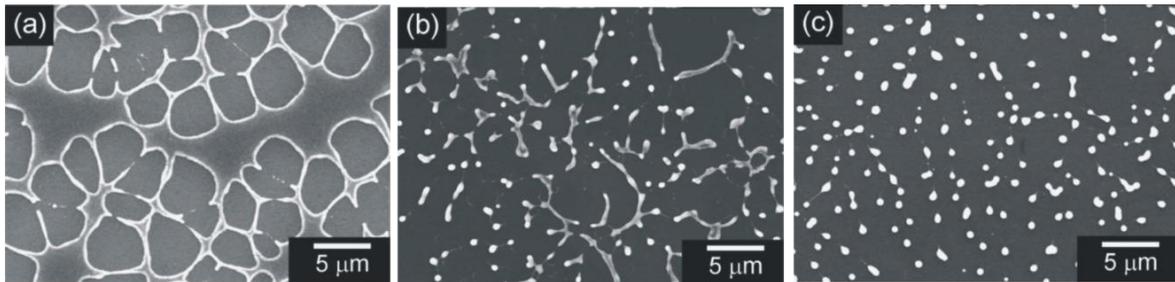


Figura 1.2. Película delgada de Mo con espesor inicial de 20nm, irradiada con pulsos de ns: a) por debajo de la fluencia umbral, b) con un valor cercano a la fluencia umbral, c) con un valor mayor al de la fluencia umbral para la formación de nanopartículas. Imagen tomada de [16].

Durante la irradiación con el pulso láser, las perforaciones iniciales ocurren en las inhomogeneidades o defectos del espesor en la película. Cuando la densidad de perforaciones es alta, la película fundida entre dos agujeros puede coalescer en filamentos. Para fluencias ligeramente por encima del umbral, estos filamentos pueden romperse para formar gotitas posiblemente debido a la inestabilidad de *Rayleigh-Plateau* [16,56]. Una vez que una película delgada se funde, se puede esperar que la inestabilidad la rompa en pequeñas gotas si la fase líquida del metal “moja” pobremente el substrato.

Esto es similar a la formación de islas observada durante el tratamiento térmico o recocido en películas delgadas.

El proceso es sumamente rápido, el pulso láser es de apenas unos cuantos nanosegundos y la formación de nanopartículas se estima del orden de microsegundos.

La fluencia requerida para lograr la ruptura es una función del espesor de la película inicial [17]. Se ha reportado que las películas con mayores espesores (15-40 nm) requieren menos energía para fusionarse comparadas con la energía que requieren películas más delgadas (<15 nm) debido a una mayor eficiencia en la absorción de la energía de la luz por parte de las primeras.

El tamaño de las nanopartículas y su distribución espacial dependen del espesor original de la película y de la rugosidad del sustrato. El volumen inicial V_d de las islas metálicas puede ser estimado con la siguiente ecuación (1.1), obtenida empíricamente [16]:

$$V_d = \frac{4\pi r^3}{3} \propto \frac{L^2 h}{N} \quad (1.1)$$

Donde r es el radio de la nanopartícula, h es el espesor de la película inicial, L es la distancia entre perforaciones, y N es el número de gotas líquidas producidas.

Para un metal en fase líquida el diámetro de las gotas es determinado por el criterio de inestabilidad de Rayleigh. Así el radio de las partículas obtenidas tiende a ser proporcional al espesor de la película inicial de acuerdo con la ecuación(1.2):

$$r \propto \sqrt{Lh} \quad (1.2)$$

Las partículas resultantes tienen formas esféricas y aunque su tamaño promedio depende del espesor de la película inicial, con este método es posible obtener nanopartículas de tamaños tan pequeños como unas cuantas decenas de nanómetros de diámetro.

El problema principal que enfrenta esta técnica es que el tamaño y homogeneidad de las nanopartículas depende críticamente del espesor de la película metálica inicial, así como del tipo de sustrato que la soporta y de la combinación de estos dos parámetros. Debido a la dependencia crítica con el espesor, es necesario utilizar películas con rugosidad muy pequeña para obtener nanopartículas de tamaño homogéneo. Además de lo anterior, la fluencia umbral para producir las nanopartículas también depende del espesor inicial.

Dada su naturaleza única, el tratamiento térmico con láser pulsado puede ser usado para fabricar nanopartículas metálicas muy rápidamente sobre áreas grandes barriendo el láser sobre la superficie. O bien, sobre áreas muy pequeñas disminuyendo el área del spot del láser con el equipo óptico adecuado, la técnica es ideal para producir nanopartículas metálicas a lo largo de caminos angostos. Además no produce ningún desperdicio tóxico o dañino, lo cual es una gran ventaja para la sustentabilidad ambiental.

Lo anterior sugiere que es virtualmente posible obtener cualquier morfología en cualquier material metálico, sobre cualquier material como sustrato (teniendo en cuenta la dependencia con la adherencia entre la película y el sustrato), cualquier escala de tamaño nanométrico, haciendo de este fenómeno un proceso de nano-manufactura muy práctico, de amplia utilidad y de costo accesible.

1.3. Estado del arte de la técnica con láser pulsado.

La nano-estructuración mediante irradiación con láser se ha visto beneficiada con el desarrollo constante de la tecnología láser, que a su vez ha hecho posible alcanzar densidades de energía muy altas con la posibilidad de tratar áreas extensas rápidamente. En general, los láseres de alta potencia operan de modo pulsado con pulsos de corta duración (del orden de unos cuantos nanosegundos e incluso femtosegundos) para alto desempeño ya que la intensidad del láser es inversamente proporcional al ancho del pulso. Además, los pulsos más cortos son más favorables para el tratamiento de superficies debido a que inducen menor daño en el substrato utilizado [19,20]. Este tipo de láseres combinado con longitud de onda corta, como un láser excímero, son ideales para el tratamiento térmico con láser debido a su capacidad para inducir grandes efectos térmicos y que los metales absorben eficientemente el UV. El método es adecuado para ser aplicado sobre diferentes substratos tales como materiales plásticos o cerámicos, sin llegar a dañarlos substancialmente.

El primer experimento del uso de la técnica con láser pulsado para formar nanopartículas fue realizado a mediados de los años 90's por Bischof y su equipo de trabajo [21] donde se estudió el proceso sobre películas delgadas de Au, Cu y Ni sobre substratos de cuarzo. Se utilizó un único pulso láser con duración de 7 ns y energía suficiente para alcanzar la fusión del metal. Dado que la recristalización ocurre dentro de un intervalo de tiempo extremadamente pequeño después de recibir el pulso, se investigó el cambio en la morfología de la película después de la irradiación para diferentes fluencias por encima del umbral de fusión caracterizándola por microscopía electrónica de barrido *SEM* (por sus siglas en inglés *Scanning Electronic Microscopy*). Estos experimentos confirmaron que con cada pulso láser la

película puede ser fusionada para cambiar de morfología. Además, se verificó que los mecanismos de difusión superficial y volumétrica no tienen grandes efectos en la morfología final de la película tratada. De este modo, la morfología evoluciona paso por paso con cada pulso recibido mientras la deformación ocurre completamente durante la fase líquida del material [22].

A este experimento le siguieron otros grupos de investigación, estudiando el fenómeno de formación de patrones y nano-estructuración de películas delgadas metálicas mediante el tratamiento térmico con láser pulsado en nanosegundos con múltiples pulsos, diferentes espesores de la película inicial [23], materiales que componen las películas delgadas [24], valores de la fluencia, etc. [16, 17, 22, 25].

Estos estudios han determinado que la nano-estructuración se debe principalmente a diferentes inestabilidades de la fase líquida del material, incluyendo la reducción de la adherencia o *dewetting* del tipo espinodal, inestabilidades del tipo *Rayleigh-Plateau* en donde hay formación de filamentos que se rompen en gotas, en incluso termo-capilaridad o flujo de Marangoni [22].

En el año 2004 Henley *et al.* sintetizaron catalizadores para el crecimiento de nanotubos de carbono utilizando el tratamiento con láser pulsado. De acuerdo con sus resultados, el metal en fase líquida se rompe para formar pequeñas gotas debido a la inestabilidad de Rayleigh y a la débil interacción entre el fluido y el sustrato [16]. Bajo estas condiciones las gotas convergen a nanopartículas con forma esférica debido a la tensión superficial. Henley *et al.* estudiaron el proceso sistemáticamente en diferentes películas delgadas metálicas sobre sustratos de silicio donde demostraron que con la fluencia apropiada se puede alcanzar el punto de fusión de la película original para formar nanopartículas metálicas uniformes.

Un enfoque ligeramente diferente al de Henley *et al.* [16] respecto al mecanismo de formación de nanopartículas durante el tratamiento térmico con láser, es propuesto por Trice *et al.* [17] donde las nanopartículas metálicas son producto de una reducción de la adherencia de tipo espinodal (*spinodal dewetting*) entre el substrato y la película delgada metálica en fase líquida. Las fuerzas intermoleculares inherentes y las tensiones superficiales en la película metálica y el substrato producen una predecible reducción de la adherencia espinodal, por lo que puede ocurrir la formación de nanopartículas con tamaños y distribuciones espaciales predecibles.

El *dewetting* espinodal es un fenómeno observado en polímeros de baja viscosidad y en películas metálicas líquidas. Existe una fuerza de Van der Waals a lo largo del espesor de la película debida a las interacciones entre las superficies superior e inferior de la película. Cuando la fuerza entre las superficies de la película es atractiva aumentan las perturbaciones del tamaño crítico y eventualmente se produce el *dewetting* [26,27]. Puesto que los materiales metálicos en estado líquido presentan propiedades termo-físicas únicas como son: alta tensión superficial y grandes conductividades térmicas, éstos pueden presentar novedosos mecanismos de nano-estructuración a diferencia de los líquidos poliméricos ampliamente estudiados hasta ahora. En el trabajo de Trice *et al.* [17] se expone un modelo térmico basado en ecuaciones de conservación a escalas nanoscópicas y en la teoría de inestabilidad hidrodinámica en películas delgadas *TFH* (*thin film hydrodynamic*) modificada, para considerar fuerzas atractivas intermoleculares del tipo Van der Waals. Con esta teoría se explica la morfología resultante - en términos de los diámetros obtenidos entre nanopartículas, el espaciamiento entre éstas y la distancia al vecino más cercano - de la nano-estructuración de películas ultra delgadas de Co sobre SiO₂ que fueron tratadas con la técnica láser. El grupo de Trice *et al.* también estudió experimentalmente la fluencia umbral para lograr la fusión de la

película metálica, y la evolución del patrón de *dewetting* para varias fluencias por arriba de dicho umbral, así como del número de pulsos. En su trabajo encuentra un comportamiento cuantitativo de la evolución de la estructuración como función de la fluencia y del número de pulsos. Finalmente sugiere que una vez que se ha fundido la película sobre el sustrato, los pulsos subsecuentes continúan promoviendo la inestabilidad a lo largo de todo el proceso. Las nanopartículas son obtenidas, según los autores, por fluidez capilar y no por rompimiento de filamentos debidos a la inestabilidad de *Rayleigh* que es más comúnmente observada en polímeros. Sin embargo, la influencia de la densidad de energía y del tiempo (medido por el número de pulsos) sobre la evolución de la morfología no es investigada con detalle.

A pesar de que la gran reflectividad de los metales, que ocasiona una gran pérdida de energía, la energía que es eficazmente absorbida dentro de unos cuantos nanómetros de profundidad dentro del material es suficiente para que el calor se acumule en la superficie del metal y se logre la deformación.

Esta técnica se ha utilizado en la cristalización de silicio amorfo para transistores y celdas solares, estructuración de electrodos para pantallas o monitores y celdas solares, en la implantación de iones para activar el doping, así como en preparaciones para la elaboración de filtros ópticos, entre otras [18].

Recientemente ha habido avances en el estudio de la dinámica del proceso de nano-estructuración durante la aplicación de la técnica con láser pulsado. Estudios de Peláez *et al.* [28] y Rodríguez *et al.* [29] han aplicado la técnica utilizando la interferencia de dos haces láser para lograr nano-patronos bien definidos y han implementado una técnica para medir la transmitancia de un láser HeNe a través del área tratada para caracterizar de manera *in situ* el proceso de síntesis.

2

Marco teórico

En este capítulo se describen de manera general los fundamentos del depósito de películas delgadas, el marco teórico correspondiente a la técnica de depósito utilizada en este trabajo (pulverización catódica o *sputtering*), los mecanismos de formación de nanopartículas por medio de la reducción de la adherencia como parte del fenómeno de *dewetting* y finalmente, la teoría pertinente acerca de la resonancia del plasmón de superficie producido por nanopartículas y nanoestructuras metálicas.

2.1. Fundamentos del depósito de películas delgadas.

La síntesis de nanopartículas mediante el tratamiento con láser pulsado comienza con el depósito previo de películas delgadas metálicas. Existen varios métodos químicos y físicos de depósito de películas. Sea cual sea el método de depósito el crecimiento de películas delgadas consta básicamente de tres etapas: *producción* de partículas que conformarán la película, *transporte* de dichas partículas a través de algún medio y *condensación* de ellas sobre el sustrato.

Una vez que las partículas que conformarán la película delgada han llegado al sustrato y son adsorbidas – atrapadas por un pozo de potencial debido a fuerzas de Van der Waals – en la superficie, continúan en movimiento de tipo

Browniano durante un tiempo τ_s definido por la ecuación (2.1) debido a que no han alcanzado el equilibrio termodinámico.

$$\tau_s = \frac{1}{\nu} \exp\left(\frac{E_{des}}{kT}\right) \quad (2.1)$$

Donde ν es la frecuencia de vibración en la superficie (típicamente de $10^{13}s^{-1}$), k la constante de Boltzmann, T la temperatura del sistema y E_{des} la energía necesaria para resorber la partícula, es decir, re-evaporarla.

Para disminuir su energía y lograr el equilibrio las partículas en movimiento comienzan a conglomerarse en pequeños cúmulos llamados *núcleos* hasta alcanzar un tamaño crítico llamado barrera de nucleación. Los núcleos continúan formándose hasta cierto nivel de saturación. El número de núcleos estables que han logrado formarse hasta este momento depende de varios factores como son: la energía de las partículas incidentes, de adsorción, de desorción, de difusión, la temperatura del sistema, la topología del sustrato (el número de núcleos tiende a aumentar en surcos y otras imperfecciones) y la naturaleza química de éste.

Las partículas adsorbidas en los núcleos pueden moverse por medio de difusión y desplazarse sobre la superficie del sustrato una distancia media X a partir del lugar de incidencia.

$$X = \sqrt{2D_s\tau_s} \quad (2.2)$$

Donde D_s es el coeficiente de difusión superficial, básicamente [30]:

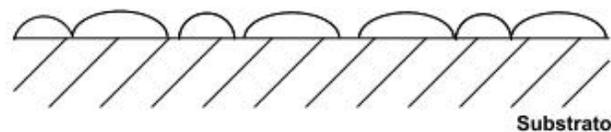
$$D_s = \frac{a_0^2}{2} \nu \exp\left(-\frac{E_s}{kT}\right) \quad (2.3)$$

Con E_s la energía de activación para la difusión superficial y a_0 el parámetro de red del sustrato. Lo que resulta en

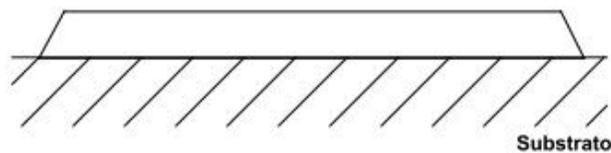
$$X = a_0 \exp\left(\frac{E_{des}-E_s}{2kT}\right) \quad (2.4)$$

De donde puede verse que grandes valores de la energía de desorción aunados con valores pequeños de energía de difusión provocan núcleos más grandes. Los núcleos crecen sobre la superficie del sustrato para dar lugar a islas; durante la etapa llamada *coalescencia*, las islas se aglomeran para formar las primeras estructuras como filamentos y agujeros; finalmente, se conforma una película continua durante el tiempo de depósito.

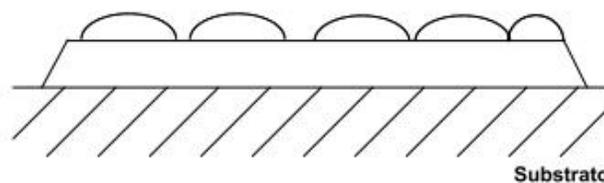
Existen tres modelos para el crecimiento de películas delgadas: a) tipo Volmer-Weber o de islas; b) tipo Frank van der Merwe o de capas; y c) tipo Stransky-Krastanov (Figura 2.1), [30, 57].



a) Tipo Volmer-Weber



b) Tipo Frank-van der Merwe



c) Tipo Stranski-Krastanov

Figura 2.1. Modelos de crecimiento de películas delgadas: a) Volmer-Weber o de islas, b) Frank van der Merwe o de capas y c) Stransky-Krastanov.

El crecimiento de películas según el modelo de islas ocurre cuando los cúmulos estables más pequeños nuclean sobre la superficie del sustrato y

crecen en tres dimensiones para formar islas. Esto ocurre cuando la fuerza que une a las partículas entre ellas mismas es mayor que la que las une con el sustrato. Típicamente se observa este tipo de crecimiento al inicio de películas metálicas y semiconductoras sobre sustratos óxidos.

Cuando por el contrario, las partículas están más fuertemente unidas al sustrato que entre ellas mismas, los núcleos estables crecen en dos dimensiones formando capas planas en el modelo de Frank van der Merwe. El crecimiento epitaxial de películas semiconductoras es el ejemplo más importante de este tipo de crecimiento.

Finalmente una combinación de los modelos anteriores es el mecanismo descrito por el modelo de Stranski-Krastranov. En este caso, después de haberse formado una o dos monocapas en las etapas iniciales de la nucleación, hay formación de islas cuando las fuerzas entre las partículas comienzan a ser dominantes sobre la influencia del sustrato. Este tipo de crecimiento es muy común en películas delgadas y ha sido observado en películas metálicas sobre sustratos metálicos y semiconductores.

Durante la etapa de nucleación las primeras islas formadas no necesariamente tienen la misma dirección cristalográfica. Por ello, cuando se alcanza la etapa de coalescencia, estas diferentes direcciones producen fuerzas en la película que se manifiestan como defectos puntuales y lineales, dislocaciones y fronteras de grano en la misma que la vuelven inestable después de ser depositada.

2.1.1. Pulverización catódica o *sputtering*.

La técnica conocida como pulverización catódica o *sputtering* consiste en bombardear el blanco del material que se desea depositar con partículas muy energéticas, típicamente iones acelerados que deben tener suficiente

energía para remover los átomos de la superficie del blanco al impactarse contra ellos. Después del impacto, los átomos removidos son esparcidos en la dirección contraria a aquella en la que inciden las partículas energéticas y se depositan en la superficie del sustrato. En la Figura 2.2 se muestran esquemas de esta técnica de depósito que permite obtener películas delgadas con espesores controlados en la escala nanométrica y gran control en la homogeneidad de ésta dependiendo las condiciones del depósito. Dentro de una cámara de vacío se colocan dos electrodos entre los cuales se mantiene una diferencia de potencial eléctrico. Sobre el cátodo se coloca el blanco y sobre el ánodo se coloca el sustrato que recibirá el depósito. El plasma se genera por medio de una descarga eléctrica que se mantiene durante todo el proceso para mantener el gas ionizado. De esta manera los iones son atraídos y acelerados hacia el cátodo, y cuando se impactan sobre el blanco, los átomos desprendidos son expulsados en la dirección opuesta y se depositan sobre el sustrato.

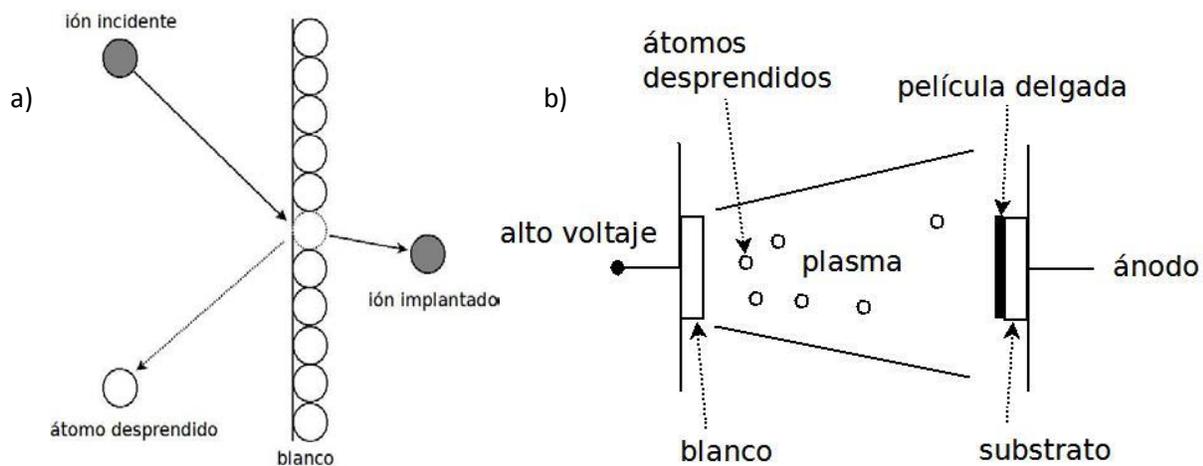


Figura 2.2. Esquemas del proceso de *sputtering* para el depósito de películas delgadas: a) el ión energético bombardea el blanco localizado en el cátodo, desprendiendo sus átomos, b) los átomos desprendidos son depositados en el ánodo del sistema donde se coloca el sustrato.

La pulverización de un blanco por medio de iones energéticos es el resultado de múltiples colisiones atómicas. Dependiendo de la energía de los iones

incidentes existen tres regímenes dentro del proceso de *sputtering* (figura 2.3) [30]. En cada uno de ellos el rendimiento S del depósito, que es una medida de la eficiencia del proceso, se define como:

$$S = \frac{\text{número de átomos removidos}}{\text{número de iones incidentes}} \quad (2.5)$$

Vale la pena mencionar que la tasa de depósito de una película delgada por este método depende tanto de la presión en el medio en que se lleve a cabo como de la corriente aplicada al sistema. A bajas presiones de vacío los iones son producidos muy lejos del blanco y fácilmente se pierden en las paredes de la cámara antes de cumplir con su cometido. El camino libre electrónico medio entre las colisiones es grande y los electrones recolectados por el ánodo no son reabastecidos por las emisiones secundarias inducidas por los impactos iónicos en el cátodo. Por lo tanto, los niveles de ionización son bajos y las descargas no pueden mantenerse por debajo de 10 mTorr.

Al incrementar la presión manteniendo un voltaje fijo, el camino libre electrónico disminuye, se generan más iones y se produce mayor flujo de corriente.

Pero si la presión llega a ser muy alta, los átomos pulverizados sufren mayor dispersión debida a las colisiones con los átomos neutros que conforman el medio y no son depositados eficientemente. En la figura 2.3 se muestran las condiciones óptimas de operación del sistema de *sputtering* sin uso de magnetrón que es otra técnica donde se producen campos magnéticos para mantener el plasma frente al blanco, intensificando el bombardeo de los iones.

El sistema más básico es el “*sputtering de diodo de corriente continua*” o *sputtering DC*. La tasa de crecimiento de la película utilizando este sistema es [31]:

$$G = \frac{P \langle x \rangle}{g \rho (1 + \gamma_c) E} \quad (2.6)$$

Donde P es la densidad de potencia de la descarga, $\langle x \rangle$ es la distancia media que los átomos pulverizados viajan a partir del cátodo antes de ser termalizados – antes de alcanzar la energía cinética del medio circundante, g es la distancia entre cátodo y ánodo, ρ es la densidad atómica, γ_c es el coeficiente de emisión de electrones secundarios de Townsend y E es la energía promedio del *sputtering* ($\sim 1 \text{ keV}$).

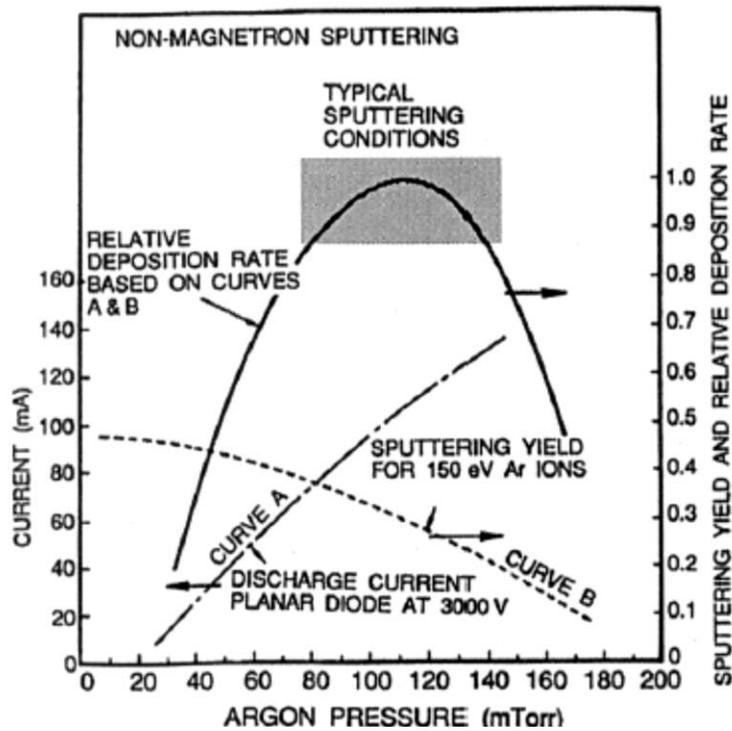


Figura 2.3. Influencia de la presión de Ar y corriente de operación en tasas de depósito de películas delgadas con el sistema de *sputtering* sin magnetrón. El área sombreada representa las condiciones óptimas de operación. Reproducido de [30].

