



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

FACULTAD DE CIENCIAS

**Caracterización fotoacústica de la formación de
nanopartículas de Au por irradiación láser**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

FÍSICA

P R E S E N T A:

ARTEMISA MAZÓN MARTÍNEZ



DIRECTOR DE TESIS:

DRA. CITLALI SÁNCHEZ AKÉ

Ciudad Universitaria, Cd. Mx., 2017



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

1. Datos del alumno.
Mazón
Martínez
Artemisa
5541337443
Universidad Nacional Autónoma de México
Facultad de Ciencias
Física
307550426
2. Datos del Asesor
Dra.
Citlali
Sánchez
Aké
3. Datos del sinodal 1
Dra.
Rosalba
Castañeda
Guzmán
4. Datos del sinodal 2
Dr.
Jorge Alejandro
Reyes
Esqueda
5. Datos del sinodal 3
Dr.
Alejandro
Reyes
Coronado
6. Datos del sinodal 4
Dra.
Montserrat
Bizarro
Sordo
7. Datos del trabajo escrito
Caracterización fotoacústica de la formación de nanopartículas de Au por irradiación
láser
58 p
2017

Agradecimientos

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

A los miembros del comité jurado la Dra. Rosalba Castañeda guzmán, el Dr. Jorge Alejandro Reyes Esqueda, el Dr. Alejandro Reyes Coronado y la Dra. Monserrat Bizarro Sordo por su atención, comentarios y sugerencias para mejorar el presente trabajo.

A Alejandro Esparza por realizar el depósito de las películas delgadas que se utilizaron para realizar los experimentos aquí presentados. A José Guadalupe Buñuelos por caracterizar los espesores de dichas películas delgadas en el Laboratorio Universitario de Caracterización Espectroscópica (LUCE).

Al Dr. Carlos Raúl Magaña Zavala del Laboratorio Central de Microscopía del Instituto de Física de la UNAM (IFUNAM) por su paciencia y excelente trabajo al realizar la microscopía electrónica de barrido de las muestras utilizadas para esta tesis, además de su maravillosa compañía y sus consejos.

Al Dr. Crescencio García Segundo por siempre estar disponible para dar consejos e ideas fundamentales para el desarrollo de este trabajo, además de toda su guía y ayuda que va mucho más allá de lo que podía haber esperado. Por su buen corazón y todo el apoyo incondicional que me ha brindado.

A Alberto Fernández Bienes por el desarrollo de los programas utilizados para realizar el experimento.

Al Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico (CCADET) por permitirme hacer uso de sus instalaciones y recursos. Particularmente a las personas del Laboratorio de Fotofísica y Películas Delgadas, el Dr. Mayo Villagrán, el Dr. Tupak García, la Dra. Beatriz de la Mora por los consejos, discusiones, apoyo, risas y hacerme sentir como en un pequeño hogar. A mis compañeros Andrés, Gina, Albelto, José Luis, Osmary, Jimena y Adriana por compartir cubículo y penas además de muchos momentos de felicidad. A Jean por no soltar mi mano en esta montaña rusa que esperemos no haya acabado.

A la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM) y a sus profesores por permitirme una formación académica excelente y brindar tantas oportunidades a sus estudiantes. Por la beca otorgada para poder realizar este proyecto a través del proyecto IG100415 del Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica (PAPIIT), y al Proyecto 278094 CONACyT-CNR respaldado por FONCICYT por el apoyo brindado.

A mi madre y mi hermana por toda su paciencia y apoyo, siempre motivarme y estar presentes. A Mauricio por su compañía y amor durante este proceso. A Casilda, por sus ojitos bonitos.

Resumen

Los sistemas de nanopartículas metálicas han recibido gran atención debido a sus propiedades ópticas lineales y no lineales, que las hacen materiales prometedores para optoelectrónica y nanoplasmónica entre muchos otros campos. Estas propiedades dependen del tamaño, forma, distribución y medio circundante en el que se encuentren las nanopartículas por lo que existe un gran interés en desarrollar métodos capaces de producir nanopartículas con características específicas. Se ha demostrado ya que la irradiación con láser pulsado de películas delgadas es un método conveniente para sintetizar nanopartículas delgadas debido a las ventajas que presenta como que se puede aplicar a temperatura ambiente, es libre de residuos químicos y bajo ciertas condiciones el sustrato sobre el que se encuentra la película permanece inafectado.

Trabajos anteriores han estudiado las distintas variables que intervienen en el proceso de formación por irradiación láser, tales como fluencia del láser, espesor inicial de la película, número de pulsos y presión del ambiente. Aunque ya existe la caracterización de como estas variables afectan el tamaño, número y forma final de las nanopartículas se puede alcanzar una mejor síntesis si se tiene un mayor conocimiento de los mecanismos que se involucran durante su formación.

Por esto, se utilizó la técnica fotoacústica para el análisis de las muestras. Ya que como la absorción óptica depende de las propiedades ópticas del material y de su morfología, la señal fotoacústica detecta los cambios inducidos en la película metálica y posteriormente en las nanopartículas formadas. Como método de análisis comparativo, se utilizó un láser de He-Ne para una técnica de deflectometría.

Obteniendo un espectograma de las frecuencias que contribuyen a la señal fotoacústica a lo largo del número de pulsos, se comparó este resultado con la caracterización de las nanopartículas hecha por SEM y UV-Vis se encontró principalmente que el cambio en la señal se debe principalmente a los siguientes procesos: la ablación del material, su cambio de morfología y la aparición de agujeros en el sustrato.

Contenido

Introducción	6
Capítulo 1 Marco Teórico	7
1.1 Irradiación con láser de películas delgadas y formación de Nps	7
1.1.1 Interacción láser-materia y procesos involucrados	7
1.1.2 Régimen de ablación	9
1.1.3 Régimen de fusión y dewetting (formación de nanopartículas)	10
1.2 Técnicas de caracterización ex situ	16
1.2.1 Espectrometría de absorción UV-Vis (plasmón de resonancia)	16
1.2.2 Micrografías SEM	21
1.3 Técnicas de caracterización in situ	22
1.3.1 Fotoacústica	22
1.3.2 Deflectometría	24
Capítulo 2 Técnicas experimentales y metodología	27
2.1 Depósito de las películas delgadas por sputtering	27
2.2 Tratamiento por irradiación láser	28
2.2.1 Montaje experimental	28
2.2.2 Caracterización del piezoeléctrico	29
2.2.3 Parámetros utilizados	30
2.3 Caracterización de las NPs	31
Capítulo 3 Resultados y discusión	32
3.1 Películas antes de la irradiación	32
3.2 Películas después de la irradiación	33
3.2.1 Caracterización ex situ	34
3.1.2 Caracterización in situ	40
Capítulo 4 Conclusiones	54
Referencias	56

Introducción

Las nanopartículas (NPs) metálicas han recibido mucha atención últimamente debido a que presentan propiedades ópticas que varían dependiendo de su tamaño, distribución y forma al contrario que el material en bulto. Es importante resaltar que un mínimo cambio en sus características físicas implica un cambio en sus propiedades ópticas y en su interacción con campos electromagnéticos, por lo que pueden ser muy útiles para técnicas de sensado, diagnóstico y terapia foto térmica entre otras aplicaciones [1].

Existen numerosos trabajos previos que han estudiado la caracterización de las variables que intervienen en las diferentes técnicas de la síntesis de NPs y existen varios modelos propuestos de sus propiedades ópticas. No obstante, para tener un mejor control en su producción y modelar teóricamente sus propiedades se necesita un mejor entendimiento de los mecanismos físicos involucrados en su formación. Esto implica cierta complejidad ya que las NPs son el vínculo que une a las propiedades atómicas de un material con sus propiedades en bulto, por lo tanto, su comportamiento se encuentra entre los postulados de la mecánica cuántica y las leyes de la física clásica.

En el trabajo cuyos resultados a continuación se exponen, se eligió estudiar la formación de NPs de oro mediante irradiación láser ya que presenta ventajas como ser de bajo costo, libre de residuos químicos y bajo ciertas condiciones la superficie del sustrato permanece intacta. La técnica que se utilizó consiste en irradiar con pulsos cortos del orden de nano segundos una película delgada metálica depositada sobre un sustrato, de tal manera que gracias a la corta duración del pulso y la gran densidad de energía que tiene se introduce una cantidad significativa de calor con lo que se generan inestabilidades que modifican la morfología de la película [2]. Esta técnica es relativamente nueva por lo que se sabe poco de la escala de tiempo de los mecanismos involucrados en la formación de NPs (la fusión y solidificación de la capa metálica) pues hay un número muy escaso de trabajos en donde se estudie el proceso en tiempo real. Además, no se ha reportado un estudio del efecto del número de pulsos en forma continua, sino que se estudian los cambios en la superficie para un conjunto acotado de número de pulsos.

Objetivo

El objetivo del presente trabajo es cimentar las bases para lograr una caracterización *in situ* de los cambios físicos que la película delgada, y después las NPs, sufren en la síntesis de irradiación láser a lo largo de múltiples pulsos aprovechando sus propiedades ópticas conocidas. Para lograrlo, se propone la técnica fotoacústica (PA) que estudia las ondas mecánicas generadas por la absorción de la luz pulsada en la superficie de un material debido al efecto fototérmico [3].

Hipótesis

Las ondas mecánicas resultantes de la irradiación con un haz láser detectadas mediante un piezoeléctrico acoplado a un osciloscopio generan lo que se conoce como señal fotoacústica. Esta señal detecta los cambios inducidos sobre la película delgada durante la irradiación con el láser en función del número de pulsos, ya que la morfología de la superficie va cambiando y la absorción óptica de las NPs depende de la forma y del tamaño de las mismas [3]. Para analizar estos cambios se procesaron las señales para obtener un espectro de frecuencias por cada pulso.

Capítulo 1 Marco Teórico

1.1 Irradiación con láser de películas delgadas y formación de Nps

1.1.1 Interacción láser-materia y procesos involucrados

Recientemente se han desarrollado nuevas tecnologías basadas en el calentamiento rápido de un material con láser debido a que sus aplicaciones tienen un amplio campo de posibilidades, además de que se ha convertido en una herramienta de estudio de las propiedades térmicas de películas delgadas.

En particular, los metales son materiales de interés para estudiar este tipo de procesos porque tienen una gran densidad de electrones libres, lo que significa una mayor absorción de la energía del pulso láser. Esta absorción depende de muchos factores como son el tipo y defectos del material, la estructura de la superficie y la longitud de onda con la que se está irradiando. Hay dos mecanismos mediante los cuales la energía es absorbida: por la excitación de transiciones vibracionales en átomos o iones y por la excitación de electrones libres, que es a la que se le va a dar más importancia en esta investigación [4].

La irradiación láser es una radiación electromagnética en forma de onda que cuando impacta una superficie (una interfaz entre dos medios con índice de refracción distintos) provoca que una parte de la onda se refleje y otra se absorba. La absorción A de la radiación depende de las propiedades de la superficie y tiene la relación $1 - R = A = A_0 + A_1 T_s$ en donde R es la reflectividad en la superficie del material; A_0 la absorbancia al 0 absoluto; T_s la temperatura de la superficie y A_1 la razón de cambio de la absorbancia con la temperatura [5].

En los metales la energía del pulso láser es absorbida por medio de la interacción de los fotones con los electrones libres en el material. Los electrones libres se excitan en niveles energéticos más altos y dado que los electrones excitados se termalizan muy rápido se crea un gas caliente de electrones que se difunde a través del material irradiado ocurriendo colisiones entre fonones y electrones que calientan la red cristalina. Debido a la gran diferencia entre los momentos del electrón y los fonones se requieren varias colisiones entre estos para que haya un intercambio de energía eficaz lo que hace que el tiempo de relajación térmica sea del orden de pico segundos. De acuerdo con la relación anterior esto quiere decir que A es proporcional a la frecuencia de colisiones entre los fonones y los electrones, que a su vez es proporcional a la red cristalina.

Cuando se irradia con pulsos cortos de luz, el flujo de calor no es constante y la duración del pulso dicta qué mecanismo de interacción entre la materia y el haz se vuelve dominante. En el caso de pulsos láser del orden de nano y micro segundos la duración del pulso láser es más larga

que el tiempo de relajación térmica y los electrones calientes tienen tiempo de establecer un equilibrio térmico con la red cristalina, por ello, los mecanismos de interacción dominantes son: conducción de calor, fusión, evaporación y formación de plasma [6].

Por otro lado, los efectos de la interacción fonón-electrón se vuelven insignificantes por lo que se puede describir la interacción con un modelo clásico general de absorción por calentamiento. Si además se toma en cuenta que para películas delgadas el área irradiada es grande comparada con el espesor de la película, la conducción del calor puede ser considerada solamente en la dirección perpendicular a la superficie llevando a:

$$c\rho \frac{\partial T}{\partial t} = \nabla \cdot (k\nabla T) + I(z, t)\alpha \quad (1)$$

En donde c es la capacidad calorífica, ρ la densidad de masa, T la temperatura, t el tiempo, k la conductividad térmica del metal, α el coeficiente de absorción e I la densidad de potencia del láser [2, 4]. De acuerdo con la Ley de Beer-Lambert, sin tomar en cuenta el tiempo, dentro del material la absorción de la luz causa que su intensidad decaiga de manera exponencial a un ritmo determinado α a una profundidad definida por z expresada por:

$$I(z) = I_0 e^{-\alpha z} \quad (2)$$

La longitud de difusión térmica L_d que caracteriza la distancia sobre la cual los cambios de temperatura se propagan en un tiempo característico expresada por:

$$L_d = \sqrt{4\mu\tau} \quad (3)$$

Podemos considerar que $\mu = k/\rho c$ es la difusividad térmica y si τ se toma como la duración del pulso entonces la ecuación (3) mide cuanto se propaga la energía durante el pulso láser. Este término va a ser de utilidad para medir el umbral de ablación como se va a tratar en la siguiente sección. La profundidad de absorción óptica es la profundidad a la cual la intensidad de radiación disminuye $1/e$ de su valor inicial:

$$L_a = \frac{1}{\alpha} \quad (4)$$

Un espesor de película d se puede relacionar con la difusión del calor descrita en la ecuación (1) en dos casos: cuando $d < L_a$ y $d > L_a$. Para el oro $L_a \approx 19$ nm con la longitud de onda incidente de 355 nm, lo que significa que tenemos una película gruesa (aproximadamente 70 nm) en la que al menos para el primer pulso no se va a llegar hasta el sustrato y otra en el límite (20 nm) de esta relación. De acuerdo a esto, se van a comparar ambas condiciones en los resultados obtenidos.

Al empezar a aumentar la intensidad del láser manteniendo la duración del pulso constante, la temperatura del material aumenta hasta que se llega al punto de fusión, es decir, los átomos en la red cristalina empiezan a vibrar con una energía suficiente para empezar a soltarse de la estructura y a moverse, aunque sigan conectados entre sí. Si se sigue elevando la temperatura entonces hay partículas que empiezan a tener más energía que otras hasta llegar a una energía suficiente como para que se desprendan totalmente de la superficie, creando así una nube de vapor que puede llegar a absorber parcialmente el haz de luz dando pie a otros fenómenos, como son la ionización por multi fotones del vapor que da como resultado la formación de un plasma [7].

De acuerdo con la energía con la que se irradia existen dos casos: hay pérdida de material o la cantidad de material se mantiene constante. Al primero se le conoce como régimen de ablación y al segundo régimen de fusión y aunque en teoría se tratan independientemente, experimentalmente solo se puede apreciar la fusión de un material sin evaporación bajo parámetros del láser muy limitados [8].

1.1.2 Régimen de ablación

Se conoce como ablación láser a la remoción de material de un sustrato por medio de la absorción directa de un haz de fotones. La cantidad de material removido depende del mecanismo de absorción que, como se vio anteriormente, a su vez depende de las propiedades y morfología de la superficie irradiada junto con los parámetros del láser. El material expulsado forma una nube de vapor que puede ser modelada con la misma dinámica de un gas.

La ablación inicia cuando por la intensidad del láser el material llega a una temperatura suficiente para empezar a evaporarse en lo que se conoce como umbral de ablación, que para cada combinación de los parámetros descritos anteriormente (espesor, composición, morfología, perfil del haz incidente) tiene una fluencia característica. Se puede ver en la Fig. 1.1 como ejemplo que la energía del umbral de ablación y la reflectividad varían conforme aumenta el espesor de la película,

El número de pulsos con el que se irradia la superficie afecta al material y por esto también afecta al umbral de ablación, en consecuencia, la tasa de ablación cambia pulso a pulso debido a dos factores que se superponen. El primer factor es que a partir del umbral de ablación el material extraído puede formar una nube gas enfrente de la superficie que absorbe parte de la energía. El segundo factor tiene que ver con la dependencia de la reflectividad del material ya que este valor determina la energía que va a ser directamente absorbida [9, 10].

Experimentalmente se ha observado que la reflectividad de una superficie muestra un decaimiento conforme se aumenta el número de pulsos y se ha demostrado que dicho cambio puede indicar una deformación de la superficie [11].

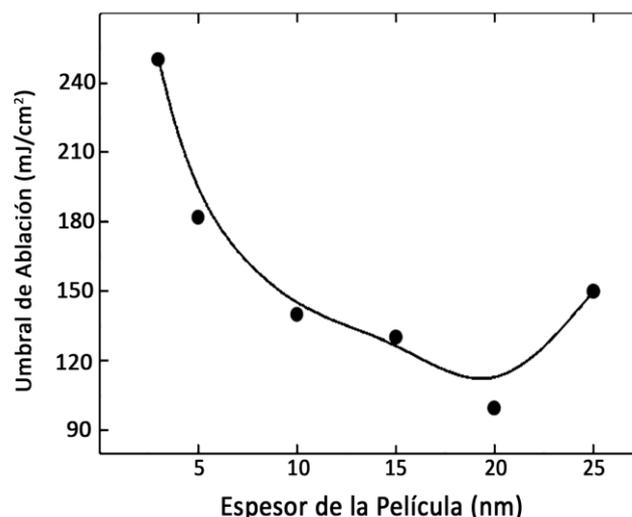


Figura 1.1 (a) Umbral de ablación contra el espesor [12].

El parámetro de reflectancia también ayuda a entender la influencia de la longitud de onda para la tasa de ablación. En particular, en las propiedades ópticas de los metales ya se tiene caracterizado un comportamiento de la siguiente forma:

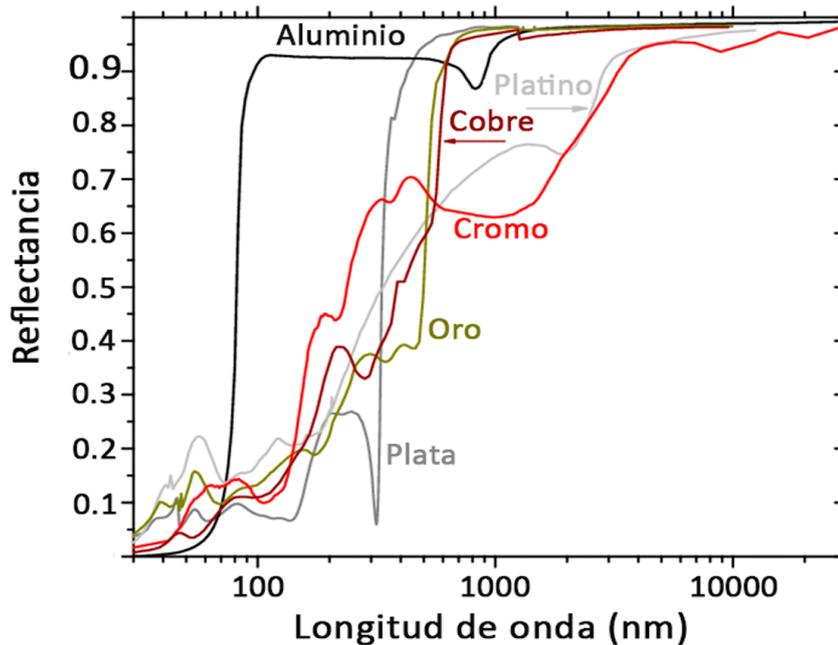


Figura 1.2 Muestra la reflectancia R en función de la longitud de onda λ para el Oro (Au), cobre (Cu), aluminio (Al) y plata (Ag). Imagen tomada de [13].

En la imagen se puede observar que al disminuir la longitud de onda el valor de la reflectancia disminuye debido a la excitación de electrones a las bandas de conducción, por lo que la absorción se incrementa. Esto quiere decir que existe mayor energía absorbida por el material y por tanto una mayor tasa de ablación, algo ya comprobado experimentalmente en varios trabajos [14, 15].

Por último, experimental y teóricamente se ha caracterizado la dependencia del umbral de ablación para diferentes espesores d de películas delgadas encontrando que de acuerdo con la ecuación (3) cuando $d \leq L_d$ se tiene una relación lineal, pero para espesores mayores a L_d el umbral de ablación se mantiene constante y se vuelve independiente del espesor de la película delgada irradiada [7, 16].

1.1.3 Régimen de fusión y dewetting (formación de nanopartículas)

Se sabe que un líquido depositado sobre un sustrato tiende a cambiar de forma (esparciéndose o retrayéndose) con el fin de minimizar su tensión superficial. El fenómeno de dewetting es un caso especial del rompimiento de una película que se define como la retracción de una película líquida de una superficie. Un ejemplo en la vida cotidiana son gotas de agua sobre un parabrisas en donde áreas libres de agua se van formando sobre el vidrio y expandiendo.

El tiempo de formación de nanopartículas por dewetting es del orden de sub-microsegundos [17], ya que al irradiar la película sólida con pulsos de nanosegundos se puede fusionar el metal durante un periodo de tiempo bien definido después del cual la película se re solidifica, existe tiempo suficiente para que se dé este proceso.

Durante el tiempo en el que la película se encuentra en fase líquida se considera este estado para formular el modelo teórico de dewetting que toma como base las interacciones de Van der Waals entre moléculas, la inestabilidad de Rayleigh y las ecuaciones para el movimiento de un fluido de Navier-Stokes. De esa manera se han hecho múltiples estudios de la formación de nanopartículas por irradiación láser utilizando varios pulsos de corta duración y obteniendo secuencias de las estructuras formadas con cada pulso.

Debido a su alta polarizabilidad, las interacciones entre las moléculas de películas metálicas delgadas se pueden considerar las del tipo Van der Waals [18]. En este tipo de interacción atractiva de dos moléculas no polarizadas permanentemente A y B separadas por una distancia corta r se tiene que la fuerza principal de interacción es la dispersión de London:

$$V_{AB} = -\kappa\alpha_A\alpha_B\frac{1}{r^6} \quad (5)$$

En dónde α_i corresponde a la polarizabilidad de cada una de las moléculas y κ es una constante. Como el líquido se encuentra entre dos interfaces (con el substrato y con el aire) integrando las contribuciones de estas interacciones cuando se tiene la geometría de dos superficies paralelas [19] se obtiene entonces que el “exceso” de energía (o energía de Gibbs) por unidad de área debida únicamente a las interacciones de Van der Waals para la película en función del espesor d es:

$$G(d) = \frac{H}{12\pi d^2} \quad (6)$$

En dónde H es el coeficiente de Hamaker (factor de escalamiento de la energía de interacción con la distancia) definido como $H = \pi^2\kappa\alpha_L(\alpha_s - \alpha_L)$, con $\alpha_{s,l}$ las polarizaciones por unidad de volumen del sólido (substrato) y del líquido (película delgada fundida) respectivamente [20, 21]. Así, la interacción de Van der Waals es originada por una fuerza electrostática debida a un dipolo entre dos moléculas que se polarizan entre sí. Es un concepto clave ya que dependiendo del signo de H se puede tener una superficie de alta o baja energía que favorece o no el esparcimiento de la película sobre el substrato. Cuando $H > 0$ (la polarizabilidad del substrato es mayor que la del líquido) se tiene lo que se conoce como una superficie de “alta energía” y tiene una tasa de adherencia alta. Por el contrario, cuando $H < 0$ la superficie es de “baja energía” el líquido es inestable y tiende a retraerse [22].

