



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO
EN INGENIERÍA ELÉCTRICA

OPTIMIZACIÓN DE LA SÍNTESIS DE NANOCRISTALES DE
SILICIO POR ABLACIÓN LÁSER PULSADO APLICANDO
LA TÉCNICA DE DISEÑO DE EXPERIMENTOS

TESIS
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
MAESTRO EN INGENIERÍA

PRESENTA:
BEATRIZ ADRIANA NÚÑEZ CRISTÓBAL

TUTORA PRINCIPAL
DRA. MEJÍA URIARTE ELSI VIOLETA
INSTITUTO DE CIENCIAS APLICADAS Y TECNOLOGÍA

CDMX, AGOSTO 2020



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.

JURADO ASIGNADO:

Presidente: Dr. Martynyuk Oleksandr
Secretario: Dra. Moumtadi Fátima
1 er. Vocal: Dra. Mejía Uriarte Elsi Violeta
2 do. Vocal: Dr. Rodríguez Cuevas Jorge
3 er. Vocal: Dr. Kolokoltsev Flatov Oleg V.

Lugar donde se realizó la tesis: Laboratorio de Fotónica de Microondas, Instituto de Ciencias Aplicadas y Tecnología, Ciudad Universitaria.

TUTORA DE TESIS:

NOMBRE

Dra. Elsi Violeta Mejía Uriarte

FIRMA

DEDICATORIA

Dedico este trabajo de tesis a mis padres, Virginia Cristóbal Suaste y Gustavo Librado Núñez, por su apoyo, paciencia y comprensión en mis procesos, tanto personal como académico.

Gracias por enseñarme el gusto por el aprendizaje que, en estos tiempos de caos, es lo que me está sacando adelante.

AGRADECIMIENTOS

Agradezco el apoyo, la asesoría y la revisión de este trabajo de tesis de maestría al Posgrado de Ingeniería de la UNAM, colegio de Sistemas Electrónicos. Agradezco la ayuda económica por parte del CONACYT, con número de beca 929475; al Laboratorio de Fotónica de Microondas del ICAT, al LUCE y al proyecto *Nanoespectroscopia óptica: detección de las propiedades ópticas a nanoescala*, financiado por el PAPIIT-**IN108519** de la UNAM.

Un agradecimiento especial a mi tutora de tesis la Dra. Elsi Violeta Mejía Uriarte, por su paciencia, confianza y comprensión, gracias por las tantas explicaciones y la enseñanza para mi desarrollo profesional, académico y personal.

A mis padres Gustavo Librado Núñez y Virginia Cristóbal Suaste; al apoyo de mis amigos los ingenieros Lothar José Carlos Vilchis Martínez y Arturo Espino Núñez, a mis compañeros de laboratorio Roberto Hinojosa y Álvaro López Rodríguez, un agradecimiento especial al Dr. Iván Gómez Arista por su asesoría y ayuda en el entendimiento e implementación de temas concernientes a la electrónica.

Finalmente, doy las gracias también al grupo de sinodales; la Dra. Fátima Moumtadi, el Dr. Jorge Cuevas Rodríguez, Dr. Martynyuk Oleksandr y el Dr. Oleg Kolokoltsev por la paciencia y observaciones en la revisión de esta tesis.

ÍNDICE GENERAL

	Página
RESUMEN	10
INTRODUCCIÓN	12
I.1.- Objetivo	14
I.2.- Hipótesis	15
I.3.- Motivación	15
I.4.- Metodología	15
Referencias	17
CAPÍTULO 1: SILICIO EN VOLUMEN Y NANOMÉTRICO	18
1.1.- Antecedentes	19
1.2.- Aplicaciones	21
1.3.- Propiedades Electrónicas	21
1.4.- Importancia del Silicio Nanométrico	25
1.5.- Antecedentes	26
1.6.- Confinamiento Cuántico	29
1.6.1.- Fundamento Físico	29
1.6.2.- Dimensionalidad	31
1.6.3.- Descripción Cuántica	32
a) Modelo de una partícula en un pozo de potencial infinito	32
b) Estructuras 1D: alambres cuánticos o nanoalambres	36
c) Estructuras 0D: puntos cuánticos	40
1.7.- Estructura electrónica de semiconductores en volumen	42
1.8.- Transiciones electrónicas en semiconductores con volumen	45
1.9.- Estructura electrónica de los nanocristales semiconductores	47
1.9.1.- Aproximación <i>top-down</i>	47
1.9.2.- Aproximación <i>bottom-up</i>	51
1.10.- Defectos de Superficie	52

1.11.- Fotoluminiscencia en silicio a escala nanométrica	54
Referencias	60
CAPÍTULO 2: ABLACIÓN LÁSER PULSADO EN MEDIO LÍQUIDO	64
2.1.- Fundamento de la Ablación Láser	65
2.2.- Ablación por pulsos cortos	69
2.2.1.- Efectos de la onda de choque	72
2.2.2.- Parámetros Termodinámicos	73
2.2.3.- Cinemática	74
2.2.4.- Condiciones de Irradiación	77
2.3.- Características físicas y químicas de la formación de nanocristales por ablación láser	79
2.4.- Aplicaciones de la Ablación Láser	81
Referencias	82
CAPÍTULO 3: CONDICIONES ÓPTIMAS DE OPERACIÓN DE PLA	85
3.1.- Fundamentos del Diseño de Experimentos	86
3.2.- Diseño Factorial General	88
3.3.- Interacción entre los factores	91
3.4.- Gráficas representativas en el DoE	92
3.4.1.- Gráfica de efectos principales	92
3.4.2.- Gráfica de Pareto	92
3.4.3.- Gráfica de probabilidad normal (NPP)	93
3.4.4.- Gráfica de probabilidad normal de residuales	93
3.4.5.- Diagrama de caja	93
3.5.- Método de Superficie de Respuesta	94
3.5.1.-Función de respuesta	96
3.5.2.- Gráfica de contornos	96
3.5.3.- Tabla ANOVA para el Método de Superficies de Respuesta	96
3.5.4.- Descomposición de la varianza	98
3.5.5.- Prueba de la significancia de los coeficientes	98

3.5.6.- Prueba de falta de ajuste	99
3.5.7.- Valor P	100
3.5.8.- Localización de puntos estacionarios	100
3.5.9.- Intervalos de confianza (IC) y de Predicción (IP)	102
Referencias	104
CAPÍTULO 4: DISEÑO EXPERIMENTAL	106
4.1.- Fotoluminiscencia	107
4.2.- Estudio de cráteres	108
4.3.- Evolución de cráteres	110
Referencias	116
CAPÍTULO 5: RESULTADOS	117
5.1.- Fotoluminiscencia	117
5.2.- Análisis Estadístico	122
5.2.1.- Diseño Factorial General réplica experimental #1	123
5.2.2.- Resultados FFG para la réplica experimental #1	124
5.2.3.- Resultados FFG para la réplica experimental #2	128
5.2.4.- Método de Superficies de Respuesta réplica experimental #1	132
5.2.5.- Método de Superficies de Respuesta réplica experimental #2	138
CONCLUSIONES	145
ANEXOS	
Apéndice A	148
Apéndice B	151

ÍNDICE DE FIGURAS

Página

INTRODUCCIÓN

Fig. 1.1. Línea evolutiva de la humanidad marcada por las edades de tránsito de los materiales. 11

CAPÍTULO 1

Fig. 1.1. Silicio pureza 99.999 %. 20

Fig. 1.2. Estructura cristalina del silicio. 22

Fig. 1.3. Zona de Brillouin para una celda unitaria FCC. 23

Fig. 1.4. Estructura de bandas de un semiconductor. Lado izquierdo semiconductor de banda prohibida directa (GaAs) y lado derecho, semiconductor de banda prohibida indirecta (Si) 24

Fig. 1.5. Niveles discretos de energía para materiales nanométricos comparados con su densidad de energía continua estando en volumen. 30