Esta técnica de depósito produce películas altamente homogéneas dado que la mayoría de estos dispositivos aceleran los iones hasta alcanzar energías del orden de cientos de eV, la nube del material pulverizado está compuesta, en su mayoría, de átomos neutros individuales que se depositan lentamente sobre el sustrato. Los átomos expulsados del material pulverizado usualmente chocan con varios átomos de gas antes de depositarse, estas múltiples colisiones entre átomos del blanco y átomos de la atmósfera desvían poco a poco a los átomos que se busca depositar. Garantizando así una buena homogeneidad en el espesor de las películas depositadas dentro de un área determinada.

2.2. Reducción de la adherencia, fenomenología del *dewetting*.

Como se mencionó anteriormente, las películas delgadas son usualmente inestables, o bien metaestables, en el estado en que son depositadas, y la adherencia con el sustrato puede reducirse para formar islas cuando son calentadas a una temperatura suficientemente alta. Este proceso es producido por la minimización en la energía de la superficie y puede ocurrir por medio de difusión superficial muy por debajo de la temperatura de fusión de la película, especialmente cuando ésta es muy delgada, la figura 2.4 muestra esquemáticamente este fenómeno. El estudio de la reducción de la adherencia o *dewetting* puede proveer nuevos elementos para comprender los efectos de la evolución de la morfología y la anisotropía en la energía de la superficie de una película.

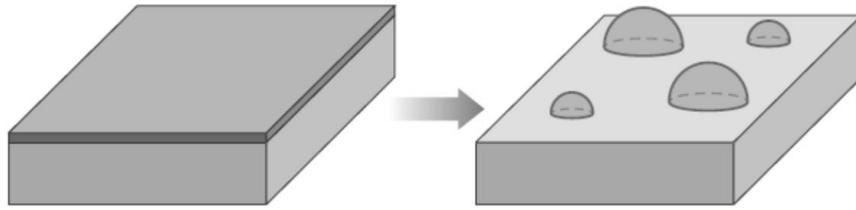


Figura 2.4. En la fase sólida de una película delgada puede producirse la reducción de la adherencia entre ésta y el sustrato lo que conduce a la formación de islas bien definidas sin alcanzar el punto de fusión de la película.

En la formación de películas delgadas la movilidad de los átomos en la superficie es limitada y eso da lugar a la formación de estructuras amorfas, tanto inestables como metaestables. En el caso de las primeras, los granos que las forman se reordenan hasta alcanzar su mínima energía superficial alcanzable en esas condiciones, que en general da lugar a otras estructuras metaestables. Este tipo de estructuras son capaces de reordenarse en su estructura de mínima energía si se les provee la energía necesaria para salir de su estado metaestable a lo largo de los estados adecuados. Este proceso se logra calentándolas hasta que alcancen temperaturas suficientemente altas para incrementar la movilidad de los átomos mediante difusión de superficie.

El proceso de *dewetting* o reducción de la adherencia puede iniciar en agujeros existentes en la película. Estos agujeros crecen para lo cual se necesita difusión atómica para transformar regiones enteras de la película y por lo cual el proceso es altamente dependiente de la temperatura.

Termo-capilaridad

Una isla en equilibrio con una energía superficial (también llamada tensión superficial) isotrópica sobre un sustrato rígido toma una forma semiesférica formando un ángulo de contacto θ , con la superficie del sustrato gracias a

las energías superficiales γ_f de la isla, γ_s del substrato y γ_i de la interfaz entre la isla y el substrato (figura 2.5). Para un volumen constante de la isla la minimización de la energía nos conduce a la ecuación de *Young-Laplace*:

$$\gamma_s = \gamma_i + \gamma_f \cos\theta \quad (2.7)$$

Si sucede que $\gamma_s > \gamma_i + \gamma_f$ la película es estable sobre el substrato y no se producirá *dewetting*. Por el contrario, si esta condición no se cumple, se producirá una reducción en la adherencia de la película sobre el substrato que formará islas siempre que los procesos cinéticos necesarios sean suficientemente altos.

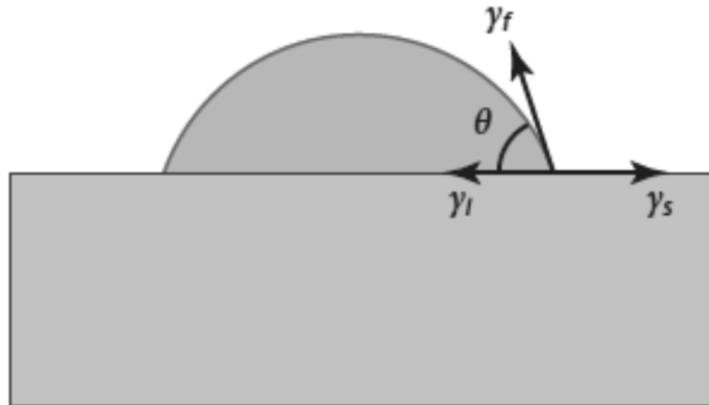


Figura 2.5. Diagrama que representa las tensiones superficiales presentes en una isla semiesférica en equilibrio sobre un substrato rígido: γ_f es la tensión por unidad de área entre el material que conforma la isla y el medio circundante, γ_s entre el substrato y el medio y γ_i entre la isla y el substrato.

El proceso de *dewetting* se puede describir en las siguientes etapas: formación de agujeros, crecimiento de los mismos y rompimiento de los filamentos remanentes entre las islas.

Una película delgada completamente uniforme y sin defectos en su estructura es completamente estable ante perturbaciones menores que su espesor, por lo que todo proceso de reconfiguración debido a reducción de

adherencia debe ser iniciado por defectos en la estructura de las películas delgadas.

Formación de agujeros

En las películas policristalinas las fronteras de grano juegan un papel importante en la formación de agujeros. En la figura 2.6 se muestra el esquema de una película policristalina en la que se ha formado un surco en la frontera entre dos granos con tamaño $D = 2R$, donde R es el radio.

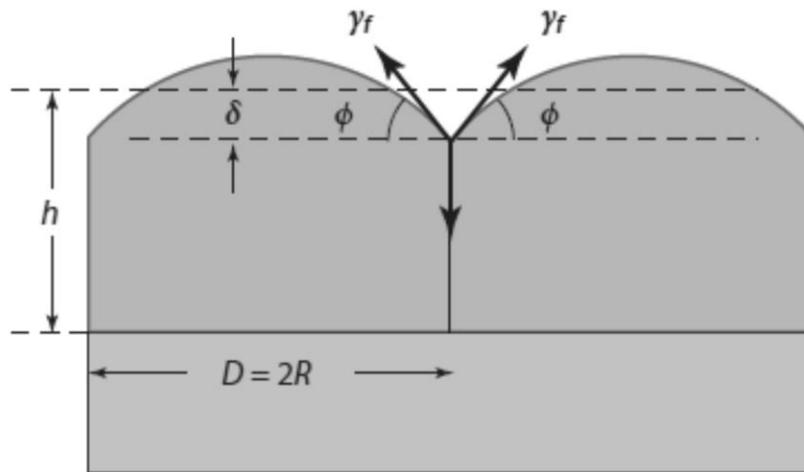


Figura 2.6. Esquema de la sección transversal de una película policristalina con tamaño de grano D y radio R sobre un sustrato rígido. En su forma de equilibrio, la superficie de la película desarrolla surcos con ángulos ϕ debido a las tensiones superficiales en las fronteras del grano γ_f y la tensión superficial entre los granos γ_{gb} . En este esquema, la profundidad del surco, δ , es considerablemente menor que el espesor h de la película, por lo cual el agujero no se ha formado aún. Reproducido de [26].

El ángulo ϕ formado en esta frontera está dado por:

$$\phi = \text{arc sen} \left(\frac{\gamma_{gb}}{2\gamma_f} \right) \quad (2.8)$$

Donde γ_{gb} es la tensión superficial en la frontera entre los granos y γ_f en la frontera de cada grano con el medio circundante. Al cumplirse esta

condición, se forma un surco en la frontera entre los granos caracterizado por una profundidad δ definida por:

$$\delta = R \frac{(2 - \cos \phi + \cos^3 \phi)}{3 \operatorname{sen}^3 \phi} \quad (2.9)$$

Si $\delta > h$ el surco es mayor que el espesor de la película, éste alcanzará al substrato y se habrá formado un agujero en el que podría desarrollarse consecuentemente el fenómeno de *dewetting*. La película entonces se rompe si el radio de cada grano es mayor que un valor crítico R_c :

$$R > R_c = \frac{3 \operatorname{sen}^3 \phi}{(2 - \cos \phi + \cos^3 \phi) h} \quad (2.10)$$

Dado que en las fronteras de grano la energía varía, no en todas se podrán desarrollar agujeros. Este fenómeno ocurre más comúnmente en las fronteras de grano con mayores energías. El número de agujeros también es mayor cuando h y γ_f son pequeños y γ_{gb} y R son grandes. Por supuesto que entre más inhomogénea sea la película también lo será la formación de surcos y de agujeros por toda su superficie. Además, hay que considerar que cuando una película policristalina es calentada, el crecimiento de los granos sufre un estancamiento cuando el grano alcanza aproximadamente el doble del espesor de la película. En este momento la distribución de tamaños de grano es mono-modal y se ajusta a una función log-normal de distribución [32]. Para explicar este estancamiento se ha considerado el crecimiento de granos con forma catenoide [33]: se consideran dos curvaturas, una paralela al substrato, que gobierna el movimiento de la frontera de grano durante su crecimiento, y otra perpendicular al plano del substrato, que se opone al crecimiento del grano. Como resultado se obtiene que el estancamiento en el crecimiento de granos ocurre cuando el radio de éstos alcanza el valor:

$$R_{stag} \sim \frac{\gamma_f h}{\gamma_{gb}} \quad (2.11)$$

De esta manera, si $R_{stag} < R_c$ la película será estable ante las perturbaciones inducidas por los surcos formados en su superficie.

La evolución en la estructura de los granos también depende de la relación entre las temperaturas del substrato y el punto de fusión del material, esta temperatura relativa T_m considerada en Kelvin. En una película metálica con alta pureza el crecimiento de granos puede darse a temperaturas tan bajas como $0.2 T_m$, calentar la película por arriba de esta temperatura puede conducir al crecimiento de granos que detonará el *dewetting*.

Para la fabricación de materiales nano-estructurados es de especial interés la tasa de reducción de adherencia en películas delgadas. El tiempo que tarde una película delgada en alcanzar la estructura deseada debida al *dewetting* producido por calentamiento depende tanto del proceso de formación de agujeros como del de crecimiento de los agujeros ya existentes. Aunque este tiempo de formación depende de las propiedades particulares de cada uno de los surcos y fronteras de grano en que se hayan formado, se ha observado que en general el tiempo de formación de agujeros va como [27]:

$$\tau_n \propto \frac{h^4}{D_s} \quad (2.12)$$

Donde D_s es el coeficiente de difusión de los agujeros formados por surcos. Este tiempo suele llamarse tiempo de incubación para el *dewetting* de películas delgadas y es menor en las fronteras de grano con mayores energías

Crecimiento de agujeros

Una vez que se ha formado un agujero con tamaño crítico, la acción de la energía capilar en sus bordes obliga a la película a contraerse y como consecuencia el agujero crece. Consideremos la orilla de un agujero bien definida (como muestra la línea punteada en la figura 2.7a), para reducir su

curvatura, el material es transportado mediante difusión superficial. La curvatura de la orilla de la película será siempre más alta que la parte plana que rodea el agujero. Por lo tanto habrá un flujo neto de material desde la línea triple (donde convergen la película, el sustrato y el ambiente) pasando por el borde del agujero y hacia la zona plana. El flujo da como resultado la retracción de la orilla y por lo tanto al crecimiento del agujero. El principal mecanismo de transporte de masa durante el crecimiento del agujero ocurre por difusión del material de la película.

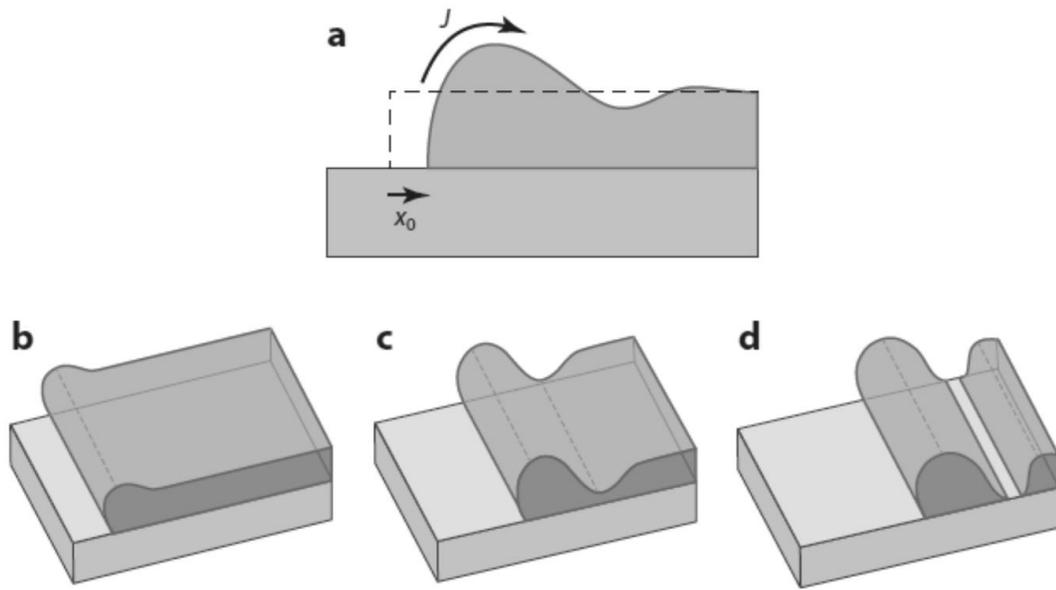


Figura 2.7. (a) Sección transversal de una orilla de película retrayéndose, después de recorrer una distancia x_0 de la posición inicial de la orilla bien definida. La retracción se lleva a cabo mediante difusión de la superficie con un flujo J desde la línea triple hacia el área plana lejos de la orilla. La acumulación de masa en la orilla de la película da como resultado el desarrollo de un borde, y una divergencia de flujo adelante del borde causa la formación de un valle. (b-d) Al retraerse la orilla, el borde se engrosa, y el valle adelante del borde se profundiza. En algunos casos el valle hace contacto con el sustrato, lo que ocasiona la creación de nuevas líneas triples y un alambre o hebra formado del ahora aislado borde. La nueva orilla continua retrayéndose. Este proceso, llamado "*pinch-off*", se puede repetir. Imagen tomada de [26].

Para películas con energías isotrópicas, el flujo debido a la difusión superficial es:

$$J = - \left(\frac{D_s \gamma_f N_s \Omega}{kT} \right) \nabla_s \kappa \quad (2.13)$$

D_s es el coeficiente de difusión superficial, γ_f es la tensión superficial, N_s es el número de átomos superficiales por unidad de área, Ω es el volumen atómico, k es la constante de Boltzmann, T es la temperatura, y κ es la curvatura local de la superficie.

Varios modelos concluyen que la velocidad con la que la orilla se retrae tiene una dependencia temporal del tipo:

$$\dot{x}_0 \propto \frac{1}{\sqrt{t}} \quad (2.14)$$

Donde se ha utilizado notación de Newton para expresar la rapidez con la que se con se retrae la película para dar lugar al crecimiento del agujero. La proporcionalidad inversa con el tiempo t es consistente con la tendencia del sistema a alcanzar el equilibrio.

Rompimiento de filamentos

Como resultado del crecimiento de agujeros y de fenómeno llamado “*pinch-off*” la película delgada se transforma en estructuras delgadas que asemejan dedos. Las orillas de los agujeros tienden a permanecer casi circulares si interactúan con agujeros vecinos en una etapa temprana de su crecimiento. Sin embargo, cuando los agujeros son escasos, las orillas de los agujeros crecientes pueden romperse en estructuras que asemejan dedos o ramificaciones para después fragmentarse en islas. La evolución de una película delgada en filamentos o hebras es resultado de la aparición de estas estructuras tipo dedos o del fenómeno de *pinch-off* (figura 2.7b-d). En ambos casos, los filamentos tienen un radio que depende del espesor de la película,

y son sujetas a la inestabilidad de *Rayleigh-Plateau* [56]. Estos filamentos con forma cilíndrica son inestables con respecto a perturbaciones radiales y tienden a romperse en esferas o islas con radio r_R y con un espaciamiento entre ellas de [27]:

$$d = 2\sqrt{2}\pi r_R \quad (2.15)$$

El tiempo asociado con la aparición de estas islas esféricas por medio de difusión superficial es:

$$t_{\text{Rayleigh}} = \frac{r_R^4}{D_s} \quad (2.16)$$

Es importante hacer notar que el proceso de *dewetting* depende de varios factores tales como la eficiencia con la que el material “moje” al substrato, lo cual se evidencia con el ángulo de contacto; la estructura de grano de la película y la inhomogeneidad de la misma. De cualquier modo siempre se espera que el radio de las islas finales dependa de manera proporcional con el espesor inicial de la película delgada.

Finalmente, el *dewetting* de tipo espinodal es un fenómeno observado en polímeros de baja viscosidad y películas delgadas metálicas en estado líquido. Debido al pequeño espesor de la película hay interacciones entre las superficies superior e inferior de ésta que se manifiestan como fuerzas de Van der Waals a través del espesor. Esta interacción está caracterizada por la constante de Hamaker A [58] que, cuando toma valores negativos indica una fuerza atractiva. Estas fuerzas están asociadas con interacciones dipolo-dipolo que pueden ser relativamente grandes para superficies de películas poliméricas. Cuando hay una fuerza atractiva entre las superficies de una película delgada, las perturbaciones pueden conducir eventualmente a que se produzca el *dewetting*.

2.3. Resonancia del plasmón de superficie.

La información que se presenta a continuación ha sido extraída en su mayoría de la referencia [34].

La excitación de plasmones de superficie en nanopartículas metálicas induce propiedades ópticas únicas con respecto a otros materiales ópticos, lo cual les hace útiles en un gran número de aplicaciones en diferentes campos. La resonancia del plasmón de superficie es la propiedad más importante de las nano-estructuras metálicas. Consiste en una oscilación colectiva de electrones de conducción excitados por el campo electromagnético de la luz. En el caso de nanopartículas metálicas, donde los electrones están confinados en tres dimensiones, las oscilaciones electrónicas inducen un campo eléctrico alrededor de la nanopartícula que puede ser mucho mayor que el de la luz incidente. El plasmón de superficie es uno de los mejores ejemplos de que las cosas son diferentes en escalas nanométricas. Cuando el tamaño de una partícula metálica es reducida a unos cuantos nanómetros, las propiedades ópticas son modificadas dramáticamente por la aparición de plasmones de superficie y su comportamiento resultante es completamente diferente que el del bulto metálico. Los plasmones de superficie pueden ser utilizados en una gran variedad de campos, incluyendo aplicaciones en biomedicina, energía, protección ambiental, detectores, y tecnología de la información.

Las nanopartículas no son las únicas nanoestructuras metálicas que exhiben la resonancia del plasmón de superficie, las películas delgadas, nanoalambres, y medios con patrones con dimensiones nanométricas también lo hacen. En el caso de las nanopartículas, el confinamiento de los electrones produce plasmones de superficie localizados, mientras que otras estructuras

con grandes dimensiones a comparación de la longitud de onda de la luz (como las películas y cables) presentan plasmones de superficie que se propagan a lo largo de la interfaz entre el metal y el medio dieléctrico. Hay un tercer caso correspondiente a los plasmones acústicos que no serán abordados en este trabajo.

2.3.1. Fundamentos de plasmones de superficie en nanopartículas.

El estudio científico de los plasmones de superficie comenzó a principios del siglo pasado cuando Gustav Mie publicó su trabajo explicando las sorprendentes propiedades ópticas de coloides metálicos [35]. Empíricamente los plasmones de superficie en nanopartículas se han utilizado por muchos años, particularmente en la coloración de vidrios, tal es el caso de la conocida copa Lycurgus (400 D.C.), vidrios de finales de la era de bronce (1000-1200 A.C.), etc.

Después del trabajo de Mie a principios del siglo XX, el origen de las propiedades ópticas de las nanopartículas metálicas fue entendido, pero no fue sino hasta el desarrollo de la nanotecnología a finales del mismo siglo que gracias a la capacidad de sintetizar y manipular nanopartículas se han podido generar aplicaciones de plasmones de superficie rápidamente en muchos campos.

Plasmones de superficie en nanopartículas

Los plasmones de superficie corresponden a una interacción entre la materia y el campo electromagnético de la luz. De esta forma, el análisis exacto de los plasmones de superficie implica la resolución de las ecuaciones de Maxwell con las condiciones de frontera adecuadas [36]. Un enfoque clásico

y simplificado puede ser de gran ayuda para entender el significado físico de plasmón de superficie. Una nanopartícula metálica puede ser descrita como una red de núcleos iónicos con electrones de conducción que se mueven casi libremente dentro de la nanopartícula (mar de Fermi). Cuando la partícula es iluminada, el campo electromagnético de la luz ejerce una fuerza sobre estos electrones de conducción moviéndolos hacia la superficie de la nanopartícula. Puesto que estos electrones están confinados dentro de la nanopartícula, la carga negativa se acumula en un lado de la nanopartícula mientras que la carga positiva se acumula en el lado contrario de ésta, creando un dipolo. Este dipolo genera un campo eléctrico dentro de la nanopartícula opuesto al de la luz, que fuerza a los electrones a regresar a su posición de equilibrio (figura 2.8).

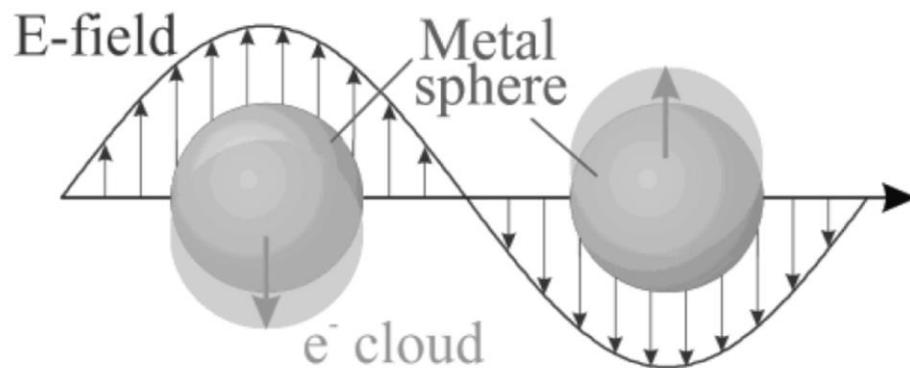


Figura 2.8. Representación esquemática de la oscilación del plasmón de superficie para una esfera mostrando el desplazamiento del gas de electrones de conducción con respecto del núcleo. Reproducido de [37].

Entre mayor sea el desplazamiento electrónico, mayor será el dipolo eléctrico generado y consecuentemente mayor será la fuerza que éste produce. Si los electrones son removidos de su posición de equilibrio y el campo externo es removido posteriormente, éstos oscilarán con una cierta frecuencia de resonancia, que en el caso de plasmones de superficie es llamada *frecuencia*

plasmónica ω_p . El electrón dentro de la nanopartícula exhibe cierto grado de amortiguamiento ya que los núcleos iónicos y la superficie de la nanopartícula amortiguan parcialmente las oscilaciones de los electrones. Así, el sistema es similar al de un oscilador armónico con amortiguamiento.

Cuando una fuerza alternante es aplicada sobre el oscilador, el sistema oscila con la misma frecuencia que la fuerza externa, pero la amplitud y la fase dependen tanto de la fuerza como de los parámetros intrínsecos del oscilador. En particular, la amplitud de oscilación será máxima para la frecuencia de resonancia. Es de esperarse que si la frecuencia de la fuerza externa es la misma que la frecuencia plasmónica de la nanopartícula, será fácil hacer que los electrones oscilen, y la amplitud será la máxima posible.