Como consecuencia de que tenemos una película inestable debido al incremento en la temperatura se tiene una atracción mayor entre los átomos de la película que entre los átomos de la película y el substrato, llevando a que el sistema busque la reducción de su energía dada por la ecuación (6) con el adelgazamiento local de la película en una parte. Por conservación de masa se aumenta el espesor en algún otro lugar de la película lo que crea una presión de Laplace que tiende a suavizar estas ondulaciones y empieza a existir un juego de equilibrio entre esta presión y las fuerzas de interacción entre las moléculas. Así se crean deformaciones en la película en dónde el aumento local de la energía de Gibbs es compensado por el decremento en la energía de Van der Waals [23].

Este tipo de deformaciones fueron estudiadas por Vrij [24, 25][25, 26] cuando caracterizó el perfil de rugosidades en una película delgada como la suma de ondas de Fourier. Vrij estableció

que cada una de estas ondas de la superficie contribuye de manera independiente a la energía y cuando crecen en amplitud llevan la película a estabilizarse (formación de nanoislas) o a una ruptura. Haciendo un modelo se tiene que la energía de una de estas ondas está dada por $\Delta G = (\text{Área extra})(\gamma) + \text{energía de interacción extra}$ e integrando esta relación se encuentra que la energía extra que aporta cada onda está relacionada con su amplitud. Utilizando la ecuación (7) para la geometría del sistema de dos películas paralelas se encuentra una longitud de onda crítica:

$$\Lambda_c = 2\pi\sqrt{\frac{\pi\gamma d^4}{H}} \quad (7)$$

En las ondas cuya longitud se cumpla $\Lambda > \Lambda_c$ las deformaciones van a crecer ya que las fuerzas de separación exceden las generadas por la presión de Laplace hasta que la amplitud de la onda alcanza la misma altura que la de la película y entonces se puede empezar un proceso de dewetting [25].

Conforme el tiempo avanza la onda que crezca en amplitud más rápido va a determinar el tamaño final de las nanopartículas formadas. De acuerdo con esto la onda que determina el tamaño final es la más pequeña, ya que en las ondas de mayor tamaño la masa se tiene que transportar mayores distancias lo que hace que crezca en amplitud lentamente.

Es posible calcular la rapidez con la que crecen las fluctuaciones considerando al líquido como un fluido viscoso que se está desplazando por gradientes de presión debidos a la curvatura de las superficies (presión de Laplace) y el espesor de la película (efecto de las fuerzas de interacción que son modificadas por la energía del láser). Esto puede ser modelado como un mecanismo de inestabilidad de Rayleigh [26] o con las ecuaciones de Navier-Stokes para fluidos, sin embargo, estas solo pueden resolverse por métodos numéricos complejos [27, 28].

De acuerdo con esto se tienen varios modelos teóricos y experimentales de cómo las distintas condiciones dadas por el láser (fluencia, número de pulsos) y por la película (material, sustrato, espesor) además de las condiciones ambientales (humedad, presión) afectan al tamaño y distribución finales de las nanopartículas.

A partir de la ecuación (7) se puede ver la dependencia del espesor de la película delgada inicial con el tamaño final de las nanopartículas. Está ya comprobado teórica y experimentalmente que entre más gruesa sea la película más grande va a ser el tamaño final.

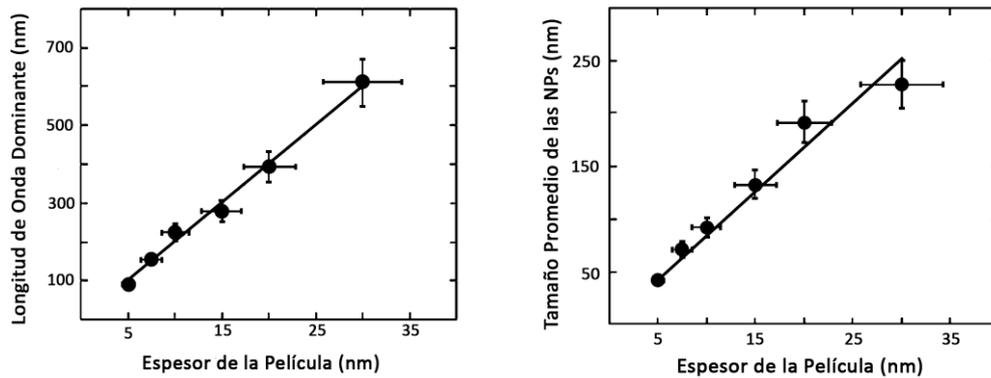
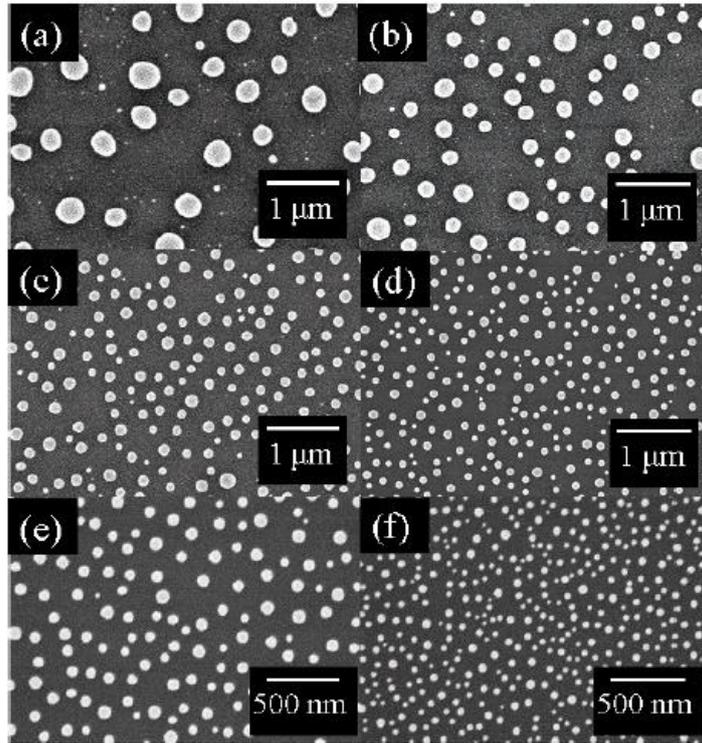


Figura 1.3 Imágenes SEM para películas de Au irradiadas con un láser de electrones de espesores (a) 30 nm (b) 20 nm (c) 15 nm (d) 10 nm (e) 7.5 nm y (f) 5 nm. (g) Gráficas que muestran la dependencia de (h) la longitud de onda dominante y (h) el diámetro promedio de las nanopartículas respecto al espesor inicial de la película [29].

También la longitud de onda del láser y la fluencia afectan el tamaño promedio de las nanopartículas, la primera debido a la optimización de la absorción de la energía como se puede ver en la figura 1.2 y la segunda porque entre mayor sea la fluencia mayor será el incremento en la temperatura de la superficie. De acuerdo a lo visto en las secciones anteriores esto lleva a una mayor tasa de ablación del material y esto puede ser un factor en el decaimiento del diámetro de las nanopartículas formadas [30].

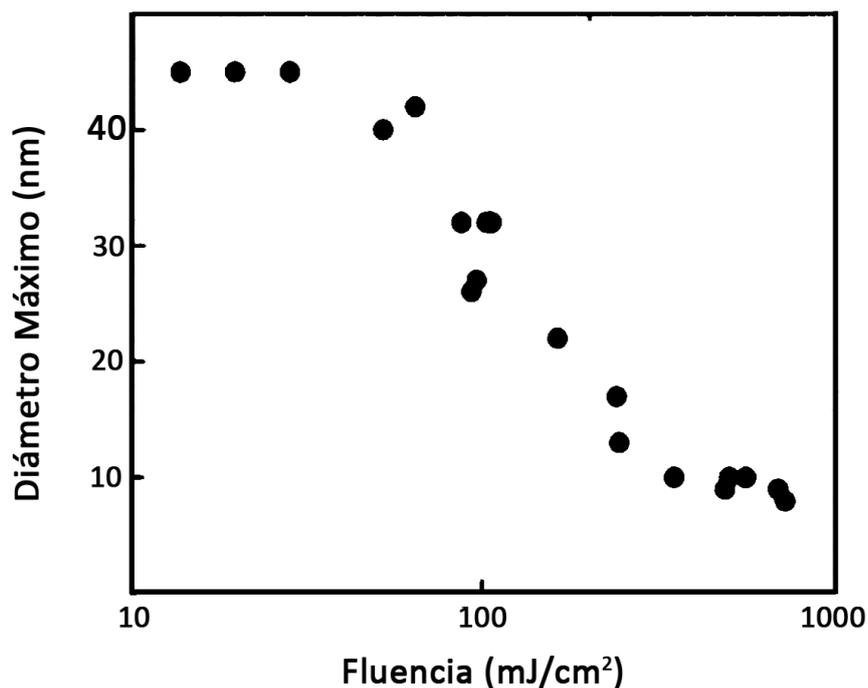


Figura 1.4 Dependencia del diámetro máximo de las nanopartículas con la fluencia del láser. Las NPs de oro se encontraban inicialmente con una distribución de tamaños de 5-50 nm y fueron irradiadas con una longitud de onda de 532nm [31].

Otro parámetro importante en la formación de nanopartículas es el número de pulsos con el que se irradia la película. Debido a que las inestabilidades en la película son ocasionadas por la radiación láser y esta es de corta duración, al irradiar con varios pulsos se tiene un proceso intermitente en el que cada pulso calienta el material y lo enfría dejándolo en un punto de equilibrio antes de la siguiente irradiación. Cada pulso cambia la morfología de la superficie por lo que el pulso consecuente tiene una tasa de absorción distinta lo cual se ha estudiado en función de la reflectividad. A partir de cierto número de pulsos, la morfología de las nanopartículas está bien definida como esférica (debido a la tendencia a disminuir la energía libre en la superficie), por lo que ya no es comparable con la irradiación de una película delgada completa para explicar su dinámica con la irradiación.

Varios estudios han tenido como tema de estudio la formación y el cambio de morfología de las nanopartículas a lo largo de varios pulsos para ver dos fenómenos relacionados entre sí: el cambio en el tamaño de las nanopartículas respecto al número de pulsos y la aparición de agujeros en el sustrato. Lo que les sucede a las nanopartículas al ser calentadas todavía es tema de investigación y actualmente se han propuesto tres mecanismos distintos por los que las nanopartículas reducen su tamaño al ser irradiadas.

La primera de las teorías propone que, debido a las temperaturas alcanzadas, la superficie de las nanopartículas comienza a evaporarse lo que lleva a una reducción de su tamaño. En contraste a este existe otro modelo conocido como una explosión de Coulomb que plantea la eyección de electrones de las nanopartículas que generan otras nanopartículas ionizadas que se fisian debido a la repulsión de las cargas. Sin embargo, no está claro en qué condiciones uno de estos mecanismos se superpone al otro y no existe un estudio teórico que calcule los umbrales para los pulsos de nanosegundos [32]. Existe otra teoría que dice que al comenzarse el proceso de dewetting cuando el líquido se contrae en una esfera el centro de masa se puede

mover hacia arriba lo que por inercia llevaría a una separación entre las nanopartículas y el sustrato. Esta separación depende de la energía del láser y el tamaño de las nanopartículas [33].

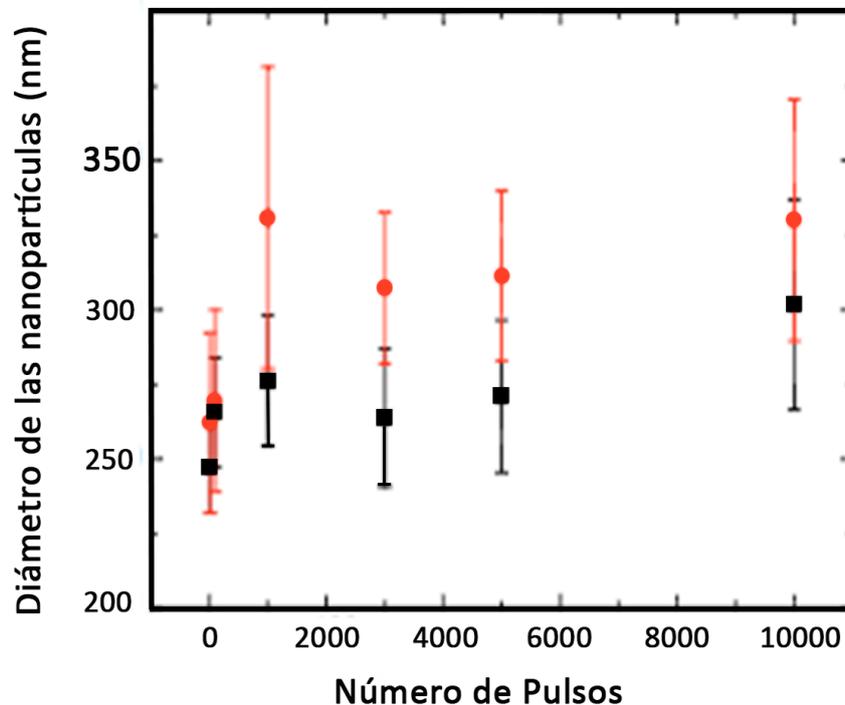


Figura 1.5 Dependencia del diámetro de las nanopartículas respecto al número de pulsos para una película de oro con espesor inicial de 5 nm irradiadas con una longitud de onda de 532 nm a (●) 220mJ/cm² y (■) 190 mJ/cm² [12].

Se puede ver en la figura 1.5 cómo durante el proceso de formación de las nanopartículas el diámetro promedio aumenta hasta aproximadamente 1000 pulsos y a partir de ahí hay decremento, pero ya no hay un cambio tan drástico como en los primeros pulsos. En realidad, la variación en los tamaños de las nanopartículas a lo largo de un gran número de pulsos se debe a varios mecanismos entre ellos los descritos en los párrafos anteriores de eyección de material debido al calentamiento y la fragmentación de nanopartículas en otras más pequeñas, como también a la fusión entre nanopartículas que se encuentran suficientemente cerca para atraerse debido a fuerzas de Van der Waals y la diferencia de presión interna por la diferencia de tamaños. Entre menor sea la partícula mayor presión interna va a tener por lo que será “succionada” por una de mayor tamaño [34].

La evaporación y fragmentación de las nanopartículas son la principal explicación de la formación de agujeros en la película y el sustrato al irradiarlo con varios pulsos. Se ha adjudicado la formación de estos agujeros al calentamiento de una nanopartícula más allá de su punto de ebullición, lo que lleva a un calentamiento del sustrato. El diámetro de los agujeros crece en función de la cantidad de número de pulsos y la fluencia utilizada.

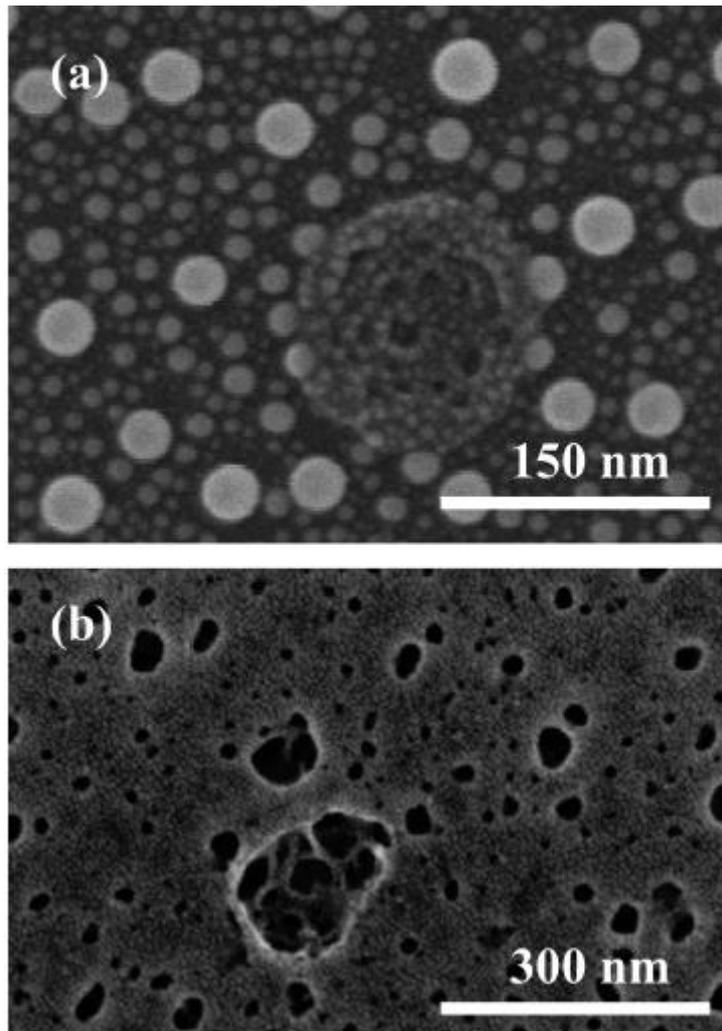


Figura 1.6 Imágenes SEM que se utilizaron para proponer los mecanismos de la formación de cráteres por la irradiación de NPs de Oro sobre un sustrato de vidrio de borosilicato (SiO_2) para (a) 600 pulsos a una fluencia de 90 mJ/cm^2 (b) 100 pulsos a 350 mJ/cm^2 [35].

En la figura se puede observar cómo el agujero de la figura 1.6 (b) contiene agujeros en su interior lo que sugiere la explosión de una nanopartícula adentro. Además, se observa que para la mayor fluencia se forman más agujeros con menos pulsos lo que se puede adjudicar a una mayor fragmentación de las nanopartículas a mayor fluencia. A bajas fluencias también pueden ser formados, pero es necesario un mayor número de pulsos para poder observarlos [36].

Dependiendo de la fluencia y el número de pulsos se ha demostrado que las nanopartículas también pueden ser embebidas en el sustrato debido a la transferencia de calor de la nanopartícula a este [37, 38].

1.2 Técnicas de caracterización *ex situ*

1.2.1 Espectrometría de absorción UV-Vis (plasmón de resonancia)

La espectrometría de absorción UV-Vis consiste en medir la intensidad de la radiación absorbida a varias longitudes de onda basándose en la ley de Beer-Lambert mencionada en la ecuación (2). Esta ley establece que la absorbancia de un compuesto es proporcional a la longitud de onda incidente, la concentración del compuesto y al coeficiente de absorción que a su vez es proporcional a la sección eficaz por medio de la relación $\sigma = \alpha/N$ con N el número de átomos de la muestra. Dicha sección eficaz está definida en términos de la función dieléctrica que se va a estudiar a continuación.

La función dieléctrica describe las propiedades ópticas de un material como su polarización eléctrica y las propiedades de absorción. Esta función es de suma importancia ya que es el eslabón que une las propiedades ópticas de la NP con sus características a nivel atómico, por lo que su estudio permite un enlace entre modelos teóricos y resultados experimentales. Para los metales libres está gobernada principalmente por las transiciones en interbandas: cuando dos átomos se unen para formar una molécula diatómica sus orbitales se superponen y para no violar el principio de exclusión de Pauli se dividen formando dos orbitales con diferentes energías. Conforme se va aumentando el número de átomos va aumentando el número de orbitales en la misma medida, hasta que es tan grande que los orbitales están muy cerca y sus niveles de energía difieren por muy poco por lo que se les puede considerar como un continuo o una banda de energía que siguen creciendo hasta formarse las bandas de valencia y de conducción del material en bulto [39].

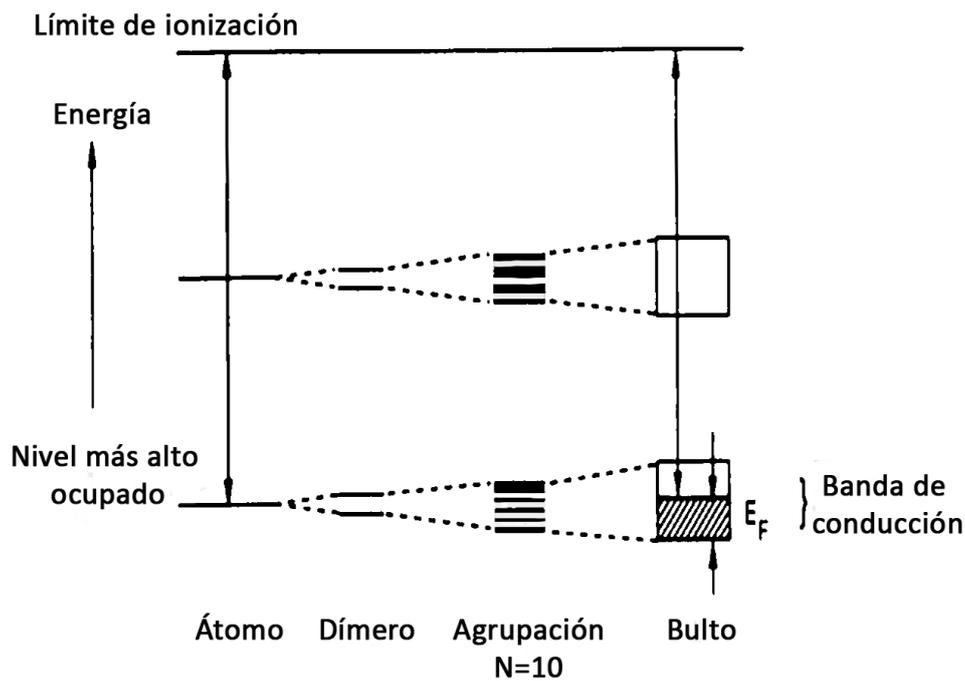


Figura 1.7 Diagramas esquemáticos de los niveles de energía para átomos, dímeryos, nanopartículas y bulto para un material metálico. Imagen tomada de [40].

En general la función dieléctrica viene dada por dos contribuciones $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)$ en las que la parte real representa cuánto material es polarizado cuando se aplica un campo eléctrico y la parte imaginaria cuánta luz es absorbida por el material. Para los metales, las contribuciones de los electrones libres deben tomarse en cuenta, lo que lleva al modelo propuesto por Drude para la función dieléctrica de un metal con n electrones libres:

$$\varepsilon = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\gamma_e\omega} \quad (8)$$

En donde $\omega_p = (ne^2/\varepsilon_0 m_e)^{1/2}$ es la frecuencia del plasma de Drude y γ_e la constante de amortiguamiento debido a la dispersión de los electrones.

La función es dependiente de las transiciones en interbandas para partículas menores al camino libre en el material en bulto [41]. Para el oro la velocidad de Fermi y la constante de amortiguamiento son de $v_F = 1.4 \times 10^6 \text{ ms}^{-1}$ y $\gamma_e = (15 \text{ fs})^{-1}$, por definición $\gamma_e = v_F/l$ lo que implica un camino medio de aproximadamente 20 nm a temperatura ambiente [42]. A partir de este valor la función dieléctrica se vuelve constante y es del mismo valor que para el material en bulto.