Fig. 1.6. Pozo de potencial infinito. 32

Fig. 1.7. Valores propios de la partícula en una caja. 36

Fig. 1.8. Representación del confinamiento en las diferentes dimensiones. De izquierda a derecha, 1) Confinamiento en las tres dimensiones espaciales, 2) confinamiento en dos dimensiones espaciales, 3) confinamiento en una dimensión espacial y 4) material en volumen, no hay confinamiento en ninguna dirección. 39

Fig. 1.9. Estructuras originadas a partir del confinamiento cuántico de las dimensiones espaciales. 42

Fig. 1.10. a) Relación de dispersión de un electrón libre en el vacío. b) Relación de dispersión de un electrón en un cristal unidimensional cuya constante de red es 'a'. c) Representación de la zona reducida de la relación de dispersión. 46

Fig. 1.11. Representación de la promoción de un electrón de la banda de valencia a la banda de conducción como resultado de la absorción de un fotón en un semiconductor con banda prohibida directa. 48

Fig. 1.12. Representación del cambio en la estructura electrónica de un semiconductor al estar sometido a confinamiento cuántico, modificación de niveles continuos a la discretización de los mismos. 50

Fig. 1.13. Representación del efecto de confinamiento cuántico en los niveles electrónicos de un semiconductor. 52

Fig. 1.14. Diferentes tipos de defectos en la interfase de los NCs – Si.	53
Fig. 1.15. Relación entre el tamaño de los NC – Si y la intensidad de la fotoluminiscencia observada.	54
Fig. 1.16. Intensidad máxima de fotoluminiscencia vs diámetro de NCs – Si.	55
Fig. 1.17. Variaciones en la intensidad de la PL ante cambios en las dimensiones de NPs- Si.	56
Fig. 1.18. Intensidad de luminiscencia vs tamaño de NCs.	57
Fig. 1.19. Tiempo de vida radiativa vs diámetro de NCs.	58

CAPÍTULO 2

Fig. 2.1. Aplicación de la síntesis de nanopartículas por ablación láser en líquidos.	65
Fig. 2.2. Dinámica de la ablación láser en líquidos usando pulsos de larga duración.	66
Fig. 2.3. Mecanismo de la Ablación Láser Pulsada y Secuencia Temporal.	67
Fig. 2.4. Reacciones químicas en la interacción entre el pulso láser y el blanco.	68
Fig. 2.5. Potencial químico reducido de un fluido sometido a las fuerzas de Van der Waals en presencia de presión de vapor de saturación como función del volumen reducido.	71
Fig. 2.6. a) Ablación con confinamiento de plasma en material dieléctrico transparente. b) Ablación directa en aire o vacío.	72
Fig. 2.7. Gráfica de Volumen vs Número de pulsos para un blanco de grafito. Sección vertical del cráter producido por ablación láser, con un total del 100 pulsos.	73
Fig. 2.8. Esquema de generación de onda de choque y pluma de plasma por un pulso láser.	75
Fig. 2.9. Taza de ablación del Si vs Espesor de la capa de agua a una fluencia de $3.1 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-2}$.	75
Fig. 2.10. Profundidad del cráter sobre un superficie de silicio en aire y en medio líquido vs número de pulsos.	76

CAPÍTULO 3

Fig. 3.1. Tipos de variables en un proceso o sistema.	87
Fig. 3.2. Representación de un diseño factorial 2^3 .	89
Fig. 3.3. Ejemplo de una interacción fuerte entre 2 factores.	91
Fig. 3.4. Ejemplo de poca interacción entre 2 factores.	91
Fig. 3.5. Ejemplo de interacción antagónica entre dos factores.	92
Fig. 3.6. Comparación entre distribución normal de las que no lo son de acuerdo a sus gráficas de distribución normal de residuos. a) Sistema que sigue una distribución normal, sus residuos se ajustan al comportamiento lineal, b), c) y d) Comportamiento no normales, los residuos no se	94

ajustan a la línea recta.

Fig. 3.7. Carácter secuencial del MSR.	95
Fig. 3.8. Superficie de respuesta y curvas de contorno.	97
Fig. 3.9. Puntos estacionarios en una superficie de respuesta, de izquierda a derecha, punto mínimo, punto máximo y un punto silla.	101

CAPÍTULO 4

Fig. 4.1. Configuración experimental (set up) de la síntesis de NCs – Si.	106
Fig. 4.2. Láser pulsado Quantel Brilliant.	107
Fig. 4.3. Espectrofotómetro UV – Vis NIR Cary 5000.	107
Fig. 4.4. Espectrofluorómetro Fluorolog- 3.	108
Fig. 4.5. Comparación a diferentes objetivos de microscopio de los cráteres hechos con 1 a 4 pulsos, 450 μ s de energía y $f = 5.0$ cm.	110
Fig. 4.6. Comparación a diferentes objetivos de microscopio de los cráteres hechos con 4 a 8 pulsos, 450 μ s de energía y $f = 5.0$ cm.	111
Fig. 4.7. Comparación a diferentes objetivos de microscopio de los cráteres hechos con 9 y 10 pulsos, 450 μ s de energía y $f = 5.0$ cm.	112
Fig. 4.8. Comparación a diferentes objetivos de microscopio de los cráteres hechos con 1 a 4 pulsos, 400 μ s de energía y $f = 5.0$ cm.	112
Fig. 4.9. Comparación a diferentes objetivos de microscopio de los cráteres hechos con 5 a 8 pulsos, 400 μ s de energía y $f = 5.0$ cm.	113
Fig. 4.10. Comparación a diferentes objetivos de microscopio de los cráteres hechos con 9 y 10 pulsos, 400 μ s de energía y $f = 5.0$ cm.	113
Fig. 4.11. Comparación a diferentes objetivos de microscopio de los cráteres hechos con 1 a 4 pulsos, 400 μ s de energía y $f = 5.4$ cm.	114
Fig. 4.12. Comparación a diferentes objetivos de microscopio de los cráteres hechos con 5 a 8 pulsos, 400 μ s de energía y $f = 5.4$ cm.	115
Fig. 4.13. Comparación a diferentes objetivos de microscopio de los cráteres hechos con 9 y 10 pulsos, 400 μ s de energía y $f = 5.4$ cm.	115

CAPÍTULO 5

Fig. 5.1. Espectro de absorbancia de los NC- Si.	118
Fig. 5.2. Espectro de excitación de los NC-Si a diferentes longitudes de onda de emisión.	118

Fig. 5.3. Espectro de emisión de los NC-Si con excitación a 290 nm.	119
Fig. 5.4. Espectro de excitación de los NC – Si a diferentes longitudes de onda de emisión.	119
Fig. 5.5. Espectro de emisión de los NC-Si a diferentes longitudes de onda de excitación.	120
Fig. 5.6. Espectro de excitación a diferentes longitudes de onda de emisión.	120
Fig. 5.7. Espectro de emisión a diferentes longitudes de onda de excitación.	121
Fig. 5.8. Fotoluminiscencia en los NCs – Si.	122
Fig. 5.9. Diagrama de Pareto réplica experimental #1.	124
Fig. 5.10. Gráfica de Probabilidad Normal réplica experimental #1.	125
Fig. 5.11. Gráfica de interacción entre 2 factores. a) Interacción Pulso – Foco, b) Interacción Pulso – Energía y c) Interacción Foco – Energía.	126
Fig. 5.12. Gráfica efectos principales réplica experimental #1.	127
Fig. 5.13. Diagrama de Bigotes Diámetro vs Foco.	127
Fig. 5.14. Diagrama de Bigotes Diámetro vs Foco.	127
Fig. 5.15. Diagrama de Bigotes Energía vs Diámetro.	128
Fig. 5.16. Diagrama de Pareto réplica experimental #2.	129
Fig. 5.17. Gráfica de Probabilidad Normal réplica experimental #2.	130
Fig. 5.18. Gráfica de interacción entre 2 factores. a) Interacción Pulso – Foco, b) Interacción Pulso – Energía y c) Interacción Foco – Energía.	130
Fig. 5.19. Gráfica efectos principales.	131
Fig. 5.20. Diagrama de Bigotes Diámetro vs Foco.	131
Fig. 5.21. Diagrama de Bigotes Diámetro vs Foco.	131
Fig. 5.22. Diagrama de Bigotes Energía vs Diámetro.	132
Fig. 5.23. Diagrama de Pareto réplica experimental #1.	134
Fig. 5.24. Gráfica de Superficies de la respuesta (diámetro) vs Interacción Foco – Pulso a un valor fijo de energía de 412.5 μ s.	134
Fig. 5.25. Gráfica de Superficies de la respuesta (diámetro) vs Interacción Energía – Pulso a un valor fijo del foco de 5.2 cm.	135
Fig. 5.26. Gráfica de Superficies de la respuesta (diámetro) vs Interacción Energía – Foco a un valor fijo del pulso de 5.5.	135
Fig. 5.27. Gráfica de curvas de nivel del Diámetro vs Interacción Pulso – Foco a un valor fijo del energía de 412.5 μ s.	136
Fig. 5.28. Gráfica de curvas de nivel del Diámetro vs Interacción Energía – Pulso a un valor fijo del foco $f = 5.2$ cm.	136