La oscilación electrónica implica un incremento en las energías cinética y electrostática asociadas con los campos eléctricos del dipolo. Puesto que la energía debe conservarse, el incremento en energía debe ser provisto por la luz que ilumina. Por lo tanto, la luz se extingue parcialmente al excitar plasmones de superficie dentro de la nanopartícula. A mayores oscilaciones de los electrones, mayor será la extinción de la luz, así que el espectro de absorción hace posible detectar la excitación de los plasmones de superficie. La frecuencia de resonancia de estas oscilaciones en nanopartículas metálicas típicamente corresponden a la luz UV- Vis (ultravioleta-visible) y como consecuencia, los plasmones de superficie muestran bandas de absorción en esta región del espectro, como se muestra en la figura 2.9.

Los plasmones de superficie también pueden ser considerados como otro proceso electrónico en el cual la luz es absorbida para promover electrones desde el estado base hasta un estado excitado. Lo que hace únicos a los plasmones de superficie es el número de estos procesos. La eficiencia de absorción de una partícula está dada por su *sección transversal de absorción*

la cual corresponde clásicamente a la sección geométrica de un cuerpo opaco ideal que absorbe el mismo número de fotones que la partícula real en cuestión.

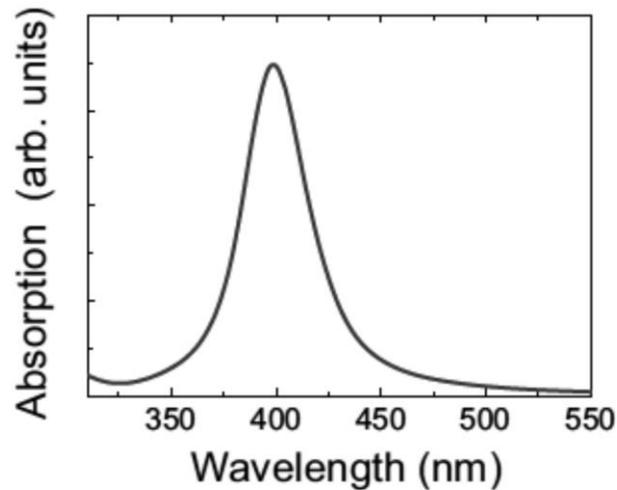


Figura 2.9. Espectro de absorción óptica correspondiente a nanopartículas de Ag en vidrio. Reproducido de [34].

Podemos reemplazar la nanopartícula por una partícula perfectamente opaca (que absorba todo fotón que llegue a su superficie) que absorba el mismo número de fotones que la partícula real, la sección transversal de esta partícula ideal será la sección transversal de absorción. La luz que interactúa con la materia también puede ser dispersada, cambiando su dirección de propagación, su energía y su momento. Para este proceso podemos definir también la *sección transversal de dispersión* como la sección geométrica de una partícula idealmente dispersante (que dispersa todo fotón que llega a su superficie). La suma de las secciones transversales de absorción y de dispersión está definida como la *sección transversal de extinción* que representa la eficiencia de la partícula para remover fotones de un haz incidente (por ambos mecanismos absorción y dispersión). Para nanopartículas de unos cuantos nanómetros las secciones transversales de extinción mayores al 10% de la sección geométrica son raramente

encontradas en otros procesos diferentes al de la excitación de plasmones de superficie. Se ha encontrado que para nanopartículas de metales nobles la sección transversal de extinción puede ser hasta diez veces su sección transversal geométrica; esto quiere decir, que la nanopartícula es capaz de absorber y dispersar fotones aún estando fuera de su posición física. De algún modo, la excitación del plasmón de superficie es equivalente a concentrar la luz que pasa por la nanopartícula para producir una enorme extinción. Vale la pena señalar que la absorción de la luz depende de manera exponencial de la sección transversal de absorción. Un haz de luz que se propaga a través de un medio con nanopartículas metálicas decae en intensidad como:

$$I(x) = I_0 e^{-C\sigma x} \quad (2.17)$$

Donde I_0 es la intensidad inicial del haz, C es la concentración de nanopartículas por unidad de volumen, σ es la sección transversal de extinción y x es la distancia recorrida. Por lo tanto, un pequeño incremento en la sección transversal de extinción puede producir una enorme absorción de la luz. Esto hace únicos a los plasmones de superficie, puesto que las secciones transversales encontradas son mayores que otros procesos ópticos tales como transiciones electrónicas en semiconductores (transiciones interbandas), átomos de tierras raras, absorción relacionada con defectos en sólidos, y excitaciones electrónicas en moléculas.

Un ejemplo más directo de la gran extinción en nanopartículas metálicas debida a la excitación de plasmones de superficie está dado por la comparación con las transiciones interbandas. Además de los plasmones de superficie, hay otras posibles excitaciones electrónicas en las nanopartículas metálicas. En un material metálico, las bandas de valencia y conducción se traslapan formando un espectro continuo de estados disponibles. Sin

embargo, algunos niveles internos no se desdoblán lo suficiente para que las bandas se traslapen, así que el sistema puede presentar transiciones interbandas similares a las presentes en semiconductores [38]. Las transiciones entre estos niveles internos y la banda de conducción inducen un borde de absorción similarmente que en el caso de semiconductores. De hecho, algunos metales presentan una débil emisión de luminiscencia debida al decaimiento electrónico entre estas bandas. Para materiales en bulto estas transiciones son muy poco probables y tanto la absorción óptica como la emisión asociada con estas transiciones es muy débil. Sin embargo, para nanopartículas con un número reducido de átomos, las bandas de energía no están muy bien formadas debido al número limitado de átomos y las transiciones interbandas se hacen más prominentes. La figura 2.10 muestra el espectro de absorción de nanopartículas de Au, la banda del plasmón de superficie y la absorción por transición interbandas se traslapan.

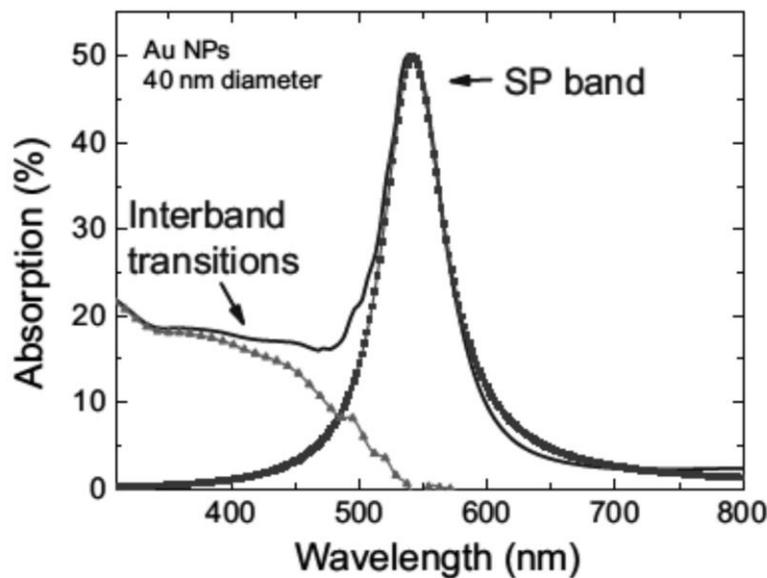


Figura 2.10. Espectro de absorción óptica de nanopartículas de Au con 40nm de diámetro en una matriz a base de silicio con $\epsilon = 2.25$. Las contribuciones de la absorción óptica de las transiciones interbandas y del plasmón de superficie están resueltas. Imagen tomada de [34].

Este traslape es importante al analizar la forma del plasmón de superficie. En particular, el ancho de la banda del plasmón de superficie (que está relacionado con el tamaño de las nanopartículas, como se verá más adelante) debe ser determinado separando la contribución de las transiciones interbandas. Podemos observar como la absorción del plasmón de superficie es más grande que aquella producida por las transiciones interbandas, sin importar el hecho de que el centro de absorción es el mismo para ambos procesos.

2.3.2. Modelos para plasmones de superficie.

El modelo clásico descrito anteriormente puede ser útil para entender qué son los plasmones de superficie. Un cálculo preciso del plasmón de superficie y la absorción de la luz asociada con él, requiere la solución de las ecuaciones de Maxwell usando las condiciones de frontera apropiadas [35,36]. La solución analítica sólo puede ser obtenida para ciertas geometrías y fue desarrollada por Gustav Mie a principios del siglo XX. La teoría de Mie proporciona una solución exacta para nanopartículas esféricas asumiendo que no hay interacción entre ellas (i.e. que la distancia entre ellas es suficientemente grande para considerar que el campo eléctrico producido por una nanopartícula es imperceptible para el resto de ellas). Bajo estas condiciones, las ecuaciones de Maxwell pueden ser resueltas analíticamente mediante una expresión para la sección transversal de extinción conformada ecuaciones que no son fáciles de manejar y que no incluiremos aquí puesto que su desarrollo no forma parte del objetivo de este trabajo.

Existe una gran variedad de teorías que permiten calcular la absorción de la luz asociada con los plasmones de superficie para rangos específicos de

tamaño o cuando las nanopartículas no son esféricas y/o hay interacciones entre ellas. Aquí mencionaremos solo una de ellas:

La aproximación dipolar

Sea el tamaño de la nanopartícula menor que la longitud de onda, además de la suposición de la teoría de Mie. Dado que la banda de resonancia del plasmón de superficie se encuentra en la parte visible del espectro (entre aproximadamente 360 y 720 nm), una nanopartícula es considerada de tamaño pequeño de 50 nm de radio. En este caso, el campo eléctrico dentro de la nanopartícula puede ser considerado uniforme (figura 2.11) y la partícula puede ser descrita con un dipolo eléctrico. Dentro de esta aproximación la sección transversal de extinción está dada por:

$$\sigma_{ext} = \frac{24\pi^2 R^3 \epsilon_m^{3/2}}{\lambda} \frac{\epsilon_2}{(\epsilon_1 + 2\epsilon_m)^2 + \epsilon_2^2} \quad (2.18)$$

Donde λ es la longitud de onda de la luz, ϵ_m es la función dieléctrica real del medio y ϵ_1 , ϵ_2 son respectivamente, la parte real e imaginaria de la función dieléctrica compleja del metal.

Las teorías de la función dieléctrica efectiva

Al aumentar el tamaño de la partícula la aproximación dipolar deja de ser válida, ya que al hacerla comparable al de la longitud de onda de la luz, el campo eléctrico dentro de la nanopartícula ya no puede considerarse uniforme.

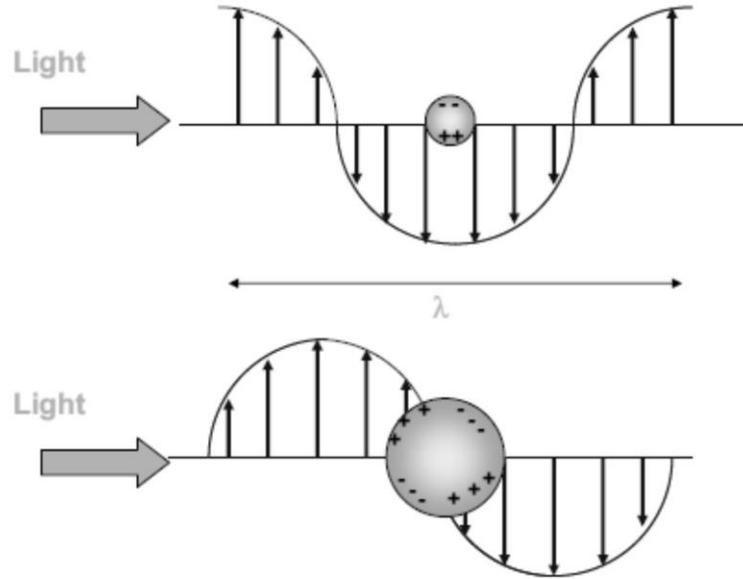


Figura 2.11. Campo eléctrico y distribución de carga en la superficie de nanopartículas para tamaños más pequeños (*arriba*) y comparables (*abajo*) con la longitud de onda de la luz incidente. Tomada de [34].

Otro modelo considera el sistema heterogéneo conformado por nanopartículas y el medio que las rodea, por un nuevo medio homogéneo con una función dieléctrica efectiva $\epsilon_{eff1} + i\epsilon_{eff2}$. Estas teorías se conocen como *teorías del medio efectivo* y existe un gran número de ellas dependiendo en las condiciones exactas impuestas sobre el medio homogéneo [36]. El mejor acercamiento corresponde al desarrollado por *Maxwell-Garnett* [39,40] que propone reemplazar el sistema de nanopartículas y medio dieléctrico por un material homogéneo que tiene la misma polarización dieléctrica sobre la iluminación de la luz. Con esta condición, la función dieléctrica efectiva compleja está dada por:

$$\frac{\epsilon_{eff} - \epsilon_m}{\epsilon_{eff} + 2\epsilon_m} = f \frac{\epsilon - \epsilon_m}{\epsilon + 2\epsilon_m} \quad (2.19)$$

Donde f es la fracción de volumen de las nanopartículas metálicas dentro del material. Y la sección transversal de extinción está dada por:

$$\alpha(cm^{-1}) = \frac{8.88 \times 10^7}{\lambda(nm)} \sqrt{-\varepsilon_{eff1} + \sqrt{\varepsilon_{eff1}^2 + \varepsilon_{eff2}^2}} \quad (2.20)$$

Para el caso de nanopartículas esféricas, pequeñas y aisladas, este modelo llega al mismo resultado que la aproximación dipolar. Una ventaja interesante del modelo de Maxwell-Garnett es que puede ser modificado para tomar en cuenta interacciones entre partículas o la presencia de nanopartículas que no sean esféricas [41,42].

2.3.3. Propiedades ópticas de materiales plasmónicos.

La permitividad eléctrica o función dieléctrica describe cómo un material es polarizado por un campo eléctrico. El proceso de polarización de un material debido a un campo eléctrico no es instantáneo y por lo tanto siempre hay un rezago después del campo aplicado. Esto significa que la permitividad de los materiales depende de la frecuencia del campo eléctrico aplicado.

$$D_0 e^{-i\omega t} = \varepsilon(\omega) E_0 e^{-i\omega t} \quad (2.21)$$

Donde D_0 representa el campo de desplazamiento, E_0 el campo eléctrico, ω la frecuencia angular, t es el tiempo.

La permitividad está típicamente definida como una función compleja para representar la diferencia de fase entre el campo eléctrico y la respuesta de polarización del material:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon'(\omega) + i\varepsilon''(\omega) \quad (2.22)$$

Donde la parte real de la permitividad $\epsilon'(\omega)$ describe qué tan fuerte es la polarización de un material debida a un campo eléctrico externo, mientras que la parte imaginaria $\epsilon''(\omega)$ describe las pérdidas en el material debidas a la polarización y pérdidas óhmicas [43].

Las vibraciones de los plasmones de superficie pueden existir en la interfase entre dos materiales sólo si la parte real de la permitividad sufre un cambio de signo en la interfase [44]. Debido a la abundancia de electrones libres, los metales presentan la parte real de la permitividad negativa lo que garantiza un cambio en el signo de la permitividad en la interfase entre un metal y un dieléctrico. La energía electromagnética incidente puede ser usada para excitar la los plasmones de superficie acoplado a los fotones incidentes con el plasma de electrones libres mediante el uso de superficies metálicas con patrones.

Desafortunadamente, los metales sufren de grandes pérdidas óhmicas en las regiones espectrales del visible y del ultravioleta que pueden degradar considerablemente su desempeño en dispositivos plasmónicos. Estas pérdidas óhmicas pueden separarse en dos grupos: pérdidas por electrones de conducción y pérdidas por electrones de enlace. Las primeras son producidas por interacciones electrón-electrón, electrón-fotón y por dispersión debida a defectos en la red y fronteras de grano. Las pérdidas por electrones de enlace, también llamadas transiciones interbandas, son el resultado de la excitación de electrones hacia niveles de mayor energía debida a la absorción de fotones. Las transiciones interbandas son una fuente considerable de pérdida para los metales en frecuencias ópticas.

2.3.4. Análisis de los espectros de absorción.

Una vez obtenidos los espectros hay que conocer los diferentes efectos que producen cambios en la forma de la banda de resonancia obtenida para poder realizar el análisis de éstos. A continuación se enlistan los efectos más comunes. De manera resumida se pueden apreciar las características de las nano-estructuras y los principales efectos que producen en la banda de resonancia en la Tabla 2.1.

Efectos del tamaño

El tamaño de la nanopartículas tiene un efecto dramático en el proceso de resonancia del plasmón de superficie y consecuentemente en las propiedades ópticas de las nanopartículas. Generalmente, distinguiremos dos casos en cuanto al tamaño de nanopartículas: pequeñas (menores que la longitud de onda de la luz) y grandes (de tamaño comparable a la longitud de onda), [45].

Para las nanopartículas pequeñas (de radio hasta 50 nm aproximadamente) podemos asumir que están bien descritas por el dipolo dieléctrico.

Cuando la nanopartícula es suficientemente pequeña, el plasmón de superficie se ve principalmente afectado en el ancho y la intensidad de la banda de resonancia, mientras que el efecto que tiene el tamaño sobre la longitud de onda de resonancia es relativamente pequeño [45].

Nanopartículas mayores a 50 nm de diámetro no pueden ser consideradas mucho más pequeñas que la longitud de onda de la luz, por lo que no pueden ser descritas como un dipolo y la banda de resonancia se separa en varios picos: dos para el cuadrupolo, tres para el octapolo, etc. [45].

Agente causante del efecto	Efecto producido
Tamaño	<p><50 nm:</p> <ul style="list-style-type: none"> • Ensanchamiento inversamente proporcional al tamaño de NPs • Intensidad directamente proporcional al tamaño • Presencia de transiciones interbandas • Corrimiento al rojo al aumentar el tamaño
	<p>>50 nm:</p> <ul style="list-style-type: none"> • Presencia de múltiples picos mientras el tamaño aumenta
Dispersión de tamaños	<ul style="list-style-type: none"> • Ensanchamiento de la banda para mayor dispersión de tamaños
Forma	<ul style="list-style-type: none"> • Si no se tienen NPs esféricas la banda sufre corrimiento al rojo debido a contribuciones longitudinales y transversales • Aparición de otros máximos
Medio circundante (específicamente constante dieléctrica ϵ)	<ul style="list-style-type: none"> • A mayor valor de ϵ mayor corrimiento al rojo
Interacciones entre NPs como consecuencia de los espaciamientos entre ellas.	<ul style="list-style-type: none"> • Corrimiento al rojo para mayores interacciones entre NPs, o bien, para menores espaciamientos.

Tabla 2.1. Principales características de nano-estructuras y los efectos que producen en la banda de resonancia del plasmón.

Si se incrementa aún más el tamaño de la nanopartícula, éstas ya no pueden ser consideradas como multipolos y el plasmón de superficie se convierte en una propagación de ondas con modos o relaciones de dispersión bien definidos. Y presentan un tipo de fenomenología muy diferente.

Dispersión de tamaños

A pesar de que en los últimos años los métodos de síntesis han mejorado notablemente, los resultados suelen ser conjuntos de nanopartículas con cierta dispersión de tamaños. Consecuentemente, el espectro de absorción medido experimentalmente de un material que contiene nanopartículas metálicas será un promedio afectado por los espectros de absorción correspondientes a las nanopartículas presentes en la muestra.

La dispersión de tamaños induce un engrosamiento de la banda de absorción, entre mayor sea la dispersión de tamaños más ancha será la banda.

Efectos de la forma

La resonancia de los plasmones de superficie está fuertemente afectada por la forma de la partícula. Puesto que la fuerza restauradora para los plasmones de superficie está relacionada con la acumulación de carga en la superficie de la partícula la resonancia será influenciada por la geometría de la partícula. El más claro ejemplo de este efecto debido a la forma se presenta en las nano-barras (*nanorods*) [46] en los que la acumulación de la carga en la superficie de la nanopartícula es diferente para las oscilaciones electrónicas a lo largo del eje de la barra (plasmones longitudinales) y a lo largo de su dirección perpendicular (plasmones transversales). En particular, la acumulación de carga será máxima para el caso transversal y mínima para el desplazamiento electrónico a lo largo del eje de la barra. La fuerza

restauradora es proporcional a esta acumulación de carga, y por lo tanto, para los electrones que oscilan a lo largo del eje de la barra esperaríamos menores fuerzas y con ello menores frecuencias de resonancia (i.e. mayores longitudes de onda de resonancia). La frecuencia de resonancia de plasmones transversales es comparable con las frecuencias de nanopartículas esféricas (de hecho presenta frecuencias ligeramente menores), mientras que la resonancia de plasmones longitudinales se mueve hacia longitudes de onda mayores conforme aumenta el radio. Usando luz polarizada es posible excitar de manera separada los plasmones de superficie longitudinales y transversales de una nano-barra.

Otras geometrías como prismas triangulares, nano-cubos o nano-jaulas, producen efectos más complicados, pero en general la desviación de la esfericidad produce un movimiento de la resonancia hacia mayores longitudes de onda.

Medio circundante

La excitación de los plasmones de superficie no sólo depende de las características de las nanopartículas, sino también depende de manera significativa por el medio que las rodea. Por un lado, la función dieléctrica del medio que las rodea determina la longitud de onda de la luz en la vecindad de la nanopartícula alterando así la geometría del campo eléctrico en la superficie de las nanopartículas.

Por otro lado, el efecto más importante es debido a la polarización del medio. Durante la excitación de los plasmones de superficie la acumulación de carga genera un campo eléctrico en la vecindad de las nanopartículas (además de aquel debido a la luz incidente). Este campo induce la polarización del medio dieléctrico, resultando en una acumulación de carga

en los bordes del medio (i.e. en la interfaz entre el dieléctrico y las nanopartículas metálicas) que compensa parcialmente la acumulación de carga debida al movimiento de los electrones de conducción en la nanopartícula. Esta reducción de carga depende de la función dieléctrica del medio; a mayor ϵ_m , mayor polarización de la carga, y por lo tanto, mayor el efecto sobre el plasmón de superficie. Incrementar la constante dieléctrica del medio producirá entonces un movimiento de la banda de resonancia de los plasmones de superficie hacia mayores longitudes de onda.

Efecto de las interacciones entre nanopartículas

Finalmente, hay que mencionar que si las nanopartículas se encuentran suficientemente cercanas unas de otras, sus campos eléctricos tanto los creados por las nanopartículas como el de la luz incidente serán capaces de interactuar entre ellos. La resonancia será modificada, generalmente estas interacciones producen un corrimiento al rojo, hacia mayores longitudes de onda, de la banda de resonancia [41,42]. Asimismo el efecto de las separaciones entre nanopartículas tiene un efecto directo en la anchura del plasmón.

3

Metodología

En este capítulo se expone el procedimiento experimental paso por paso que se ha seguido en el desarrollo de esta tesis. Empezando con un breve comentario acerca del material escogido para la síntesis de nanopartículas, la caracterización del sistema de depósito para los espesores de las películas delgadas, el tratamiento térmico con láser de éstas. Y finalmente las técnicas de caracterización que se han utilizado para las muestras resultantes, como son la espectroscopía UV-Vis, la microscopía electrónica de barrido *SEM* y el uso de un algoritmo en Matlab™ para caracterizar dispersiones de tamaños de las microscopías de las muestras.

3.1. Elección del material para la síntesis de nanopartículas.

Como ya se mencionó en el capítulo anterior, las nanoestructuras de materiales metálicos poseen propiedades plasmónicas que los distinguen del resto de los materiales. Los principales metales utilizados para instrumentación de dispositivos plasmónicos son Au y Ag, aunque estos materiales tienen pérdidas relativamente grandes en el rango de frecuencias ópticas [43].

La plata es el metal que sufre la menor pérdida tanto en la región espectral del infrarrojo cercano NIR (*nearest infrared*) como en la del visible. Sin

embargo, la plata es altamente reactiva al medio. En segundo lugar, el oro presenta la menor pérdida en la región visible del espectro. Sin embargo, una transición interbandas en ~ 470 nm incrementa considerablemente la pérdida en el oro para longitudes de onda por debajo de 600 nm [47]. El oro tiene la ventaja sobre la plata de ser químicamente estable en condiciones ambientales normales, lo que lo hace conveniente para biosensores plasmónicos [48]. Además el oro logra formar películas continuas con espesores por debajo de 10 nm. La gran desventaja que presenta el oro ante otros metales es sin duda el costo que es significativamente mayor que, por ejemplo, el de la plata.

En cuanto al sustrato se optó por uno que transmitiera en su totalidad las frecuencias de la región visible del espectro electromagnético, que es la región en donde se encuentra el plasmón producido por nanoestructuras metálicas en la banda de absorción espectral, para su posterior caracterización con espectroscopía UV-Vis. Por esta razón los sustratos utilizados fueron primordialmente portaobjetos de vidrio Corning cortados en cuadros de aproximadamente 2 cm de lado.

3.2. Depósito de películas delgadas por pulverización catódica.

El primer paso en la metodología, es la obtención de películas delgadas de oro de espesor controlado que muestren una morfología superficial uniforme, con la intención de obtener nanopartículas de tamaños parecidos después del tratamiento térmico láser. Para esto se hicieron depósitos de un blanco de oro con una pureza de 99.9% sobre sustratos de silicio y de vidrio. La técnica de depósito utilizada fue la pulverización catódica o *sputtering* con

diferentes condiciones en las variables experimentales involucradas en el depósito.