Las nanopartículas pueden absorber energía de acuerdo con tres mecanismos distintos [43]: (1) la excitación colectiva de los electrones libres, (2) las transiciones de las interbandas y (3) el amortiguamiento debido a los procesos de dispersión. En el caso (2) las transiciones en interbandas de la banda *d* a estados arriba de la energía de Fermi ocurren a partir de $\omega_{ib} = 2.4 \text{ eV}$ (debajo de $\lambda=516.6 \text{ nm}$ - luz azul) y afectan el espectro de absorción [44] como se muestra en la Figura 1.9.

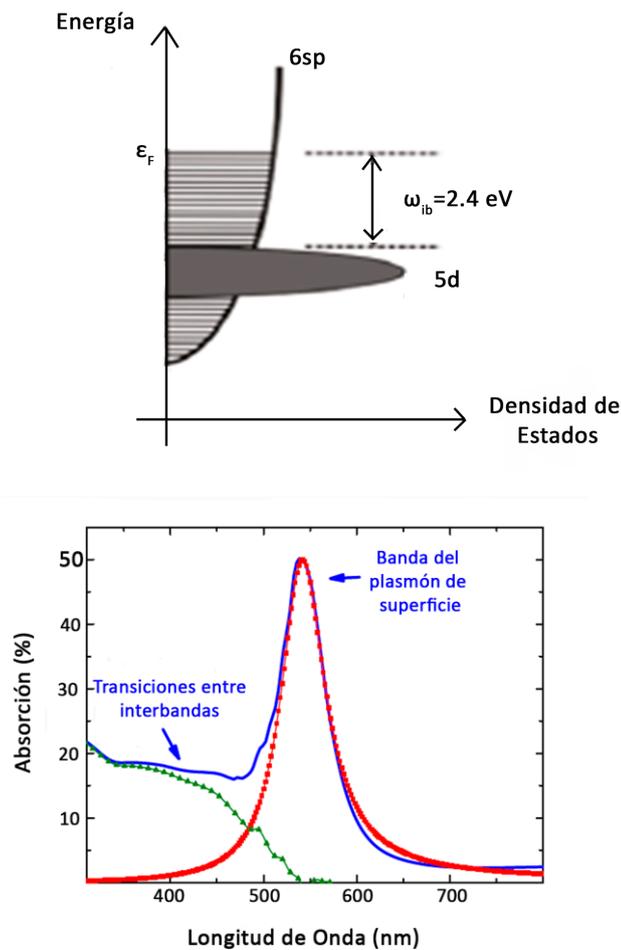


Figura 1.9 (a) Diagrama de la estructura de la banda para el oro en donde ε_F es la energía de Fermi y $\omega_{ib} = 2.4 \text{ eV}$ es la frecuencia de las transiciones en interbanda para el oro [42] (b) Absorción de nanopartículas de oro de 40 nm de diámetro en donde se puede ver la contribución de las transiciones de interbandas [45].

En el caso (3) la dispersión se vuelve importante solo para nanopartículas pequeñas en las que la función dieléctrica varía y se ve reflejada en el aumento de ancho del plasmón de resonancia para radios pequeños. Finalmente, el caso (1) es el que se va a estudiar a continuación en el que se distinguen las nanopartículas en dos categorías: las que son de menor tamaño respecto a la longitud de onda incidente y las que son mayores a ésta.

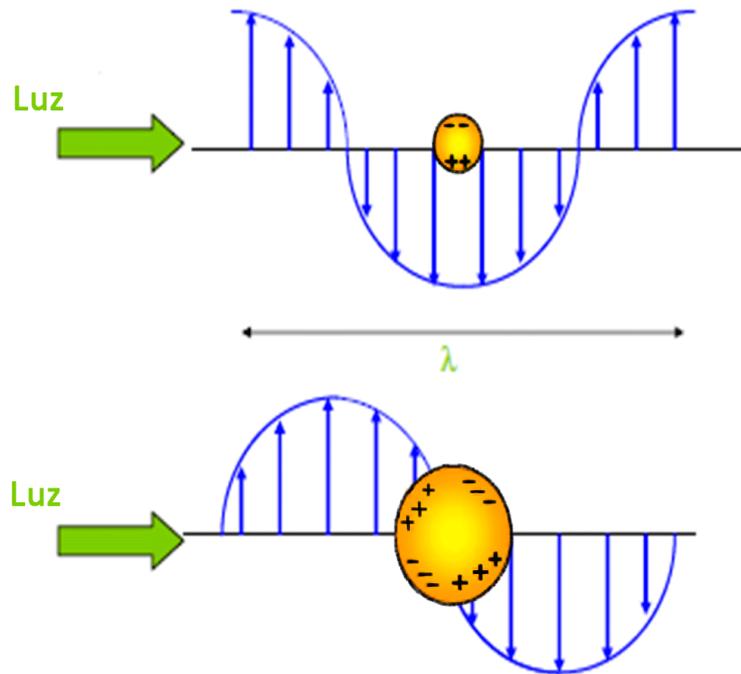


Figura 1.10 Campo eléctrico y la distribución de carga en la superficie para nanopartículas de tamaños más pequeño (arriba) y comparable (abajo) a la longitud de onda de la luz incidente [45].

Tomando el caso más fácil cuando el tamaño de las nanopartículas es significativamente más pequeño que el de la longitud de onda de la luz incidente, al irradiarlas el campo eléctrico dentro de la nanopartícula se puede considerar uniforme y hay un desplazamiento de las cargas negativas hacia la superficie de la nanopartícula acumulándolas, lo que genera un dipolo. Este dipolo crea un campo eléctrico en el interior de la nanopartícula que actúa como una fuerza restaurativa para que los electrones regresen a una posición de equilibrio, similar a un oscilador armónico.

Entre más largo sea el desplazamiento del electrón mayor será la fuerza restaurativa. Si después de generar este desplazamiento se remueve el campo eléctrico de la luz, la fuerza restaurativa va a generar que los electrones oscilen con cierta frecuencia conocida como la frecuencia del plasmón. Al oscilar los electrones libres van chocando con los núcleos de iones de las nanopartículas lo que causa que se amortigüen reduciendo la amplitud de la oscilación. Al igual que el oscilador armónico la amplitud y fase del sistema va a depender de la fuerza aplicada y de los parámetros del oscilador (como la constante del resorte) y la amplitud de oscilación sería máxima para la frecuencia de resonancia.

Se sabe que todo fenómeno óptico lineal se puede resolver en principio encontrando la solución de las ecuaciones de Maxwell. De acuerdo con esto, Gustav Mie encontró una solución para la dispersión de la luz por una esfera embebida en un medio cualquiera que requiere simplemente

la constante dieléctrica de la partícula y de sus alrededores como entradas, la parte real de la función dieléctrica determina la posición del pico del plasmón de resonancia y la parte imaginaria determina el desfase que se ve reflejado en un aumento del ancho en el espectro de absorción.

Es común actualmente expresar las propiedades ópticas en términos de secciones eficaces para la absorción y dispersión de un material que están relacionadas a la pérdida de la intensidad de un haz de luz incidente debido a la absorción (generación de calor) o dispersión (cambios de la dirección de propagación) en un medio. Ambos fenómenos contribuyen a la disminución de la intensidad en la sección de extinción que representa la eficiencia de una partícula para remover fotones de un haz incidente, dada por:

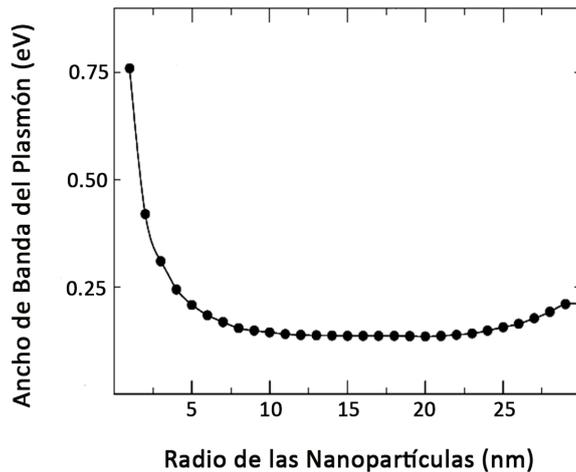
$$\sigma_{ext} = \sigma_{abs} + \sigma_{dis} \quad (9)$$

Cada una de estas secciones se calcula en la teoría de Mie por expansión en series de los campos eléctricos y magnéticos involucrados para ondas parciales con distintas simetrías esféricas. Así, se llega a la expresión:

$$\sigma_{ext}(\omega) = 9 \frac{\omega}{c} \varepsilon_m^{3/2} V_0 \frac{\varepsilon_2(\omega)}{[\varepsilon_1(\omega) + 2\varepsilon_m]^2 + \varepsilon_2(\omega)^2} \quad (10)$$

En dónde V_0 representa el volumen de la partícula, ε_m la función dieléctrica del medio y $\varepsilon(\omega)$ la función dieléctrica del material. Esta fórmula para la sección eficaz de extinción toma en cuenta solamente la absorción dipolar y para cumplir con las condiciones de resonancia el denominador tiene que tener un mínimo, lo que nos lleva a la condición de resonancia para el límite cuasi estático de $\varepsilon_1 = -2\varepsilon_m$ [40].

Cuando el tamaño de las nanopartículas es mayor al de la longitud de onda incidente esta aproximación ya no es válida ya que el campo eléctrico dentro de la esfera no se puede considerar uniforme. En este caso aparecen términos multipolares y la banda de resonancia se divide en varios picos.



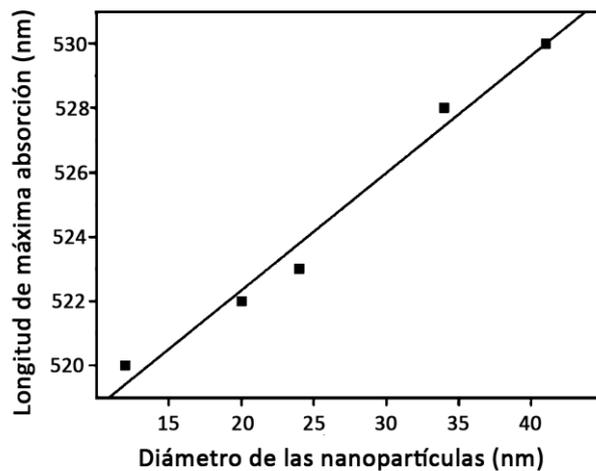


Figura 1.11 (a) Ancho de banda a la mitad del máximo del plasmón de resonancia en función del radio de la nanopartícula, en el recuadro se puede ver su dependencia lineal con el inverso del radio [45] (b) Relación entre la longitud máxima de absorción y el diámetro de las nanopartículas [46].

La discusión anterior nos lleva a las siguientes conclusiones para la absorción óptica del plasmón de superficie. Los cambios en la posición del pico del plasmón reflejan cambios en la parte real de la función dieléctrica existiendo un corrimiento al rojo conforme se aumenta el tamaño de la nanopartícula debido a que el campo eléctrico no es uniforme. Cambios en la altura del pico dan una relación para los cambios de la parte imaginaria de la función dieléctrica que tienen que ver con la absorción y finalmente cambios en el ancho de banda reflejan el aumento de los de los procesos de dispersión que son importantes sólo para radios pequeños [40, 42].

Para finalizar, como se mencionó antes la excitación de nanopartículas por luz crea un campo eléctrico local. Si las nanopartículas están cerca estos campos interfieren y las condiciones de resonancia cambian dependiendo del tamaño, distribución y cantidad de nanopartículas lo que aumenta la complejidad de la caracterización del plasmón de resonancia [45].

1.2.2 Micrografías SEM

La manera más fiel de detectar la morfología de las nanopartículas es mediante el uso de un microscopio electrónico de barrido (SEM). Este tipo de microscopio produce imágenes de una muestra por medio de un haz enfocado de electrones en donde estos interactúan con los átomos de la muestra, produciendo distintos tipos de señales dependiendo del tipo de interacciones.

Estas interacciones no ocurren en un punto, sino en un volumen de la muestra. El tamaño y forma de este volumen varía con la energía del haz de electrones, el número atómico de la muestra y el voltaje de aceleración. Otro factor importante es la posición relativa del detector respecto a la superficie de la muestra, ya que de esto va a depender como se encuentra “iluminada” y de esto depende la interpretación que se le puede dar a la morfología de las nanopartículas.

Se utilizaron dos detectores distintos: el detector de electrones superior (UED) y el inferior (LED), ambos detectando electrones retrodispersados. La diferencia entre los detectores es que el LED se encuentra de lado lo que hace que no detecte los electrones dispersados del lado contrario a donde se encuentra, dándole un efecto sombreado tridimensional que a los detalles de la

superficie en la muestra enfatizando los relieves. El detector UED se encuentra directamente arriba a una menor distancia que el LED por lo que detecta los electrones con más energía obteniendo más penetración en el material. Además, todos los electrones se recolectan de manera simétrica en la superficie y los contrastes están dados por la diferencia de densidades de los compuestos de la muestra.

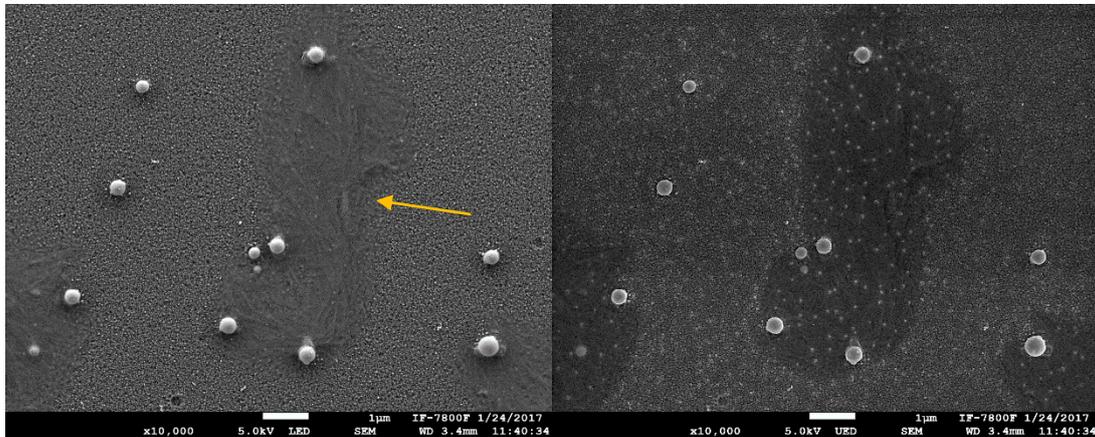


Figura 1.12 Comparación de las imágenes por LED (izquierda) y UED (derecha) de una misma zona de las nanopartículas de oro en un sustrato de SiO₂ bajo las mismas condiciones.

Se puede ver en la figura comparativa en la izquierda como con el lente LED se puede ver un compuesto orgánico señalado con una flecha que está sobre las nanopartículas que se encuentran en el centro de la micrografía y con el UED se ven las nanopartículas que existen debajo del compuesto, además el oro es más brillante debido a que tiene mayor número atómico al material orgánico. De la diferencia de las lentes depende entonces la interpretación que se le pueda dar a las nanopartículas y es importante diferenciar que es lo que se está viendo.

1.3 Técnicas de caracterización in situ

1.3.1 Fotoacústica

El término fotoacústica (también conocido como optoacústica) se refiere a las ondas acústicas generadas en una muestra debido a la absorción de algún tipo de radiación electromagnética. La generación de una señal fotoacústica es normalmente atribuida a los efectos fototérmicos consecuentes a la absorción mismos que se van a revisar en este trabajo, sin embargo, también se puede generar por mecanismos como la ablación, cambios fotoquímicos y formación de plasma entre otros [47].

En la irradiación con un láser pulsado, una fracción de la radiación va a resultar en la absorción de la energía por distintos mecanismos dependiendo del material y de la longitud de onda incidente. En nuestro caso tenemos dos estados distintos cuyos métodos de absorción se revisaron en las secciones anteriores: cuando se tiene la película delgada y cuando se tienen las nanopartículas formadas. En ambos casos la señal fotoacústica está dada solamente por el proceso de des-excitación no radiativa (relajación) que da pie a la generación de energía térmica en la muestra, ya que la dispersión de la radiación no involucra una transferencia de energía de los fotones [47] y la duración de los pulsos es suficientemente pequeña para omitir la difusión térmica [48].

La teoría de la formación de un pulso fotoacústico requiere entonces de un entendimiento de la generación de ondas térmicas por medio de absorción óptica y la transmisión de dichas ondas por medio del material hasta el sensor. Así, partiendo de la ecuación que indica como decae la energía en un medio con nanopartículas:

$$E = E_0(1 - e^{-C\sigma z}) \quad (11)$$

Que es una variante de la ecuación (2) en donde C es la concentración de nanopartículas por unidad de volumen, σ la sección transversal de extinción y z la profundidad del material. Como se quiere tomar cuenta solo la relajación no radiativa y suponiendo que no hay pérdida de energía por ningún otro medio, esta energía total absorbida es la energía total que se va a convertir en energía térmica. Si sabemos el calor específico del material a temperatura constante C_p entonces esta energía se puede relacionar con:

$$\text{Energía}_{\text{Térmica}} = C_p V \Delta T \rho \quad (12)$$

Con V= el volumen total iluminado, ρ la densidad del material condensado y ΔT el cambio en la temperatura. Considerando $V = \pi R^2 z$ entonces podemos obtener el cambio en la temperatura en términos de la energía absorbida sustituyendo la ecuación (11) en la (12) (siendo análogo el caso para la ecuación en la película delgada) y así obtenemos:

$$\Delta T = \frac{E_0(1 - e^{-C\sigma z})}{C_p \rho \pi R^2 z} \quad (13)$$

Este cambio de temperatura se puede relacionar con un incremento en la presión sobre la superficie de la muestra [49]. Si suponemos que la presión generada y la tensión en el material están relacionados por el módulo entonces tenemos que:

$$P = \rho c^2 \beta \Delta T = \frac{\rho c^2 \beta E_0 (1 - e^{-C\sigma z})}{C_p \rho \pi R^2 z} \quad (14)$$

En dónde ρc^2 es el módulo del medio y $\beta \Delta T$ la tensión. Así podemos notar que la presión detectada por el sensor es linealmente dependiente con la energía del pulso absorbida. Esta energía absorbida juega dos papeles: transforma al sustrato, película, y nanopartículas además de que genera la señal fotoacústica. La absorción dependerá de la función dieléctrica como se mencionó anteriormente, y al aumentar la absorción hay también un incremento en la amplitud de la señal fotoacústica [48].

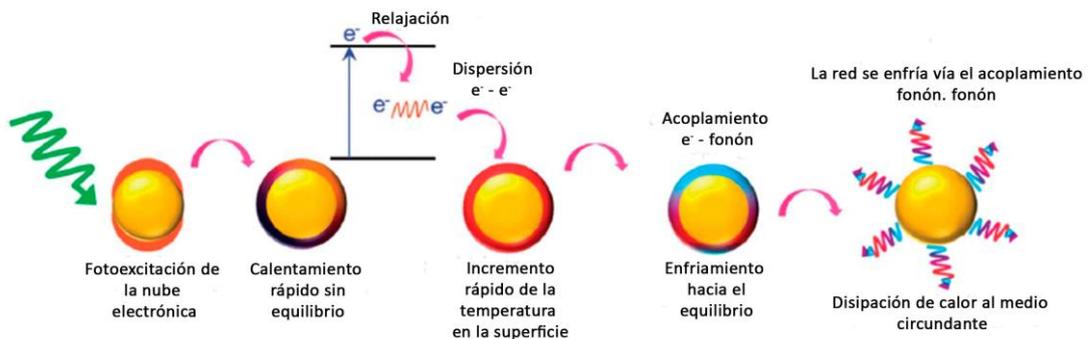


Figura 1.13 Diagrama esquemático del efecto fototérmico en nanopartículas [50].

Estas ecuaciones dan una idea aproximada de la conversión de la energía óptica absorbida a una energía térmica al irradiar una nanopartícula, pero hay que considerar que en realidad lo que tenemos es una distribución espacial y temporal de la temperatura conforme se propaga en el

medio. La distribución puede encontrarse recurriendo a la ecuación de difusión de calor en un medio dada por la ecuación (1) de la sección 1.1.1, resolviendo esta ecuación respecto al valor de la temperatura encontrado en (13) bajo las condiciones de frontera del sustrato con las nanopartículas se podría llegar a un modelo de la señal fotoacústica generada [51].

Aunque este planteamiento es útil para poder entender los principales mecanismos de la formación de una señal fotoacústica a partir de un pulso láser, no deja de ser un caso ideal ya que además de las condiciones de frontera hay una serie de consideraciones que falta tomar en cuenta ya que tenemos un proceso dinámico. Por dinámico se quiere dar a entender que el mismo pulso que toma la señal es el que transforma al sustrato y subsecuentemente a las nanopartículas por lo que la absorción cambia ya que algunos de los parámetros que la definen cambian con la temperatura.

Otro aspecto fundamental para la caracterización de la señal fotoacústica es el sensor que se usa para detectarla. En este trabajo se eligió usar un piezoeléctrico acoplado a la muestra debido a las ventajas que presenta sobre otro tipo de sensores, como un mejor acoplamiento y un mayor espectro de frecuencias para la respuesta. El mecanismo por el que se genera la señal es simple, la presión generada por el calentamiento de la muestra llega al sensor que la convierte a un voltaje medible y se tiene una respuesta lineal como muestra la ecuación (14) de la amplitud de la señal fotoacústica con la energía absorbida [51, 52].

Es importante notar que hay una diferencia en la escala de tiempo entre el proceso de dewetting, la evolución del incremento de la temperatura en la nanopartícula y la de la señal detectada por el sensor. En la irradiación de nanopartículas metálicas con pulsos de nanosegundos, el tiempo de dewetting está por debajo de los microsegundos. Algunos modelos han estimado el ciclo total de calentamiento de una nanopartícula dura hasta aproximadamente 30 ns dependiendo del medio en donde se encuentra [2]. Tomando en cuenta que la escala de tiempo de la señal fotoacústica es de microsegundos, se puede notar que existe una diferencia considerable en escalas. Debido a esto no se pueden separar temporalmente ambos procesos [53].

Se espera entonces que, mediante el análisis de la señal por la transformada de Fourier, se puedan recuperar los distintos cambios de los componentes que contribuyen a la señal y poder tener una representación visual de cómo van cambiando a lo largo de la irradiación con varios pulsos. Este tipo de análisis ya ha sido utilizado antes para poder determinar la tasa de relajación de estados electrónicos y valores absolutos de constantes ópticas [54].

1.3.2 Deflectometría

Esta técnica consiste en medir la deflexión de un haz láser continuo que es alineado rasante y paralelo a la muestra. Cuando se irradia con un láser pulsado la absorción de este por la muestra forma un gradiente del índice de refracción que puede ser causado por calor, sonido, ondas de choques o nubes de material ablacionado. Este causa que el haz láser se desvíe en lo que se conoce como el efecto Mirage.