Fig. 5.29. Gráfica de curvas de nivel del Diámetro vs Interacción Energía – Foco a un valor fijo de pulsos de 5.5.	137
Fig. 5.30. Gráficas para la optimización del diámetro del cráter. a) Valores para el diámetro máximo y b) Valores para el diámetro mínimo.	138
Fig. 5.31. Diagrama de Pareto.	139
Fig. 5.32. Gráfica de Superficies de la respuesta (diámetro) vs Interacción Foco – Pulso a un valor fijo de energía de 412.5 μ s.	140
Fig. 5.33. Gráfica de Superficies de la respuesta (diámetro) vs Interacción Energía – Pulso a un valor fijo del foco de 5.2 cm.	140
Fig. 5.34. Gráfica de Superficies de la respuesta (diámetro) vs Interacción Energía – Foco a un valor fijo del pulso de 5.5.	141
Fig. 5.35. Gráfica de curvas de nivel del Diámetro vs Interacción Pulso – Foco a un valor fijo del energía de 412.5 μ s.	141
Fig. 5.36. Gráfica de curvas de nivel del Diámetro vs Interacción Energía – Pulso a un valor fijo del foco $f = 5.2$ cm.	142
Fig. 5.37. Gráfica de curvas de nivel del Diámetro vs Interacción Energía – Foco a un valor fijo de pulsos de 5.5.	142
Fig. 5.38. Gráficas para la optimización del diámetro del cráter. a) Valores para el diámetro máximo y b) Valores para el diámetro mínimo.	143

ANEXOS

APÉNDICE A

Fig. A.1. Red unidimensional de electrones	148
---	-----

APÉNDICE B

Fig. B.1. Evolución de cráteres. Bloque 1, $f = 5.0$ cm, objetivo 20x, de 1 a 10 pulsos.	151
Fig. B.2. Evolución de cráteres. Bloque 2, $f = 5.0$ cm, objetivo 100x, de 1 a 10 pulsos.	152
Fig. B.3. Evolución de cráteres. Bloque 3, $f = 5.4$ cm, objetivo 50x, de 1 a 10 pulsos.	153

ÍNDICE DE TABLAS

CAPÍTULO 1	Página
Tabla 1.1. Clasificación de las nanoestructuras de acuerdo al confinamiento de sus grados de libertad.	31
Tabla 1.2. Propiedades del Silicio.	59
CAPÍTULO 3	
Tabla 3.1. ANOVA para el Método de Superficies de Respuesta.	97
CAPÍTULO 4	
Tabla 4.1. Factores considerados en el estudio de cráteres.	107
Tabla 4.2. Metodología de DoE aplicada a la Ablación Láser en Líquidos.	109
CAPÍTULO 5	
Tabla 5.1. ANOVA del Diseño Factorial General. (Réplica experimental #1)	123
Tabla 5.2. ANOVA del Diseño Factorial General. (Réplica experimental #2)	129
Tabla 5.3. ANOVA del Método de Superficies de Respuesta. (Réplica experimental #1)	133
Tabla 5.4. Parámetros para la obtención del máximo y mínimo del diámetro.	137
Tabla 5.5. ANOVA del Método de Superficies de Respuesta. (Réplica experimental #2)	139
Tabla 5.6. Parámetros para la obtención del máximo y mínimo del diámetro.	143

RESUMEN

Se expone la síntesis de nanocristales de silicio por el método físico de Ablación Láser mediante el empleo de un láser de nanosegundos. Se realizaron pruebas considerando tiempos de ablación y número de pulsos, de las muestras obtenidas fue posible determinar sus espectros de excitación y emisión, los cuales evidenciaron la capacidad de los nanocristales generados de producir luminiscencia en el UV – VIS, característica que resulta importante en el desarrollo y diseño de dispositivos optoelectrónicos. Del análisis de los espectros, surgió la necesidad de fabricar dichos nanocristales de tamaños homogéneos de tal forma que prevalezca una longitud de onda, para lo cual el Diseño de Experimentos posee las herramientas requeridas para lograr aproximar las condiciones experimentales o configuración de la Ablación Láser para dar como respuesta la síntesis de nanocristales de silicio con fotoluminiscencia en una longitud de onda.

INTRODUCCIÓN

Una de las etapas de mayor trascendencia en el desarrollo de la actual tecnología es la era del silicio, siendo un material que transformó dramáticamente la sociedad del siglo XX. En 1980 con el desarrollo instrumental diseñado para explorar y caracterizar la materia a escala de los nanómetros, se abrió la posibilidad para el estudio y la manipulación de la materia a esas dimensiones. Se inicia entonces la transición hacia los dominios de la validez de la mecánica cuántica, fundamento teórico de la nanociencia. Desde los trabajos visionarios de Richard Feynman y de los avances tecnológicos de Leo Esaki, creador del diodo túnel, primera nanoestructura fabricada, se recuperan viejos problemas con nuevas soluciones planteadas a partir de la nanoescala^[1]. (Ver Fig. I.1)

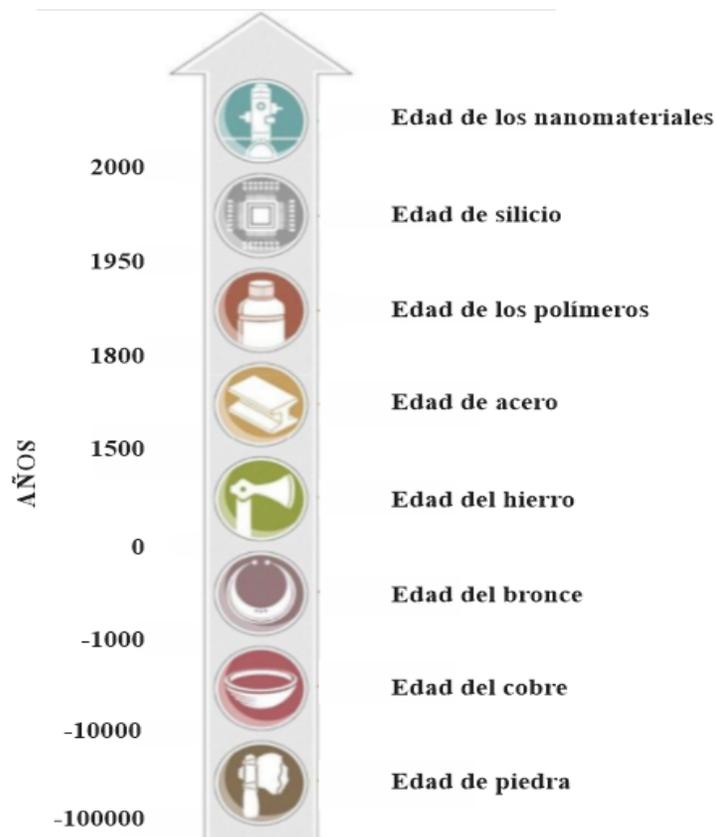


Fig. I.1. Línea evolutiva de la humanidad marcada por las edades de tránsito de los materiales^[1].