Limpieza de los substratos

Para lograr una óptima adherencia de la película es necesario comenzar con la limpieza de los substratos que consiste en una serie de baños con sustancias químicas. Utilizamos una sustancia llamada concentrado de Branson diluido a un 2% en agua desionizada para remover manchas en la superficie del vidrio. Posteriormente se calienta jabón a 70°C y se somete el substrato a un baño ultrasónico durante 5 minutos. Se enjuaga el substrato al chorro del agua desionizada durante 10 minutos. El substrato se seca con aire comprimido cuyo flujo posee un solo sentido (de arriba hacia abajo cuidando que no caigan gotas de agua sobre la superficie que ya ha sido secada). Finalmente se verifica que la superficie del substrato está libre de impurezas y manchas y se guarda en una caja de petri hasta su utilización para el depósito. Dichos substratos de vidrio fueron cuadrados de aproximadamente 2cm de lado cortados de portaobjetos ordinarios.

Depósito de películas delgadas

Los depósitos se llevaron a cabo en el equipo de *sputtering* DC de manufactura casera del Laboratorio de Películas Delgadas del CCADET que ya ha sido caracterizado por el personal de dicho laboratorio. El sistema fue operado a 30 W, con voltajes en un rango entre 1170 V y 1520 V, y corrientes eléctricas entre 0.009 A y 0.015 A. La presión de la atmósfera de Ar dentro de la cámara registrada durante los depósitos fue de 3×10^{-3} Torr.

Una vez obtenidas las películas delgadas de oro usando diferentes intervalos

de tiempo de depósito dentro de la cámara, se procedió a la caracterización de los espesores de las películas depositadas sobre silicio por medio de microscopía electrónica de barrido (*SEM*) para obtener la tasa de depósito manteniendo ciertas variables constantes. Obtenidos los espesores éstos se graficaron mostrando una tendencia lineal contra el tiempo de depósito. De este modo fue posible escoger los depósitos subsecuentes solo como función del tiempo de depósito. Se obtuvieron varios espesores de películas depositadas sobre vidrio, pero los que posteriormente recibieron el tratamiento térmico con láser fueron etiquetados como espesores 1, 2, 3 y 4, que corresponden a los mismos tiempos de depósito caracterizados sobre silicio. Este sistema de *sputtering* garantiza un área circular en la que el depósito es altamente homogéneo de aproximadamente 2 pulgadas de diámetro. Dadas las dimensiones y geometría de los substratos utilizados, asumimos que toda el área que posteriormente fue tratada con la técnica láser poseía una película altamente homogénea de oro sobre su superficie.

3.3. Tratamiento térmico con láser pulsado.

Las películas de oro depositadas sobre vidrio fueron irradiadas con un láser pulsado de alto poder para producir nanopartículas. Esta etapa del experimento se realizó para el estudio de la influencia de tres variables sobre el proceso de nano-estructuración: la fluencia o densidad de energía, el espesor de la película original y el número de pulsos.

3.3.1. Diseño experimental.

Se utilizó un láser Nd:YAG (marca *Ekspla*, modelo *NL300*) con su tercer armónico con longitud de onda 355 nm y duración del pulso de 7 ns, operado

a una frecuencia de 10 Hz. El perfil de haz de este láser es gaussiano. El tratamiento se llevó a cabo a temperatura ambiente y presión atmosférica local. Un diagrama del diseño experimental utilizado puede apreciarse en la figura 3.2.

Láser Nd:YAG

El láser pulsado utilizado en el tratamiento de las películas delgadas es un Nd:YAG (itrio-aluminio-granate $Y_3Al_5O_{12}$ dopado con neodimio). Este tipo de láseres son de estado sólido donde los iones de neodimio sirven como medio activo y constituyen impurezas en una barra de granate, aluminio e itrio, la cual tiene bandas de absorción en intervalos de 570 a 600 nm, 730 a 760 nm, 790 a 820 nm y 860 a 890 nm. Los iones de neodimio son excitados ópticamente por una lámpara de descarga (*flashlamp*) de gas xenón. Estos láseres pueden ser operados en modo pulsado mediante un sistema que permite la acumulación de estados excitados en la cavidad resonante antes de disparar (*Q-switch*), permitiendo obtener potencias de salida mayores y pulsos muy cortos. El interruptor puede ser un obturador electro-óptico de alta velocidad llamado *celda de Pockels*. Éste permanece cerrado mientras la lámpara excita el medio activo y cuando se alcanza la mayor inversión de población, se abre entregando un pulso de nanosegundos de duración y alta potencia de salida.

La línea fundamental de emisión de los láseres de Nd:YAG ocurre a 1064 nm. Utilizando cristales no lineales es posible duplicar la frecuencia correspondiente a la longitud de onda fundamental, es decir, que este tipo de láser puede emitir también en 532 nm. Para producir luz ultravioleta, se utiliza otro cristal que duplica la frecuencia otra vez, como resultado se tiene emisión de 355 nm o 266 nm.

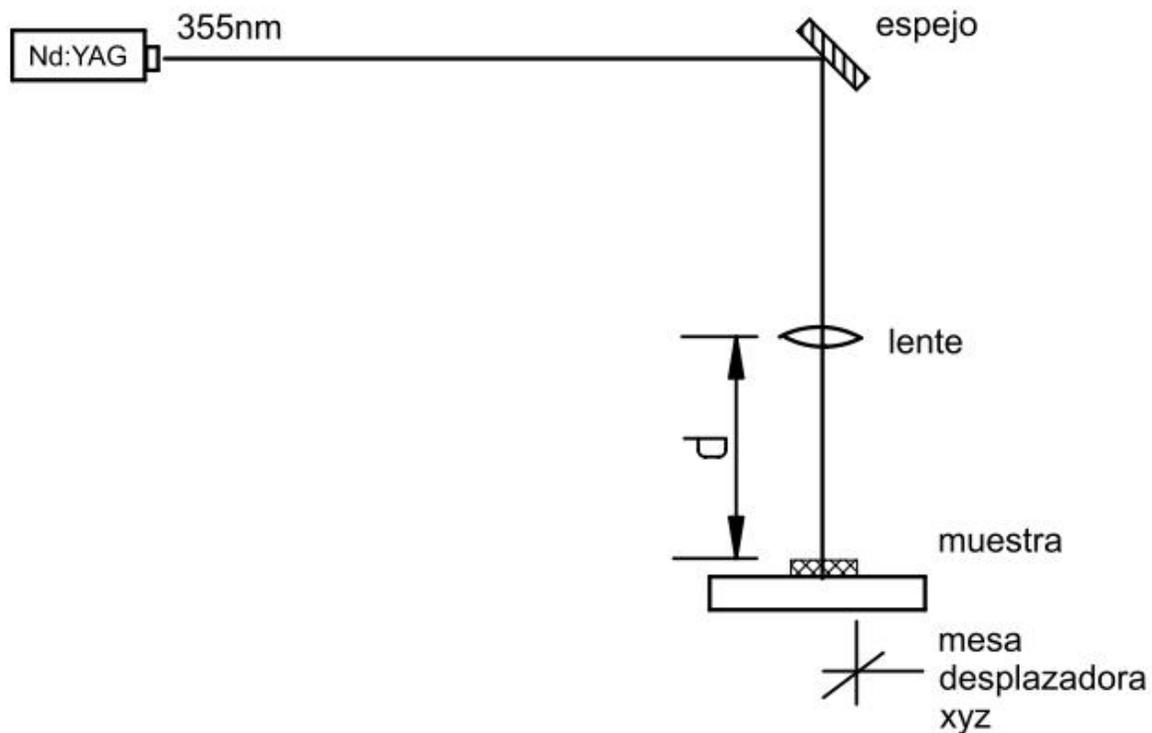


Figura 3.2. Diseño experimental utilizado para el tratamiento térmico con láser pulsado Nd:YAG a 355 nm.

La figura 3.2 muestra el diseño experimental utilizado. Para irradiar las películas, los pulsos láser fueron enfocados con una lente convergente de cuarzo de 30 cm de distancia focal y la muestra se colocó sobre una mesa desplazadora xyz con resolución milimétrica a una distancia, d , menor que la focal para evitar la ablación del material (<30 cm). Este montaje permite modificar la distancia entre la lente y la muestra lo que a su vez modifica la fluencia utilizada. Asimismo permite desplazar de manera controlada la muestra para irradiar diferentes zonas en la misma y controlar el área irradiada.

Consideraciones previas

Antes de la irradiación de las películas ha sido necesario hacer una medición de la energía del láser para verificar que ésta no varía significativamente con la frecuencia que son disparados los pulsos y también es necesario hacer un pequeño cálculo de la densidad de energía que va a ser utilizada. A continuación se describen brevemente ambos procedimientos previos a la aplicación del tratamiento láser.

Medición de la energía del láser

En todos los experimentos se utilizó un detector tipo calorímetro para medir directamente la energía del Nd:YAG a 355 nm operando a 10 Hz en disparos continuos. Sin embargo para determinar la energía pulso a pulso se utilizó otro calorímetro más sensible que tiene la posibilidad de acoplarse a un osciloscopio. Esto fue necesario ya que los experimentos se llevaron a cabo irradiando las muestras con pulsos individuales o máximo con 5 pulsos. La señal de este medidor de alta sensibilidad se recolectó en un osciloscopio donde se obtuvieron 100 promedios de 10 pulsos con una energía mínima de 10 mJ y una máxima de 32 mJ. Dichas energías son los valores de operación mínimo y máximo del rango de energías utilizadas en el desarrollo experimental de este trabajo. Este procedimiento se repitió para diferentes frecuencias de operación del láser (5 y 10 Hz) así como con único disparo (*single shot*). Se concluyó que la energía entregada por el láser no depende de la frecuencia con la que éste es operado.

Caracterización de la fluencia

Del mismo modo, fue necesario hacer una caracterización de la densidad de energía, o fluencia, pues es una de las variables más importantes en nuestro

experimento. Para ello se hizo una medición del diámetro del haz láser imprimiendo la marca de la marca del haz, o *spot*, en papel fotosensible mientras el láser trabaja con altas potencias. El papel fotosensible se quema por el pulso recibido y es posible hacer la medición del diámetro con un vernier. La medición obtenida fue de 7.4 ± 0.05 mm - según datos del fabricante dicho diámetro es de 8 mm cuando se utiliza el armónico de 355 nm. El tamaño del haz es reducido al hacerlo pasar por la lente de cuarzo, se decidió colocar la muestra a media distancia focal de la lente (15 cm) donde el diámetro del spot del haz se ha reducido a 3.7 mm, asumiendo la geometría circular del spot se puede obtener el área del mismo y con el valor de la energía entregada por el láser se hace un sencillo cálculo de la fluencia. Habiendo caracterizado esta variable, se decidió utilizar 50, 60, 100, 200 y 300 mJ/cm^2 para la irradiación de las muestras.

Irradiación de las películas delgadas

Cada muestra se adhirió con cinta doble cara a un porta-muestras sobre la mesa desplazadora xyz de modo que recibiera la luz del láser en el área deseada. Con ayuda de la mesa desplazadora fue fácil recorrerla sin desmontarla para recibir otro tratamiento.

El experimento realizado consta de varias etapas en las que se estudia la influencia de las diferentes variables involucradas en la formación de nanopartículas mediante la técnica láser. Los objetivos de este trabajo son estudiar específicamente: la influencia de la densidad de energía o fluencia, la influencia del espesor de la película inicial y la influencia del número de pulsos.

Para cada etapa decidimos mantener fijas las variables que no se están estudiando y asignarles los valores que experimentalmente han resultado de

mayor interés. La Tabla 3.1 muestra de manera resumida las variables que se han mantenido fijas en cada etapa del experimento.

Influencia de la fluencia o densidad de energía.

Esta etapa consiste en conocer cómo afecta el valor de la fluencia a la formación de nanopartículas. Para ello se utilizaron los valores previamente caracterizados de 50, 60, 100, 200 y 300 mJ/cm²; se irradiaron todos los espesores (1, 2, 3 y 4) con cada fluencia, aunque para su caracterización en microscopía electrónica de barrido *SEM*, se escogió el espesor 3 (~40 nm). El número de pulsos se mantuvo fijo, cada área tratada recibió 5 pulsos.

Influencia del espesor de la película delgada inicial.

Para esta etapa fue necesario escoger un valor de la fluencia para que la muestra tratada pudiera ser caracterizada con microscopía electrónica de barrido *SEM*. La fluencia escogida fue con la que se obtuvieron mejores indicios de la formación de nanopartículas por medio del espectro de absorción (sección 3.3), ésta es de 100 mJ/cm². Nuevamente el número de 5 pulsos permaneció constante para cada área tratada.

Variable estudiada:	Variables fijas en el experimento:
Fluencia (50-300 mJ/cm ²)	Todos los espesores 5 pulsos
Espesor (14-65 nm)	F=100 mJ/cm ² 5 pulsos
número de pulsos (1-4 pulsos)	F=100 mJ/cm ² Espesor 2

Tabla 3.1. Variables escogidas para mantenerse fijas en cada estudio hecho en este trabajo.

Influencia del número de pulsos.

En esta etapa se escogieron los valores de 100 mJ/cm^2 para la fluencia y se utilizó el espesor 2 ($\sim 30 \text{ nm}$) de la película inicial. Se realizó el experimento para 1, 2, 3 y 4 pulsos. Hay que recordar que la duración del pulso emitido por el láser Nd:YAG es de 7 ns, mientras que la frecuencia con la que han sido enviados los pulsos fue de 10 Hz lo cual es equivalente a un periodo de 100 ms entre pulsos.

3.4. Espectroscopía UV-Vis.

La espectroscopia o espectrofotometría ultravioleta-visible es una técnica que utiliza radiación electromagnética en las regiones visible, ultravioleta cercana (UV) e infrarroja cercana (NIR) del espectro electromagnético, es decir, longitudes de onda de entre 190 nm y 800 nm. La radiación absorbida por moléculas o partículas en esta región del espectro provoca transiciones electrónicas que pueden ser cuantificadas.

La transmitancia óptica se define como la fracción de luz incidente, a una longitud de onda específica, que pasa a través de una muestra, esto es:

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (3.1)$$

Donde I_0 es la intensidad del rayo incidente en la muestra, e I es la intensidad de la luz que logra atravesarla.

Para fines prácticos se acostumbra trabajar con la absorbancia A , la cual se define como:

$$A = -\log T \quad (3.2)$$

Existe paquetería comercial que permite obtener los gráficos tanto de T como de A como funciones de la longitud de onda cuando se hace un análisis de espectroscopía UV-Vis.

Como se explicó en el capítulo anterior, en materiales metálicos los portadores de carga libres pueden interaccionar fácilmente con la radiación electromagnética oscilando en resonancia con ésta y produciéndose así un fenómeno vibratorio conocido como plasmón. Entre las fascinantes propiedades de las nanopartículas metálicas destaca la aparición de plasmones de superficie característicos, cuya naturaleza cuántica es una consecuencia directa del pequeño tamaño de las nanopartículas. La resonancia de estos plasmones, y con ello la presencia de nanopartículas puede ser notada en un espectro de absorción donde se mostraría un incremento en la amplitud de ésta para longitudes de onda características. En el caso del Au el plasmón se presenta típicamente entre 520 nm y 580 nm. La intensidad, posición y ancho de este pico de absorción depende de varias características de las nanopartículas y el medio que las rodea como se describió de manera resumida en el capítulo 2 (consultar Tabla 2.1).

Los espectros de absorción contenidos en este trabajo se obtuvieron de manera preliminar con un dispositivo montado en el Laboratorio de Fotofísica del CCADET, UNAM, utilizando un espectrómetro *Ocean Optics HR4000* el cual trabaja con el software *OceanView™*. Y posteriormente con un espectrofotómetro modelo *Cary 5000 UV-Vis-NIR Spectrometer*, que es un equipo más sofisticado y con mayor resolución, propiedad del Laboratorio Universitario de Caracterización Espectroscópica del CCADET, UNAM. Dicho equipo está completamente automatizado y trabaja con el software *CaryWinUV™*. Además, el espectrofotómetro cuenta con accesorios especiales para el montaje de películas delgadas, lo cual hizo más fácil la adquisición de los espectros.

3.5. Microscopía Electrónica de Barrido (*SEM*).

Un microscopio electrónico de barrido o *SEM* por sus siglas en inglés (*Scanning Electron Microscope*), utiliza electrones en lugar de luz para formar imágenes. Esta característica le confiere muchas ventajas sobre un microscopio óptico común. Los equipos *SEM* producen imágenes de alta resolución, alta magnificación y es relativamente fácil preparar las muestras para este análisis, estas características hacen de esta técnica una herramienta muy utilizada para el estudio de la morfología de diversos materiales. La resolución con una muestra ideal es alrededor de 5 nm, longitud correspondiente al diámetro del haz de electrones. Sin embargo, la resolución en el *SEM* depende mucho de la naturaleza de la muestra y del modo de operación del instrumento.

El haz de electrones en los equipos *SEM* proviene de un filamento que funciona como cátodo y puede ser de distintos materiales. El más común de ellos es tungsteno y tiene forma de anillo. El ánodo, que es positivo respecto al filamento, constituye una poderosa fuente de atracción que acelera los electrones. El haz de electrones es enfocado mediante un sistema de lentes y es desviado por un campo magnético; ambos procesos necesarios para la incidencia sobre la muestra. Al conjunto constituido por la fuente de electrones y el sistema de enfoque, comúnmente se le llama “la columna” ya que éste se encuentra normalmente en un tubo vertical.

Cuando un sistema *SEM* está en funcionamiento, la columna debe ser sometida a vacío. Hay varias razones para esto; si la muestra se encuentra en un medio con gas, el haz de electrones no podrá ser generado. Además, la presencia de gases podría provocar una reacción con la fuente de electrones, quemándola o provocar ionización en el haz, lo que produciría descargas e inestabilidades en el haz. Existen dos tipos básicos de *SEM*. El

SEM regular en donde se requiere que la muestra sea conductora ésta se recubre de un material conductor, y el llamado "*environmental SEM*" e donde se pueden examinar muestras no conductoras sin necesidad de recubrirlas. Las imágenes obtenidas por el *SEM* son resultado de la interacción del haz de electrones con la muestras. La dispersión del haz dentro del blanco es provocada por colisiones entre el haz primario mientras pierde su energía. Cada colisión de suficiente energía puede, en principio, resultar en la emisión de un electrón de la muestra. Si la superficie de la muestra no es muy suave, el contraste debido al relieve superficial permite el estudio de la morfología del material. Esto se debe a que la eficiencia de los electrones primarios y secundarios depende tanto del ángulo de incidencia, así como del ángulo de colección de los electrones emitidos.

Para este trabajo se han obtenido micrografías en dos microscopios electrónicos de barrido *SEM*. El microscopio de emisión de campo térmico propiedad del Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM, con el cual se obtuvieron las micrografías para la caracterización de los espesores de las películas depositadas por *sputtering*. Y el microscopio *JEOL 7800F* propiedad del Instituto de Física de la UNAM, que es un microscopio de emisión de campo con una resolución 1000 veces mayor que un microscopio termo-iónico. Con este último se obtuvieron el resto de las micrografías obtenidas para este trabajo, correspondientes a las muestras tratadas con la técnica láser con los diferentes parámetros de estudio.

Se tomaron varias imágenes para diferentes aumentos: 10, 000 X; 25, 000 X; 50, 000 X; 75, 000 X y 100, 000 X. Lamentablemente no en todos los casos fue posible obtener una buena imagen, pues la muestra al estar sobre un substrato dieléctrico sufrió electrización por parte del haz de electrones lo cual dificulta mucho la definición de la imagen.

3.5.1. Análisis de las micrografías.

Conteo de nanopartículas en micrografías

A partir de las micrografías obtenidas en el *SEM*, se determinaron el número y las dimensiones de las nanopartículas obtenidas mediante procesamiento de imágenes con Matlab™.

Previo a la detección y conteo de nanopartículas con Matlab™, las escalas de las micrografías se midieron en pixeles usando GIMP™ y se recortaron las imágenes quitando los pixeles inferiores que corresponden al pie de la imagen donde está la información que proporciona el *SEM*. En algunas micrografías donde la detección resultó ser más complicada, fue necesario mejorar la imagen aumentando el contraste y el brillo. En general la detección de nanopartículas resulta más complicada cuando la imagen parece estar fuera de foco, ya que las orillas de las estructuras no están muy bien definidas.

Para procesar la imagen con Matlab™ se notó que en general la forma de las nanopartículas es circular, por lo que se tomó la decisión de emplear la función *IMFINDCIRCLES* para detectar las estructuras. La figura 3.3 muestra una de las micrografías en las que se ha llevado a cabo el conteo de círculos, así como el histograma obtenido de dicho conteo. Un ejemplo del algoritmo completo utilizado se puede consultar el Apéndice al final de este trabajo.

IMFINDCIRCLES permite buscar círculos en una imagen, y mediante el ajuste de ciertos parámetros se puede modificar la precisión de la búsqueda y obtener mejores resultados. Cabe señalar que por lo general cada imagen requiere el ajuste de los parámetros, sobre todo el factor de sensibilidad

("Sensitivity") y el parámetro que determina los píxeles de las orillas de los círculos ("EdgeThreshold").

El uso de la función *IMFINDCIRCLES* para nuestros propósitos fue de la siguiente forma:

```
[centers,radii]=imfindcircles(Imagen,[18_40],'ObjectPolarity','bright','Sensitivity',  
0.92,'EdgeThreshold',0.1,'Method','Phasecode');
```

- *Imagen* es una variable que contiene el nombre del archivo que se va a procesar.

[18 40] es el rango de radios en píxeles de los círculos que se están buscando.

- '*ObjectPolarity*','*bright*' indica que se buscan círculos claros sobre un fondo oscuro.
- '*Sensitivity*',0.92 es el factor de sensibilidad para buscar círculos y puede tomar valores entre 0 y 1; a mayor valor del parámetro se detectan más círculos, pero si el valor es demasiado alto se registran detecciones falsas, por lo que es muy importante ajustar con cuidado este parámetro.
- '*EdgeThreshold*',0.1 también toma valores entre 0 y 1; valores menores permiten detectar círculos con orillas pobremente definidas.
- '*Method*','*Phasecode*' indica el método empleado para la detección de círculos. En la mayoría de los casos se empleó el método por default, *PhaseCode*.

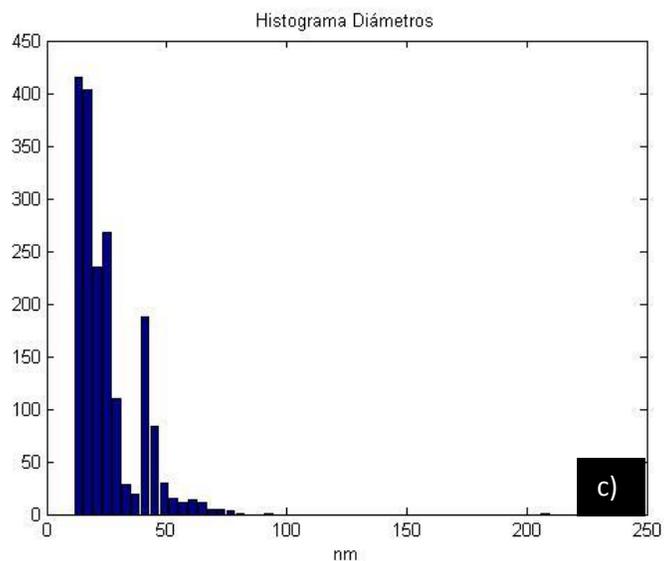
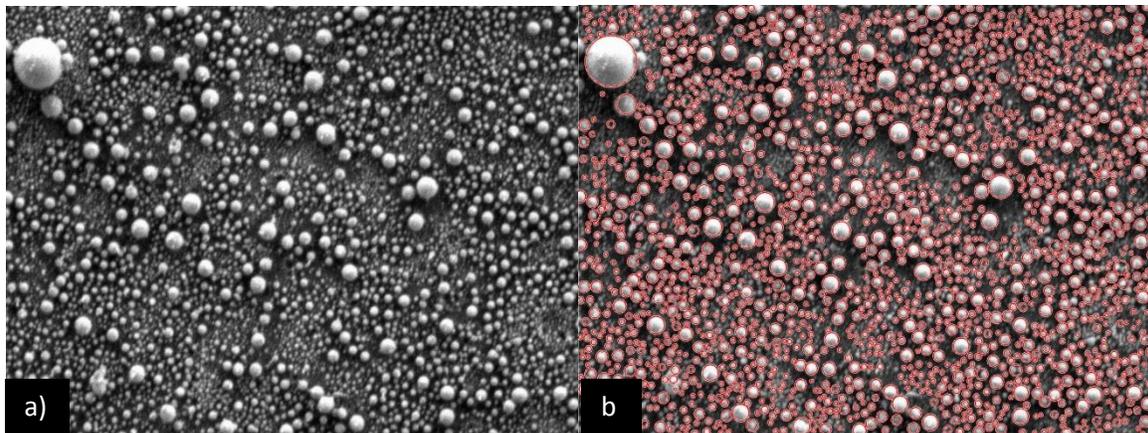


Figura 3.3. Conteo de círculos en Matlab™: a) imagen original a la que se le ha recortado los píxeles inferiores; b) imagen obtenida después de aplicar la función *IMFINDCIRCLES*; c) histograma obtenido del conteo que muestra el número de cuentas contra el diámetro de las nanopartículas en nanómetros.