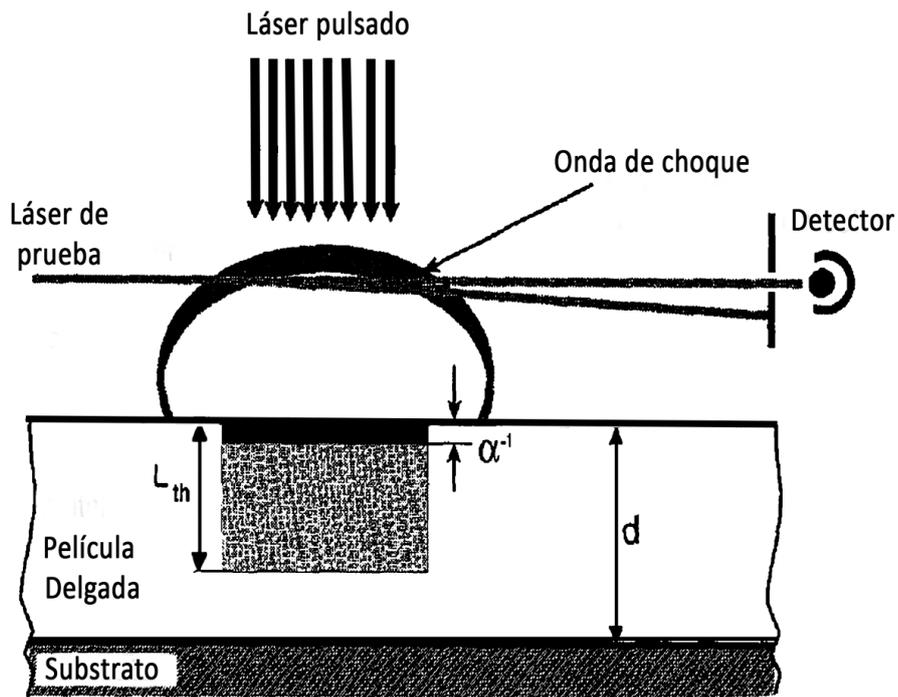


Figura 1.15 Esquema que muestra el principio de detección por deflectometría de pulsos acústicos (onda de choque) formados en un blanco durante la irradiación pulsada [7].

Como se muestra en la figura, cuando el haz se desvía un fotodetector mide el cambio de la intensidad de la luz incidente, que es directamente proporcional a la deflexión del rayo en cualquier dirección. Por lo general la señal detectada se ve como se muestra en la figura a continuación:

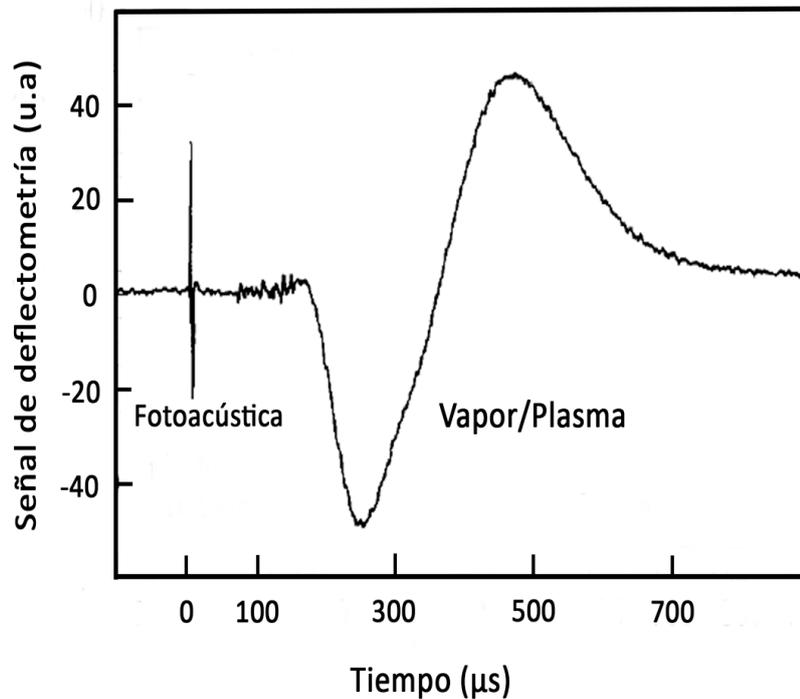


Figura 1.16 Esquema que muestra la diferencia entre las señales por deflectometría fotoacústicas y las del vapor/plasma [55].

Se pueden notar dos tipos de señales En la figura 1.16: la primera que se produce rápidamente puede ser debido a una onda sónica que se desplaza en el medio debido al cambio de la temperatura de la superficie de la muestra que ya se estudió como un fenómeno fotoacústico en la sección anterior. La segunda señal que es mucho más lenta y larga es debida al vapor que forma el material ablacionado de la muestra, y debido a que fluctúa como un fluido, no es muy conveniente para un modelado teórico.

Como es importante saber cómo cambian las señales respecto al número de pulsos, se les hizo un análisis de correlación. Dicho análisis es una medida de la relación lineal entre dos variables aleatorias cuantitativas y de acuerdo al caso en el que se aplique se puede interpretar de distintas formas. En nuestro caso si consideramos a las señales fotoacústicas como funciones que contienen datos de un proceso, entonces la función de correlación representa la comparación entre las señales fotoacústicas que solo difieren en cuanto al número de pulsos. Así un coeficiente de correlación de 1 indica que el material no está sufriendo cambios detectables por el sensor y si la correlación es menor que 1 entonces el material está cambiando.

Capítulo 2 Técnicas experimentales y metodología

2.1 Depósito de las películas delgadas por sputtering

Sputtering, o pulverización catódica, es un proceso físico en el que se produce la vaporización de un material mediante la colisión elástica con iones acelerados. El material vaporizado sale disparado en línea recta debido a la conservación de momento, hasta llegar a donde se encuentra un sustrato el cual será recubierto por las partículas eyectadas que se quedan adheridas a la superficie por fuerzas de Van der Waals.

Debido a que se consideran las colisiones elásticas, la cantidad de material evaporado depende de la aceleración de los iones. Dicha aceleración depende de parámetros como la presión del medio y la corriente que se le aplique al sistema. Está demostrado que para parámetros constantes, la dependencia del grosor de la película delgada es función del tiempo de sputtering [56].

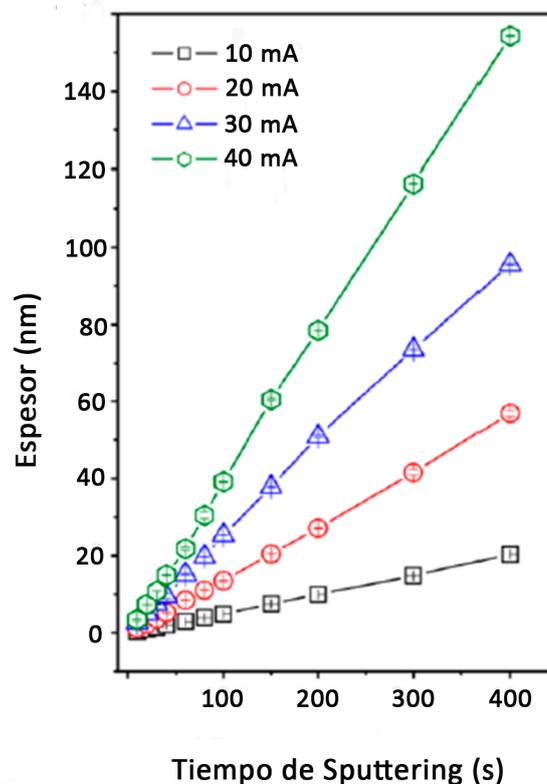


Figura 2.1 Dependencia del grosor de la película delgada en función del tiempo de sputtering para corrientes de 10, 20, 30 y 40 mA.

Las películas de oro fueron depositadas sobre vidrio Corning (Soda lime glass 2947) en el Laboratorio de Películas Delgadas del Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico (CCADET) con un equipo de sputtering DC a 30 W con una atmosfera de Ar de 3×10^{-3} Torr. Los voltajes variaron entre 1170 y 1520 V, Las corrientes entre 0.009 A y 0.015 A. Con estos parámetros se obtuvieron cuatro espesores de 20, 35, 45 y 70 nm aproximadamente como se muestra en la siguiente figura:

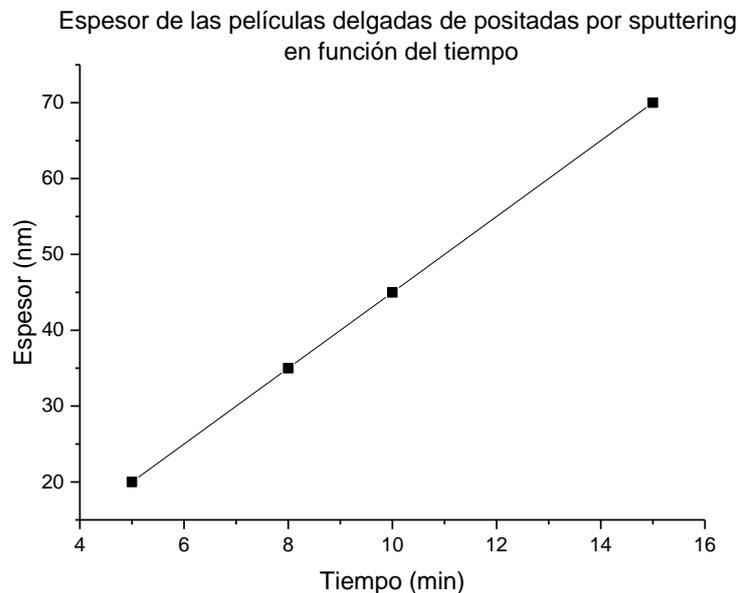


Figura 2.2 Gráfico que muestra el tiempo de sputtering contra el espesor medido.

Se puede notar fácilmente la relación lineal entre el tiempo de sputtering y el espesor obtenido para varias películas delgadas depositadas como se observó antes den la Fig. 2.1.

2.2 Tratamiento por irradiación láser

Una vez depositadas las películas delgadas de Au sobre se irradiaron con un láser pulsado de longitud de onda de 355 nm con perfil gaussiano y una duración de aproximadamente 7 ns a una frecuencia de 1.16 Hz por pulso y 3 mm de diámetro variando: la fluencia, el número de pulsos y el espesor inicial de la película.

2.2.1 Montaje experimental

El tratamiento se llevó a cabo a temperatura ambiente y presión atmosférica local en la Ciudad de México. Se acopló un sensor piezoeléctrico (PZT) a la muestra y se alineó el láser de manera que la luz incidente fuera perpendicular a la muestra como indica el esquema. Las señales generadas por el PZT se registraron en un osciloscopio digital de 500 MHz.

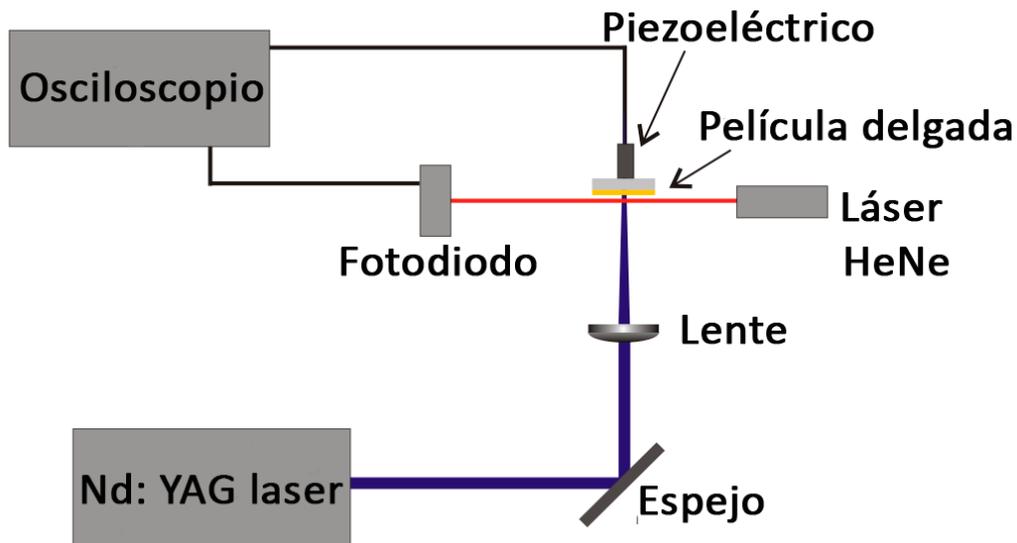


Figura 2.2 Esquema que muestra el montaje experimental para la irradiación de películas delgadas de Au y la obtención de las señales fotoacústicas y de deflectometría.

Se ajustó mediante una lente convergente el haz láser que incidía sobre la muestra para que su diámetro fuera de 3mm y de acuerdo con este valor se calculó la energía necesaria de salida del láser para obtener las fluencias deseadas. Esta energía fue regulada con el atenuador externo.

Además, se alineó un láser adicional He-Ne paralelo a la superficie de la película delgada y rasante a la superficie de esta, que incide sobre un fotodiodo de respuesta rápida para el análisis por deflectometría *in situ*. Se utilizó otro fotodiodo rápido que no se muestra en la figura a la salida del haz del Nd: YAG para disparar el osciloscopio. Así, para cada pulso láser se guardaba una fotoacústica y una de deflectometría.

La muestra fue colocada sobre una mesa móvil con motores en los ejes X y Z, el eje X paralelo al haz del láser de He-Ne, el Y paralelo al haz del Nd:YAG y el Z perpendicular a ambos. El propósito de esto es poder mover la muestra de manera controlada para poder obtener varios datos sin necesidad de cambiar el ángulo de incidencia del láser o el pegado de la muestra al piezoeléctrico.

2.2.2 Caracterización del piezoeléctrico

Es importante caracterizar el sensor con el que se trabaja para poder acotar el rango de cambio que tiene el sensor al recibir la irradiación directamente y poderlo diferenciar con el cambio por la absorción de la muestra. De acuerdo con esto se irradió el piezoeléctrico directamente (sin muestra pegada) con 10 pulsos y se sacó el coeficiente de correlación del primer pulso contra todos (Fig 2.3).

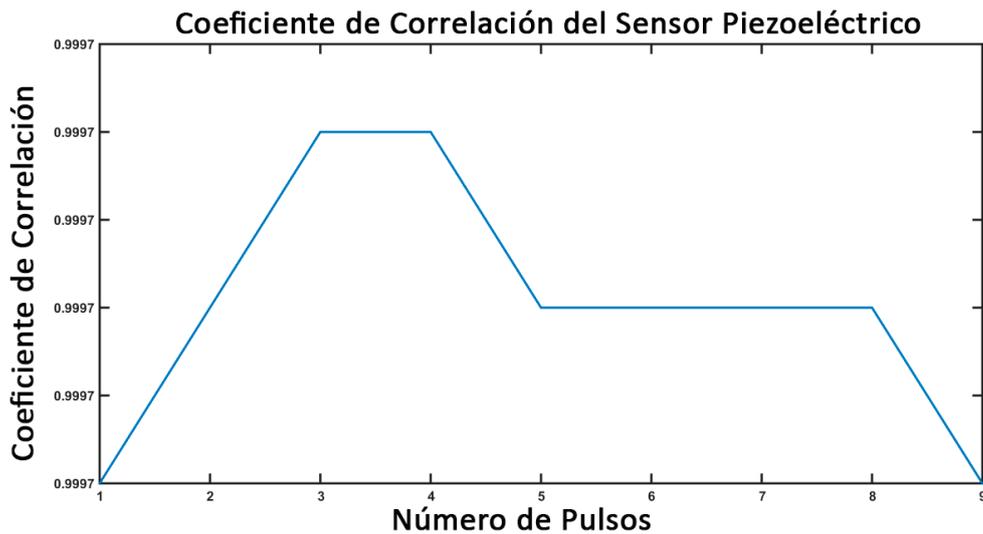


Figura 2.3 Coeficiente de correlación del sensor piezoeléctrico.

El orden del cambio entre el valor más alto del coeficiente de correlación con el más bajo es del orden de 1×10^{-5} , lo cual se repite para varias medidas tomadas en distintos días lo que nos da un parámetro de acotamiento para comparar con nuestros resultados. Ya que además se va a hacer un análisis por la transformada de Fourier de las señales, se realizó este análisis al piezoeléctrico solo obteniendo un espectrograma como se muestra en la Fig 2.4:

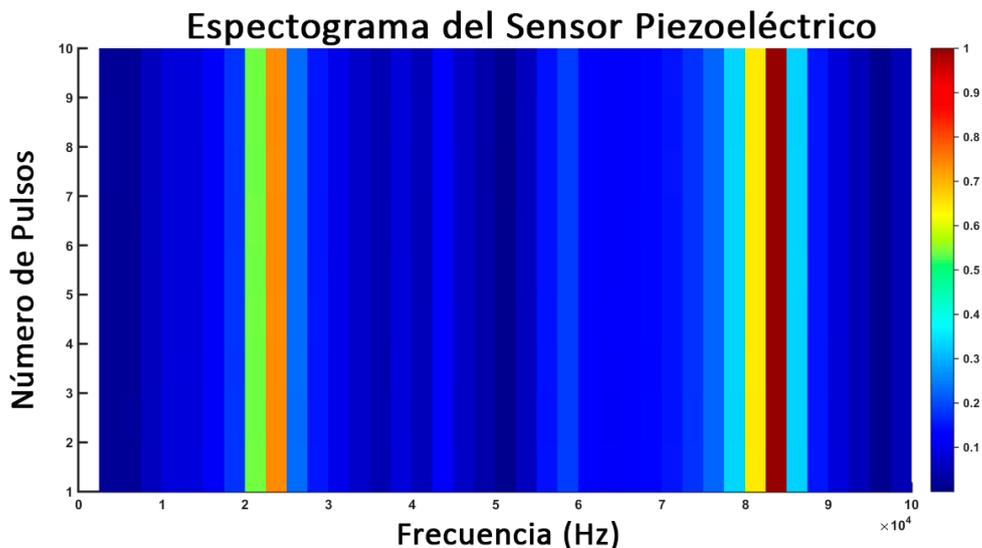


Figura 2.4 Espectro de frecuencias del sensor a lo largo de 10 pulsos.

No se observan cambios en el espectro de frecuencias a lo largo del número de pulsos. Esto coincide con el coeficiente de correlación obtenido antes.

2.2.3 Parámetros utilizados

Se utilizaron tres variables experimentales para estudiar su influencia en la formación de nanopartículas: la fluencia, el número de pulsos y el espesor inicial de la película. Las fluencias fueron de 100 y 300 mJ/cm^2 para irradiar los distintos espesores de las películas delgadas hasta 500 ó 400 pulsos. Una síntesis de los parámetros experimentales se encuentra en la Tabla 1.

Fluencia (mJ/cm ²)	20 nm de espesor	80 nm de espesor
100	500 Pulsos	500 Pulsos
300	400 Pulsos	400 Pulsos

Tabla 1. Número de pulsos utilizados máximo utilizado para el análisis de las señales fotoacústicas en la combinación de los parámetros fluencia-espesor.

Para poder estudiar la evolución de las NPs mediante micrografías se irradiaron en intervalos de 1, 10, 100, 200, 300... hasta el número de pulsos máximo para cada fluencia en los tres espesores, sin embargo, sólo la irradiación para el máximo número de pulsos fue utilizada en el análisis fotoacústico.

2.3 Caracterización de las NPs

Las micrografías SEM de las muestras fueron tomadas por en el IFUNAM con el microscopio electrónico de barrido de ultra-alta resolución JSM-7800F Schottky Field Emission Scanning Electron Microscope, con 1 a 5 kV de voltaje de aceleración para distintos aumentos utilizando ambos detectores UED y LED simultáneamente.

El espectro de absorbancia de las muestras fue medido con el equipo *cary 5000 UV-Vis-NIR spectrophotometer* del LUCE en el CCADET, UNAM. Se utilizó una abertura de ~1 mm de diámetro, en un rango entre 400 y 700 nm de longitud de onda tomando como línea base el sustrato.

Capítulo 3 Resultados y discusión

3.1 Películas antes de la irradiación

El microscopio de fuerza atómica (AFM) tiene entre sus funciones la formación de imágenes debido a la interacción entre una punta metálica y la superficie del material, así se pueden obtener imágenes 3D a alta resolución de la morfología superficial de la muestra que se desea estudiar [57]. Los espesores de nuestras películas fueron caracterizados usando esta técnica en el Laboratorio Universitario de Caracterización Espectroscópica (LUCE) del CCADET.

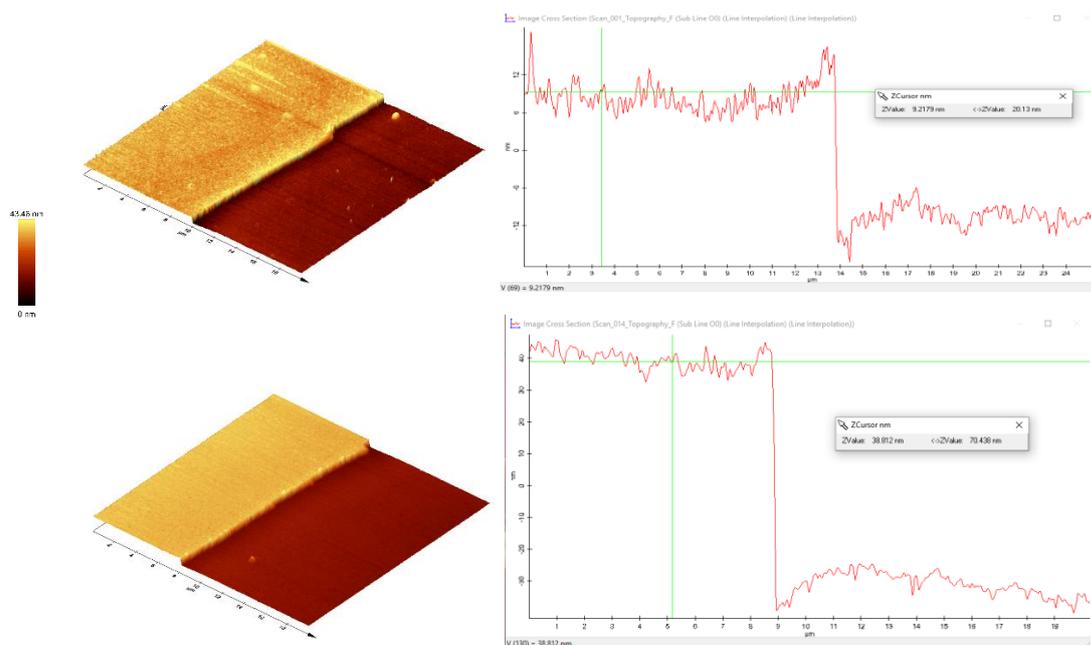


Figura 3.1 Superficie de una película delgada de oro sobre vidrio obtenida por AFM y el perfil de alturas en dónde se puede medir el escalón que determina el espesor de la película delgada para (a) 5 y (b) 15 minutos de depósito.

En la figura 3.1 se puede observar un ejemplo de las mediciones. Para medir el escalón se hizo un surco manualmente en la película con una punta afilada. Por esto, existe una diferencia de alturas entre el substrato y la película que es detectable por el AFM.

Se obtuvo la absorbancia de tres espesores de las películas como se muestra en la Fig. 3.2. Se puede notar que, como es de esperarse, conforme aumenta la cantidad de material depositado la absorbancia aumenta pero el espectro permanece con la misma forma.