La primera mención de conceptos distintivos en el campo de la nanotecnología fueron vertidos por el físico Richard Feynman (premio Nobel de física en 1965) en la conferencia titulada, *There is Plenty of Room at the Bottom*, en el Instituto Tecnológico de California, en diciembre de 1959. El término nanotecnología fue definido por el profesor Norio Taniguchi de la Universidad de Ciencias de Tokio en un artículo publicado en 1974, titulado *On the Basic Concept of Nanotechnology*. En los años ochenta, el doctor Eric Drexler fue quien promovió el significado tecnológico de los fenómenos y dispositivos a escala nanométrica en su libro *Engines of Creation; The Coming Era of Nanotechnology*. En 1990 sale a la luz el primer *journal* científico dedicado a este nuevo tema *Nanotechnology*, que tiene un factor de impacto de 3.32 y está ubicado en el octavo lugar en la categoría de física aplicada^[2].

La nanotecnología es una subclasificación de la tecnología en los campos de la biología, la física, la química y otros campos científicos en dimensiones desde 1 hasta 100 nanómetros, donde se dan fenómenos únicos que permiten aplicaciones novedosas.

La nanociencia trabaja en el mundo de los átomos, las moléculas, las macromoléculas y los ensamblajes macromoleculares; y esto es dominado por efectos de superficie tales como fuerzas y atracción de Van der Waals, enlaces de hidrógeno, cargas electrónicas, enlaces iónicos, enlaces covalentes, hidrofobicidad e hidrofiliidad. La relación de área superficial a volumen es notable cuando se trabaja a esta escala, lo que abre nuevas posibilidades basadas en efectos de superficie.

La nanociencia es, por lo tanto, el estudio de los fenómenos y la manipulación de los materiales a una escala nanométrica y es una extensión de las ciencias existentes a esta escala^[2].

La línea evolutiva de los nanomateriales puede dividirse en cinco generaciones según W. Parak^[3]; la primera de ellas consiste en el control de la materia prima como los nanomateriales coloidales; en la segunda generación es posible el control del tamaño que influye en el comportamiento fisicoquímico de las nanoestructuras; en la tercer generación, sobresale el control de la geometría o forma, la cuarta generación se caracteriza por el control de la composición y, en la quinta generación, se lograría dominar las cuatro variables ya mencionadas, es decir, materia prima, tamaño, forma y composición de manera simultánea^[4-6].

La nanotecnología ha revolucionado la forma de ver el mundo y de hacer las cosas. Ha ingresado nuevas palabras y definiciones en el vocabulario. Desde la primera definición oficial en el año 1999, establecida por la Fundación Nacional de Ciencia (NFS) hasta la definición más reciente publicada en el año 2010 por la Organización Internacional de Estandarización (ISO) la cual dice:

a) Comprensión y control de la materia y los procesos a escala nanométrica, por debajo de 100 nm de una o más dimensiones, donde la aparición de fenómenos dependientes del tamaño, por lo general, permite nuevas aplicaciones.

b) Utilizando las propiedades de los materiales a nanoescala que difieren de las propiedades de los átomos individuales, moléculas y materia a granel o *bulk*, para crear materiales novedosos, dispositivos y sistemas que explotan estas nuevas propiedades^[7].

Es así como este tema de tesis, aborda la síntesis de nanocristales de silicio menores a 10 nm, con el objetivo de lograr una metodología que permita el control de sus dimensiones.

En el primer capítulo, se expone una introducción a las propiedades del silicio cuando se encuentra en volumen, así como sus características físicas y químicas, también se mencionan algunas de las variadas aplicaciones en las que es posible encontrarlo. Resalta en esta parte la característica del silicio de ser un semiconductor de banda prohibida indirecta, por lo que no sería probable considerarlo como material luminiscente.

Siguiendo en esta misma sección, se da una exposición de la importancia del silicio a escala nanométrica sobresaliendo que, al tener estas dimensiones, se comporta como un semiconductor de banda prohibida directa permitiendo la recombinación radiativa y mostrando fotoluminiscencia. Se expone la teoría cuántica que explica la aparición de la luminiscencia adjudicada, principalmente, al efecto de confinamiento cuántico.

Es interesante notar que una teoría cuántica, teniendo un fundamento sólido y sobre todo teórico, encuentre su aplicación en campos en desarrollo, con sobresalientes, inmediatas y provechosas aplicaciones. Por tal motivo, se profundiza en esta parte mostrando el resultado del confinamiento cuántico de los materiales en cada una de las tres dimensiones y los modelos que existen para explicar la estructura electrónica de los nanocristales semiconductores.

En el segundo capítulo se expone el fundamento del método físico de Ablación Láser Pulsada para la síntesis de los NCs – Si, donde los diversos parámetros influirán en las propiedades de las nanoestructuras producidas ya que determinan el ambiente termodinámico generado en la interacción luz – materia.

En el capítulo tres se brindan los conceptos requeridos para un buen entendimiento del Diseño de Experimento, DoE (por sus siglas en inglés), y cómo es que esta técnica es aplicada en la síntesis de los NCs – Si por ablación láser, brindando la visión del proceso de generación de NCs – Si por PLA como

un sistema cuyo comportamiento estará determinado por las variables de entrada que interactúen con él, la respuesta será el producto que se obtenga de dicho proceso.

El siguiente capítulo muestra el desarrollo experimental seguido mientras que los resultados adquiridos y analizados se exhiben en el capítulo cinco tanto los correspondientes a la fotoluminiscencia como los datos arrojados de la aplicación de DoE, en el cual se decidió analizar los resultados de dos técnicas: 1) el Diseño Factorial General y 2) el Método de Superficies de Respuesta. Finalmente, se encuentran las conclusiones y el trabajo a futuro a desarrollar para culminar con el prototipo de un dispositivo optoelectrónico de NCs – Si.

Es así como en el presente trabajo se desarrollan dos temas principalmente; 1) la propiedad de fotoluminiscencia de los NCs – Si y 2) conocer bajo qué condiciones es posible la síntesis de NCs – Si menores a 10 nm para asegurar la aparición de efectos cuánticos mediante el método de síntesis de Ablación Láser Pulsado, PLA.

I.1.- OBJETIVO

La finalidad del presente trabajo es la obtención de nanocristales de silicio, NCs – Si de diferente tamaño por ablación láser pulsado para mejorar la fotoluminiscencia de dispositivos optoelectrónicos.

Los objetivos particulares son:

- Fabricación de NCs – Si de tamaños homogéneos y menores a 10 nm para asegurar la presencia de las propiedades debidas al confinamiento cuántico y/o efectos de superficie para ser aplicados en el desarrollo de dispositivos optoelectrónicos.
- Verificación de la fotoluminiscencia de los NCs - Si mediante caracterización espectroscópica de excitación y emisión.
- Aplicación de la herramienta estadística de Diseño de Experimentos para aproximar a las mejores condiciones de ablación láser pulsado para la síntesis de NCs-Si.

I.2.- HIPÓTESIS

Se propone generar NCs – Si por ablación láser en líquido menores a 10 nm, porque los NCs a esas dimensiones presentan fotoluminiscencia debido a los fenómenos cuánticos y/o efectos de superficies. Los NCs – Si presentan luminiscencia en el UV – Vis lo que los convierte en candidatos para ser aplicados en campos como la Optoelectrónica y Fotónica; el uso de la herramienta estadística, Diseño de Experimentos, permite aproximarnos a las mejores condiciones de síntesis por Ablación Láser Pulsado, PLA (por sus siglas del inglés) y garantizar la producción de NCs – Si de tamaño uniforme.

I.3.- MOTIVACIÓN

El desarrollo de las nanociencias ha permitido vislumbrar y diseñar tecnologías cada vez más eficientes en variadas áreas tales como Medicina, Microelectrónica, Energía, Óptica, Fotónica, entre otras. La diversidad de ventajas que presentan las nanoestructuras han hecho que aumente el número de investigaciones y sus posibles aplicaciones. En este trabajo se pretende entender y hacer una aportación al tema de los nanocristales de silicio, NCs – Si, con la finalidad de desarrollar o mejorar alguna aplicación o prototipo de dispositivo optoelectrónico.