Los círculos detectados son mostrados en la imagen, de modo que es posible supervisar la precisión de nuestra búsqueda y ajustar los parámetros para eliminar falsas detecciones y para detectar círculos que no están siendo registrados.

El resultado de *IMFINDCIRCLES* se guarda en dos matrices, *CENTERS* y *RADII*.

- *CENTERS* es una matriz de Nx2, contiene las coordenadas de los centros de los círculos.
- *RADII* es una matriz de Nx1 que registra el radio de los círculos detectados.

Para una distribución de radios muy amplia, es importante separar el rango comprendido entre el radio mínimo y el radio máximo de los círculos a detectar, ya que la precisión con la que se detectan los mismos se ve mermada si el rango es muy grande. En nuestro caso, fue necesario separar en varios pasos la detección de círculos, entre tres y cinco sub-rangos distintos para cubrir el rango completo dependiendo de la imagen en particular. Otra limitación en la precisión de *IMFINDCIRCLES* es la detección de círculos con radios menores a 10 píxeles.

Si bien incluimos en nuestra búsqueda estructuras de hasta 4 píxeles de radio, no todos los círculos con radio pequeño eran detectados por la función *IMFINDCIRCLES*. Ésta tampoco detecta círculos cuyo centro está localizado fuera de imagen.

Para el conteo de las nanopartículas, en la mayoría de los casos se tomó la decisión de eliminar círculos sobrepuestos (o encimados) usando la función *REMOVEOVERLAP* debido a que se presentan conteos múltiples falsos. Se eliminó el o los círculos de menor tamaño. En algunos casos se permitió la superposición pero controlando el parámetro de tolerancia de superposición en píxeles a valores muy bajos (4 píxeles fue el valor más alto empleado en muy pocas micrografías).

En algunos casos es posible ver que sí hay nanopartículas encimadas pero es mayor el número de falsas superposiciones que entrarían en el conteo de permitirse libremente la superposición.

En cada micrografía se registraron el número de círculos (nanopartículas), así como el diámetro promedio y la desviación estándar. Además se generaron histogramas de las distribuciones de diámetros encontrados.

Todos los parámetros utilizados para la detección de círculos en cada micrografía fueron guardados para poder reproducir los resultados de ser necesario.

4

Resultados y Discusión

Este capítulo se compone de dos secciones: La primera es una breve explicación de la caracterización del espesor de las películas depositadas sobre silicio mediante *sputtering*. La segunda sección es la relativa al tratamiento térmico con láser pulsado, donde se han utilizado las películas depositadas sobre vidrio para la obtención de nanopartículas. Se realizaron estudios de la influencia de tres variables en el proceso: la fluencia, el espesor de la película inicial y el número de pulsos. Las muestras obtenidas han sido caracterizadas por espectroscopía UV-Vis para encontrar el característico plasmón en el espectro de absorción y por microscopía *SEM*, en cuyas micrográficas se realizaron conteos utilizando funciones en Matlab para obtener una estimación de la dispersión de los tamaños en las nanopartículas obtenidas.

4.1. Caracterización del espesor de películas delgadas depositadas por *sputtering*.

Se caracterizaron películas delgadas de oro depositadas sobre silicio con el sistema de *sputtering DC* del Laboratorio de Películas Delgadas del CCADET con las condiciones descritas en el capítulo anterior. Un conjunto de las películas fue caracterizado con microscopía electrónica de barrido *SEM* de modo que se puede apreciar la sección transversal del depósito para medir

su espesor y observar la homogeneidad del mismo. En la Figura 4.1 puede verse la sección transversal de algunas de las películas obtenidas para diferentes tiempos de depósito que han sido utilizadas para esta caracterización. Las micrografías fueron adquiridas con el microscopio *SEM* perteneciente al Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM.

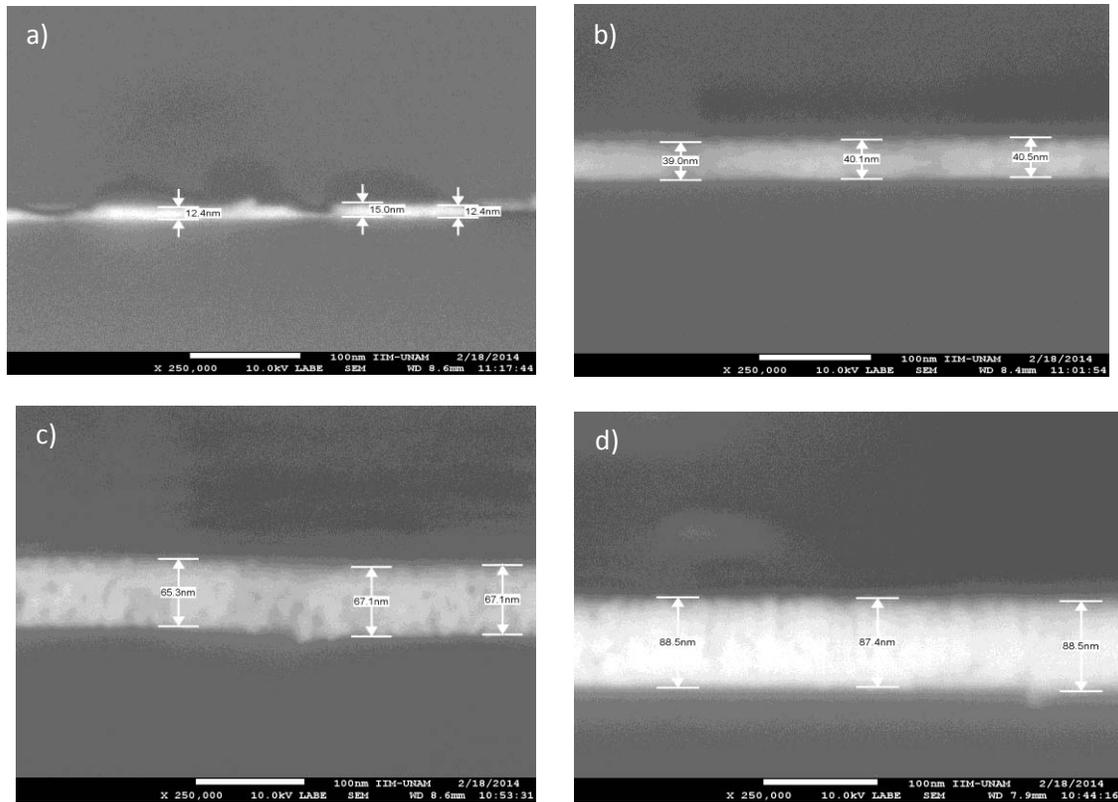


Figura 4.1. Espesores de películas delgadas de oro sobre silicio obtenidas por *sputtering* con diferentes tiempos de depósito. a) 5 min, b) 10 min, c) 15 min y d) 20 min. Microscopía *SEM* del IIM, UNAM.

Se obtuvieron películas dentro del rango de espesor de 12.4 nm - 88.5 nm para tiempos de depósito entre 5 y 20 min. La relación estimada entre el espesor obtenido y el tiempo de depósito sin alterar las condiciones de crecimiento con *sputtering* puede apreciarse en la figura 4.2. Esta tendencia permitió estimar los espesores de los consiguientes depósitos dentro de la

tendencia lineal obtenida como función exclusiva del tiempo de depósito.

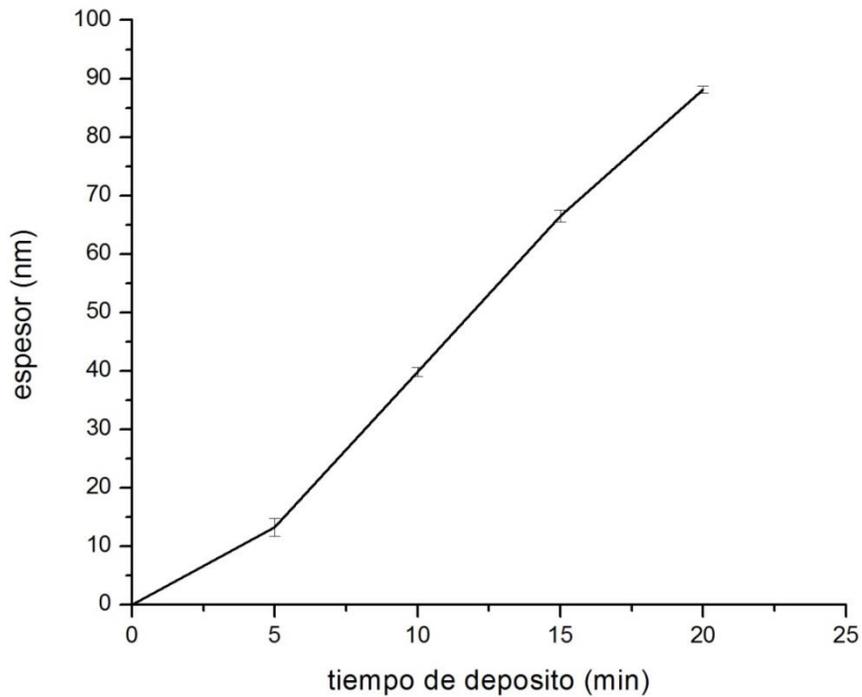


Figura 4.2. Estimación lineal del espesor obtenido en nanómetros como función del tiempo de depósito en minutos con la técnica de pulverización catódica.

Los espesores seleccionados para las películas sometidas a irradiación corresponden a tiempos de depósitos de 5, 8, 10 y 20 minutos que, de la relación obtenida corresponden a espesores de 13.2 ± 1.5 nm, 29.2 ± 1.2 nm, 39.8 ± 0.7 nm y 66.5 ± 1.0 nm respectivamente. Para fines prácticos, en este trabajo los espesores de las películas depositadas sobre silicio han sido etiquetados como 14 nm, 30 nm, 40 nm y 65 nm.

La caracterización del espesor de las películas se realizó únicamente para las muestras depositadas sobre Silicio, pues este material puede cortarse fácilmente lo que permitió medir directamente la sección transversal de la película mediante microscopía electrónica de barrido. Esta técnica es idónea para medir espesores en el rango de decenas de nanómetros donde los perfilómetros no poseen la resolución suficiente.

Debido a que las condiciones de depósito sobre los dos tipos de sustratos utilizados fueron exactamente iguales, se puede asumir que las muestras sobre vidrio poseen la misma tendencia lineal del espesor que aquellas depositadas sobre Silicio. No obstante sus espesores no son necesariamente los mismos debido a las diferentes propiedades de cada sustrato, éstos deben ser parecidos. De aquí en adelante, nos referiremos a los espesores de las películas sobre vidrio como: 1, 2, 3 y 4, que respectivamente corresponden a los espesores de ~14, ~30, ~40 y ~65 nm medidos sobre Silicio.

4.2. Tratamiento térmico con láser pulsado.

El tratamiento térmico con la técnica láser consistió en la irradiación de películas delgadas de oro previamente depositadas sobre vidrio y Silicio. Los resultados que se presentan en esta sección corresponden a las películas depositadas sobre sustratos de vidrio, que por ser transparentes para longitudes de onda dentro de la región visible del espectro electromagnético son adecuados para su caracterización mediante espectroscopía UV-Vis. Los análisis mediante esta espectroscopía permiten determinar si hay nanoestructuración de la película; hay que recordar que la banda de resonancia del plasmón para el oro se encuentra típicamente en longitudes de onda entre 520 y 580 nm, lo cual corresponde a la región visible del espectro.

Siguiendo la metodología descrita en el capítulo anterior, se estudió la influencia de tres parámetros sobre la formación de nanopartículas: la de la fluencia, la del espesor inicial de la película de Au y la del número de pulsos. A continuación se presentan los resultados obtenidos en cada etapa y se discuten las relaciones obtenidas por éstos.

4.2.1. Influencia de la fluencia o densidad de energía.

Esta etapa del experimento se llevó a cabo irradiando las muestras con 5 pulsos consecutivos a una frecuencia de 10 Hz con las siguientes fluencias: 50, 60, 100, 200 y 300 mJ/cm^2 . Estos valores de la fluencia han sido utilizados previamente por otros autores [29, 49, 50] para la nanoestructuración de películas metálicas con espesor menor a 10 nm e incluso en el límite de percolación. No obstante dichos espesores son mucho menores a los utilizados en el presente trabajo, nuestro estudio permite responder si estos valores de fluencia son suficientes para formar las nanopartículas en muestras de incluso 65 nm de espesor.

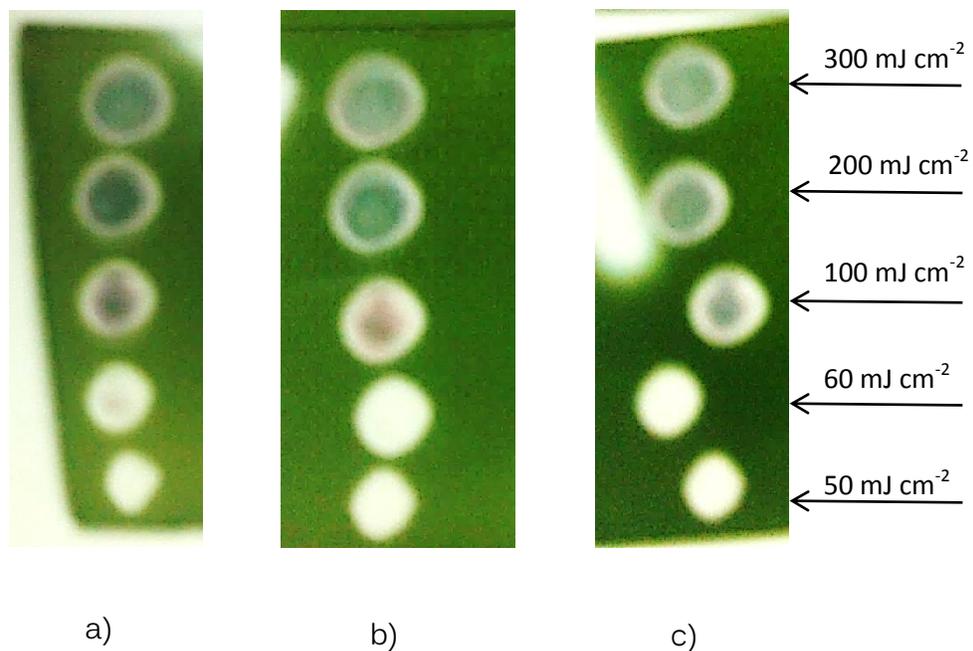


Figura 4.3. Muestras de películas de Au sobre vidrio de a) espesor 1 (~ 14 nm), b) espesor 2 (~ 30 nm), y c) espesor 3 (~ 40 nm) que recibieron el tratamiento térmico de láser pulsado descrito anteriormente. Puede observarse a simple vista el cambio en la tonalidad sobre el vidrio conforme aumenta el valor de la fluencia.

En la figura 4.3 se muestran fotografías de tres muestras de diferentes espesores (14, 30 y 40 nm) después de ser irradiadas. A simple vista puede

apreciarse el cambio de coloración para diferentes valores de la fluencia aplicada, lo que indica que la película sufrió cambios distintos en sus propiedades ópticas.

Las muestras irradiadas se caracterizaron por espectroscopía UV-Vis y por microscopía electrónica de barrido *SEM*. Para el caso de espectroscopía, se determinaron las fluencias para las que se observa la resonancia del plasmón de superficie (SPR por *Surface Plasmon Resonance*). Posteriormente se realizó un análisis del desplazamiento del máximo de la banda de resonancia del plasmón, λ_{SPR} , como función de la fluencia. En las imágenes de *SEM* donde se encontró la presencia de nanopartículas se llevaron a cabo conteos para estimar la distribución de tamaños.

Espectros de absorción

Se obtuvieron los espectros de absorción de todas las muestras irradiadas para analizar cualitativamente la transformación del material en nanoestructuras y determinar bajo qué condiciones se observa el plasmón de superficie.

La figura 4.4a muestra de manera representativa los espectros de absorción de una muestra de espesor 1 (~14 nm) a) después de ser irradiada a diferentes fluencias y b) antes de recibir el tratamiento ($F=0$).

Se observa que para la menor fluencia, 50 mJ/cm^2 , el espectro de absorción no presenta el plasmón, lo cual sugiere que la que la densidad de energía administrada no ha sido suficiente para lograr la formación de nanoestructuras. Sin embargo, es evidente que ésta se encuentra muy lejos de presentar las mismas características de la película que no ha recibido irradiación (figura 4.4 b). De hecho, a simple vista (figura 4.3a) se puede observar que la película aparentemente ha sido, sino completamente, en gran parte desprendida del substrato en el área que ha recibido los pulsos

pues el espectro de absorción se asemeja más al del vidrio solo para estas longitudes de onda.

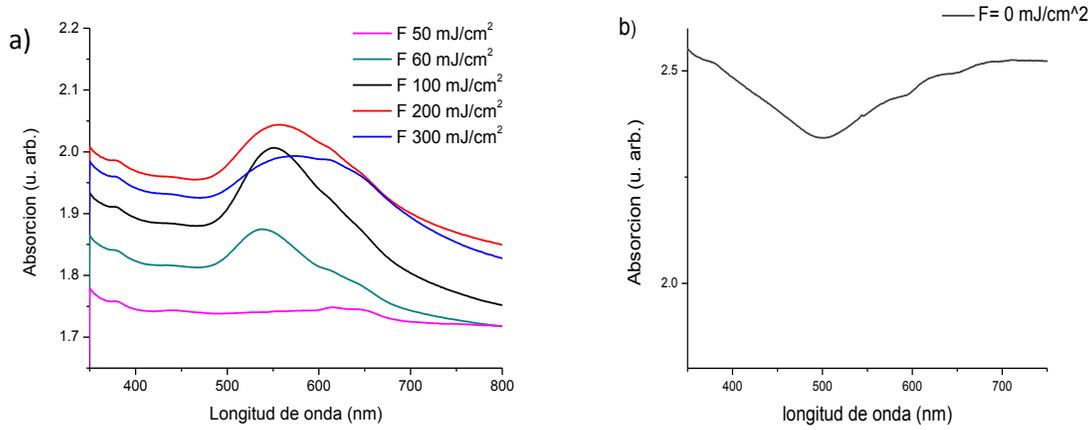


Figura 4.4 Espectros de absorción de las películas de Au de espesor 1 (~ 14 nm) que: a) recibieron el tratamiento láser de 5 pulsos con la serie de fluencias: 50, 60, 100, 200 y 300 mJ/cm² y b) Se muestra para comparación la espectrografía de absorción de la misma película que no recibió tratamiento láser (fluencia 0).

Para algún valor cercano a 60 mJ/cm², se alcanza la fluencia umbral pues la mayoría de los espectros de absorción obtenidos de muestras irradiadas con esta fluencia, presenta la forma característica de la banda de resonancia del plasmón de superficie (figura 2.9), aunque siempre que se observa, su amplitud es pequeña comparada con las fluencias un poco mayores. Es relevante hacer el comentario que hubo casos en los que para esta fluencia no se observó el plasmón de superficie, lo cual nos hace suponer que la fluencia umbral es muy cercana a este valor para las condiciones utilizadas. En el caso expuesto en la figura 4.4 el máximo para esta fluencia se encuentra en $\lambda_{SPR} = 539$ nm.

Para las películas irradiadas con 100 mJ/cm² siempre se observó tal banda para todos los espesores. Además, es con esta fluencia para la que, en general, se obtiene una banda de resonancia mejor definida, esto es, mayor amplitud y menor ensanchamiento, lo cual sugiere la presencia de una gran

cantidad de nanopartículas esféricas o cuasi-esféricas con una menor dispersión de tamaños. El máximo se encuentra en $\lambda_{SPR} = 552$ nm; recordemos del capítulo 2 que la longitud de onda típica que toma el plasmón para las nanopartículas de Au se encuentra entre 520 y 580 nm. Además se puede apreciar la contribución correspondiente a las transiciones interbandas para ambas bandas de resonancia lo cual es notable para nanopartículas de Au.

Al ser irradiada con $F = 200$ mJ/cm² la forma del espectro de absorción es prácticamente la misma y aunque la banda se ve un poco más ensanchada –posiblemente debido a una mayor dispersión en el tamaño– la amplitud es en este caso mayor lo cual sugiere mayor densidad de nanopartículas. Sin embargo, el máximo se alcanza en $\lambda_{SPR} = 556$ nm lo que podría deberse a un aumento en el tamaño promedio de las mismas.

Para la muestra representativa tratada con la mayor fluencia, $F = 300$ mJ/cm², el plasmón se aprecia aún menos intenso y con menor definición, pues se ha ensanchado aún más y su máximo se ha recorrido nuevamente, $\lambda_{SPR} = 573$ nm. A simple vista adquirió una coloración más intensa sobre el sustrato para todos los espesores tratados, como se muestra en la figura 4.3.

Lamentablemente la información que podemos obtener de este gráfico es más bien cualitativa comparando las bandas de absorción obtenidas para diferentes fluencias y conociendo las causas que pueden ocasionar cambios en su forma y posición (tabla 2.1).

Los espectros de absorción de las muestras de los demás espesores mostraron una tendencia parecida a la de la Fig. 4.4. Sin duda el cambio más importante en todos los casos se encuentra entre las fluencias de 50 y 100 mJ/cm². Para la primera fluencia, 50 mJ/cm², nunca se observó la banda de absorción característica del plasmón, pero ésta siempre apareció para 100 mJ/cm². Este resultado indica que el valor de la fluencia umbral se encuentra

acotado entre estos dos valores. Con la finalidad de estudiar la reproducibilidad de estos resultados, se realizaron varias repeticiones de cada experimento y para todos los ensayos se obtuvieron los espectros de absorción. Así, se observó que para la fluencia de 60 mJ/cm^2 , en diferentes ensayos bajo las mismas condiciones no siempre apareció el plasmón, lo cual sugiere que el valor umbral de formación de nanoestructuras es muy cercano a esta fluencia, aunque no ha sido objetivo de esta tesis el cálculo de la fluencia umbral para la formación de nanopartículas.

De los espectros de las muestras de diferentes espesores (no mostrados aquí) se obtuvieron los gráficos mostrados en la figura 4.5, que corresponden a la posición del máximo de la banda de resonancia del plasmón λ_{SPR} en función de la fluencia. Los puntos representan el promedio obtenido de todas las repeticiones bajo cada fluencia y las barras de error a la desviación estándar. Puede apreciarse que para el menor espesor, la posición del plasmón λ_{SPR} se mantiene casi constante. Esto es consistente con el resultado reportado por Rodríguez *et al.* [29] que utilizó películas de Au muy delgadas en el límite de percolación. Sin embargo, para espesores mayores tiende a haber un ligero corrimiento al rojo en todos los casos al aumentar la fluencia.

El hecho de que la banda de resonancia del plasmón sufra un corrimiento al rojo (*i.e.* se desplace hacia longitudes de onda mayores) puede deberse a varias razones:

- 1) la forma de las nanopartículas ya no es principalmente esférica.
- 2) el tamaño de las nanopartículas aumenta.
- 3) las distancias al vecino más cercano disminuyen
(con respecto al radio de las nanopartículas).
- 4) se ha incrementado la constante dieléctrica del medio.

Podemos suponer que en nuestro caso el corrimiento no se debe a un cambio significativo en la forma de las nanopartículas. Esta suposición se basa en que los resultados previos por otros autores [29, 49, 54] muestran las nanopartículas producidas por irradiación con láser poseen típicamente forma esférica. Más aún, en nuestros resultados de microscopía electrónica de barrido, que se presentarán más adelante, no se observan geometrías significativamente diferentes a la esférica. Sin embargo, las demás características deben ser consideradas en el desplazamiento del plasmón. Es más probable que el corrimiento se deba a cambios en el tamaño promedio de las nanopartículas y a la separación entre éstas, esto se analizará mediante imágenes por microscopía electrónica en la siguiente sección. Para las fluencias más altas también podemos pensar que el cambio en la constante dieléctrica del medio pudo haber contribuido en el corrimiento al rojo observado. Los autores Henley *et al.* [50] mostraron que algunas nanopartículas pueden formarse dentro del vidrio cuando se utilizan fluencias altas y películas relativamente gruesas. En este caso algunas nanopartículas estarían rodeadas de aire, otras de vidrio e incluso una combinación de estas dos posibilidades, lo que provocaría cambios en la absorbancia observada. La explicación otorgada por los autores consiste en que con fluencias altas, además de la película de Au, una capa delgada de la superficie del vidrio también se funde y evapora. Un tiempo después de que terminó el pulso láser, el material evaporado se condensa nuevamente en la superficie del substrato debido al confinamiento que sufre en una región cerca del mismo debido a la presión ambiente. Como la solubilidad del metal en el vidrio es baja, el material condensado forma nanopartículas metálicas embebidas en una matriz de vidrio. En nuestro caso no podemos asegurar que las nanopartículas se forman dentro del material, pues las técnicas de caracterización utilizadas no otorgan tal información. Sin embargo es un factor que debe ser tomado en cuenta para la interpretación de los espectros

de absorbancia y constituye una línea de investigación a desarrollar en el futuro.