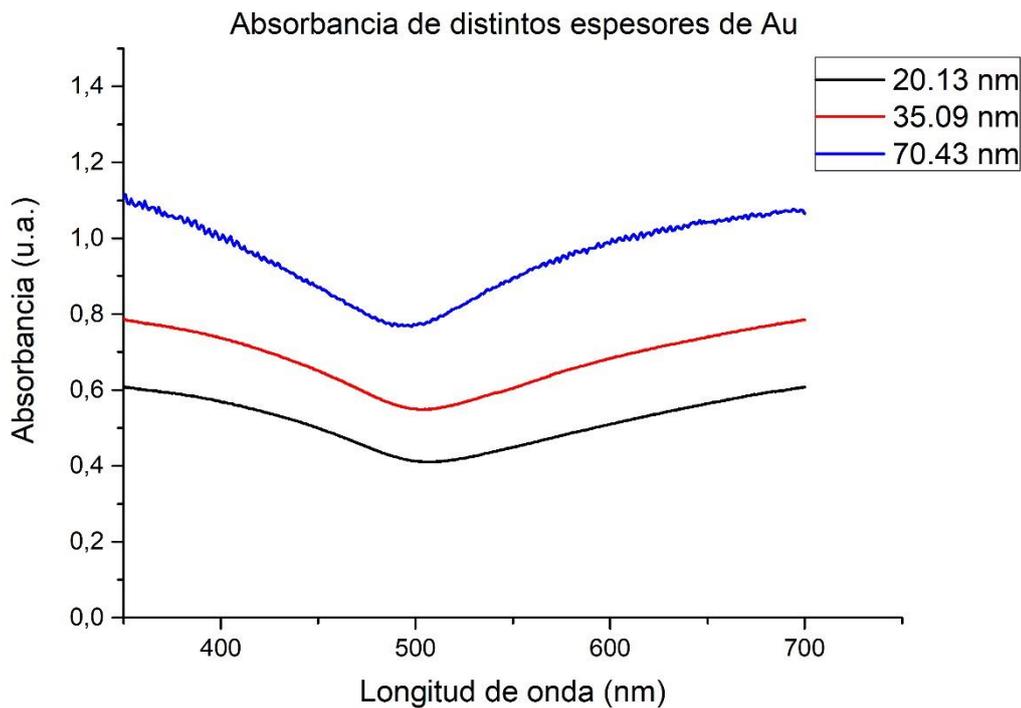
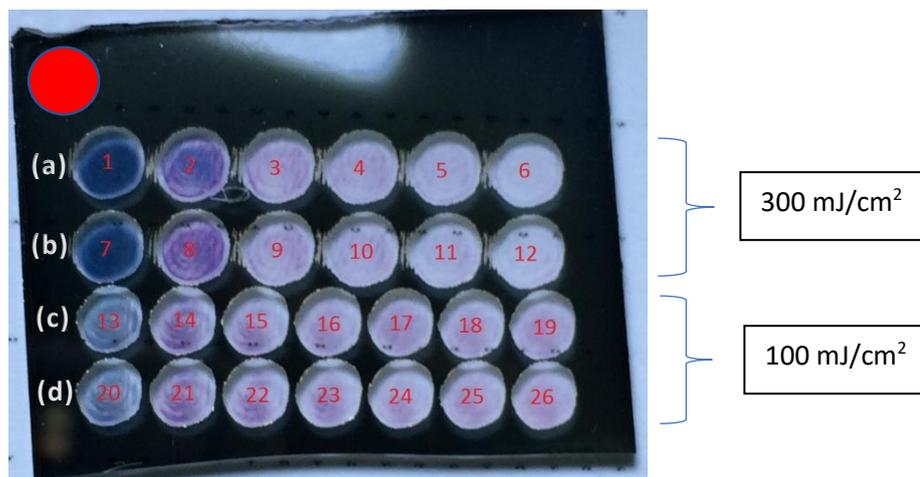


Figura 3.2 Absorbancia de tres espesores distintos para distintas longitudes de onda.

3.2 Películas después de la irradiación

En esta sección se analizan paralelamente los resultados de absorbancia y morfología de las muestras después de la irradiación, obtenidos mediante UV-Vis y las micrografías SEM, y se analizan con los elementos presentados en el marco teórico. La Fig. 3.3 muestra cómo se ven las zonas irradiadas con distintos números de pulsos y densidad de energía en la película de 70 nm de espesor. Respecto a la tabla debajo de la misma figura se puede observar que independientemente de la fluencia, conforme aumenta el número de pulsos las zonas irradiadas cambian de un color azul a un rosa cada vez más pálido, lo que indica un cambio en las propiedades ópticas de la película.

Observando la Fig. 3.3, el centro de las zonas irradiadas es más colorido que los extremos, que es de esperarse ya que el haz es gaussiano, lo que lleva que al variar un poco la posición en la que se toma la medida las características de las nanopartículas cambian.



Zona irradiada	1,7	2,8	3,9	4,10	5,11	6,12	13,20	14,21	15,22	16,23	17,24	18,25	19,26
Fluencia (mJ/cm²)	300	300	300	300	300	300	100	100	100	100	100	100	100
No. de pulsos	1	10	100	200	300	400	1	10	100	200	300	400	500

Figura 3.43 Ejemplo de la película de 70 nm después de la irradiación con su respectiva tabla en la que se muestran las condiciones para cada una de las zonas irradiadas. Las líneas (a) y (b) son repeticiones de las mismas condiciones, al igual que las (c) y (d). El círculo rojo indica en donde se colocó el sensor piezoeléctrico. La irradiación se fue haciendo en orden de la fila (a) a la (d) de izquierda a derecha.

El mismo esquema de irradiación se obtuvo para el otro espesor. Es importante notar que el sensor siempre estuvo pegado en la misma posición durante las 26 irradiaciones, pero el lugar en el que impactaba el láser iba cambiando. Esto afecta la señal fotoacústica ya que las ondas de sonido viajan por todo el material hasta alcanzar el sensor. Por lo tanto, la evolución de las señales solo es comparable cuando las señales se adquieren en la misma posición relativa al sensor. Con esto en mente, a continuación, se muestran los resultados de la caracterización *ex situ*.

3.2.1 Caracterización *ex situ*

Para la película de oro con 70 nm de espesor se obtuvieron las siguientes micrografías a 10,000 aumentos mostradas en la Fig. 3.5.

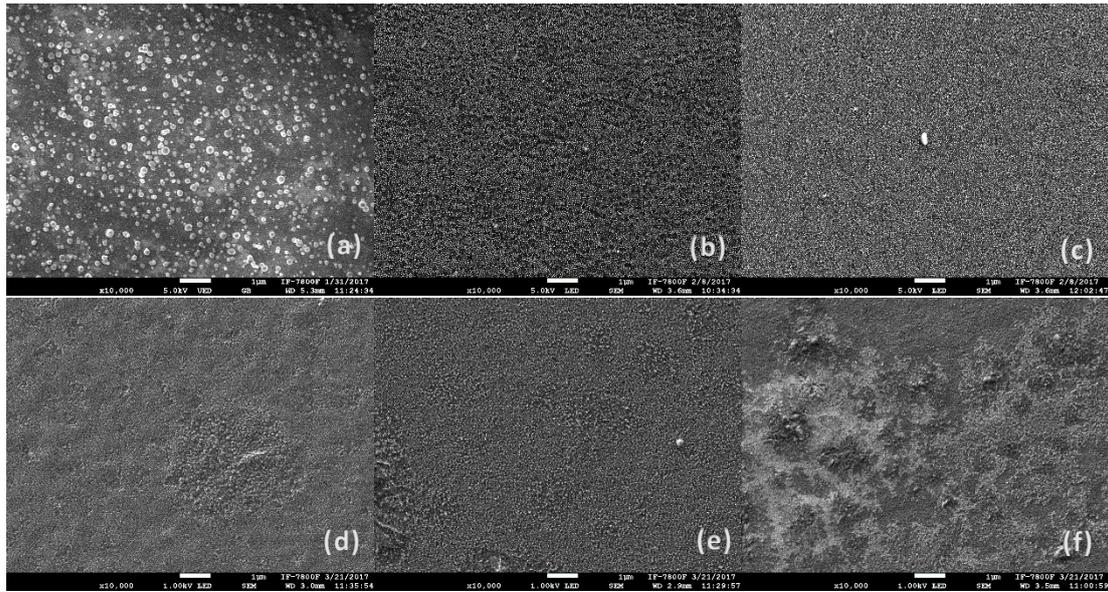


Figura 3.5 Imágenes SEM a 10,000 aumentos que muestran los cambios en la morfología de la película de 70 nm de espesor irradiada con 300 mJ/cm² para (a) 1 (b) 10 (c) 100 (d) 200 (e) 300 y (f) 400 pulsos.

Se puede notar que desde el primer pulso existe la formación de nanopartículas con una amplia distribución de tamaños, de las cuales a los 10 pulsos posteriores las más grandes han desaparecido y quedan lo que parecen ser agujeros. A los 100 pulsos parece ser que el tamaño de las nanopartículas es más uniforme y a los 200 ya se puede observar la morfología del sustrato, aunque parece quedar todavía un poco de material residual sin embargo a este aumento no se puede saber la forma que presenta. Se puede notar también que el sustrato parece cada vez más dañado ya que se pueden ver más relieves conforme se aumenta el número de pulsos.

La Fig. 3.6 contiene las imágenes de la misma muestra y condiciones de irradiación, pero con mayor aumento. Para la irradiación con 10 pulsos (3.6(b)) existen agujeros grandes que muestran una distribución similar a las nanopartículas de mayor tamaño que se forman en el primer pulso, que podría respaldar la hipótesis previamente mencionada en la sección 1.1.3 de que estos agujeros son dejados por nanopartículas que se evaporan. Se puede observar como el tamaño de las nanopartículas decrece de 10 a 100 pulsos y que estas desaparecen o se hacen muy pequeñas a los 200 pulsos. A partir de 300 pulsos aparecen agujeros sobre el sustrato que aumentan en número y tamaño con el número de pulsos lo cual también concuerda con resultados previamente discutidos.

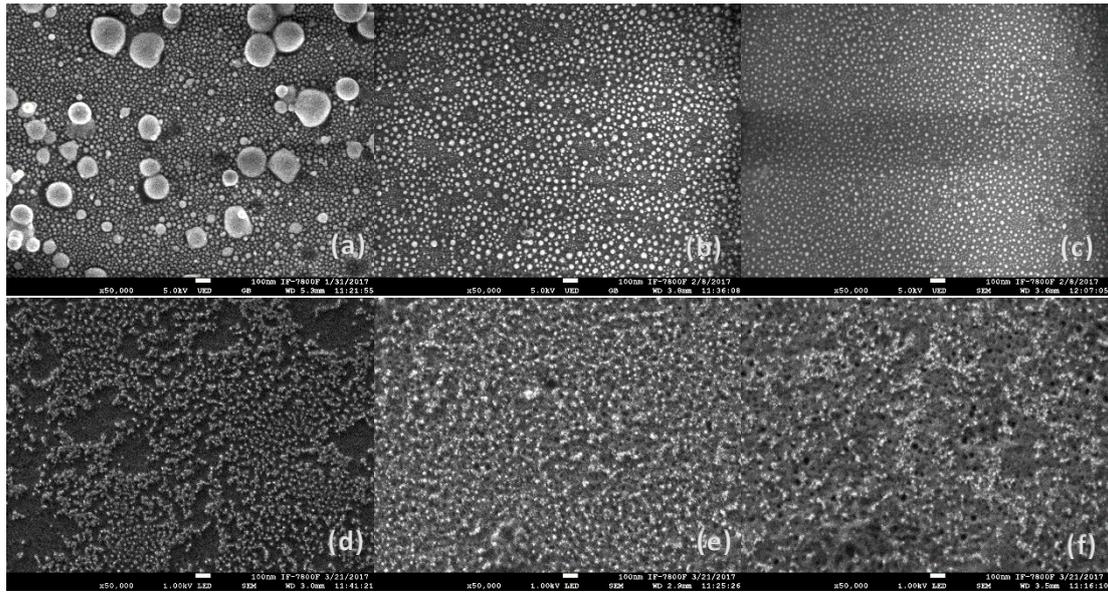


Figura 3.6 Imágenes SEM a 50,000 aumentos que muestran los cambios en la morfología de la película de 70 nm de espesor irradiada con 300 mJ/cm² para (a) 1 (b) 10 (c) 100 (d) 200 (e) 300 y (f) 400 pulsos.

Las micrografías son complementadas con el análisis de los espectros de absorción mostrados en la Fig. 3.7. En el primer pulso no se observa un plasmón de resonancia bien definido, aunque tampoco se tiene la curva de absorción de la película sin irradiar (ver Fig. 3.3). Es posible que la banda ancha cuyo máximo de absorción está alrededor de los 680 nm se deba a la presencia de nanopartículas con diámetros de cientos de nm y a la gran distribución de tamaños observada en la Fig. 3.6(a). Para los pulsos subsecuentes se tiene un plasmón de resonancia alrededor de los 560 nm pero cuando se llega a los 300 y 400 pulsos para, aunque las imágenes SEM muestran que todavía existe material sobre el sustrato, éste no genera una banda de absorción de plasmón.

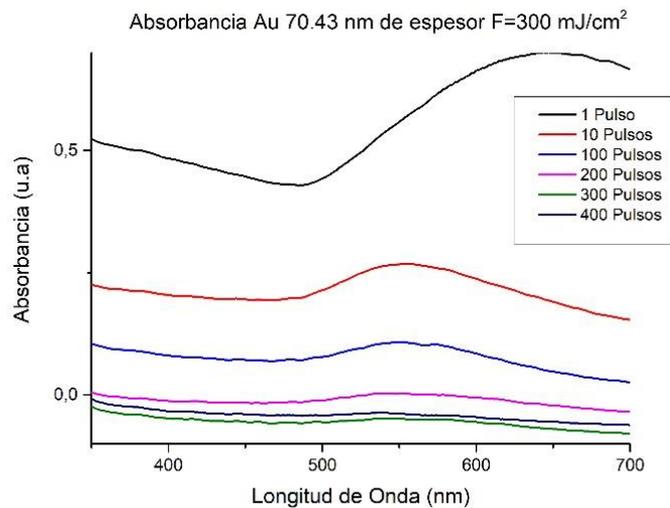


Figura 3.7 Ejemplo de un espectro de absorción en el que se muestra el plasmón de resonancia para la progresión del número de pulsos.

En las micrografías de la Fig. 3.8 que muestran la irradiación con la fluencia de 100 mJ/cm² del mismo espesor desde el primer pulso podemos ver lo que parece la morfología del sustrato lo que indica que se tiene una gran tasa de ablación del material.

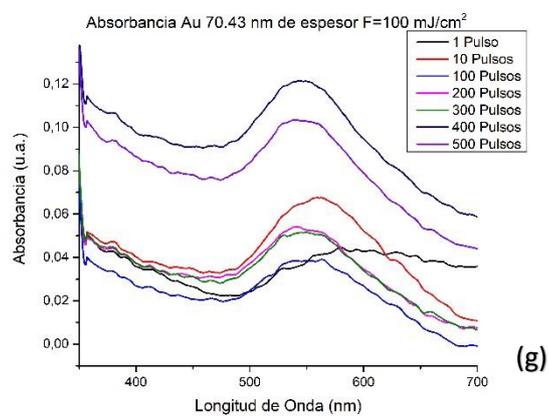
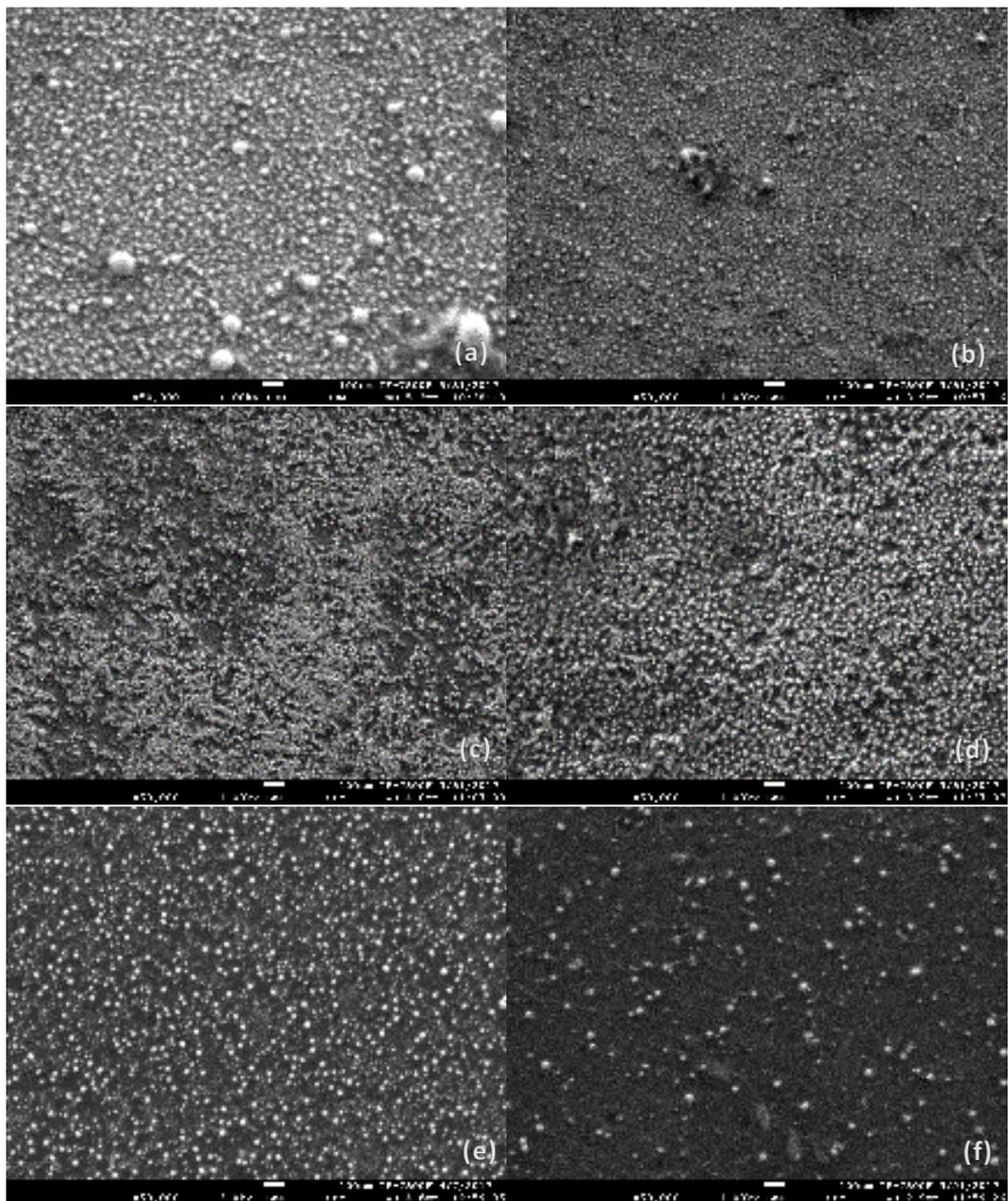
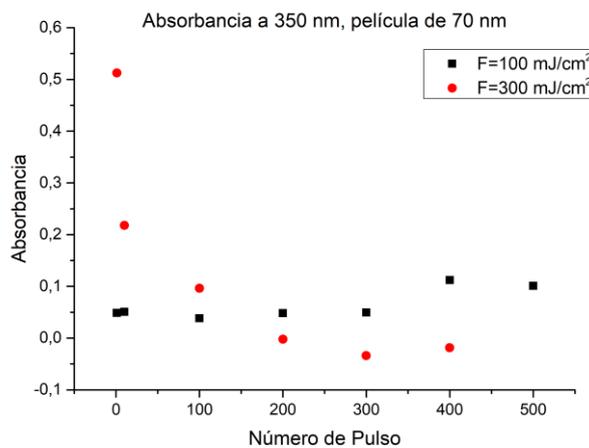
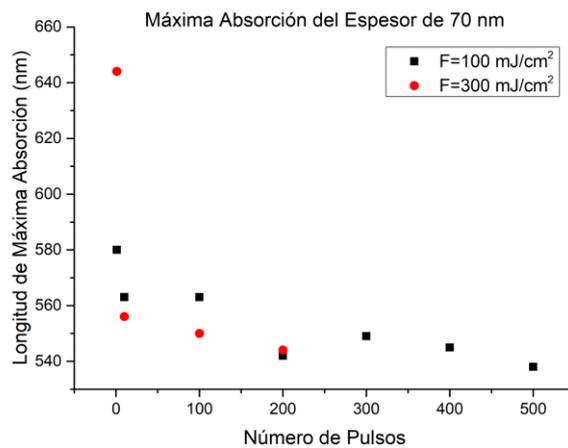


Figura 3.8 Imágenes SEM a 50,000 aumentos que muestran los cambios en la morfología de la película de 70 nm de espesor irradiada con 100 mJ/cm^2 para (a) 1 (b) 10 (c) 100 (d) 200 (e) 400 y (f) 500 pulsos. (g) Absorbancia de cada uno de los pulsos.

Comparadas con la fluencia anterior, las nanopartículas para la fluencia de 100 mJ/cm^2 son de menor diámetro lo que concuerda con la Fig. 1.4 de la teoría. Conforme se aumenta el número de pulsos se observa que hay un decremento en cantidad, pero no en tamaño. Esto lleva a lo que puede ser un efecto de aglomeración en la última micrografía ya que, aunque hay mayor superficie del sustrato descubierto, existen además de las nanopartículas pequeñas similares a las del resto de las micrografías otras de mayor tamaño cuya geometría parece ser ovalada. De igual manera que el primer pulso de la fluencia anterior, se puede ver en la Fig. 3.8(g) que existe una banda muy ancha en el espectro del plasmón que probablemente se deba nuevamente a la gran distribución de tamaños y la presencia de partículas de gran tamaño.

Aunque las micrografías SEM son la herramienta más fiel para definir el tamaño y forma que tienen las nanopartículas después de la irradiación, el proceso para obtenerlas es tardado y no siempre se pueden obtener buenas imágenes. Esto se debe a que el sustrato es dieléctrico por lo que se favorece la acumulación de carga en la superficie, afectando la calidad de las imágenes. Por esta razón se comparó la evolución de las nanopartículas para las distintas fluencias en los espesores por medio de los datos obtenidos en UV-Vis. El análisis de los espectros de absorción de las Fig. 3.7 y 3.8, consiste en comparar la longitud de onda correspondiente a la máxima absorción y el valor de la absorción en 355 nm en función del número de pulsos, y se hace de manera análoga para el espesor restante.

(a)



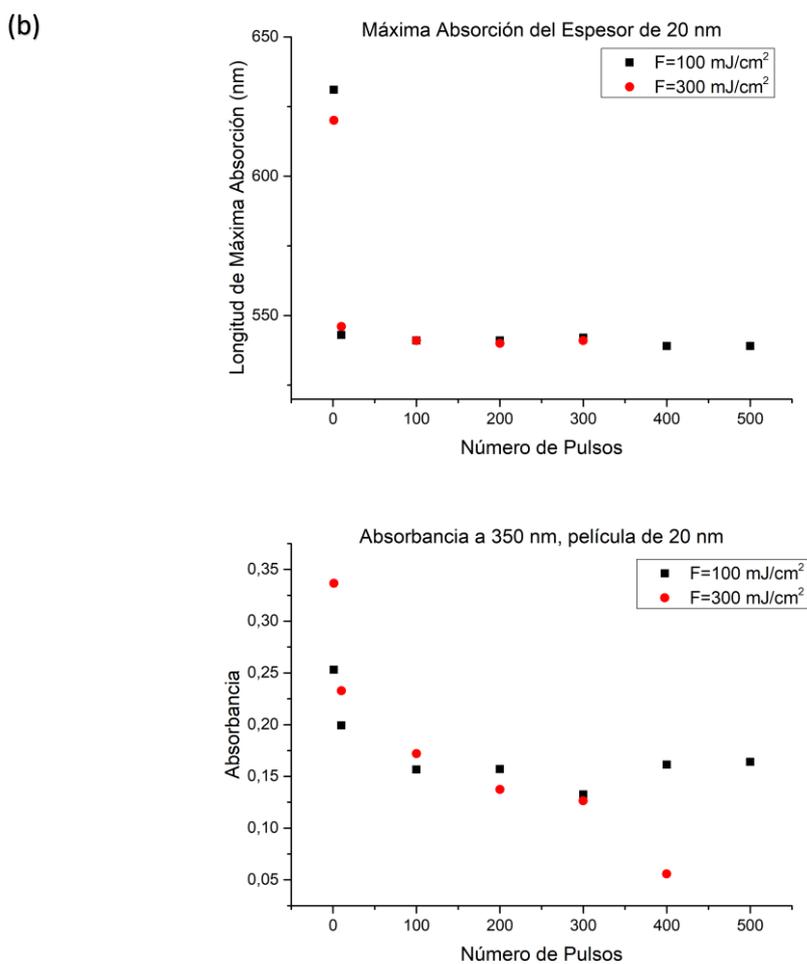


Figura 3.9 Relación entre la longitud máxima de absorción (izquierda) y el valor de la absorbancia en 350 nm (derecha) para las películas de (a) 70 y (20) nm. Cuando ya no existe un plasmón de resonancia definido, los puntos en las gráficas de máxima absorción que ya no aparecen.