En particular se escogió el silicio por las propiedades ópticas y electrónicas que muestra al adquirir la escala nanoscópica y que no posee estando en volumen, esto le permite seguir siendo considerado como elemento fundamental en el diseño de nuevas tecnologías.

I.4.- METODOLOGÍA

El método de síntesis de NCs – Si empleado en este trabajo de tesis fue el de ablación láser en líquido. Esta técnica física posee gran potencial en el procesamiento de materiales, en la preparación de películas sólidas delgadas, crecimiento de nanocristales, limpieza de superficies y fabricación de dispositivos microelectrónicos.

La ablación láser pulsada de objetivos sólidos puede llevarse a cabo en vacío, en ambiente gaseoso diluido o en líquido. Su montaje experimental consta de: láser pulsado, sistema óptico de enfoque y el recipiente donde está contenido el blanco que puede ser una la placa metálica u oblea de silicio colocada en la proximidad del foco^[8]. Los parámetros a considerar durante este proceso de síntesis son: la afluencia, la longitud de onda, número de pulsos, anchura del líquido y de la posición de la lente. El diámetro más pequeño de spot de láser se obtiene cuando la distancia lente-blanco coincide con la distancia focal de la lente.

Las características de los nanocristales dependerán: a) anchura del líquido, b) la posición de la lente y c) la energía del pulso; en el caso de la energía absorbida, ésta no es homogénea ni uniforme influyendo directamente en la formación de las dimensiones de los nanocristales.

De entre las ventajas de la ablación láser se encuentran:

- a) La ablación en líquidos sobre un blanco sólido conduce a una suspensión químicamente estable de diferentes nanoestructuras, en un medio limpio.
- b) El resultado final está libre de precursores.
- c) Es simple y de bajo costo.
- d) El confinamiento de presión y temperatura produce fases metaestables.
- e) El producto contiene átomos del material y del líquido.
- f) Tiene una operación manual mínima.

Por otro lado, este proceso de fabricación de nanocristales también tiene desventajas como por ejemplo:

- a) Muestra ciertas limitaciones para el control del tamaño y la distribución de las nanopartículas.
- b) Posee una velocidad de producción baja, por lo que no es factible para la producción a mayor escala^[9].

REFERENCIAS

- ^[1] Álvarez Láinez Mónica, Martínez Tejada Hader, *et al.*, Nanotecnología: Fundamento y aplicaciones, Universidad de Antioquia, 2019.
- ^[2] Ramos de Valle, Luis Francisco, Nanotecnología, Centro de Investigaciones en Química Aplicada, Ingenierías IX (33), 2006, p.p. 1 – 6.
- ^[3] Parak W., Complex colloidal assembly, *Science* 334 (616), 2011, p.p. 1359 – 1360.
- ^[4] González E., Control de la superficie y el volumen en la nanoescala para la configuración y el diseño de nanodispositivos, *Revista de la Academia Colombiana de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales*, 40 (157), 2006, p.p. 590 – 599.
- ^[5] González E., Arbiol J., *et al.*, Caving at the nanoscale: sequential galvanic exchange and Kirkendall growth at room temperatura, *Science* 334 (6061), 2011, p.p. 1377 – 1380.
- ^[6] Bastús N., González E., *et al.*, Exploring new synthetic strategies for the production of advanced complex inorganic nanocrystals, *Physical Chemistry* 229 (1 – 2), 2015, p.p. 65 – 83.
- ^[7] Alonso Gutiérrez, Brenda Janett, López Meléndez Arnulfo, *et al.*, La nanotecnología a 40 años de su aparición: logros y tendencias, CIIDIT, FIME – UANL, Ingenierías XVIII (66) 2015, p.p. 13 – 23.
- ^[8] Jhenry F., Agreda Delgado, Claver W. Aldama Reyna, Estudio fotoacústico de los efectos del tiempo de ablación en la síntesis de nanopartículas de plata, *Laboratorio de Óptica y Láseres, Departamento de Física, Universidad Nacional de Trujillo, Ciencia y Tecnología*, A.o 12, N. 1, 2016, p.p. 17-26.
- ^[9] Ischenko, A.A., Fetisov G. V., Aslanov L. A, *Nanosilicon: Properties, Synthesis, Applications, Methods of Analysis and Control*, CRD Press, 2015.

CAPÍTULO 1: SILICIO EN VOLUMEN Y NANOMÉTRICO

En nanociencias, el efecto del tamaño de las partículas y cristales generan propiedades únicas, en el caso de los nanocristales de silicio, NCs-Si, la posición de la longitud de onda de emisión está en función de su tamaño. Las necesidades actuales se centran en el desarrollo de dispositivos optoelectrónicos para producir sistemas altamente integrados, rápidos y de bajo costo.

Hay diversos métodos de generación de NCs-Si, mismos que podemos dividir en tres categorías, métodos físicos, químicos y físico-químicos, por mencionar algunos tenemos: ablación láser^[1], fotorreducción^[2], molienda, anodización galvanostática, reacciones de óxido-reducción^[3], entre otros.

En el presente trabajo, los nanocristales de silicio serán generados por la técnica física de ablación por láser pulsado, con la cual ya se tiene experiencia y se han generado nanopartículas con diferentes geometrías^[4-5].

El silicio continúa siendo el elemento por excelencia en la microelectrónica, fotónica, optoelectrónica y otras áreas tecnológicas gracias a sus propiedades; cuando el silicio está en tamaño nanométrico la intensidad de la fotoluminiscencia aumenta y es modificada de acuerdo a las dimensiones de los nanocristales. Existe un mejoramiento en la emisión espontánea y presentan fotoluminiscencia en el visible con un tiempo de vida más prolongado que los semiconductores de banda directa y muestra estabilidad contra el fotoblanqueo^[6], éstas son solo algunas de las características de las nanoestructuras de silicio que lo mantienen a la vanguardia como materia prima para el desarrollo de aplicaciones como LEDs (*Light-Emitting Diode*, Diodo Emisor de Luz), de luz blanca, transistores MOSFET (Metal Oxide Semiconductor Field Effect Transistor), baterías fotovoltaicas, celdas solares, entre otros.

1.1.- ANTECEDENTES

El silicio, Si, después del oxígeno, es el segundo elemento más abundante en la tierra, constituyendo aproximadamente el 28% de la corteza terrestre^[7]. Es encontrado solamente en formas combinadas, como la sílice y minerales siliconados. Los silicatos son minerales en los cuales el silicio está combinado con oxígeno u otros elementos como Al, Mg, Ca, Na, Fe, K y otros, en más del 95% de las rocas terrestres, los meteoritos, las aguas y en la atmósfera^[8]. Los minerales siliconados más comunes son el cuarzo, los feldspatos alcalinos y las plagioclasas^[9]. El silicio es considerado un oligoelemento debido a que está presente en el metabolismo de animales superiores y las estructuras silíceas se encuentran en variados sistemas biológicos en forma de paredes celulares, escamas y otras características esqueléticas^[10-12].

La palabra silicio proviene del latín *silex* o *silicis* cuyo significado es pedernal, el descubrimiento de este elemento fue un proceso completo que duró varias décadas^[13-15]. En 1787, Antoine Lavoisier sugirió que la sílice era un compuesto que contenía un elemento y oxígeno. Joseph Gay Lussac y Louis Jacques Thénard, en 1811, observaron que el tetrafluoruro de silicio reaccionaba violentamente con potasio en caliente dando lugar a un sólido marrón rojizo, pero no lo reconocieron como un elemento. Fue hasta 1823 cuando Jöns Jacob Berzelius obtuvo silicio amorfo (polvo color pardo) al hacer reaccionar tetrafluoruro de silicio gas sobre potasio fundido, purificando el producto obtenido mediante lavados sucesivos. Treinta años después, en 1854, Henri Sainte-Claire Deville preparó silicio cristalino por electrólisis de una mezcla de cloruros^[13-15].