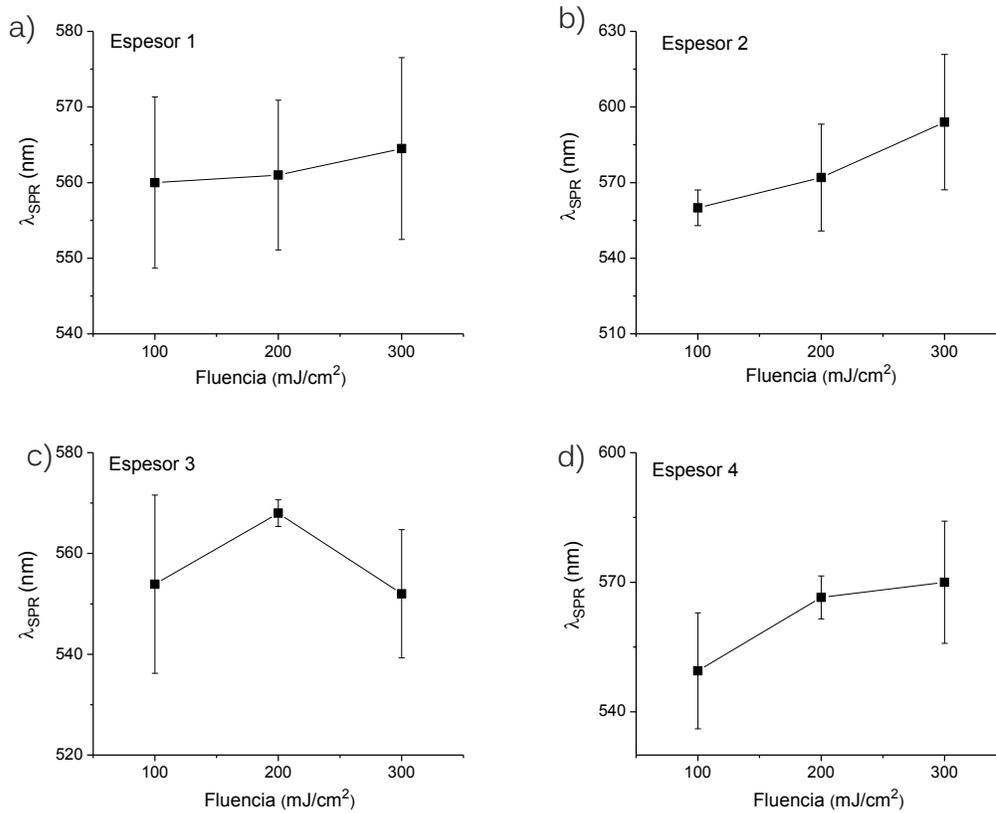


Figura 4.5. Longitud de onda del máximo de la banda de absorción λ_{SPR} (posición del plasmón) como función de la fluencia para diferentes espesores de las películas de Au: a) espesor 1 (~14 nm); b) espesor 2 (~30 nm); c) espesor 3 (~40 nm) y d) espesor 4 (~65 nm).

Microscopía SEM

Se obtuvieron micrografías mediante SEM de las muestras de espesor 2 (~30 nm) irradiadas con diferentes valores de la fluencia (figura 4.6).

Para la fluencia más baja utilizada, no se aprecia – al menos no significativamente – la presencia de nanopartículas, lo cual sugiere que la energía entregada a través de la irradiación no ha sido suficiente para lograr la transformación de la película delgada en nanopartículas. Este resultado es consistente con el espectro de absorción de la muestra irradiada con 50

mJ/cm² mostrado en la figura 4.4, en donde no aparece la banda de absorción característica de las nanoestructuras. Aunque no ha sido objeto de este trabajo calcular con precisión el valor umbral de la fluencia para el cual se obtienen nanopartículas bajo las condiciones escogidas para este experimento, sí ha sido un objetivo acotar los valores que favorecen la nanoestructuración de la película mediante el tratamiento láser y puede apreciarse que para el segundo valor de la fluencia utilizado, 60 mJ/cm², (figura 4.6c) hay presencia de estructuras tipo filamentos lo cual es consistente con la teoría del *dewetting* descrita en el capítulo 2. Y además sugiere que el valor de la fluencia umbral para la formación de nanopartículas es muy cercano, aunque no se ha alcanzado aún pues de haber recibido un poco más de energía, dichos filamentos hubieran podido romperse en pequeñas esferas gracias a la inestabilidad de *Rayleigh-Plateau* [16]. Para el siguiente valor de la fluencia, 100 mJ/cm², (figura 4.6d) se aprecia claramente la presencia de pequeñas esferas de Au por lo que se ha superado el valor de dicho umbral. De igual manera la fluencia 200 mJ/cm² de también da lugar a la formación de nanopartículas esféricas aunque la dispersión de tamaños en la muestra obtenida es un tanto distinta.

Finalmente, para la última fluencia, 300 mJ/cm² (figura 4.6f), se aprecia, además de la ausencia de nanopartículas, la aparición de cráteres, lo cual ha sido reportado anteriormente para valores de fluencia similares a los utilizados en este trabajo [29, 51]. Es posible que para altos valores de la fluencia como es este último caso, las nanopartículas se hayan evaporado por la alta potencia del láser o se encuentren embebidas dentro del substrato [50,52].

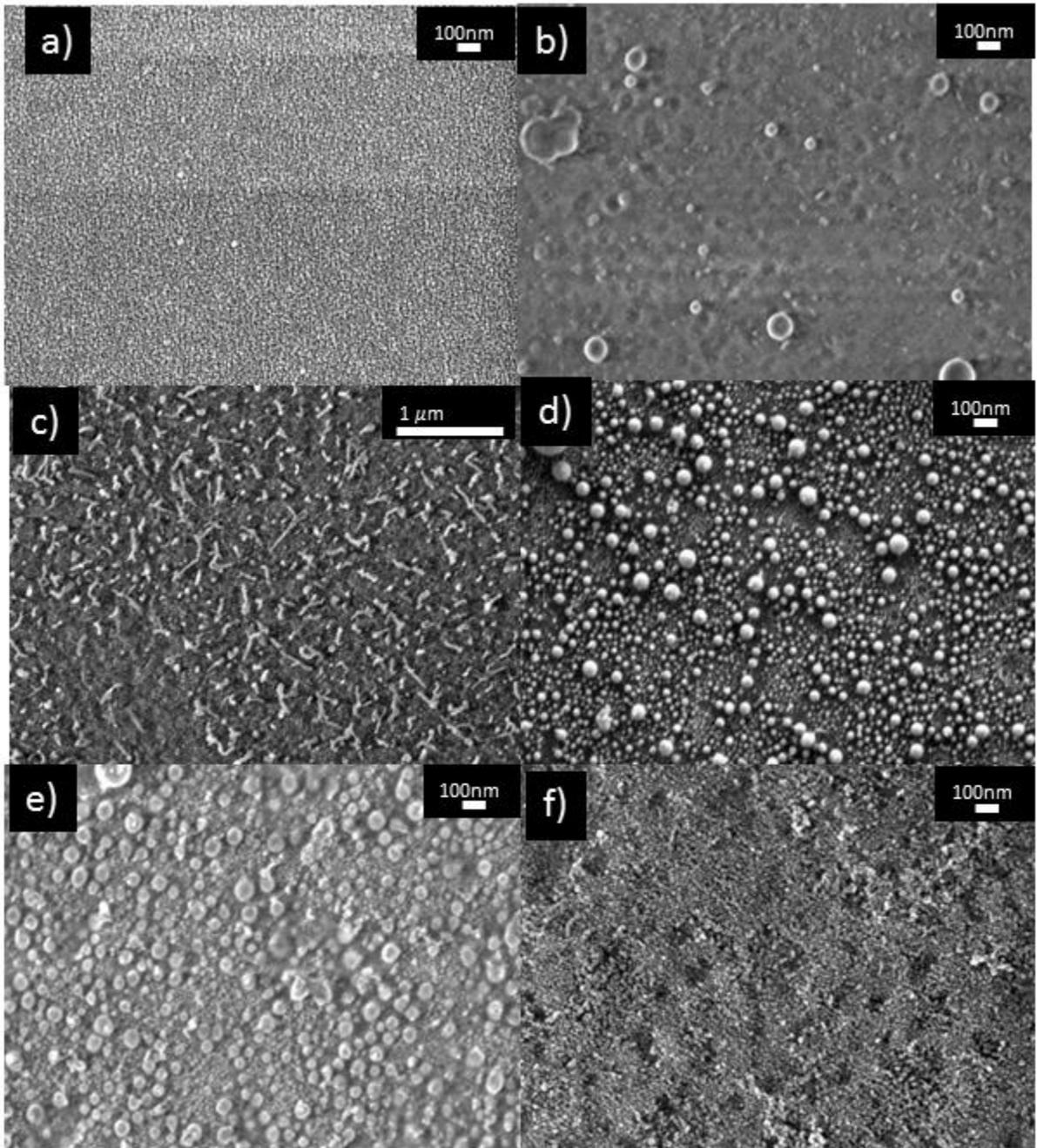


Figura 4.6. Micrografías obtenidas durante el desarrollo de este trabajo. Película de Au con espesor 2 (~30 nm) irradiada con 5 pulsos y diferentes fluencias: a) película sin irradiar ($F=0$ mJ/cm^2), b) $F=50$ mJ/cm^2 , c) $F=60$ mJ/cm^2 , d) $F=100$ mJ/cm^2 , e) $F=200$ mJ/cm^2 y f) $F=300$ mJ/cm^2 . Imágenes obtenidas con el microscopio electrónico de barrido SEM propiedad del IFUNAM.

Como puede observarse en la figura 4.6.f), para la mayor fluencia estudiada ($F=300 \text{ mJ/cm}^2$) se aprecian cráteres en la superficie del substrato. Su formación se debe posiblemente a la fusión local del substrato, seguidos por posibles explosiones del material calentado como consecuencia de la irradiación del láser. Esta explosión produciría un cráter en el lugar donde habría habido una nanopartícula y el substrato hubiera excedido su punto de fusión [29,51].

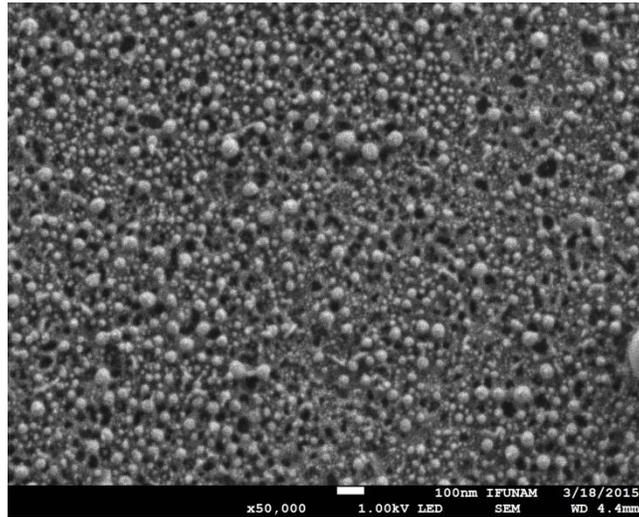


Figura 4.7. Microscopía obtenida durante el desarrollo de este trabajo. Película de Au de espesor 3 ($\sim 40 \text{ nm}$) irradiada con 5 pulsos a una $F = 200 \text{ mJ/cm}^2$. Imagen obtenida con el microscopio electrónico de barrido propiedad del IFUNAM.

No obstante, no está claro cuál es el mecanismo por el que se forman los cráteres, es un hecho que su densidad y diámetro promedio aumentan con la fluencia y el número de pulsos [51]. Esta hipótesis es consistente con nuestros resultados pues la presencia de cráteres solamente se observó para fluencias altas. Un ejemplo se muestra en la figura 4.7 donde se puede apreciar la presencia de agujeros o cráteres en la micrografía de una de las muestras tratada con una fluencia de 200 mJ/cm^2 . Más aún, la interacción entre concavidades como los cráteres también puede producir efectos en la banda de resonancia del plasmón y es posible que sea un factor adicional en

la forma y posición que presentan algunos espectros de absorción que no fueron caracterizados mediante microscopía *SEM*.

Las imágenes obtenidas con el microscopio electrónico de barrido donde pudo observarse la presencia de nanopartículas se utilizaron para determinar el tamaño promedio y la distribución de las mismas. El método descrito en la sección 3.4.1 fue utilizado para realizar conteos de todas las micrografías obtenidas en las que se observó presencia de nanopartículas (figura 4.6d y 4.6e). En la figura 4.8 se muestran los histogramas obtenidos con las frecuencias de todas las imágenes analizadas de las muestras de espesor 2 (~40 nm) irradiadas con: 4.8a) fluencia de 100 mJ/cm²; y 4.8b) 200 mJ/cm².

Al realizar los conteos se obtuvieron histogramas bimodales y trimodales, es decir, que predomina la presencia de dos y tres tamaños de nanopartículas respectivamente. Para el primer caso ($F=100$ mJ/cm²) se han obtenido nanopartículas con diámetros de **19.3 ± 5.3 nm** y de **43.4 ± 4.4 nm**. Para el segundo caso ($F=200$ mJ/cm²), se puede apreciar en el histograma tres distribuciones de tamaños: las nanopartículas de menor tamaño promediaron un diámetro de **18.2 ± 2.9 nm**, las de tamaño medio en promedio presentan un diámetro de **46.4 ± 10.1 nm**, y las de mayor tamaño que contribuyen de manera mínima, **82.5 ± 3.7 nm**. Como resultado de estos conteos puede apreciarse que la distribución de la fluencia de 200 mJ/cm² presenta una gran cantidad de nanopartículas pequeñas, a pesar de una mayor dispersión en sus tamaños. Esto es consistente con Henley et al. 2005 [16] quienes proponen que al aumentar el valor de la fluencia, las partículas ya formadas empiezan a romperse en partículas más pequeñas. La tercera distribución de nanopartículas en la muestra irradiada con 200 mJ/cm², tiene un diámetro promedio mayor a los encontrados utilizando 100 mJ/cm². Estas partículas relativamente más grandes (diámetro aproximado de 82.5 nm) podrían ser el resultado de la fusión de varias nanopartículas suficientemente cercanas, formadas en alguno de los primeros pulsos. Ya se ha reportado

que al irradiar un conjunto de nanopartículas con pulsos de ns, se puede obtener dos resultados simultáneamente: la formación de múltiples partículas más pequeñas debido al rompimiento de las iniciales y la formación de partículas más grandes posiblemente por la fusión de las iniciales [51].

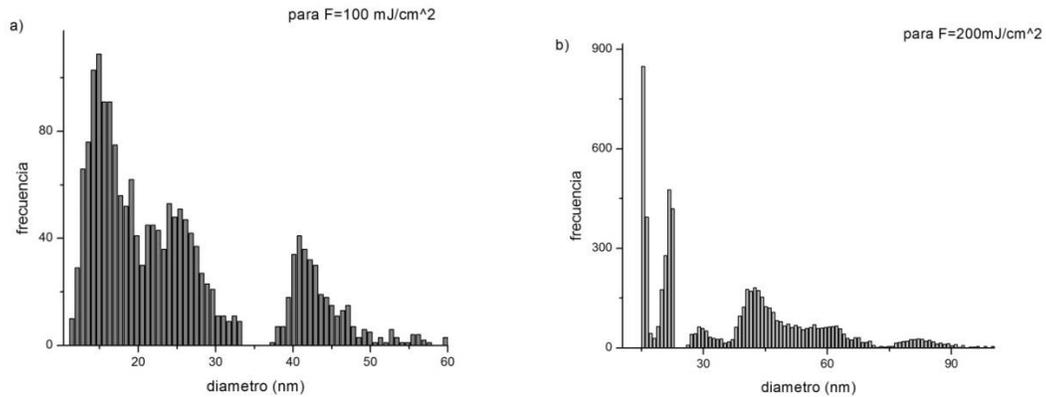


Figura 4.8. Histogramas que muestran la distribución de tamaños en las muestras con espesor 2, irradiadas con 5 pulsos a las fluencias: a) $F=100 \text{ mJ/cm}^2$ y b) 200 mJ/cm^2 .

De los resultados de esta sección se pueden distinguir tres regímenes dependientes de los valores de la fluencia aplicada. El primero es el régimen por debajo del umbral de nanoestructuración, la película sufre cambios e incluso aparentemente se desprende del sustrato (ver Fig. 4.3) pero no hay formación de nanopartículas. El segundo régimen es para el cual se logra la formación de nanopartículas esféricas con valores de la fluencia intermedios. Para el caso estudiado, la película de Au de aproximadamente 30 nm de espesor irradiada con 5 pulsos, dichos valores se encuentran por encima de 60 y debajo de 300 mJ/cm^2 .

Finalmente el régimen de altas fluencias corresponde a un régimen ablativo que evapora completamente las nanopartículas del sustrato o bien las implanta dentro de éste dejando en su lugar cráteres sobre los restos de la película metálica y muy posiblemente alterando también la morfología del mismo sustrato de vidrio.

4.2.2. Influencia del espesor de la película inicial.

Para esta etapa del experimento las películas delgadas de los cuatro espesores (~14, ~30, ~40 y ~65 nm) fueron irradiadas con la fluencia $F=100$ mJ/cm^2 y cada una recibió un total de 5 pulsos con una frecuencia de 10 Hz.

El valor de la fluencia escogido para este análisis corresponde a aquel en el que se encontraron los espectros de absorción con una clara banda de absorción de resonancia del plasmón, indicando la presencia de nanoestructuras.

Espectros de absorción

Se obtuvieron espectros de absorción de las muestras de diferente espesor para diferentes ensayos realizados a lo largo del desarrollo de este trabajo, de manera representativa se aprecian los espectros de una de las muestras en la figura 4.9.

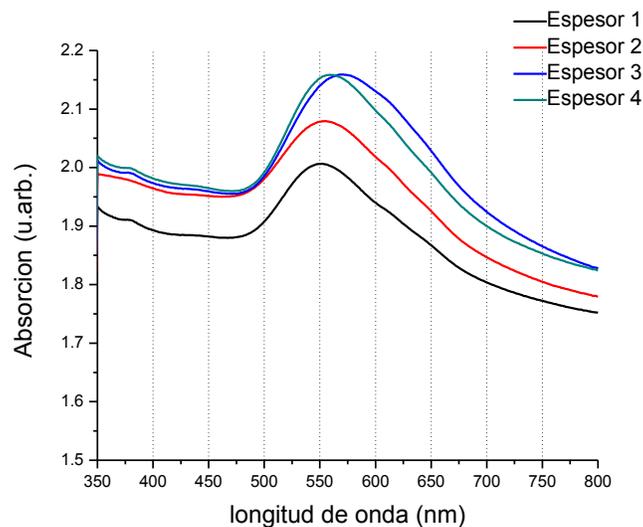


Figura 4.9. Espectros de absorción representativos de tratamientos hechos sobre los diferentes espesores con $F=100$ mJ/cm^2 y acumulando 5 pulsos.

Claramente puede apreciarse un cambio tanto en la intensidad como en la posición del máximo de la banda de absorción como función del espesor de la película inicial. Nuevamente puede observarse la contribución de la interacción interbandas en todos los casos (como ejemplo véase la figura 2.11).

El aumento en la intensidad de la banda al aumentar el espesor puede deberse a la presencia de nanopartículas suficientemente pequeñas (por debajo de los 50 nm aproximadamente) que aumentan de tamaño. El ancho que presentan las bandas puede bien ser resultado de la amplia dispersión de tamaños obtenidos en cada muestra, que no es significativamente distinto para todos los espesores. Otro resultado visible de la figura anterior es que la absorción aumenta conforme aumenta el espesor [55] lo cual es de esperar pues con el aumento del espesor mayor es la cantidad de material que puede ser estructurado y la densidad de nanopartículas debe ser mayor.

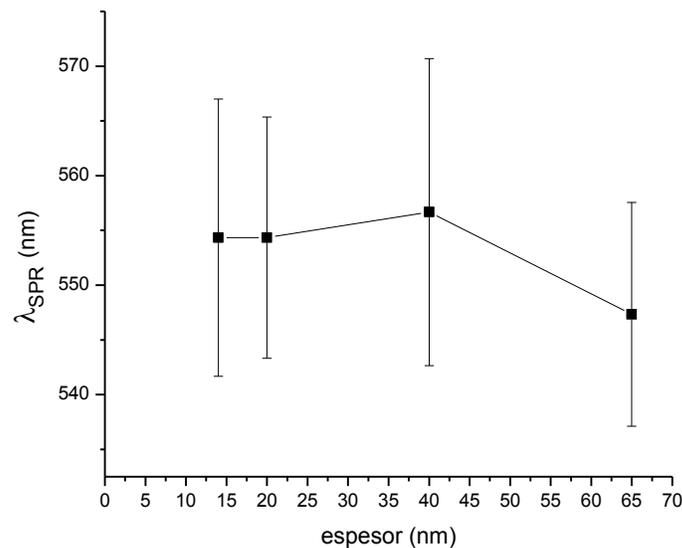


Figura 4.10. Relación entre la longitud de onda de la posición del máximo de la banda de absorción (posición del plasmón) y el espesor de la película original para tratamientos hechos con 5 pulsos a una fluencia de 100 mJ/cm^2 .

La figura 4.10 muestra la posición del máximo de la banda de resonancia del plasmón λ_{SPR} , como función de la variable estudiada en esta sección que es el espesor de la película delgada inicial tratada. Al igual que en la sección anterior, los puntos representan el valor promedio calculado con los datos de distintas repeticiones y la barras de error la desviación estándar.

Para los primeros tres espesores, a mayor espesor se presenta un ligero corrimiento al rojo por parte del máximo de la banda de resonancia del plasmón, lo cual puede ser consecuencia del aumento en el tamaño de las partículas, aunque no es necesariamente la única causa de dicho efecto [34]. En este caso es más probable que dicho corrimiento se deba a la contribución de las interacciones entre nanopartículas, que presentan distanciamientos similares en los tres primeros espesores tratados, de ahí que el corrimiento no sea tan evidente.

Otra posible causa para el corrimiento al rojo de la banda podría ser el cambio en la constante dieléctrica del medio pues nuevamente los tratamientos producen un cambio en la coloración sobre el sustrato. Sin embargo, en este estudio no tenemos modo de comparar con otras muestras en donde no se vea el cambio en la coloración. Se necesitaría un estudio más detallado para conocer cómo influye el espesor en el posible cambio de la constante dieléctrica del medio circundante.

Sin embargo, para el espesor 4 (aproximadamente de 65 nm) se aprecia un corrimiento al azul, es decir, hacia menores longitudes de onda. Esto puede deberse a un aumento en la distancia entre nanopartículas, lo cual se confirmará en los resultados de microscopía mostrados más adelante. Los grandes espaciamientos entre las partículas que producen una reducción en las interacciones entre ellas (recordemos que la interacción de tipo electrostático va como $1/R^2$, siendo R la distancia) y esto a su vez afecta el valor de λ_{SPR} .

Microscopía *SEM*

En las imágenes obtenidas por microscopía *SEM* mostradas en la figura 4.11, puede apreciarse a simple vista la forma esférica de las nanopartículas en todas las muestras. Además, al menos para los espesores 1, 2 y 3 (entre ~14 y ~40 nm) se observan nanopartículas muy similares en tamaño y espaciamiento entre ellas, aunque sí hay una pequeña tendencia de reducción de tamaño mientras el espesor aumenta. Esto es posible dado que entre mayor es el espesor aumenta también la eficiencia con la que la película absorbe la radiación y ésta es convertida en calor por procesos de difusión térmica, lo cual haría más eficiente la fusión de la misma y la formación de nanopartículas más pequeñas.

Para el caso del mayor espesor estudiado (espesor 4) a simple vista se aprecia un resultado diferente, pues evidentemente hay formación de partículas de gran tamaño que también presentan grandes espaciamientos entre ellas, en comparación con las escalas obtenidas en los casos anteriores. Dado que el espesor inicial de la película delgada es grande, este resultado conforma un régimen distinto con propiedades diferentes puesto que los tamaños de las partículas obtenidas son tan grandes que estos resultados ya no pertenecen a la nanoescala, de hecho podríamos referirnos a este resultado como microestructuración.

Es de esperar, que los resultados de los espectros de absorción presenten propiedades diferentes y también tengan que ser considerados bajo un nuevo régimen dada la nueva escala.