En la Fig. 3.9(a), correspondiente al espesor de 70 nm, la máxima longitud de absorción cambia de 644 a 556 nm y de 580 a 563 nm para 300 y 100 mJ/cm² de fluencia respectivamente, esto conforme aumenta el número de pulsos para cierto rango (de 1-200 pulsos). Se puede interpretar este decremento en el valor de la longitud de onda máxima como un corrimiento al azul del pico de resonancia. A partir de los 200 pulsos para la fluencia de 100 mJ/cm² no se presenta mayor cambio en el plasmón, y para la fluencia de 300 mJ/cm² deja de existir. Se puede ver una consistencia con las micrografías SEM de las Fig. 3.6 y 3.8 en el decremento en la longitud de máxima absorción. El decremento de la longitud de onda de máxima absorción puede deberse entre otras cosas a la reducción en el tamaño de las nanopartículas, aunque no necesariamente es la única razón por la que ocurre. En el caso de la fluencia de 300 mJ/cm² a partir de 300 pulsos cuando ya no existe un plasmón de resonancia lo que en las micrografías de la Fig. 3.6 se ve como que ya no quedan nanopartículas.

El mismo razonamiento se puede llevar a cabo para el espesor de 20 nm en la Fig. 3.9(b) lo que da un poco de perspectiva de la evolución de las nanopartículas, aunque no se tengan las imágenes SEM. Para ambas fluencias en la longitud de máxima absorción del primer al décimo pulso se tiene el único cambio considerable, cambiando de 620 a 546 nm para la fluencia de 300

mJ/cm² y de 631 a 543 nm para la de 100mJ/cm². A partir del décimo pulso esto se mantiene constante y solo desaparece para los 400 pulsos de la fluencia de 300 mJ/cm².

Como el valor de la absorbancia a 355 nm es proporcional a la cantidad de Au que existe en el sustrato, en la Fig. 3.9 la columna de la derecha se indica el decremento en su valor para ambas fluencias en los dos espesores. Comparando con la Fig. 3.3 se sigue que en la película de 70 nm el valor de la absorbancia comienza en alrededor de 1.5, disminuyendo después del primer pulso hasta 0.51 para la fluencia de 300 mJ/cm² y 0.04 para la de 100 mJ/cm². De manera análoga la película de 20 nm tiene 0.6 de absorbancia y con el primer pulso se tienen 0.33 y 0.25 para las fluencias de 300 y 100 mJ/cm² respectivamente. De acuerdo con esto podemos tener información de la tasa de ablación de material notando que para los dos espesores la fluencia de 100 mJ/cm² pierde más material en el primer pulso para después permanecer en un valor relativamente constante. Al contrario, en ambos casos la fluencia de 300 mJ/cm² no ablaiona tanto material en el primer pulso (de hecho, en los dos espesores se tiene aproximadamente la mitad del valor inicial), pero el valor de la absorbancia sigue decreciendo a lo largo de los pulsos hasta llegar a valores cercanos a cero. Comparando la Fig. 1.1 (a) con los resultados obtenidos de pérdida de material para el espesor de 20 nm, claramente las dos fluencias se encuentran por arriba del umbral de ablación por lo que es esperado que haya remoción de material en los dos casos.

Sin embargo, al contrario de lo que se muestra en la Fig. 1.4, el diámetro de las nanopartículas no decrece conforme se aumenta la fluencia. Esto se puede atribuir a que las condiciones iniciales son distintas en ambos casos ya que para una se parte de una película y de otra de nanopartículas ya formadas, sin embargo, es interesante esta diferencia y puede ser objeto de estudio en un futuro.

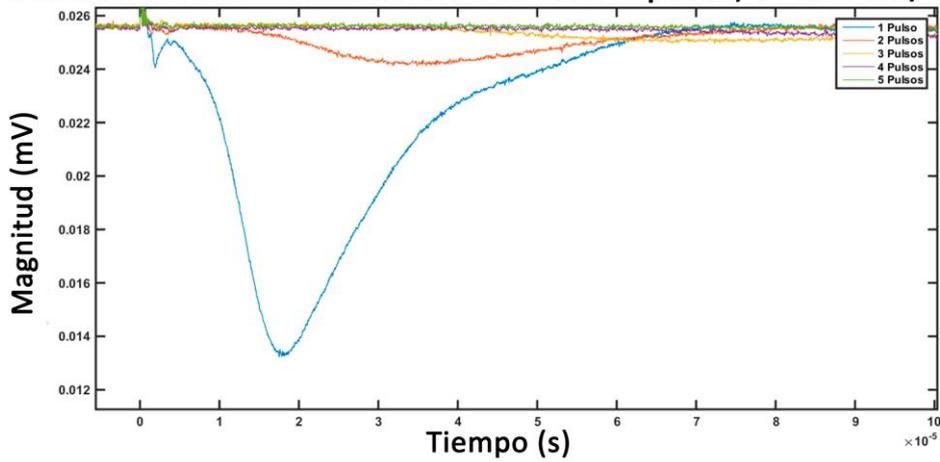
3.1.2 Caracterización in situ

Ya que el objetivo es poder tener un mejor entendimiento del proceso de formación de nanopartículas, a diferencia de los métodos *ex situ*, aquellos *in situ* dan un panorama más amplio de lo que está pasando a tiempo real.

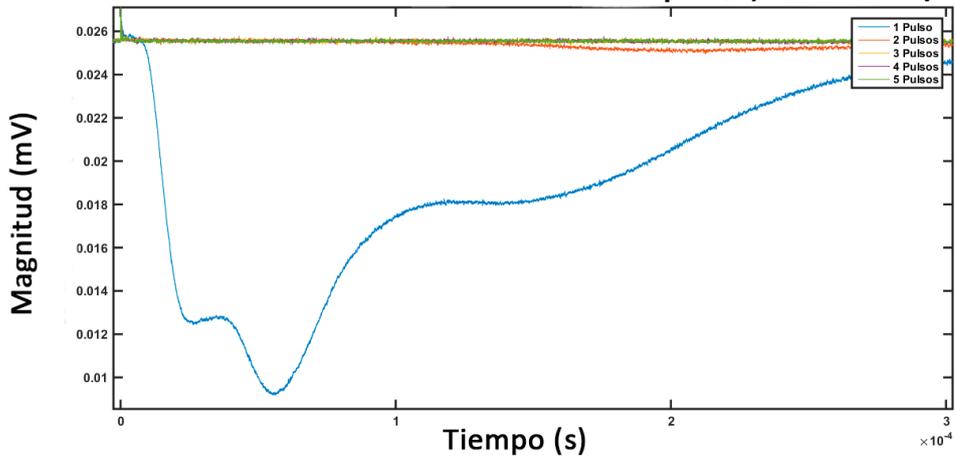
3.1.2.1 Análisis por deflectometría

Las señales de deflectometría para las películas de los distintos espesores se muestran en la Fig. 3.10.

Señales de deflectometría 70 nm de espesor, $F=300 \text{ mJ/cm}^2$



Señales de deflectometría 70 nm de espesor, $F=100 \text{ mJ/cm}^2$



Señales de deflectometría 20 nm de espesor, $F=100 \text{ mJ/cm}^2$

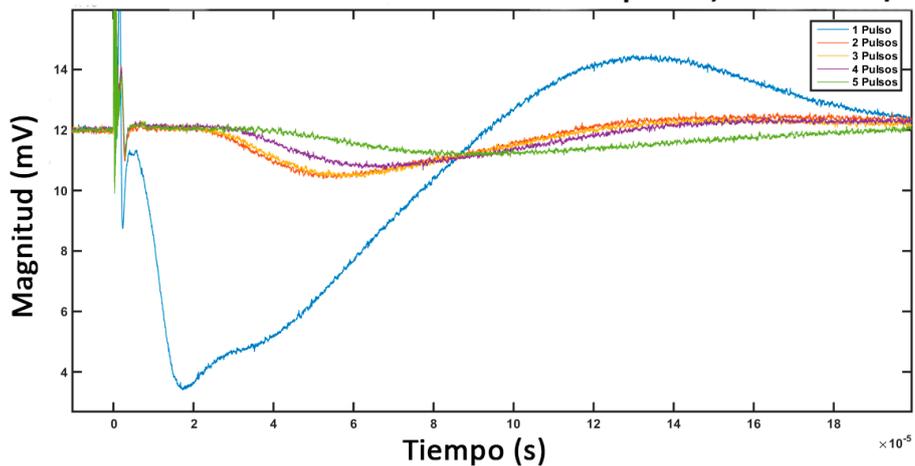


Figura 3.10 Señales de deflectometría de los primeros pulsos para (a) 300 mJ/cm^2 y (b) 100 mJ/cm^2 de la película de 70 nm y (c) 100 mJ/cm^2 de la película de 20 nm. Los colores corresponden al primer (azul), segundo (rojo), tercer (amarillo), cuarto (morado) y quinto (verde) pulso.

Notamos que en todos los casos, la señal correspondiente al primer pulso es la más grande indicando que hay mayor expulsión de material en este primer pulso. Esto es razonable ya que el primer pulso encuentra una película metálica completa en la superficie, misma que tiene una alta absorbanza para la longitud de onda incidente (ver Fig. 1.2). La disminución importante de

Au en el primer pulso es un resultado observado en las mediciones de absorbancia a 355 nm (Fig. 3.9). Sin embargo, la forma de las señales de deflectometría aportan información adicional como la escala de tiempo en que se evapora el material. Cada una es distinta y en algunas como en la de 70 nm para la fluencia de 300 mJ/cm² se puede notar una pequeña onda antes de la de mayor amplitud que podría ser la onda de choque detectada por el sensor. Esta onda ya no es visible en los siguientes pulsos sugiriendo que la incidencia del haz en esas condiciones ya no es suficiente para que sea formada. Con cada pulso disminuye la cantidad de Au en el sustrato, el Au absorbe bien la radiación incidente a diferencia del sustrato que prácticamente no absorbe en esa longitud de onda. De este modo, la temperatura que alcanza el material disminuye considerablemente con la cantidad de Au presente en la superficie y por tanto con el número de pulsos. A partir de cierta cantidad de pulsos, las señales de deflectometría ya no aportaron pues no fue posible medir deflexión alguna del haz de prueba. Por esa razón, este análisis solo fue útil para un número de pulsos pequeño al principio. Podemos saber hasta qué momento de la irradiación existe una cantidad considerable de material ablacionado que desvía el haz de prueba, mediante el coeficiente de correlación de las señales y no hay deflexión. En el momento en el que se estabilizan las señales el coeficiente ya no cambia.

Coefficiente de correlación para las señales de deflectometría

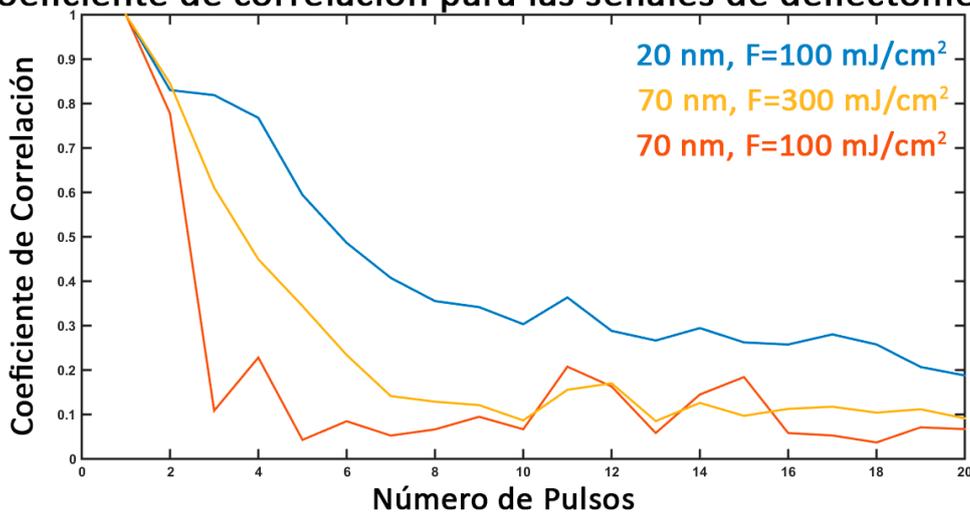


Figura 3.11 Máximo coeficiente de correlación para los primeros 20 pulsos de las señales de deflectometría para los distintos espesores a distintas fluencias.

El coeficiente de correlación mostrado en la Fig. 3.11 nos muestra que a partir los ~15 pulsos prácticamente ya no existen cambios en las señales. La variación que se ve puede ser debido a las fluctuaciones en la energía del láser más que a la alteración de la trayectoria del láser de prueba. Así, ya no se tiene una pérdida de material (o el detector no alcanza a verla) por lo tanto no es necesario considerar de los siguientes pulsos en adelante.

3.1.2.2 Análisis por fotoacústica

Todos los análisis por las técnicas anteriores sirvieron para corroborar cómo ha sido el cambio de la película delgada y posteriormente de las nanopartículas a lo largo de los pulsos irradiados. Estos resultados han sido congruentes con la teoría antes presentada y por tanto fueron utilizados para compararlos con los obtenidos mediante la técnica fotoacústica que se presentan a continuación.

Para la película de 70 nm irradiada a 300 mJ/cm² tenemos las siguientes señales fotoacústicas para ejemplificar como es el cambio en los primeros pulsos:

Señales fotoacústicas de 70 nm de espesor a 300 mJ/cm²

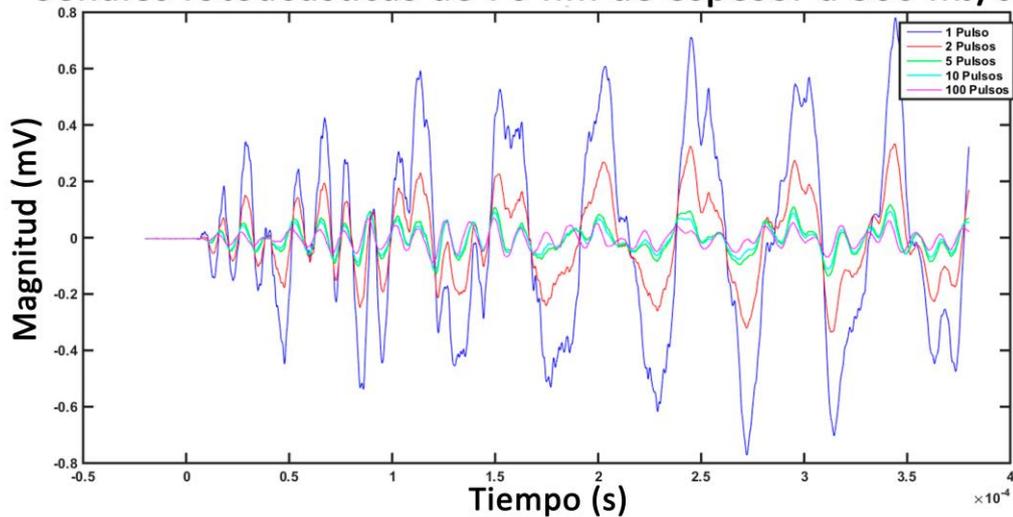


Figura 3.12 Señales fotoacústicas para la película de 70 nm de espesor a 300 mJ/cm² de fluencia en donde se muestran el primer (azul), segundo (rojo), quinto (verde), décimo (cian) y centésimo pulso (magenta).

Se puede notar que entre el primer y segundo pulso la diferencia entre amplitud y forma de la señal ya es considerable. Esto era de esperarse ya que como se discutió previamente, en el primer pulso hay más absorción ya que se tiene la película delgada completa. Para el segundo la irradiación incide sobre nanopartículas ya formadas, además de que como se pudo ver por deflectometría, existe una gran tasa de ablación. Conforme se avanza en el número de pulsos, la diferencia de las amplitudes empieza a ser mucho menor. Para ver como continúan los cambios se muestran los pulsos a lo largo de un intervalo mayor:

Señales fotoacústicas de 70 nm de espesor a 300 mJ/cm²

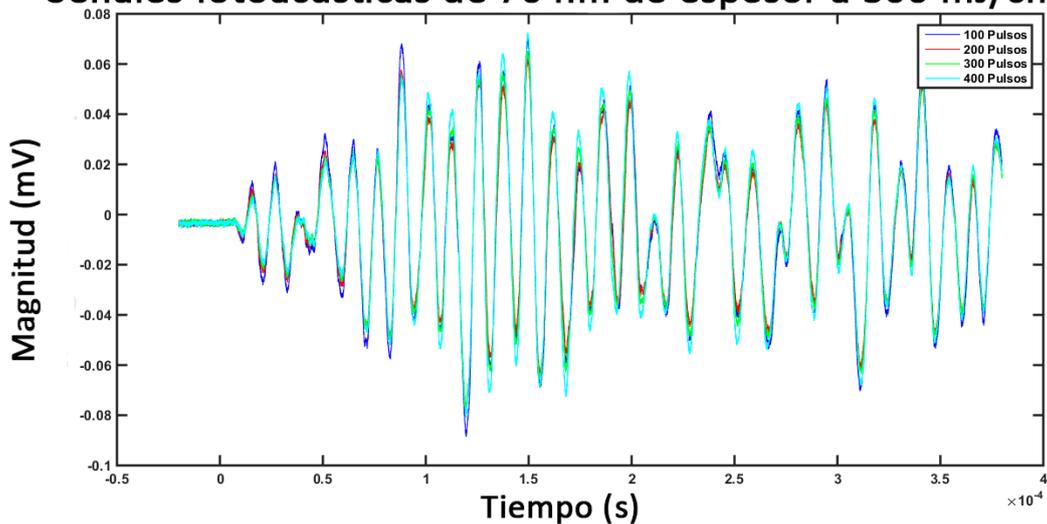


Figura 3.13 Señales fotoacústicas para la película de 70 nm de espesor irradiada con 300 mJ/cm² de fluencia a 100 (azul), 200 (rojo), 300 (verde) y 400 (cian) pulsos.

Claramente ya no hay cambios tan notables como en los primeros pulsos, de hecho, los únicos cambios parecen ser en la amplitud pero no la forma de la señal. Debido a la gran cantidad de señales adquiridas durante el proceso, la manera más fácil de evaluar los cambios a lo largo de los pulsos es con el método de correlación de señales. Las siguientes figuras comparativas muestran cómo es el cambio en las señales a lo largo de los pulsos.

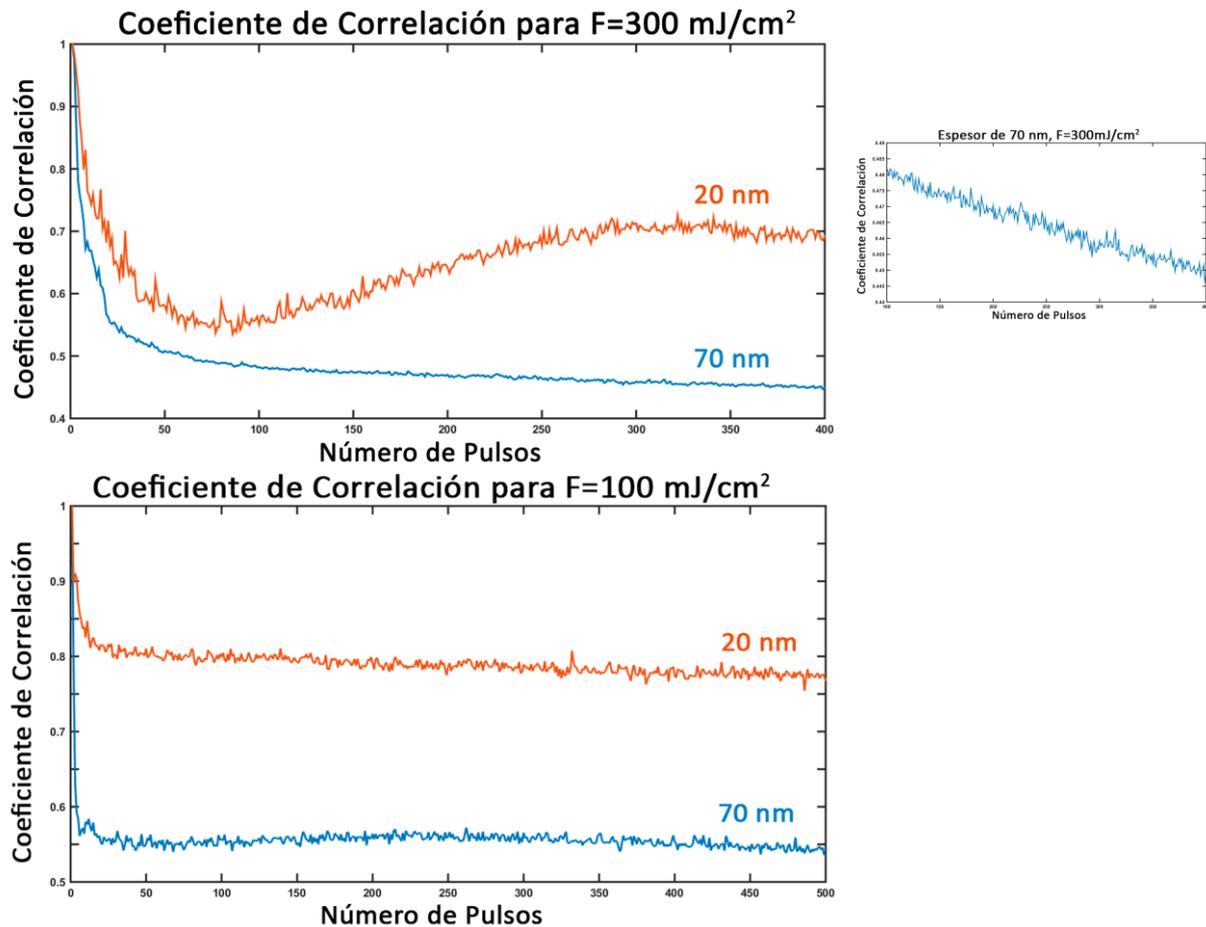
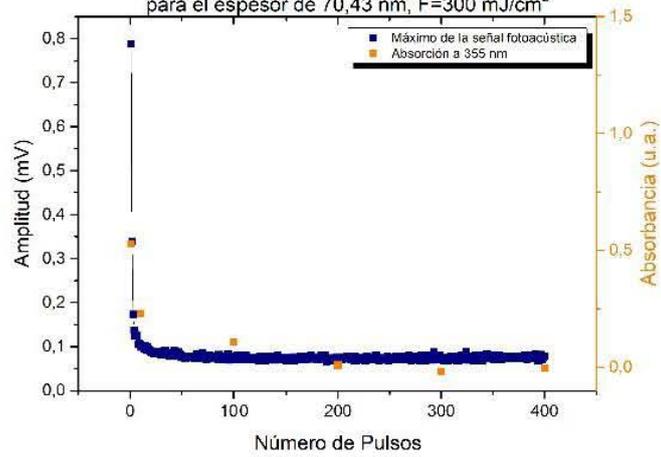


Figura 3.14 Máximo coeficiente de correlación de las señales fotoacústicas de todos los espesores para (a) 300 mJ/cm² y (b) 100 mJ/cm².