Es así como el silicio se caracteriza por ser un sólido cristalino duro y quebradizo con brillo metálico azul grisáceo que transmite más del 95 % de las longitudes de onda de la radiación infrarroja^[13]; posee ocho isótopos, siendo el más abundante el Si²⁸ (92.23 %) seguido del Si²⁹ (4.67 %) y el Si³⁰ (3.10%).

Su densidad es de $2.329 \frac{gr}{cm^3}$, su punto de fusión es de 1410 °C y su punto de ebullición es de 2355 °C^[10-12].

El silicio de pureza 98 – 99%, denominado silicio metalúrgico, se obtiene por reducción de SiO₂ (arena o cuarzo) con carbón en un horno de arco eléctrico a altas temperaturas. Para obtenerlo con un mayor grado de pureza (99.999%, denominado silicio solar) se reduce tetracloruro de silicio o triclorosilano

con hidrógeno muy puro (Ver Fig. 1.1). También se puede obtener silicio monocristalino con un grado de pureza del 99.999% (silicio de grado electrónico) utilizando el método Czochralski^[13].

De acuerdo a su estructura interna, el silicio se puede clasificar en:

- MONOCRISTALINO: El lingote crece como único cristal.
- POLICRISTALINO: La estructura interna está formada por multitud de monocristales de gran tamaño, generalmente apreciables a simple vista. La orientación cristalina de estos granos es totalmente aleatoria^[16]. El silicio policristalino ha sido ampliamente aplicado en la construcción de paneles solares y unidades centrales de proceso de computadoras^[17, 18].
- AMORFO: La estructura cristalina no sigue ningún orden establecido^[16]. Se ha empleado en la fabricación de transistores y celdas solares^[17, 18].



Fig. 1.1. Silicio pureza 99.999 %^[13].

Pese a pertenecer al mismo grupo, la química del silicio es muy diferente a la del carbono o la del germanio y sus propiedades son intermedias entre las de ambos.

En su forma cristalina, es poco reactivo excepto a altas temperaturas; bajo estas condiciones, reacciona con los halógenos formando tetrahaluros, SiX_4 , con nitrógeno nitruros, Si_xN_y , con metales siliciuros metálicos, Si_xM_y , con azufre disulfuro de silicio, SiS_2 , y con carburo de silicio, CSi . Se disuelve en ácido fluorhídrico y con álcalis en caliente forma silicatos^[13].

Al final del capítulo se encuentra una tabla (Tabla 1.2) donde se resumen las propiedades más representativas del silicio en volumen.

1.2.- APLICACIONES

La razón de la creciente demanda que tiene el silicio no sólo es debida a sus propiedades electrónicas, sino también a sus excelentes propiedades mecánicas, químicas, térmicas, magnéticas, entre otras^[19]. Por esta razón, este elemento químico es empleado en diversas industrias, por ejemplo, la industria de la construcción en ladrillos, hormigón, vidrio y cemento Portland; y la industria de la cerámica en vidriados y esmaltados^[13]. Solo un porcentaje muy pequeño de la sílice producida por la industria minera termina siendo silicio para la industria metalúrgica (fabricación de aleaciones), para productos químicos como carburo de silicio (material abrasivo), silicatos solubles (empleado en los detergentes), siliconas (implantes para cirugía estética, lubricantes, lentes de contacto), gel de sílice (desecante, cromatografía, aislante térmico) y para producir el elemento puro. China es el proveedor líder de silicio elemental, la mayor parte en forma de ferrosilicio (aleación de hierro y silicio), seguido de Rusia, Noruega, Brasil y Estados Unidos^[13].

1.3.- PROPIEDADES ELECTRÓNICAS

El silicio es, en la actualidad, el material semiconductor más utilizado tecnológicamente^[20]. Normalmente, el Si cristaliza en una estructura de diamante sobre una red cúbica de cara centrada (FCC), el valor de su constante de red es $a_0 = 5.43 \text{ \AA}$. La base de la estructura de diamante consiste de

dos átomos ubicados en las coordenadas^[21] $(0, 0, 0)$ y $\frac{a_0}{4}(1, 1, 1)$ (Ver Fig. 1.2).

La celda unitaria contiene 8 átomos, cada uno de ellos tiene 4 primeros vecinos formando los enlaces tetraédricos característicos de la estructura de diamante. La mínima distancia entre silicios vecinos es de 2.35 \AA ^[20, 22]. Los vectores primitivos de esta estructura son:

$$\vec{a}_1 = \frac{a}{2}\hat{x} + \frac{a}{2}\hat{y} \quad \vec{a}_2 = \frac{a}{2}\hat{x} + \frac{a}{2}\hat{z} \quad \vec{a}_3 = \frac{a}{2}\hat{y} + \frac{a}{2}\hat{z} \quad (\text{ecs. 1.1})$$

de tal forma que cualquier punto arbitrario de la red que compone todo el cristal está dado como combinación lineal de los vectores primitivos^[20].

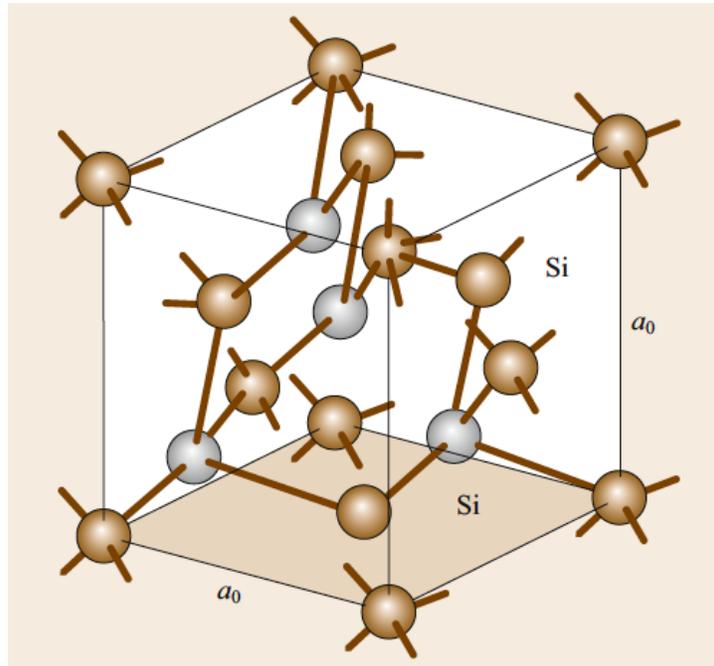


Fig. 1.2. Estructura cristalina del silicio^[21].

Por otro lado, la Zona de Brillouin (celda primitiva en el espacio recíproco) correspondiente a una estructura FCC es una celda cúbica de cuerpo centrado (BCC)^[21].

En sólidos, los estados electrónicos están descritos por funciones de onda de Bloch:

$$\psi(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_{sk}(\mathbf{r}) \quad (\text{ec. 1.2})$$

siendo k el vector de onda definido en el espacio recíproco, s es el índice que refiere la banda de energía y $u_{sk}(r)$ es la función periódica que describe la red cristalina también conocida como la amplitud de Bloch^[21]. Las bandas están acomodadas de tal manera que hay regiones energéticas para las cuales no existen estados descritos por la ec. (1.2); estas bandas prohibidas son los *band gaps* y resultan de la interacción de los electrones de valencia con los núcleos de los átomos del cristal.

Para los semiconductores, *band gap*, E_g , es la energía necesaria que separa el máximo de la banda de valencia con el mínimo de la banda de conducción. Considerando esto último, los semiconductores se

clasifican en directos si el máximo de la banda de valencia y el mínimo de la banda de conducción ocurren en el mismo punto de la Zona de Brillouin (ZB), por ejemplo, en el punto Γ (Ver Fig. 1.3), mientras que, serán indirectos si estos puntos críticos ocurren en diferentes regiones de la ZB, por ejemplo, en Γ y en X^[21].