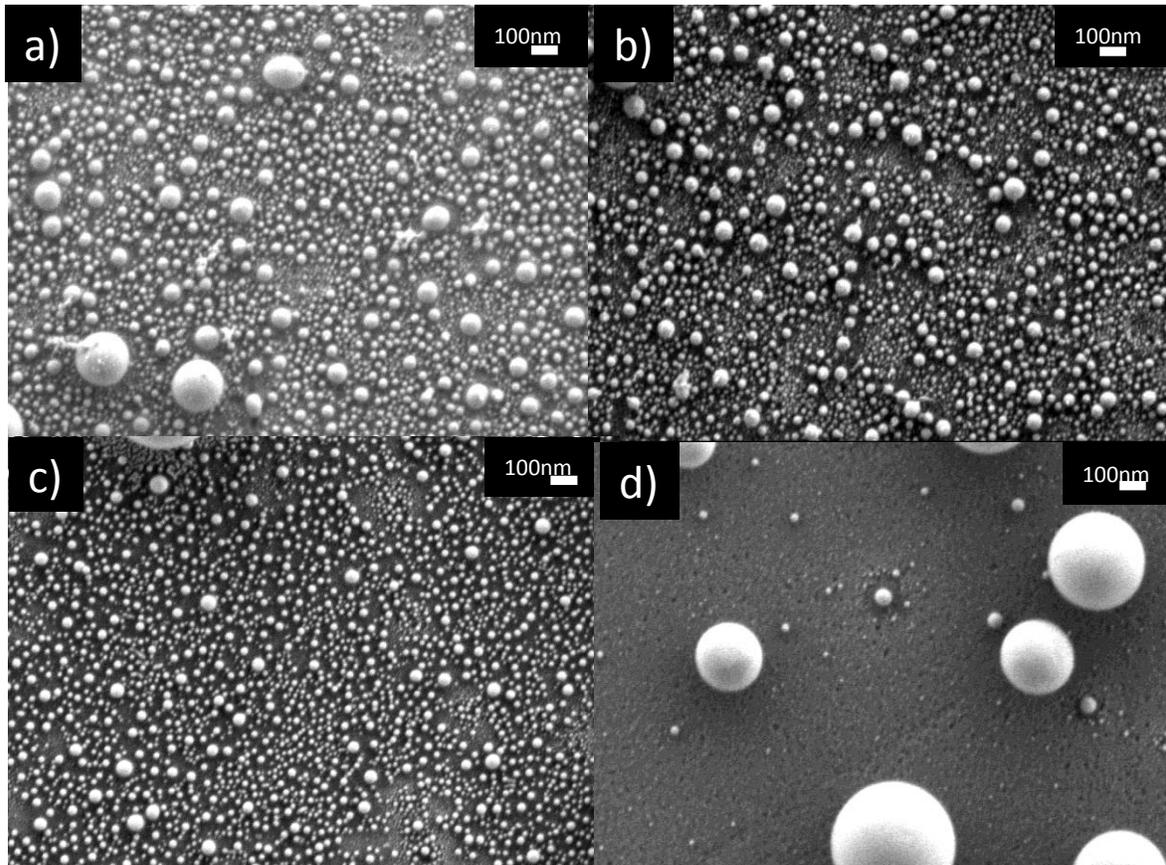


Figura 4.11. Micrografías obtenidas durante el desarrollo de este trabajo. Tratamientos térmicos láser de 5 pulsos con $F=100 \text{ mJ/cm}^2$ para diferentes espesores: a) espesor 1; b) espesor 2; c) espesor 3 y d) espesor 4. Imágenes obtenidas en el microscopio *SEM* del IFUNAM.

La figura 4.12 muestra los histogramas de la frecuencia de los diámetros obtenidos de los conteos hechos con Matlab. Puede observarse que sin duda el diámetro promedio de las nanopartículas obtenidas depende del espesor de la película delgada inicial.

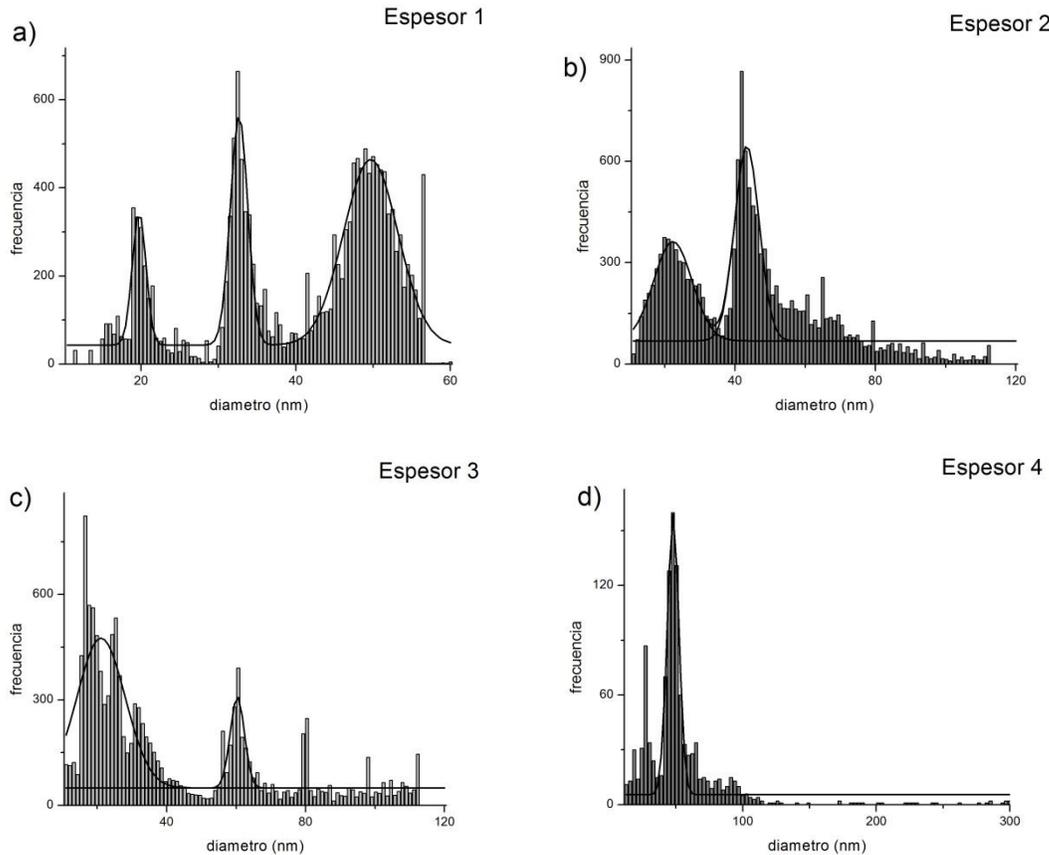


Figura 4.12. Histogramas de las distribuciones de los diámetros de las nanopartículas obtenidas para $F=100 \text{ mJ/cm}^2$ y 5 pulsos en: a) espesor 1, b) espesor 2, c) espesor 3, d) espesor 4.

Para el espesor 1 se tienen tres distribuciones con los tamaños promedio de: $19.8 \pm 3.0 \text{ nm}$; $33.1 \pm 1.9 \text{ nm}$ y $49.1 \pm 4.1 \text{ nm}$ respectivamente. Para los siguientes dos espesores en tamaño se observan principalmente dos tamaños de nanopartículas cuyos diámetros según la estadística realizada son: $22.5 \pm 6.3 \text{ nm}$ y $55.0 \pm 16.4 \text{ nm}$ para el espesor 2. Los promedios para el espesor 3 son: $23.9 \pm 8.5 \text{ nm}$ y $75.6 \pm 18.0 \text{ nm}$. Por último para el mayor de

ellos, etiquetado como espesor 4, se observa una distribución más parecida a la normal con nanopartículas de diámetro promedio 52.6 ± 35.3 nm.

De los tamaños obtenidos mediante la estadística de los conteos, podemos notar que para el espesor 1 se obtienen nanopartículas de 3 tamaños diferentes con una dispersión relativamente pequeña para cada tamaño, pero una amplia dispersión de tamaños en general. Esto último provoca el ensanchamiento visto en la banda de resonancia.

Los dos espesores más parecidos 2 y 3, presentan distribuciones de tamaños similares siendo ligeramente más grandes las del espesor mayor. Sin embargo, la intensidad de la banda de resonancia del espesor 3 es significativamente mayor que la del espesor 2. Esto puede deberse a la presencia de una mayor cantidad de nanopartículas pequeñas (con diámetro menor de 50 nm) en la distribución del espesor 3. El ensanchamiento de la banda sigue siendo notable pues también lo es la dispersión de tamaños de estas dos distribuciones.

Por último, para el mayor espesor, la micrografía muestra claramente la presencia de nanopartículas grandes. La banda continúa siendo ancha dada la amplia dispersión de tamaños.

Con estos resultados es pertinente hacer el análisis que consiste en relacionar el diámetro promedio de las nanopartículas contra el espesor de la película inicial. La figura 4.13 muestra la tendencia entre estos parámetros. Se observa que en general, para mayores espesores de la película inicial, se esperan mayores tamaños en las nanopartículas formadas. Este resultado es consistente con el obtenido por otros autores [16, 55] incluso para diferentes metales.

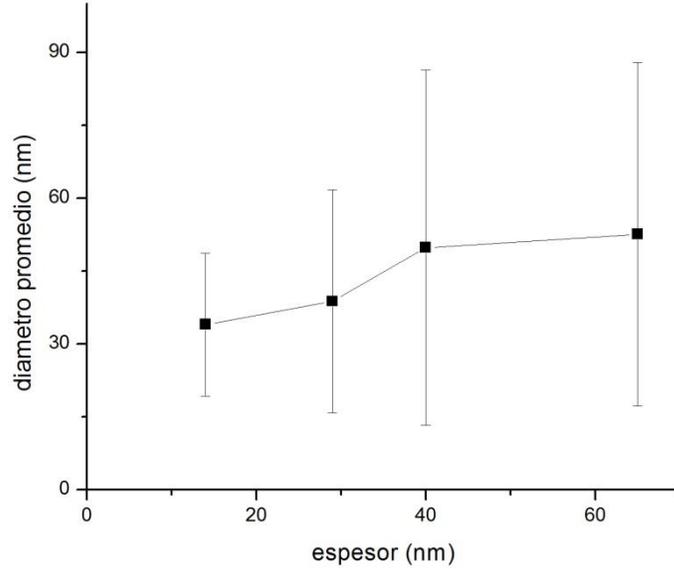


Figura 4.13. Tendencia del tamaño promedio de las nanopartículas con respecto al aumento en el espesor de la película inicial.

Sin duda el espesor inicial de la película delgada es un parámetro importante en la nanoestructuración mediante el uso de un láser pulsado. A mayor espesor, mayor será también la eficiencia de absorción de la película metálica y por lo tanto mayor energía térmica se difundirá por su superficie [55]. Es también por esta razón que se ha encontrado que el espesor también influye en el valor umbral de la fluencia necesaria para iniciar la deformación de las películas delgadas [16].

4.2.3. Influencia del número de pulsos.

Para esta última etapa, se llevaron a cabo los tratamientos de películas con un sólo espesor (espesor 3 de aproximadamente 40nm) y con una fluencia de 100 mJ/cm². Los tratamientos recibieron 1, 2, 3 y 4 pulsos con una frecuencia de 10 Hz, que corresponde a un periodo de 100 ms entre cada pulso.

Espectros de absorción

La primera caracterización, como en las etapas anteriores, fue hecha mediante espectroscopía UV-Vis, los espectros obtenidos se presentan en la figura 4.14. En ella podemos notar que para el primer pulso recibido no se aprecia un indicio claro de la formación de la banda de resonancia del plasmón en el espectro de absorción aunque es evidente que la película ha sido modificada. Al no haber una banda característica de la resonancia del plasmón, es posible que tampoco hubiera presencia de nanopartículas. Cuando la muestra ha recibido 2 pulsos, se aprecia la banda de resonancia del plasmón con poca intensidad. Con los pulsos subsecuentes ésta sigue apareciendo aunque cambia de intensidad y presenta un ligero corrimiento en su posición.

Del gráfico mostrado en la figura 4.14 también puede apreciarse el cambio en la intensidad de la banda de absorción, lo cual puede relacionarse directamente con la densidad de nanopartículas presentes en la muestra. Por alguna razón, para una muestra que ha recibido cuatro pulsos esta densidad ha disminuido con respecto a la que recibió tres.

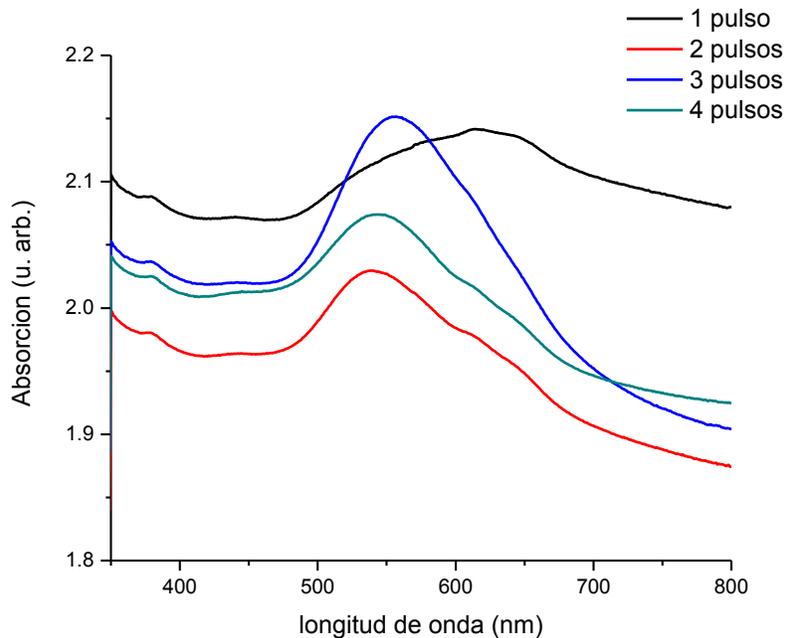


Figura 4.14. Espectros de absorción para películas de Au sobre vidrio para el espesor 2, irradiadas con $F=100\text{mJ/cm}^2$ para 1, 2, 3 y 4 pulsos.

La gráfica mostrada se ha escogido como representativa de los ensayos realizados y no quiere decir que siempre se hayan encontrado los mismos espectros. Lo anterior supone que durante la nanoestructuración con unos pocos pulsos los resultados no son exactamente reproducibles, aunque sí muestran tendencias sólidas como se discutirá más adelante.

Al analizar el desplazamiento del máximo de la banda de resonancia del plasmón λ_{SPR} , como función del número de pulsos se obtiene el gráfico mostrado en la figura 4.15. Aunque para el primer pulso no se haya apreciado una banda de absorción característica a la del plasmón de superficie, hemos tomado el máximo de la absorción observada en el espectro como referencia para mostrar el cambio obtenido para los siguientes pulsos.

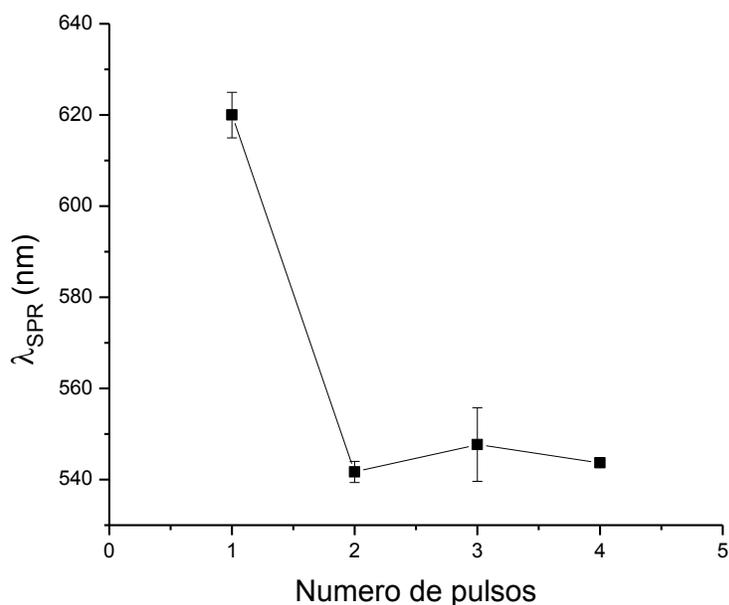


Figura 4.15. Análisis del desplazamiento del máximo de la banda de resonancia del plasmón como función del número de pulsos.

Es evidente que el mayor desplazamiento ocurre al recibirse el segundo pulso. Puesto que el primer pulso no muestra propiamente la formación de nanopartículas en el espectro de absorción, dada la ausencia de la banda de resonancia del plasmón, la gráfica muestra que es para el segundo pulso que el valor de λ_{SPR} entra en los valores típicos que se observan para el plasmón del Au (entre 520 y 580 nm). Con los pulsos subsecuentes, puede apreciarse un corrimiento primero hacia el rojo y después hacia el azul, lo que puede relacionarse con el cambio del tamaño promedio de las nanopartículas presentes con cada pulso. Más adelante se describirán los conteos hechos de las micrografías obtenidas para el número de pulsos acumulados. Es pertinente señalar, que en la figura anterior se ha graficado el promedio de las bandas de resonancia del plasmón obtenido y se le ha asociado el valor de la desviación estándar como barra de error, con ello puede notarse que justamente el valor obtenido para la acumulación de 3 pulsos es al que se ha asociado el error más grande. Dicho lo anterior, el

comportamiento atípico de este valor, puede bien entrar dentro del error considerado para estimar una tendencia más deseable.

Microscopía *SEM*

La figura 4.16 contiene las micrografías obtenidas para el estudio de la influencia del número de pulsos.

Contrario a lo que pensaríamos dado el espectro de absorción obtenido en la figura 4.14, para el primer pulso sí se observan nanopartículas ya formadas, aunque se aprecian 'sucias' e incluso "amontonadas" pues no están perfectamente definidas, posiblemente ésta sea la razón por la que la banda de resonancia del plasmón no se logra definir bien para esta muestra lo que puede ser efecto de la ausencia de interacciones bien definidas entre nanopartículas y sus vecinos más próximos. O bien, debido al hecho de estar "amontonadas" su forma puede verse confundida con el de geometrías no esféricas y tener contribuciones longitudinales y transversales que conjuntamente deforman la banda de absorción.

Para el segundo pulso se observa una mejor definición en las nanopartículas obtenidas, pareciera que el segundo pulso se ha encargado de pulirlas y dejar su superficie más uniforme.

Al haber recibido 3 pulsos (figura 4.16c) parece no observarse gran diferencia con la muestra que ha recibido solamente 2, sin embargo, hay que señalar que las nanopartículas más pequeñas han empezado a "desaparecer", o mejor dicho, se han roto en esferas más pequeñas y han incrementado la distribución de las nanopartículas más pequeñas.

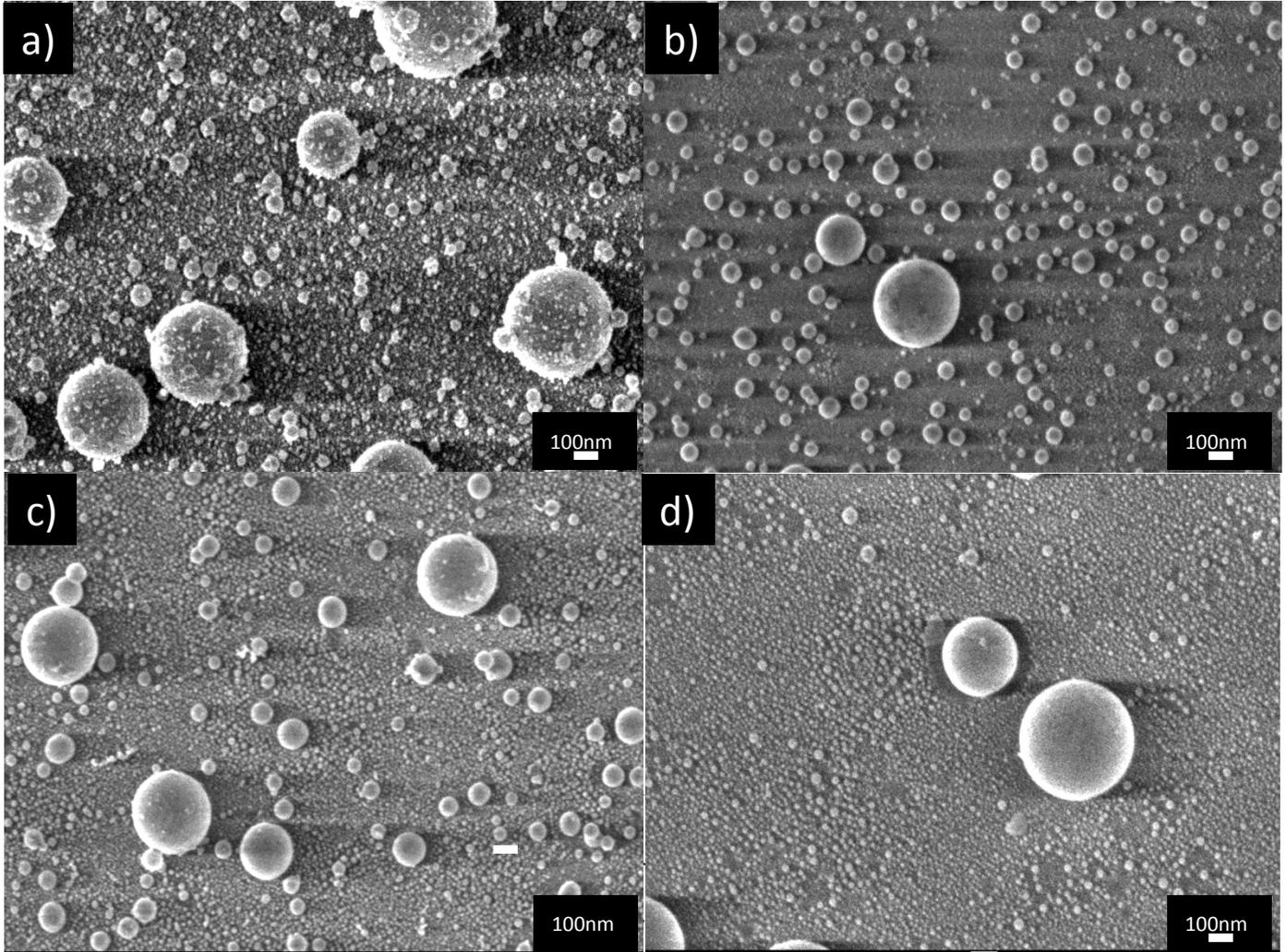


Figura 4.16. Imágenes obtenidas durante el desarrollo de este trabajo. Películas del espesor 2 irradiadas con una fluencia de $F=100 \text{ mJ/cm}^2$ y con a) 1 pulso; b) 2 pulsos; c) 3 pulsos y d) 4 pulsos. Microscopía *SEM* del IFUNAM.

Para la acumulación de 4 pulsos se observa, otra vez, un cambio en la distribución de tamaños de las nanopartículas, pues se han quedado las más grandes mientras que las demás se han hecho aún más pequeñas.

La energía que se absorbe en los pulsos siguientes a la deformación inicial, es mayormente aprovechada por las nanopartículas de menor tamaño que hasta entonces han conseguido formarse para formar partículas más pequeñas y estables. Mientras que las de mayor tamaño pareciera que siguen igual, o no han recibido energía suficiente para lograr romperse. Recordemos que esta etapa del experimento se ha realizado con una fluencia moderada, suficiente para conseguir la nano-estructuración, pero no demasiado alta como para producir cráteres o implantación.

De las múltiples micrografías obtenidas para la muestra de espesor 2 analizada en esta sección, se realizaron los conteos de nanopartículas esféricas y los histogramas de distribución de tamaños pueden apreciarse en la figura 4.17.

Los promedios de los diámetros obtenidos son para cada número de pulsos: para 1 pulso **41.9 ± 10.7 nm**; para 2 pulsos **42.3 ± 13.3 nm**, para 3 pulsos **21.9 ± 9.1 nm**, y para 4 pulsos **20.4 ± 5.3 nm**.

En todos los histogramas se alcanza a percibir una segunda distribución de nanopartículas de mayores tamaños más evidente para los casos (a) y (b), que empieza a mermar conforme aumenta el número de pulsos. Es decir, con cada pulso se incrementa el número de nanopartículas pequeñas en la distribución de tamaños.

Con estos resultados analizamos la tendencia del tamaño promedio de las nanopartículas al aumentar el número de los primeros pulsos recibidos. Dicha tendencia se encuentra en la figura 4.18.