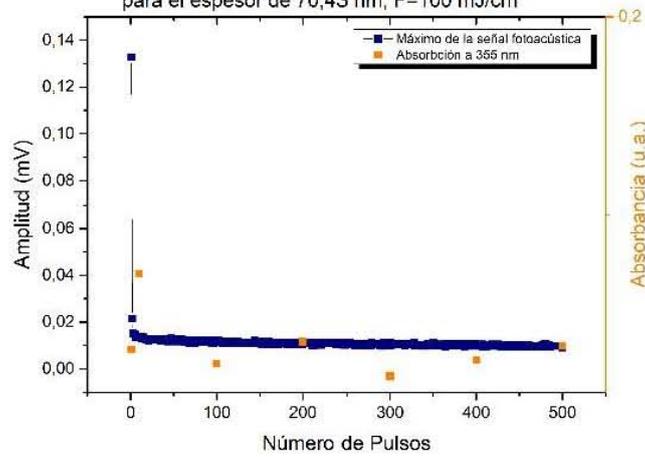
Recordando que este coeficiente de correlación muestra la diferencia de las señales respecto a la del primer pulso podemos notar que reitera algunas de las cosas que se vieron en resultados anteriores. En todas las figuras, la diferencia más notable en el proceso se da en los primeros pulsos para después aparentar ser estable. Sin embargo, fijándose en los acercamientos en la Fig. 3.14, que muestran el cambio a partir de 100 pulsos a otra escala, podemos notar que esto no es necesariamente cierto. La correlación tiene una pendiente diferente de cero, lo sugiere que sigue habiendo cambio.

Algo que llama la atención es que las gráficas que muestran el máximo coeficiente de correlación en la Fig. 3.14 y las que muestran la absorción a 355 nm de las películas en la Fig. 3.9 parecen tener la misma tendencia en el cambio de sus valores. El coeficiente de correlación muestra una razón de cambio en las señales que no necesariamente tiene que ver solamente con la amplitud de la señal, que de hecho como se vio en los ejemplos anteriores, no es lo único que está cambiando. Se comparó la absorción obtenida por UV-Vis con la amplitud de las señales fotoacústicas, que como se vio en el marco teórico, tienen una relación lineal con la cantidad de luz absorbida.

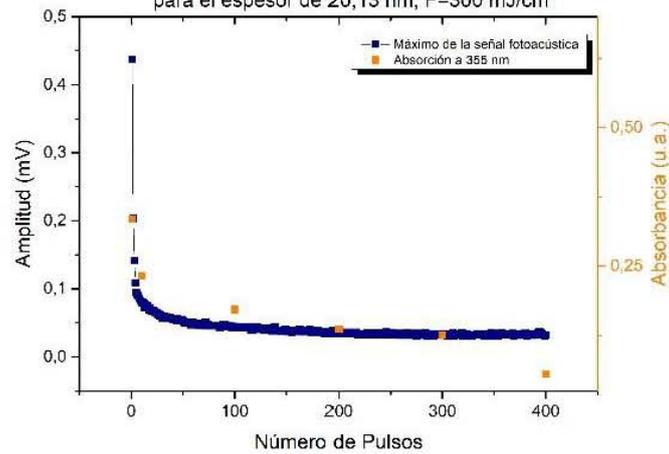
Comparación entre la Amplitud de la señal fotoacústica y la absorbancia para el espesor de 70,43 nm, $F=300 \text{ mJ/cm}^2$



Comparación entre la Amplitud de la señal fotoacústica y la absorbancia para el espesor de 70,43 nm, $F=100 \text{ mJ/cm}^2$



Comparación entre la Amplitud de la señal fotoacústica y la absorbancia para el espesor de 20,13 nm, $F=300 \text{ mJ/cm}^2$



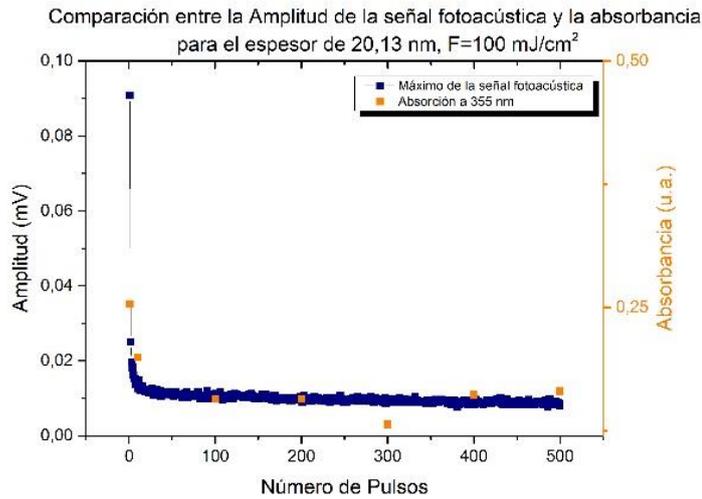


Figura 3.16 Comparación entre la amplitud de la señal fotoacústica de cada pulso con la absorción medida en el UV-Vis para los distintos espesores en cada fluencia.

En las gráficas comparativas podemos ver que efectivamente la tasa de cambio para los dos análisis es bastante parecida. Como se expuso en el marco teórico, la amplitud de la señal fotoacústica es proporcional a la temperatura alcanzada en el material y el sustrato, que a su vez es proporcional a la absorción del haz incidente. De este modo, la amplitud de la señal fotoacústica da información acerca de la cantidad de material que se tiene en el sustrato, sin embargo, no da información sobre la forma y propiedades de las nanopartículas. Para obtener más detalles acerca del proceso, se calculó la transformada de Fourier de cada una de las señales fotoacústicas obteniendo entonces el espectro de frecuencias como se muestra a continuación.

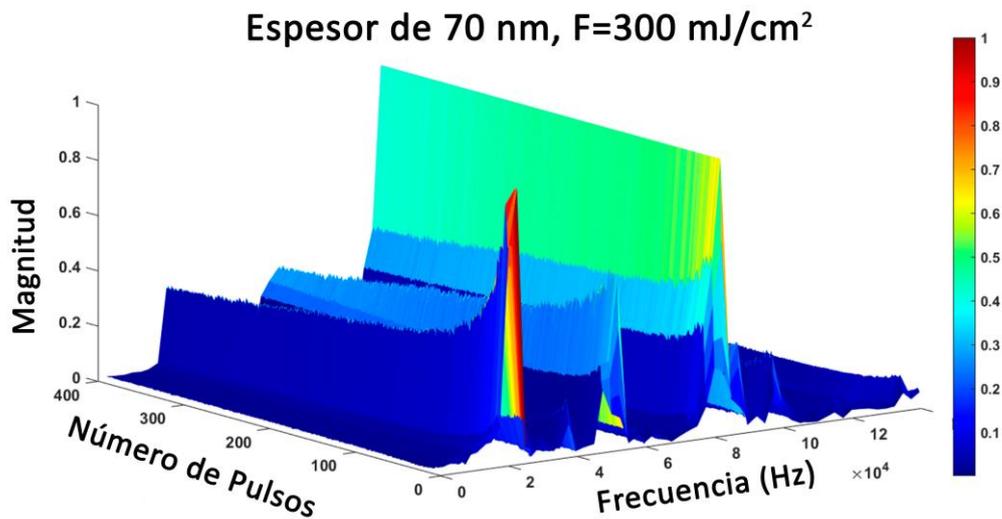


Figura 3.17 Espectro de frecuencias a lo largo del número de pulsos para el espesor de 70 nm irradiada con fluencia de 300 mJ/cm².

En este espectro se puede ver como la magnitud de los picos de frecuencias decrece con el número de pulsos, aunque no de igual manera para cada una de ellas. Es importante notar que este espectro se encuentra normalizado. Utilizando una vista superior para poder analizar el cambio de mejor manera se muestra el resultado para las dos películas en las dos fluencias en la Fig. 3.18.

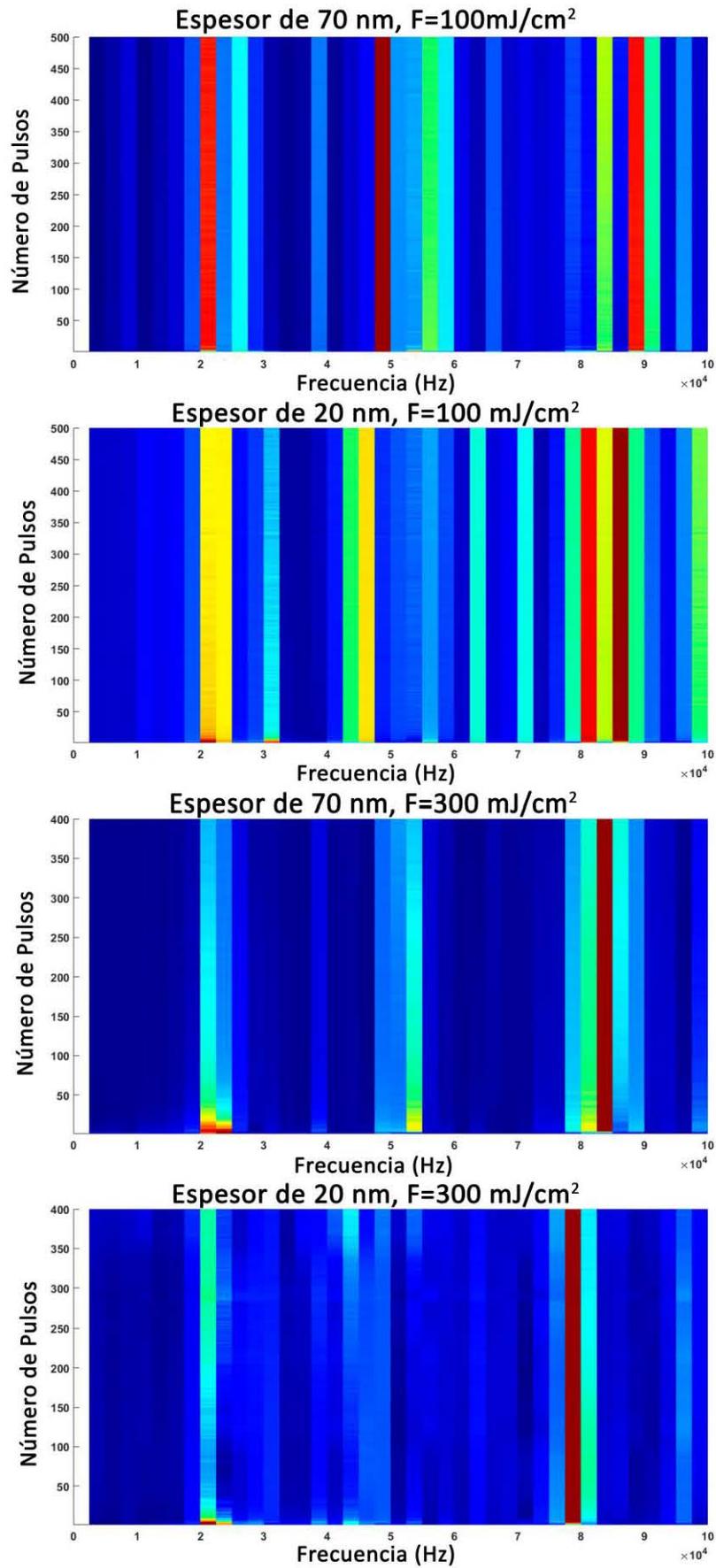


Figura 3.18 Espectros de frecuencias para los distintos espesores en donde la fluencia de 300 mJ/cm^2 se encuentra a la izquierda y la de 100 mJ/cm^2 a la derecha, el espesor de 70 nm en la fila de arriba y el de 20 nm en la de abajo.

A primera vista es notable que la frecuencia de 100 mJ/cm^2 presenta un mayor número de picos en su espectro de frecuencia independientemente de que como se mencionó antes, no podemos comparar las señales unas con otras. Además, los cambios más notables se dan en los primeros pulsos y el cambio en los picos es más gradual en la fluencia de 300 mJ/cm^2 que en la de 100 mJ/cm^2 ya que en esta última antes de los 50 pulsos ya no hay cambios notables.

Las siguientes figuras muestran un esquema en el que se puede ver los análisis *ex situ* comparados con el espectro de frecuencias a lo largo del número de pulsos. Para la Fig. 3.19 correspondiente a la película de espesor de 70 nm irradiada con 300 mJ/cm^2 de fluencia los mayores cambios se encuentran en los primeros cincuenta pulsos, siendo el más notorio en el cuarto pulso ya que la frecuencia mayor respecto a la cual se está normalizando cambia de 25 kHz a 85 kHz. A partir de este momento la frecuencia característica permanece constante y las que siguen decreciendo conforme se aumenta el número de pulsos son las de 22.5, 52.5 y 8 kHz aunque el decremento es menos pronunciado que en los primeros pulsos.

Comparando el análisis de frecuencias con los resultados de la máxima longitud de absorción y las micrografías SEM obtenidas cada cierto número de pulsos notamos que los cambios en las frecuencias de los primeros pulsos coinciden con el mayor cambio de tamaño en las nanopartículas (del primero al décimo pulso). Cuando ya no se tienen nanopartículas, se puede ver el cambio de amplitud (intensidad en el) color de 200 a 300 pulsos especialmente en el pico de frecuencia de 22.5 kHz. Esto es todavía más notorio cuando se compara la intensidad de 200 a 400 pulsos en el mismo pico que, como se muestra en la micrografía, es cuando se empiezan a formar agujeros.

En la Fig. 3.20 se muestra el mismo espesor, pero con la fluencia de 100 mJ/cm^2 . Aquí, a partir del décimo pulso no hay cambios en los picos de las frecuencias y se puede ver en las micrografías SEM que la mayoría del material desaparece después del primer pulso. Aun así, en la gráfica de la máxima longitud de onda existe un decremento en su valor del pulso 100 al 200, que coincide con un cambio en la amplitud del pico de frecuencia en 85 kHz. Este mismo pico parece que sigue aumentando mientras la cantidad de material disminuye, aunque no llega a desaparecer por completo ya que hasta los 500 pulsos todavía se tiene plasmón de resonancia.

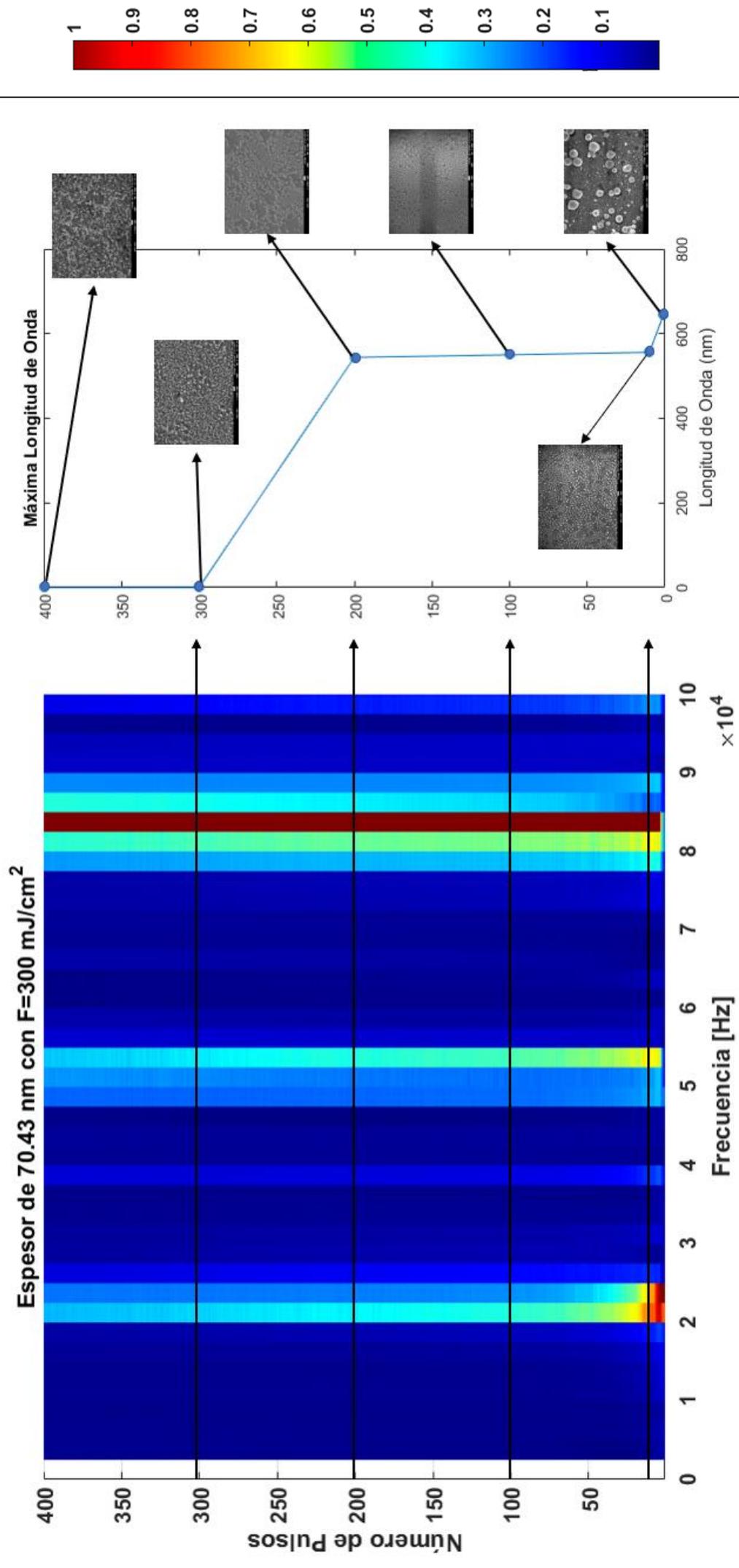


Figura 3.19 Comparación del espectro de frecuencia con los resultados obtenidos por UV-Vis y microscopía SEM para el espesor de 70 nm a 300 mJ/cm² de fluencia

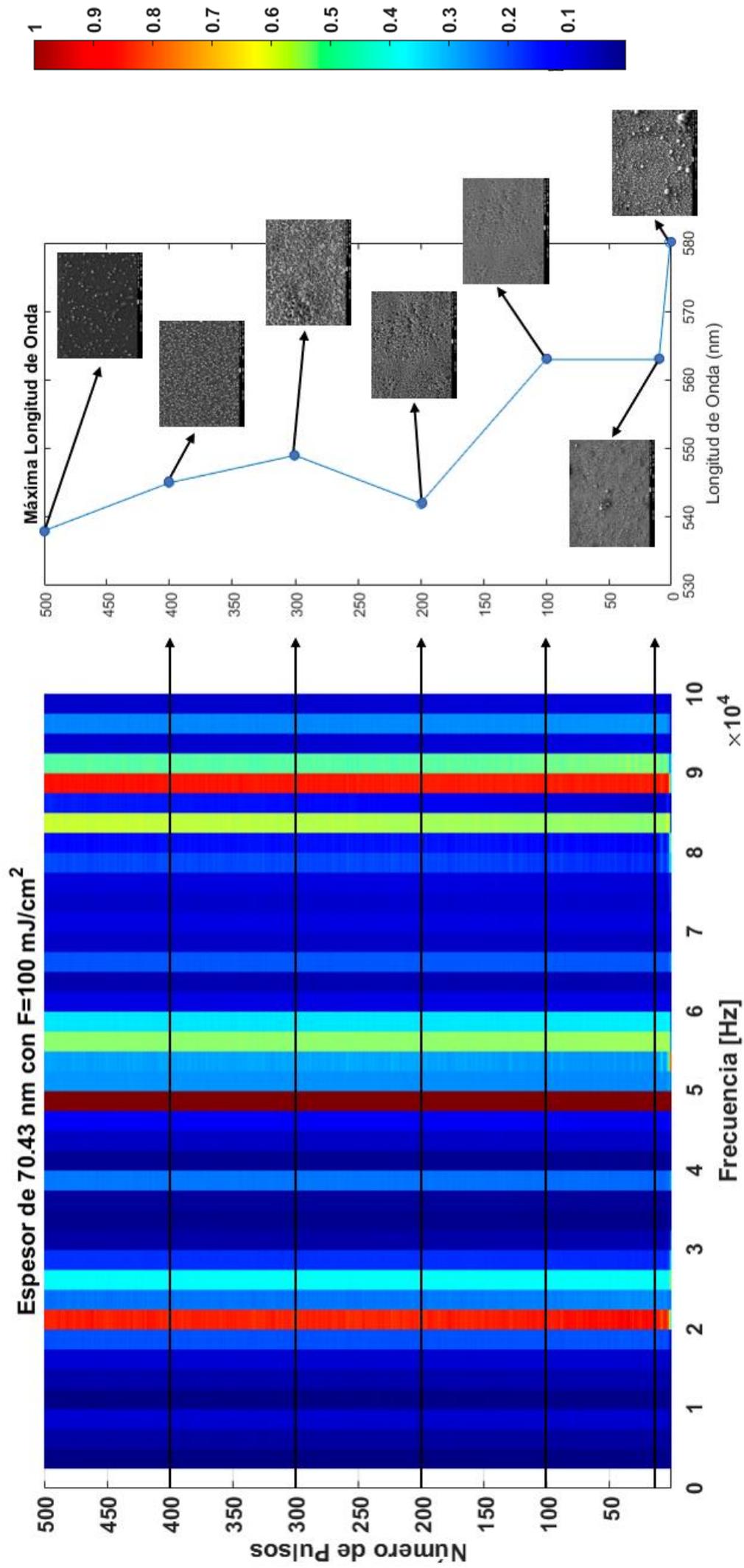


Figura 3.20 Comparación del espectro de frecuencia con los resultados obtenidos por UV-Vis y microscopía SEM para el espesor de 70 nm a 100 mJ/cm² de fluencia