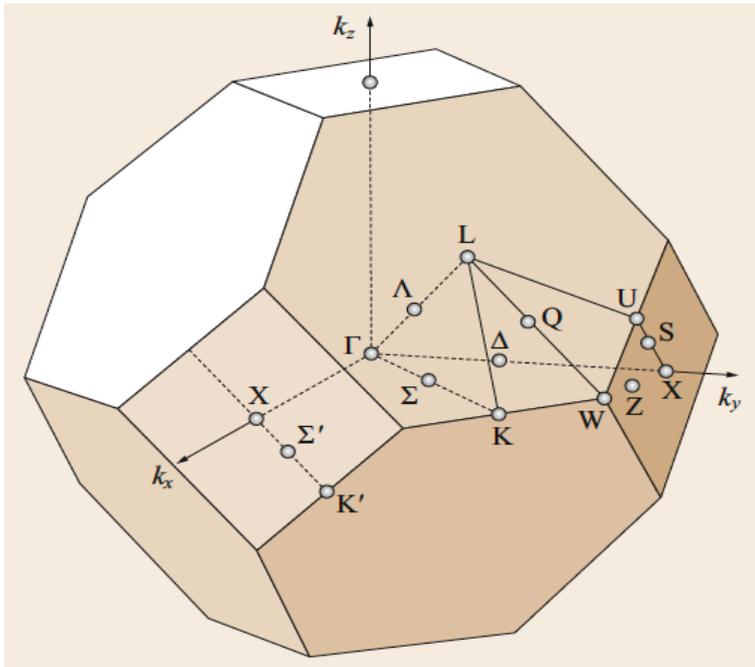


Fig. 1.3. Zona de Brillouin para una celda unitaria FCC^[21].

De esta manera, los semiconductores se clasifican a partir de su respuesta a la radiación. Al absorber luz, los electrones de los semiconductores se excitan y pueden pasar de un nivel de la banda a otro, o bien, pasar de la banda de valencia a la banda de conducción siempre siguiendo el Principio de Exclusión Pauli, donde los electrones se mueven hacia un nivel electrónico vacío. En un semiconductor intrínseco, aquél que está libre de impurezas y defectos, todos los niveles de la banda de valencia se encuentran llenos y los de la banda de conducción están vacíos, por lo que las transiciones entre bandas son las únicas permitidas. Para que estas transiciones ocurran, los electrones deben recibir una energía no menor a la equivalente a la banda prohibida, E_g , de lo contrario el semiconductor será transparente a los fotones incidentes, cuya frecuencia es $\omega < \frac{E_g}{\hbar}$, con \hbar la constante de Planck.

A la expresión $\frac{E_g}{\hbar}$ se le denomina frecuencia de corte y determina el borde fundamental de absorción de un material semiconductor. Para los semiconductores más frecuentemente usados en electrónica, tales como el silicio, germanio y arseniuro de galio, dicho borde se encuentra en el rango correspondiente al infrarrojo^[6].

Existen constricciones adicionales (impuestas por las reglas de selección cuánticas) en la absorción de fotones por parte de los semiconductores, en especial la restricción impuesta por la ley de la conservación del momento. La ley de la conservación del momento requiere que el cuasi-momento del estado final sea diferente al cuasi-momento del estado inicial por una cantidad igual al momento del fotón absorbido^[6]. Considerando esto último, la longitud de onda λ de un fotón en la región del visible es más grande que la distancia interatómica de un semiconductor; como consecuencia, para asegurar la conservación del momento se debe cumplir que el cuasi-momento del estado final de la transición electrónica sea prácticamente igual al cuasi-momento del estado inicial, no obstante, esta condición solo la satisfacen los semiconductores directos presentando transiciones ópticas y fotoluminiscencia altamente efectiva con la posibilidad de ser aprovechados en optoelectrónica y fotónica^[6]. Al contrario de lo que ocurre en los semiconductores indirectos donde el fonón interviene en la absorción de luz, haciendo menos probable dichas transiciones, como es el caso del silicio^[6]. (Ver Fig. 1.4)

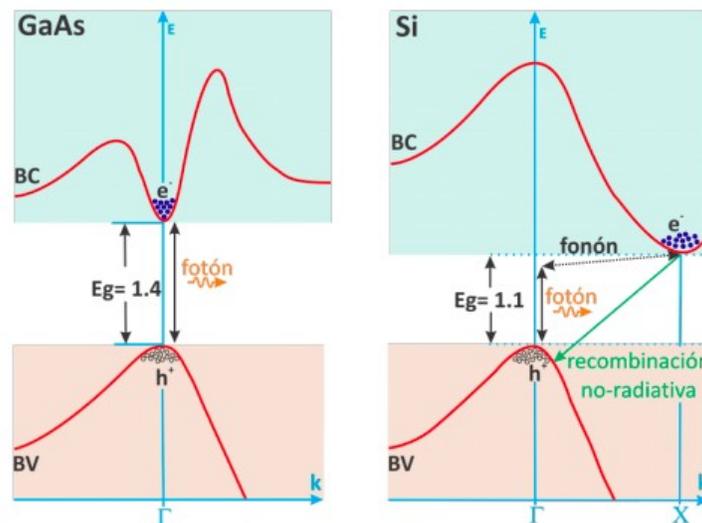


Fig. 1.4. Estructura de bandas de un semiconductor. Lado izquierdo semiconductor de banda prohibida directa (GaAs) y lado derecho, semiconductor de banda prohibida indirecta (Si)^[23].

No obstante, potenciar las propiedades y ventajas del silicio cristalino es posible mediante la inclusión de impurezas, provocando modificaciones en su respuesta a estímulos externos como son campos eléctricos y magnéticos, en consecuencia, se extiende la gama de aplicaciones en las que puede ser usado; sin embargo, agregando materiales dopantes no es la única forma de maximizar las cualidades de este elemento, explotar sus efectos cuánticos está siendo un campo de estudio fructífero, haciendo de este elemento un material que se mantiene a la vanguardia y continúa siendo una opción eficiente para implementar en dispositivos, terapias, métodos y procesos más novedosos.

1.4.- IMPORTANCIA DEL SILICIO NANOMÉTRICO

El silicio ha sido la base del desarrollo de la microelectrónica gracias a la explotación de sus características que le son conferidas por su estructura cristalina y periodicidad, así como su abundancia, pureza y propiedades semiconductoras.

No obstante, aprovechar sus cualidades ópticas se ha visto limitado debido a que su ancho de banda corresponde a un semiconductor indirecto, imposibilitando su eficiente emisión y absorción de radiación^[24].

Si existe una recombinación en un semiconductor de banda prohibida directa, la probabilidad de que se emita un fotón es alta, no así para los materiales de banda prohibida indirecta. Por ejemplo, para el caso de *GaAs* la probabilidad de emitir un fotón al haber una recombinación es cercana al 50%, mientras que para el silicio la probabilidad es del orden de 0.0001%, esto significa que para lograr emitir un fotón en silicio necesitamos recombinar cerca de un millón de pares electrón-hueco. Esto es debido a que cuando un electrón busca recombinarse en un semiconductor indirecto, además de liberar energía, necesita compensar esta diferencia de posición en \vec{k} mediante la transferencia de momento del electrón a un fonón. Este proceso de tres cuerpos es ineficiente y lento en comparación con una recombinación de banda prohibida directa, por tanto, la probabilidad de que éstos se recombinen por diferentes procesos no radiativos es mayor^[23].

Los nanocristales de silicio, NCs-Si, son capaces de emitir energía electromagnética en la región visible del espectro. El incremento en la frecuencia del fotón en nanoestructuras en comparación con el

material en volumen es un fenómeno universalmente conocido presente en diversos semiconductores y puntos cuánticos^[25].

La manipulación de las propiedades electrónicas del silicio a escala nanométrica residen, principalmente, en el mejoramiento de la tasa de recombinación radiativa del par hueco-electrón y en el conocimiento de la banda prohibida indirecta, de esta manera se vislumbran notables aplicaciones en fotónica, medicina, tecnología fotovoltaica además de la posibilidad de generar una producción múltiple de excitones^[26].