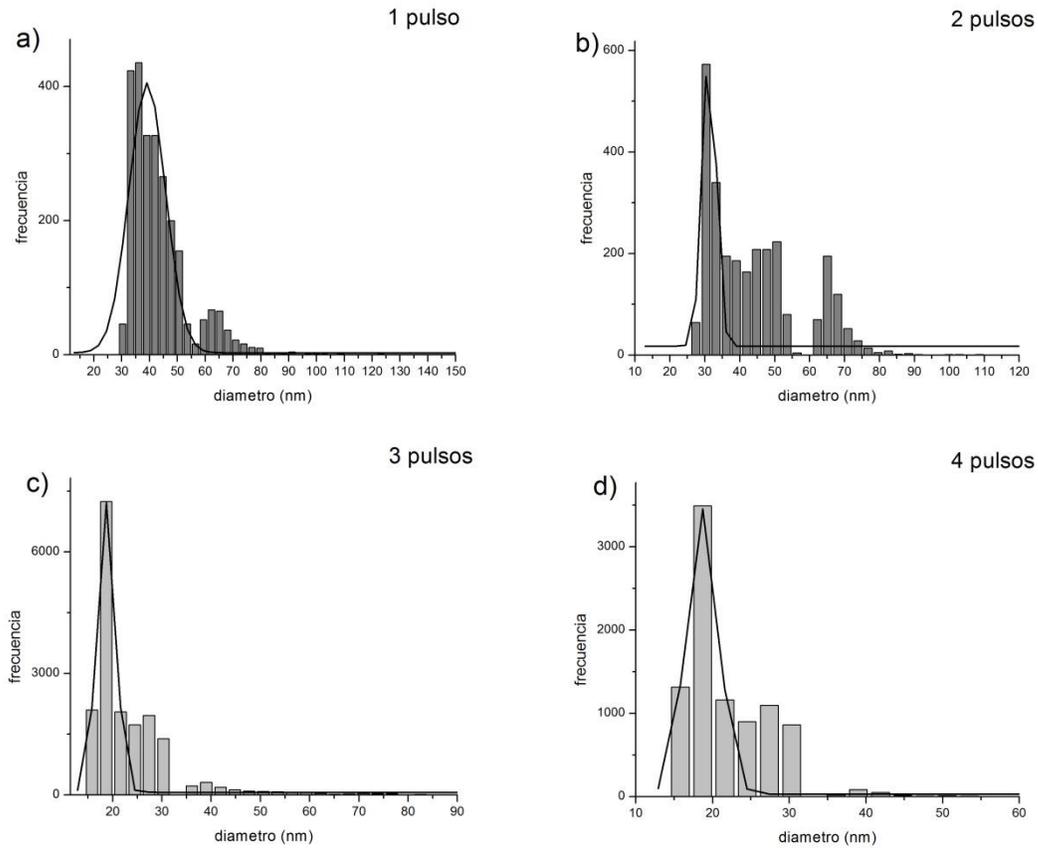


Figura 4.17. Histogramas de distribuciones de tamaños de las nanopartículas para el espesor 2 al que se le aplicó una fluencia de $F=100 \text{ mJ/cm}^2$, con: a) 1 pulso, b) 2 pulsos, c) 3 pulsos y d) 4 pulsos.

En dicha figura se aprecia que para los primeros pulsos la tendencia en el diámetro de las nanopartículas es a disminuir. Del primero al segundo pulso no hay cambio significativo en el tamaño, sin embargo en las micrografías puede apreciarse el efecto de “pulido” que proporciona el segundo pulso. Para los pulsos subsecuentes se puede ver una disminución en el tamaño promedio de las nanopartículas. Esto último muy probablemente es debido a que una vez alcanzada la deformación inicial, los pulsos siguientes continúan proporcionando energía a la muestra y esta sigue evolucionando rompiendo las esferas más grandes para formar pequeñas. Este resultado es consistente con otros reportados [53].

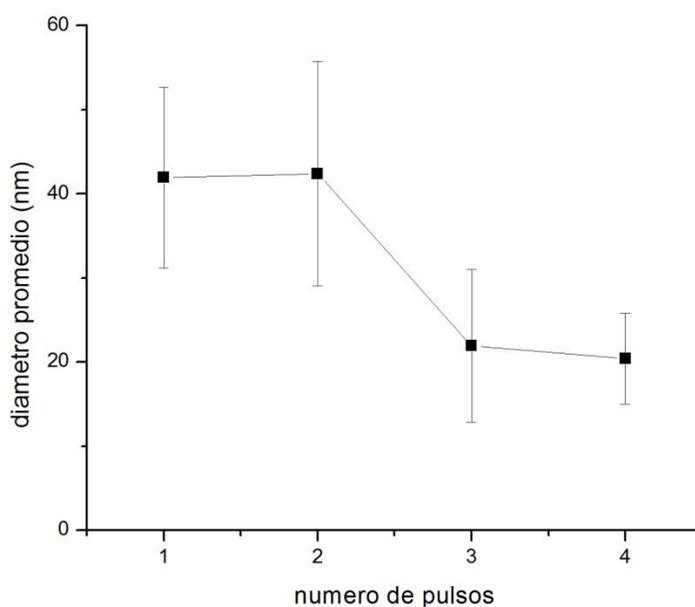


Figura 4.18. Tendencia del diámetro promedio de las nanopartículas en función del número de pulsos.

Cabe mencionar que el ciclo de calentamiento (justo después de que es absorbida la energía del pulso) y enfriamiento del metal es mucho menor que el tiempo que hay entre un pulso y el siguiente (que para este experimento fue de 100 ms pues se operó el láser a una frecuencia de 10 Hz). Así que los pulsos son prácticamente independientes en cuanto a la acumulación del calor que producen. Sin embargo, la deformación lograda por el pulso anterior, provoca que la energía sea aprovechada de diferente manera por el pulso siguiente lo cual contribuye a una evolución de la morfología de la muestra conforme aumentan los pulsos.

Asimismo, han sido reportados experimentos donde se logra una exitosa nanoestructuración y se puede apreciar la resonancia del plasmón utilizando un único pulso. Esto no entra en contradicción con los resultados aquí obtenidos, pues en dichos casos se han utilizado diferentes condiciones experimentales como la longitud de onda del láser utilizado para la irradiación, el valor de la fluencia aplicada y sobre todo el espesor de la película inicial que ha sido mucho más delgada que los espesores utilizados

en este trabajo, en ocasiones cerca del límite de percolación de la película. [29, 54, 55].

4.3. Resumen de resultados obtenidos

En la Tabla 4.1 se muestran de manera resumida los resultados más significativos obtenidos considerando la influencia de las diferentes variables estudiadas en cada etapa que conforma este trabajo: la fluencia, el espesor inicial y el número de pulsos.

	Diámetros de NP's	Observaciones
Fluencia	F=100 mJ/cm ² 19.3 ± 5.3 nm 43.4 ± 4.4 nm F=200 mJ/cm ² 18.2 ± 2.9 nm 46.4 ± 10.1 nm 82.5 ± 3.7 nm	Diferentes regímenes según la fluencia aplicada. A mayor fluencia menor tamaño de NPs
Espesor inicial	Espesor 1: 19.8 ± 3.0 nm 33.1 ± 1.9 nm 49.1 ± 4.1 nm Espesor 2: 22.5 ± 6.3 nm 55.0 ± 16.4 nm Espesor 3: 23.9 ± 8.5 nm 75.6 ± 18.0 nm Espesor 4: 52.6 ± 35.3 nm	Diferentes regímenes para espesores de la película inicial. A mayor espesor, mayor tamaño de NPs.

<p>Número de pulsos</p>	<p>1 pulso: 41.9 ± 10.7 nm 2 pulsos: 42.3 ± 13.3 nm 3 pulsos: 21.9 ± 9.1 nm 4 pulsos: 20.4 ± 5.3 nm</p>	<p>A mayor número de pulsos menor tamaño promedio de las NPs (para los primeros pulsos recibidos).</p> <p>El primer pulso es el que conlleva el mayor cambio en la morfología de la muestra.</p>
--------------------------------	--	--

Tabla 4.1. Resumen de resultados obtenidos.

5

Conclusiones

Mediante el uso del tratamiento térmico o irradiación con láser pulsado de películas delgadas con diferentes espesores (en un rango de aproximadamente 14 hasta 65 nm), se logró sintetizar nanopartículas esféricas de oro dentro de un rango de tamaños entre 18 y 80 nm de diámetro. La caracterización de las mismas se ha llevado a cabo por medio de espectroscopía UV-Vis y microscopía electrónica de barrido *SEM*. Con los datos obtenidos de dicha caracterización ha sido posible establecer algunas tendencias entre las variables con dependencia en los parámetros propuestos como objetivo al inicio de este trabajo: influencia de la densidad energética, influencia del espesor e influencia del número de pulsos.

Asimismo, se ha evidenciado que las relaciones entre variables involucradas en este proceso son aún más complicadas y requieren del uso de otras técnicas de caracterización y modelos teóricos que soporten los resultados aquí obtenidos y abordados cualitativamente.

Del tratamiento térmico con láser pulsado se observó una geometría esférica en las nanopartículas resultantes, amplias dispersiones de tamaños de éstas, presencia significativa de distribuciones bimodales, en ocasiones trimodales, en éstos tamaños, coloración en la zona que recibió el tratamiento lo que está directamente relacionado con el cambio en sus propiedades ópticas, formación de cráteres o agujeros para fluencias altas que a su vez constituye un tipo de nanoestructuración con propiedades plasmónicas y posible implantación de las nanopartículas dentro del substrato también para altas fluencias.

Los principales resultados obtenidos para las diferentes etapas que se han establecido en este trabajo son:

Influencia de la fluencia

Se han distinguido al menos tres diferentes regímenes de la fluencia aplicada: 1) el régimen por debajo de la fluencia umbral, 50 mJ/cm^2 , donde la energía no ha sido la suficiente para elevar la temperatura de la película delgada y comenzar la nanoestructuración a pesar de que a simple vista puede apreciarse que la energía entregada ha sido capaz de arrancar la película del substrato casi por completo; 2) el régimen óptimo para la formación de nanopartículas esféricas que bajo nuestras condiciones se encuentra aproximadamente entre 60 y 200 mJ/cm^2 . Para fluencias dentro de este régimen se ha obtenido gran densidad de nanopartículas de oro cuya respuesta plasmónica también ha sido la mejor definida y con mayor intensidad en la banda de resonancia del plasmón en los espectros de absorción obtenidos; y 3) el régimen de altas fluencias (al menos altas en comparación con el resto de los valores utilizados) que corresponde a un régimen ablativo capaz de formar cráteres como el resultado de la gran cantidad de energía entregada a las nanopartículas una vez conformadas y que han llegado incluso a explotar.

Influencia del espesor inicial

La tendencia del corrimiento al rojo del máximo de la banda de resonancia del plasmón conforme aumenta el espesor ha sido reportada previamente, y es consistente con los resultados obtenidos. Sin embargo, para el último espesor en nuestro estudio, el corrimiento al azul puede ser explicado con los grandes espaciamientos entre nanopartículas.

Hemos encontrado también diferentes regímenes dependientes del tamaño del espesor de la película inicial. Cabe señalar que la mayoría de los trabajos consultados en la bibliografía utilizan espesores muy pequeños, algunos autores incluso depósitos en el límite de percolación. Este trabajo ha utilizado espesores dentro de un rango de aproximadamente 14 hasta 65 nm . Y puede apreciarse que para el espesor de mayor tamaño, se obtuvieron partículas de

gran tamaño con grandes distanciamientos entre ellas que producen una banda de resonancia del plasmón que presenta tendencias diferentes a las de espesores de menor tamaño lo cual constituye un régimen distinto. Por su gran tamaño, incluso podríamos referirnos a este caso como microestructuración.

Influencia del número de pulsos

Sin duda, la mayor deformación de la película viene con el primer pulso recibido. Más no necesariamente éste es suficiente para lograr nanopartículas que puedan producir una banda de resonancia plasmónica. Al menos no en las condiciones que hemos utilizado con presión atmosférica. A partir del primer pulso, los consiguientes encuentran una zona en pleno proceso de estructuración, y la energía es absorbida y aprovechada por las nanopartículas de menor tamaño para fusionarse y formar partículas aún más pequeñas.

Trabajo futuro

La técnica con láser pulsado ha demostrado ser una herramienta muy accesible para la manufactura de nanopartículas esféricas. Es sencilla, económica y sustentable. A través de este trabajo, hemos logrado caracterizar ciertos parámetros para poder utilizarla con mayor precisión y eficiencia. Además nuevas líneas de investigación se han iniciado en el Laboratorio de Fotofísica del CCADET, UNAM, para implementar nuevas técnicas a su estudio y aplicación.

Se han realizado ya primeros ensayos utilizando técnicas de deflectometría, fotoacústica y medición de la transmitancia *in-situ*. Y actualmente se experimenta con la misma técnica dentro de diferentes atmósferas para estudiar la nanoestructuración dentro de presiones diferentes a la atmosférica. Asimismo, se espera realizar experimentos con otros sustratos transparentes como cuarzo y zafiro y estudiar más a fondo el fenómeno de implantación o incrustación de las nanopartículas en el sustrato.

6

Bibliografía

- [1] Lindquist, Nathan C., et al. "Engineering metallic nanostructures for plasmonics and nanophotonics." *Reports on progress in physics. Physical Society (Great Britain)* 75.3 (2012): 036501.
- [2] Sharma, Ashutosh, and Rajesh Khanna. "Pattern formation in unstable thin liquid films." *Physical Review Letters* 81.16 (1998): 3463.
- [3] Zhang, Jian, et al. "Silver nanoclusters formation in ion-exchanged glasses by thermal annealing, UV-laser and X-ray irradiation." *Journal of crystal growth* 310.1 (2008): 234-239.
- [4] Kabashin, A. V., et al. "Nanofabrication with pulsed lasers." *Nanoscale research letters* 5.3 (2010): 454-463.
- [5] Castaldi, L., et al. "Coevaporation of CoPt nanoparticles." *Applied physics letters* 85 (2004): 2854.
- [6] Reddy, V. R., A. Currao, and G. Calzaferri. "Gold and silver metal nanoparticle-modified AgCl photocatalyst for water oxidation to O₂." *Journal of Physics: Conference Series*. Vol. 61. No. 1. IOP Publishing, 2007.
- [7] Carey, J. D., L. L. Ong, and S. R. P. Silva. "Formation of low-temperature self-organized nanoscale nickel metal islands." *Nanotechnology* 14.11 (2003): 1223.
- [8] Chhowalla, M., et al. "Growth process conditions of vertically aligned carbon nanotubes using plasma enhanced chemical vapor deposition." *Journal of Applied Physics* 90.10 (2001): 5308-5317.

- [9] Mirkarimov, D. Kh, et al. "Fabrication of metal's nanoparticles in silicon and sapphire by low energy ion implantation." *Internet, 2007. ICI 2007. 3rd IEEE/IFIP International Conference in Central Asia on. IEEE, 2007.*
- [10] Townsend, P. D., and D. E. Hole. "Optical responses of ion implanted nanoparticles in silica and glass." *Vacuum* 63.4 (2001): 641-647.
- [11] Hulteen, John C., et al. "Nanosphere lithography: size-tunable silver nanoparticle and surface cluster arrays." *The Journal of Physical Chemistry B*103.19 (1999): 3854-3863.
- [12] Irissou, Eric, et al. "Nanostructured gold thin films prepared by pulsed laser deposition." *Journal of materials research* 19.03 (2004): 950-958.
- [13] Donnelly, T., et al. "Pulsed laser deposition of nanoparticle films of Au." *Applied Surface Science* 254.4 (2007): 1303-1306.
- [14] Agarwal, N. R., et al. "Ag and Au nanoparticles for SERS substrates produced by pulsed laser ablation." *Crystal Research and Technology* 46.8 (2011): 836-840.
- [15] Ossi, P. M., et al. "Noble metal nanoparticles produced by nanosecond laser ablation." *Applied Physics A* 104.3 (2011): 829-837.
- [16] Henley, S. J., J. D. Carey, and S. R. P. Silva. "Pulsed-laser-induced nanoscale island formation in thin metal-on-oxide films." *Physical Review B* 72.19 (2005): 195408.
- [17] Trice, Justin, et al. "Pulsed-laser-induced dewetting in nanoscopic metal films: Theory and experiments." *Physical Review B* 75.23 (2007): 235439.
- [18] Beliatas, M. (2011). *Laser fabrication of plasmonic metal nanoparticles for optoelectronic devices* (Doctoral dissertation, University of Surrey).

- [19] Favazza, Christopher, Ramki Kalyanaraman, and Radhakrishna Sureshkumar. "Robust nanopatterning by laser-induced dewetting of metal nanofilms." *Nanotechnology* 17.16 (2006): 4229.
- [20] Boher, Pierre, et al. "Single shot excimer laser annealing of amorphous silicon for AMLCD." *Applied surface science* 96 (1996): 376-383.
- [21] Bischof, Jörg, et al. "Dewetting modes of thin metallic films: Nucleation of holes and spinodal dewetting." *Physical review letters* 77.8 (1996): 1536.
- [22] Favazza, Christopher, Ramki Kalyanaraman, and Radhakrishna Sureshkumar. "Dynamics of ultrathin metal films on amorphous substrates under fast thermal processing." *Journal of Applied Physics* 102.10 (2007): 104308.
- [23] Krishna, H., et al. "Thickness-dependent spontaneous dewetting morphology of ultrathin Ag films." *Nanotechnology* 21.15 (2010): 155601.
- [24] Henley, S. J., J. D. Carey, and S. R. P. Silva. "Metal nanoparticle production by pulsed laser nanostructuring of thin metal films." *Applied surface science* 253.19 (2007): 8080-8085.
- [25] Krishna, H., et al. "Pulsed laser induced self-organization by dewetting of metallic films." *Journal of Materials Research* 26.02 (2011): 154-169.
- [26] Thompson, Carl V. "Solid-state dewetting of thin films." *Annual Review of Materials Research* 42 (2012): 399-434.
- [27] Thompson, Carl V., and Roland Carel. "Stress and grain growth in thin films." *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* 44.5 (1996): 657-673.

- [28] Peláez, Ramón J., et al. "Selective gold nanoparticles formation by pulsed laser interference." *Applied Surface Science* 258.23 (2012): 9223-9227.
- [29] Rodriguez, Carlos E., et al. "Plasmonic response and transformation mechanism upon single laser exposure of metal discontinuous films." *Applied Surface Science* 302 (2014): 32-36.
- [30] Ohring, M. "A review of materials science." *Material Science of thin films: deposition and structure 2* (2002): 51-52.
- [31] Trimble, L. E., and G. K. Celler. "Evaluation of polycrystalline silicon membranes on fused silica for x-ray lithography masks." *Journal of Vacuum Science & Technology B* 7.6 (1989): 1675-1679.
- [32] Thompson, C. V. "Structure evolution during processing of polycrystalline films." *Annual review of materials science* 30.1 (2000): 159-190.
- [33] Mullins, W. W. "The effect of thermal grooving on grain boundary motion." *Acta metallurgica* 6.6 (1958): 414-427.
- [34] Garcia, M. A. "Surface plasmons in metallic nanoparticles: fundamentals and applications." *Journal of Physics D: Applied Physics* 44.28 (2011): 283001.
- [35] Mie, Gustav. "Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metallösungen." *Annalen der physik* 330.3 (1908): 377-445.
- [36] Kreibig, Uwe, and Michael Vollmer. "Optical properties of metal clusters." (1995).
- [37] Kelly, K. Lance, et al. "The optical properties of metal nanoparticles: the influence of size, shape, and dielectric environment." *The Journal of Physical Chemistry B* 107.3 (2003): 668-677.

- [38] Dresselhaus, M. S., and G. Dresselhaus. "Interband Transitions for Metals in a Magnetic Field." *Physical Review* 125.2 (1962): 499.
- [39] Maxwell, Garnett. "JC,"Colours in metal glasses and metal films,"," *Philos. Trans. R. Soc. London, Sect. A* 3 (1904): 385-420.
- [40] Garnett, JC Maxwell. "Colours in metal glasses, in metallic films, and in metallic solutions. II." *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical or Physical Character*(1906): 237-288.
- [41] Bergman, David J. "The dielectric constant of a composite material—a problem in classical physics." *Physics Reports* 43.9 (1978): 377-407.
- [42] Garcia, M. A., J. Llopis, and S. E. Paje. "A simple model for evaluating the optical absorption spectrum from small Au-colloids in sol-gel films." *Chemical Physics Letters* 315.5 (1999): 313-320.
- [43] West, Paul R., et al. "Searching for better plasmonic materials." *Laser & Photonics Reviews* 4.6 (2010): 795-808.
- [44] Yeh, Pochi. *Optical waves in layered media*. Vol. 95. New York: Wiley, 1988.
- [45] Kreibig, U., B. Schmitz, and H. D. Breuer. "Separation of plasmon-polariton modes of small metal particles." *Physical Review B* 36.9 (1987): 5027.
- [46] Eustis, Susie, and Mostafa A. El-Sayed. "Why gold nanoparticles are more precious than pretty gold: noble metal surface plasmon resonance and its enhancement of the radiative and nonradiative

properties of nanocrystals of different shapes." *Chemical Society Reviews* 35.3 (2006): 209-217.

- [47] Etchegoin, Pablo G., E. C. Le Ru, and M. Meyer. "An analytic model for the optical properties of gold." *The Journal of chemical physics* 125.16 (2006): 164705.

- [48] Homola, Jiri. "Surface plasmon resonance sensors for detection of chemical and biological species." *Chemical reviews* 108.2 (2008): 462-493.

- [49] Peláez, R. J., et al. "Dynamics of laser induced metal nanoparticle and pattern formation." *Applied Physics Letters* 106.6 (2015): 061914.

- [50] Henley, Simon J., et al. "Laser implantation of plasmonic nanostructures into glass." *Nanoscale* 5.3 (2013): 1054-1059.

- [51] Hashimoto, Shuichi, et al. "Gold nanoparticle-assisted laser surface modification of borosilicate glass substrates." *The Journal of Physical Chemistry C* 113.48 (2009): 20640-20647.

- [52] Dubiel, M., et al. "Generation and characterization of plasmonic nanostructures in glass surfaces by means of excimer and solid state laser irradiation." *SPIE NanoScience+ Engineering*. International Society for Optics and Photonics, 2014.

- [53] Haro-Poniatowski, E., et al. "UV-Laser irradiation effects on silver nanostructures." *Radiation Effects & Defects in Solids* 162.7-8 (2007): 491-499.

- [54] Resta, Vincenzo, et al. "Sharpening the shape distribution of gold nanoparticles by laser irradiation." *Journal of applied physics* 100.8 (2006): 084311.

- [55] Peláez, R. J., et al. "2D plasmonic and diffractive structures with sharp features by UV laser patterning." *Nanotechnology* 24.9 (2013): 095301.
- [56] Rayleigh, Lord. "On the capillary phenomena of jets." *Proc. R. Soc. London*. Vol. 29. No. 196-199. 1879.
- [57] Venables, J. A., G. D. T. Spiller, and M. Hanbucken. "Nucleation and growth of thin films." *Reports on Progress in Physics* 47.4 (1984): 399.
- [58] Israelachvili, Jacob N. "Intermolecular and surface forces: with applications to colloidal and biological systems (Colloid Science)." (1992).

Apéndice

Ejemplo del algoritmo utilizado en la sección 3.5.1 para el conteo de nanopartículas directamente de las micrografías.

```
Imagen=imread('09abr2015-M4-09.jpg');figure,          imshow(Imagen)d          =
imdistline;delete(d);

[centers0, radii0] = imfindcircles(Imagen,[4 8],'ObjectPolarity','bright', ...
'Sensitivity',0.92,'EdgeThreshold',0.01,'Method','Phasecode');
[centers1, radii1] = imfindcircles(Imagen,[9 29],'ObjectPolarity','bright', ...
'Sensitivity',0.84,'EdgeThreshold',0.1,'Method','Phasecode');
[centers2, radii2] = imfindcircles(Imagen,[30 44],'ObjectPolarity','bright', ...
'Sensitivity',0.95,'EdgeThreshold',0.1,'Method','Phasecode');
[centers3, radii3] = imfindcircles(Imagen, [45 84],'ObjectPolarity','bright',
...
'Sensitivity',0.93,'EdgeThreshold',0.1,'Method','Phasecode');
[centers4, radii4] = imfindcircles(Imagen, [85 190],'ObjectPolarity','bright',
...
'Sensitivity',0.965,'EdgeThreshold',0.05,'Method','Phasecode');

centers_pre=[centers0;centers1;centers2;centers3;centers4];radii_pre=[radii0;radii1;radii2;radii3;radii4];[centers,radii]=RemoveOverLap(centers_pre,radii_pre,0,2);imshow(Imagen);h = viscircles(centers,radii);n_spheres=length(radii) %imprime número de esferas esc_nm=100; %escala en nm

esc_pix=80; %pixeles en esos nm

escala=esc_nm/esc_pix;

[nelements_d,centers_d] = hist(2*escala*radii(2:n_spheres),50); %Histograma de diámetro, 50 barras

figure;bar(centers_d,nelements_d); title('Histograma Diámetros'); xlabel('nm');

diam_prom=mean(2*escala*radii(2:n_spheres)) %diámetro promedio, no distribución normal en nm
```

```
[diam_mu,diam_sigma] = normfit(2*escala*radii(2:n_spheres))%Ajuste de
distribución normal
```

```
n_spheres =
```

```
680
```

```
diam_prom =
```

```
16.1383
```

```
diam_mu =
```

```
16.1383
```

```
diam_sigma =
```

```
22.0055
```