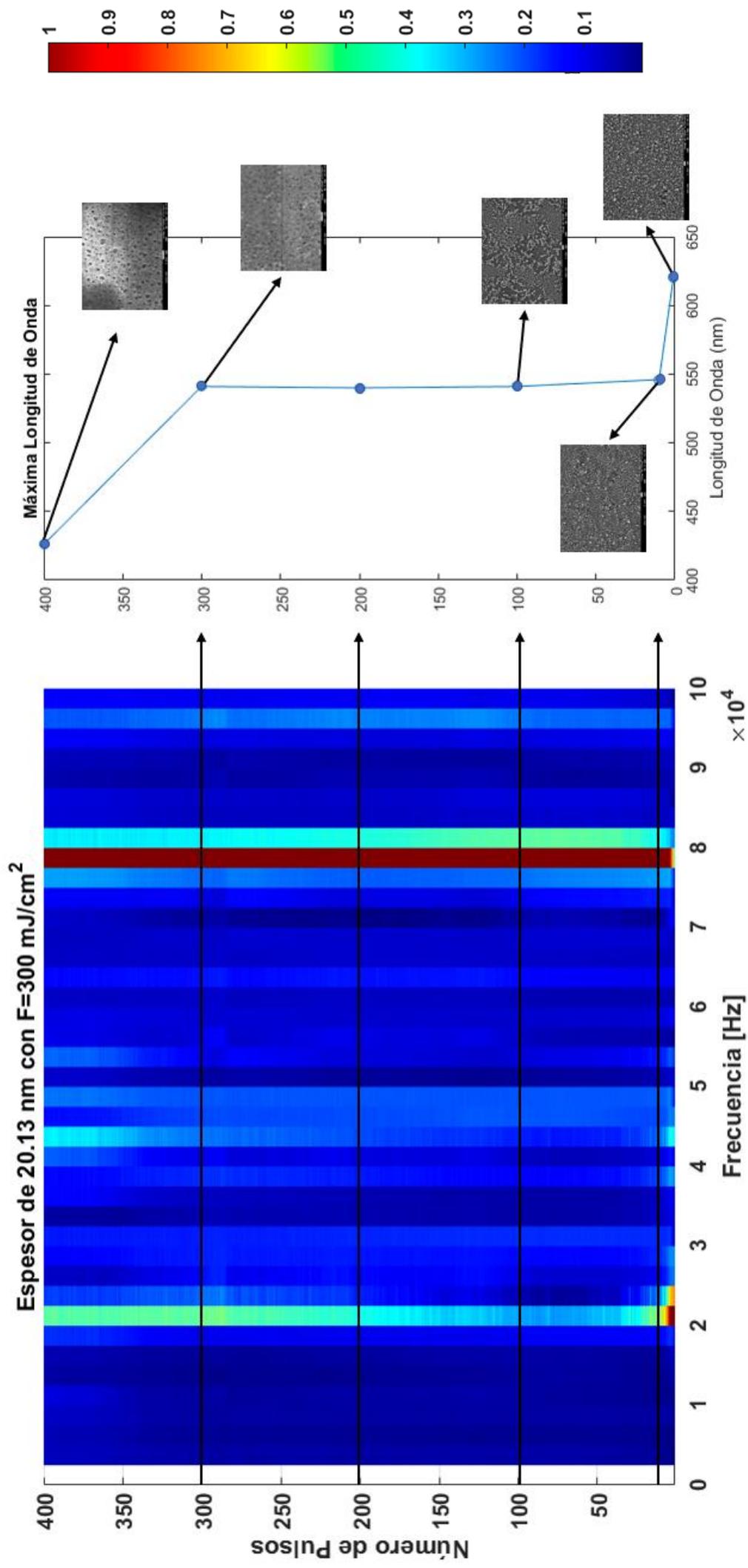


Figura 3.21 Comparación del espectro de frecuencia con los resultados obtenidos por UV-Vis y microscopía SEM para el esesor de 20 nm a 300 mJ/cm² de fluencia

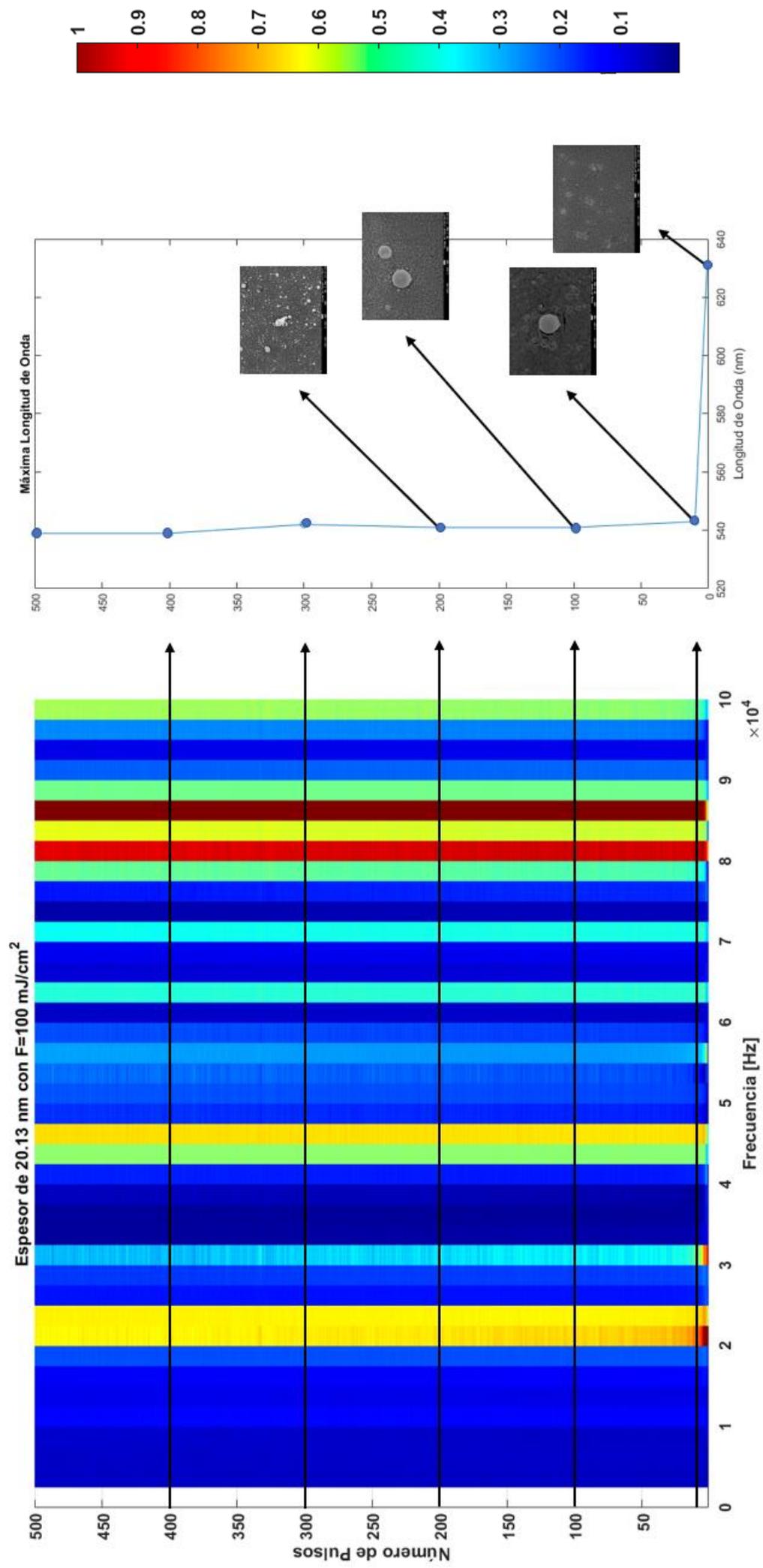


Figura 3.22 Comparación del espectro de frecuencia con los resultados obtenidos por UV-Vis y microscopía SEM para el espesor de 70 nm a 300 mJ/cm² de fluencia

El siguiente espesor de 20 nm con la fluencia de 300 mJ/cm² representado en la Fig. 3.21 muestra similitudes con las anteriores respecto a los cambios más notables en los primeros pulsos. Mismos que corresponden con el decremento de la máxima longitud de onda y disminución de la cantidad de material como se muestra en las micrografías SEM. Algo importante para notar en las micrografías de esta película es que se les hizo un depósito de oro para intentar ver mejor la imagen, lo que hace que no esté tan definida la forma de las nanopartículas y no sea una fuente fidedigna de información. Aun así, se puede ver en las frecuencias de 22.5 y 45 kHz que existe un aumento en la amplitud del pico que coincide con la formación y el aumento del tamaño de los hoyos de 300 a 400 pulsos.

Finalmente para la fluencia de 100 mJ/cm² del mismo espesor de 20 nm como se muestra en la Fig. 3.22, además de los cambios igual a los espectros anteriores de frecuencia de normalización ya no existen más cambios a lo largo del número de pulsos. Esto es completamente consistente con que tampoco hay cambios en el valor de la máxima longitud de onda. Ya que de esta película no se lograron obtener las suficientes micrografías para saber qué es lo que está sucediendo en el material, el hecho de que exista plasmón sugiere que hay nanopartículas que no cambian significativamente de tamaño con esta cantidad de pulsos.

De todos estos resultados es importante notar dos cosas en general. La primera es que el haz láser utilizado no es homogéneo, lo que hace que haya zonas irradiadas con más energía que otras por lo que la formación de las nanopartículas puede ser distinta dependiendo de en qué parte del spot se esté. Así, la señal fotoacústica toma el promedio de todo el spot (que si recordamos es de 3 mm de diámetro) mientras que la caracterización por UV-Vis (aproximadamente de 1 mm de diámetro) y SEM (del orden de micrometros) no alcanzan a cubrir todo el spot y solo dan información acerca de una parte del spot que no es igual para toda el área que este cubre. Así, las nanopartículas del centro del spot son de distinto tamaño que aquellas que se encuentran en alguna orilla.

La segunda cosa es que, aunque se caracterizó el piezoeléctrico para poder obtener sus frecuencias características, esta caracterización se realizó irradiándolo a 90°. Con este ángulo, moviéndose de derecha a izquierda lo único que le pasaba a la señal era que decrecía en amplitud pero no cambiaba de forma. Sin embargo, no se hizo una caracterización de como influye el ángulo del haz incidente en la señal. Es importante señalar que la morfología del sustrato (sección 3.2, Fig. 3.4) también afecta el resultado obtenido. Cuando se irradiaba con los pulsos de mayor número, estos spots se encuentran en el extremo más alejado del sensor y la señal tenía que viajar por todo el sustrato. Todo esto debe tomarse en cuenta para futuros experimentos.

Capítulo 4 Conclusiones

Mediante el uso de un sensor piezoeléctrico se lograron obtener señales *in situ* y en tiempo real de la síntesis de nanopartículas de Au por irradiación láser. Para poder caracterizar la evolución de las nanopartículas por este método se cotejaron los resultados del procesamiento de las señales con los resultados obtenidos por UV-Vis y SEM, mismos que ya han sido estudiados ampliamente por diversos autores anteriormente.

De los resultados *ex situ* se comprobó que en todos los casos a partir del primer pulso se tiene formación de nanopartículas y conforme se aumenta la cantidad de pulsos su tamaño va decreciendo. En el caso de la fluencia de 300 mJ/cm^2 después de aproximadamente 200 pulsos se comienzan a formar agujeros en el sustrato, los cuales aumentan de tamaño si se continúa la irradiación como se pudo observar en las imágenes SEM. Comparando estos resultados con los obtenidos por los dos métodos de caracterización *in situ* se llegaron a las siguientes conclusiones:

La técnica de deflectometría resultó útil para observar la expulsión de material en los primeros pulsos y la escala de tiempo en que ocurre, que es del orden de microsegundos. En algunos pulsos se observó también lo que parecía una onda de choque.

La fotoacústica mostró ser un método efectivo para saber *in situ* la proporción de material ablacionado (o bien el remanente) que se tiene al irradiar con un láser. Ya que la amplitud de las señales fotoacústicas depende de la cantidad de absorción del haz láser por el material, al compararlas con la tasa de decremento de la absorción obtenida por UV-Vis se encontró una tendencia parecida.

La correlación de las señales fotoacústicas nos indica que sigue existiendo cambio en la absorción del haz por el material a lo largo del número de pulsos para la mayoría de los casos. Al comparar esto con la absorbancia y las imágenes SEM concluimos que el cambio en la señal se debe principalmente a los siguientes procesos: la ablación del material, su cambio de morfología y la aparición de agujeros en el sustrato.

En los primeros pulsos en dónde existen los cambios morfológicos más radicales en las nanopartículas también es en dónde se encuentran los mayores cambios en el espectro de frecuencia, llegando incluso a haber un cambio (en todos los casos) de la frecuencia respecto a la cual se normaliza. Se comprobó que el cambio en los picos de frecuencias se mantiene especialmente para los casos en el que existe daño en el sustrato y en el caso de la aparición de agujeros de tamaño considerable incluso se comenzó a incrementar de nuevo la amplitud de

las frecuencias, mientras que cuando la máxima longitud de onda del plasmón permanece constante el espectro no muestra cambios.

La técnica fotoacústica es entonces una técnica prometedora para poder detectar *in situ* el proceso de evolución de la formación de nanopartículas por irradiación láser. Los resultados del análisis para cada irradiación con este montaje son solamente comparables entre sí y no con los demás puntos irradiados, sin embargo, cualitativamente sí se puede comparar la evolución de las señales a lo largo del número de pulsos. Vale la pena seguir con su estudio a futuro proponiendo otro esquema experimental el cual permita que el sensor siempre esté detrás de donde incide la irradiación para poder comparar los espectros de frecuencias con distintos parámetros. Además, valdría la pena hacer un análisis más detallado de comparación de la absorbancia por UV-Vis y los señales fotoacústicas para los primeros pulsos que son los que muestran más cambios.

Referencias

1. Eustis, S. and M.A. El-Sayed, *Why gold nanoparticles are more precious than pretty gold: Noble metal surface plasmon resonance and its enhancement of the radiative and nonradiative properties of nanocrystals of different shapes*. Chemical Society Reviews, 2006. **35**(3): p. 209-217.
2. 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, 2005. **72**(19): p. 195408.
3. El-Brolosy, T.A., et al., *Shape and size dependence of the surface plasmon resonance of gold nanoparticles studied by Photoacoustic technique*. The European Physical Journal Special Topics, 2008. **153**(1): p. 361-364.
4. Qiu, T.Q. and C.L. Tien, *Short-pulse laser heating on metals*. International Journal of Heat and Mass Transfer, 1992. **35**(3): p. 719-726.
5. Franklin, S.R. and R.K. Thareja, *Simplified model to account for dependence of ablation parameters on temperature and phase of the ablated material*. Applied Surface Science, 2004. **222**(1-4): p. 293-306.
6. Leitz, K.-H., et al., *Metal Ablation with Short and Ultrashort Laser Pulses*. Physics Procedia, 2011. **12, Part B**: p. 230-238.
7. Matthias, E., et al., *The influence of thermal diffusion on laser ablation of metal films*. Applied Physics A, 1994. **58**(2): p. 129-136.
8. Gilgenbach, R.M., Anisimov S.I. and Khokhlov V.A., *Instabilities in Laser-Matter Interaction*, CRC Press, Boca Raton, FL (1995). 141 pages, \$99.95 (U.S.)/120.00 (Foreign). ISBN 0-8493-8660-8. Laser and Particle Beams, 1996. **14**(4): p. 797-798.
9. Gamaly, E.G., et al., *Mechanisms of ablation-rate decrease in multiple-pulse laser ablation*. Applied Physics A, 2001. **73**(2): p. 143-149.
10. Vladoiu, I., et al., *Influence of the pulse number and fluence of a nanosecond laser on the ablation rate of metals, semiconductors and dielectrics*. Eur. Phys. J. Appl. Phys., 2009. **47**(3): p. 30702.
11. Walter, W.T. *Reflectance Changes Of Metals During Laser Irradiation*. 1980.
12. Ratautas, K., et al., *Nanoparticle formation after nanosecond-laser irradiation of thin gold films*. Journal of Applied Physics, 2012. **112**(1): p. 013108.
13. Hecht, E., *Optics*. 2002: Addison-Wesley.
14. Stafe, M., I. Vladoiu, and I.M. Popescu, *Impact of the laser wavelength and fluence on the ablation rate of aluminium*. Central European Journal of Physics, 2008. **6**(2): p. 327-331.
15. Vladoiu, I., et al., *The dependence of the ablation rate of metals on nanosecond laser fluence and wavelength*. Journal of optoelectronics and advanced materials, 2008. **10**(12): p. 3177-3181.
16. Bozsóki, I., B. Balogh, and P. Gordon, *355 nm nanosecond pulsed Nd:YAG laser profile measurement, metal thin film ablation and thermal simulation*. Optics & Laser Technology, 2011. **43**(7): p. 1212-1218.
17. Herminghaus, S., et al., *Spinodal Dewetting in Liquid Crystal and Liquid Metal Films*. Science, 1998. **282**(5390): p. 916-919.
18. French, R.H., *Origins and Applications of London Dispersion Forces and Hamaker Constants in Ceramics*. Journal of the American Ceramic Society, 2000. **83**(9): p. 2117-2146.
19. Israelachvili, J.N., *Chapter 13 - Van der Waals Forces between Particles and Surfaces, in Intermolecular and Surface Forces (Third Edition)*. 2011, Academic Press: San Diego. p. 253-289.

20. de Gennes, P.G., F. Brochard-Wyart, and D. Quere, *Capillarity and Wetting Phenomena: Drops, Bubbles, Pearls, Waves*. 2003: Springer New York.
21. Hamaker, H.C., *The London—van der Waals attraction between spherical particles*. *Physica*, 1937. **4**(10): p. 1058-1072.
22. Butt, H.-J., K. Graf, and M. Kappl, *Surface Forces*, in *Physics and Chemistry of Interfaces*. 2004, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. p. 80-117.
23. Reiter, G., et al., *Thin Film Instability Induced by Long-Range Forces*. *Langmuir*, 1999. **15**(7): p. 2551-2558.
24. Vrij, A., *Possible mechanism for the spontaneous rupture of thin, free liquid films*. *Discussions of the Faraday Society*, 1966. **42**(0): p. 23-33.
25. Vrij, A. and J.T.G. Overbeek, *Rupture of thin liquid films due to spontaneous fluctuations in thickness*. *Journal of the American Chemical Society*, 1968. **90**(12): p. 3074-3078.
26. Ruffino, F., et al., *Formation of nanoparticles from laser irradiated Au thin film on SiO₂/Si: Elucidating the Rayleigh-instability role*. *Materials Letters*, 2012. **84**: p. 27-30.
27. Lorenz, P., et al., *Dynamics of the laser-induced nanostructuring of thin metal layers: experiment and theory*. *Materials Research Express*, 2015. **2**(2): p. 026501.
28. Seifert, N., G. Betz, and W. Husinsky, *Hydrodynamic phenomena during laser irradiation: a finite difference approach*. *Applied Surface Science*, 1996. **96**: p. 33-38.
29. Yasuhiko, K. and K. Takahisa, *Nanoparticle formation in Au thin films by electron-beam-induced dewetting*. *Nanotechnology*, 2008. **19**(25): p. 255605.
30. Ruffino, F., et al., *Towards a laser fluence dependent nanostructuring of thin Au films on Si by nanosecond laser irradiation*. *Applied Surface Science*, 2012. **258**(23): p. 9128-9137.
31. Takami, A., H. Kurita, and S. Koda, *Laser-Induced Size Reduction of Noble Metal Particles*. *The Journal of Physical Chemistry B*, 1999. **103**(8): p. 1226-1232.
32. Hashimoto, S., D. Werner, and T. Uwada, *Studies on the interaction of pulsed lasers with plasmonic gold nanoparticles toward light manipulation, heat management, and nanofabrication*. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 2012. **13**(1): p. 28-54.
33. Habenicht, A., et al., *Jumping Nanodroplets*. *Science*, 2005. **309**(5743): p. 2043-2045.
34. Grochowska, K., et al., *Engineering Au Nanoparticle Arrays on SiO₂ Glass by Pulsed UV Laser Irradiation*. *Plasmonics*, 2013. **8**(1): p. 105-113.
35. Hashimoto, S., et al., *Gold Nanoparticle-Assisted Laser Surface Modification of Borosilicate Glass Substrates*. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2009. **113**(48): p. 20640-20647.
36. Hashimoto, S., et al., *Mechanistic Aspect of Surface Modification on Glass Substrates Assisted by Single Shot Pulsed Laser-Induced Fragmentation of Gold Nanoparticles*. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2011. **115**(12): p. 4986-4993.
37. Henley, S.J., et al., *Laser implantation of plasmonic nanostructures into glass*. *Nanoscale*, 2013. **5**(3): p. 1054-1059.
38. Yu, R., et al., *Effects of nanosecond-pulsed laser irradiation on nanostructure formation on the surface of thin Au films on SiO₂ glass substrates*. *Applied Surface Science*, 2014. **289**: p. 274-280.
39. Holgate, S.A., *Understanding Solid State Physics*. 2009: CRC Press.
40. Kreibig, U. and M. Vollmer, *Optical properties of metal clusters*. 1995: Springer.
41. Pinchuk, A., U. Kreibig, and A. Hilger, *Optical properties of metallic nanoparticles: influence of interface effects and interband transitions*. *Surface Science*, 2004. **557**(1): p. 269-280.
42. Hartland, G.V., *Optical Studies of Dynamics in Noble Metal Nanostructures*. *Chemical Reviews*, 2011. **111**(6): p. 3858-3887.

43. Serrano Rubio, A., *Introduction: Surface Plasmons*, in *Modified Au-Based Nanomaterials Studied by Surface Plasmon Resonance Spectroscopy*. 2015, Springer International Publishing: Cham. p. 1-27.
44. Derkachova, A., K. Kolwas, and I. Demchenko, *Dielectric Function for Gold in Plasmonics Applications: Size Dependence of Plasmon Resonance Frequencies and Damping Rates for Nanospheres*. *Plasmonics*, 2016. **11**(3): p. 941-951.
45. Garcia, M.A., *Surface plasmons in metallic nanoparticles: fundamentals and applications*. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2011. **44**(28): p. 283001.
46. He, Y.Q., et al., *A study on the sizes and concentrations of gold nanoparticles by spectra of absorption, resonance Rayleigh scattering and resonance non-linear scattering*. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2005. **61**(13): p. 2861-2866.
47. Tam, A., C. and H. Coufal, *PULSED OPTO-ACOUSTICS : THEORY AND APPLICATIONS*. *J. Phys. Colloques*, 1983. **44**(C6): p. C6-9-C6-20.
48. Tam, A.C., *Applications of photoacoustic sensing techniques*. *Reviews of Modern Physics*, 1986. **58**(2): p. 381-431.
49. Patel, C.K.N. and A.C. Tam, *Pulsed optoacoustic spectroscopy of condensed matter*. *Reviews of Modern Physics*, 1981. **53**(3): p. 517-550.
50. Webb, J.A. and R. Bardhan, *Emerging advances in nanomedicine with engineered gold nanostructures*. *Nanoscale*, 2014. **6**(5): p. 2502-2530.
51. Jackson, W. and N.M. Amer, *Piezoelectric photoacoustic detection: Theory and experiment*. *Journal of Applied Physics*, 1980. **51**(6): p. 3343-3353.
52. Farrow, M.M., et al., *Piezoelectric detection of photoacoustic signals*. *Applied Optics*, 1978. **17**(7): p. 1093-1098.
53. Letfullin, R.R., et al., *Ultrashort Laser Pulse Heating of Nanoparticles: Comparison of Theoretical Approaches*. *Advances in Optical Technologies*, 2008. **2008**: p. 8.
54. Pelzl, J., *Frequency Dependent Photoacoustic Spectroscopy of Condensed Matter*. 1984. 52-79.
55. Matthias, E., et al., *In-situ investigation of laser ablation of thin films*. *Thin Solid Films*, 1995. **254**(1): p. 139-146.
56. Ohring, M., *Chapter 3 - Physical Vapor Deposition*, in *The Materials Science of Thin Films*. 1992, Academic Press: San Diego. p. 79-145.
57. Rugar, D. and P. Hansma, *Atomic force microscopy*. *Physics today*, 1990. **43**(10): p. 23-30.