La forma más eficiente de manipular la estructura electrónica del silicio es a través del confinamiento cuántico, donde la emisión de excitones en NCs-Si muestra un corrimiento hacia al azul y un aumento en la intensidad al disminuir las dimensiones del material^[26].

Al disminuir las dimensiones de las estructuras, se reduce la densidad de estados (DOS), aparece una separación entre los niveles provocando una disminución en la probabilidad de recombinación no radiativa por asistencia fonónica, existe una modificación en la distribución de la DOS y en las probabilidades de transición. También se presenta el efecto *phonon-bottleneck* produciendo un retardo en la termalización de los portadores de carga en casi tres órdenes de magnitud^[26].

Además, el silicio en volumen muestra una región en el centro de la zona de Brillouin (punto Γ) que exhibe un comportamiento de semiconductor directo con una energía de 3.32 eV. Dicha región posee estados electrónicos con aproximadamente 2 eV de energía mayor que el mínimo de la banda de conducción y tiene una respuesta diferente al confinamiento cuántico^[26].

1.5.- ANTECEDENTES

A mediados del siglo XIX, Michael Faraday trabajaba con partículas pequeñas de oro y su efecto con la luz, para ello empleaba soluciones de $HAuCl_4$ con fósforo obteniendo el color rojo, su explicación se basaba en la interacción de la luz visible con los electrones de la superficie de las partículas de oro y la influencia del tamaño y la forma. Determinó que las suspensiones coloidales de oro preparadas por reducción química en concentraciones diferentes, presentaban distintas coloraciones debido a una variación en el tamaño de estas. Este fenómeno observado y estudiado por Michael Faraday, no se culminó con una completa explicación hasta el siglo XX^[27].

Sin embargo los nanocristales, NCs, o átomos artificiales fueron descubiertos hasta 1980 por dos grupos independientes, uno en Rusia por Alexei I. Ekimov en una matriz de vidrio^[28,29]; y el otro en Estados Unidos por Louis E. Brus y Alexander Afros quienes los obtuvieron en soluciones coloidales.

El término de punto cuántico fue acuñado por el físico estadounidense Mark A. Reed^[28,30], quien buscaba reflejar el hecho de que son una clase especial de semiconductores confinados en las tres dimensiones espaciales por el tamaño físico tan pequeño que poseen estas partículas. Como resultado, estos materiales tienen propiedades que son intermedias entre los semiconductores convencionales y las moléculas discretas^[28,31]. Por lo general son partículas semiconductoras cristalinas compuestas de elementos pertenecientes a los grupos II-VI, III-V, o IV-VI de la tabla periódica.

En la escala en la que se presenta el fenómeno de confinamiento cuántico, los materiales se comportan de manera diferente, otorgándoles nuevas propiedades electrónicas y ópticas^[28,29]. Para semiconductores en volumen, la banda prohibida del material es una barrera de energía entre el conjunto de bandas de valencia y de conducción, dictada por la composición del material^[28].

Los NCs tienen muchas aplicaciones, debido a la fluorescencia tan fuerte y estable con emisión y absorción sintonizable. Las principales aplicaciones son: iluminación eficiente de energía, energía fotovoltaica y formación de imágenes biológicas^[28].

Para el caso del silicio, Leight Canham y Gösele descubrieron confinamiento cuántico en muestras de silicio poroso con nanoestructuras menores a 8 nm, desde entonces se han hecho esfuerzos por investigar y desarrollar fuentes eficientes de luz basadas en este elemento^[32 - 34], se ha incrementado el estudio de las nanoestructuras de silicio ya que ha resultado prometedor el aprovechamiento de sus propiedades electrónicas, ópticas y químicas, además de exhibir biocompatibilidad; todas estas características hacen de este elemento atractivo para aplicaciones optoelectrónicas, dispositivos fotovoltaicos, seguridad en comunicaciones, termoelectricidad y biomedicina. Aunado a esto, se tiene una abundancia natural de este material y se han optimizado técnicas para controlar su tamaño y forma^[35, 36].

De entre las diferentes estructuras que pueden sintetizarse con silicio nanométrico, son de especial interés los NCs por su intensa luminiscencia en el visible que puede ser sintonizable variando sus dimensiones, así como la capacidad de ensambles de NCs para multiplicar el número de portadores de carga cuando han absorbido fotones altamente energéticos; propiedad que encuentra su aplicación en el mejoramiento de la eficiencia de las celdas solares^[36].

Los NCs-Si se muestran como candidatos óptimos para el diseño de transistores de efecto de campo con compuerta flotante para ser implementados en dispositivos de almacenamiento de datos, logrando la retención de información y mejorando la rapidez de la programación y el borrado de datos^[37].

Otra cualidad de las NPs-Si es que exhiben propiedades que son aprovechadas en biomedicina como sensores biológicos y en el área de nanocatálisis^[38].

Aunado a las aplicaciones ya mencionadas, NCs-Si también son empleados para mejorar la eficiencia de fuentes de luz y medir su campo electroluminiscente mediante la inserción de portadores de carga por medio del proceso cuántico de Fowler-Nordheim^[39].

Recientemente, se hacen investigaciones para concretar la fabricación de un láser de NCs-Si, ya que se ha logrado demostrar que dichas estructuras poseen una ganancia óptica y pueden ser empleados como medio activo^[40].

De las características propias del silicio a escala nanométrica, también es posible potenciar sus cualidades mediante el dopado o inserción de impurezas, tal como se hace con el silicio volumétrico, logrando controlar sus propiedades electro-ópticas y sus propiedades de transporte, ventajas que pueden ser explotadas para el desarrollo de novedosos dispositivos basados en sistemas de NCs de Si^[36]. Asimismo, es posible elaborar NPs-Si capeadas, por ejemplo, cubiertas de otro compuesto o elemento, provocando modificaciones en sus espectros de emisión de foto y electroluminiscencia^[41].

Las propiedades que muestran las nanoestructuras de Si dependen, en gran medida, de los procesos de preparación. Uno de esos métodos de síntesis es la ablación láser donde se caracteriza la influencia del ancho del pulso y el ambiente (ya sea líquido, gas o en vacío) en la morfología de las nanoestructuras resultantes^[42], otra técnica es la degradación por calor donde algún precursor del silicio es sometido a descomposición térmica^[43], la molienda constituye otro proceso donde las nanopartículas, NPs, se obtienen por desgaste mecánico^[44]; por otro lado, existe síntesis química que se basa en reacciones de óxido-reducción a partir de precursores moleculares^[3], en la fotorreducción es posible obtener NP's de radio menor a partir de radiación ultravioleta^[3] y, para la preparación de silicio nanoporoso, se emplea la técnica de anodización galvanostática^[5].

En conclusión, el silicio a escala nanométrica ha logrado superar las limitaciones que presenta el silicio con volumen siendo un semiconductor de banda indirecta el cual ha sido la base de la electrónica, las nanoestructuras de este elemento. Se han podido igualar las cualidades de los semiconductores de banda directa y ser implementados en circuitos y dispositivos ópticos; por tanto, el uso del silicio no se ha limitado a la electrónica, sino también es empleado en áreas como fotónica y microelectrónica.

Por su baja toxicidad, las nanoestructuras de Si son aptas para ser usadas en biomedicina y en el desarrollo de sensores biológicos.

Es así como el silicio es un elemento que sigue siendo interesante para el desarrollo de tecnología; sus características han sido aprovechadas y han sabido adaptarse a las necesidades de los relativamente recientes campos como la Optoelectrónica, Fotónica y Nanofotónica, esto es gracias a la peculiaridades que muestra cuando sus dimensiones son reducida al orden de nanómetros, escala donde predominan los efectos cuánticos y le confieren cualidades diferentes a las de escalas macroscópicas.

1.6.- CONFINAMIENTO CUÁNTICO

1.6.1- Fundamento Físico

El efecto de confinamiento cuántico es debido al cambio en la estructura atómica como consecuencia de la reducción de las dimensiones de los materiales a escalas comparables a los nanómetros provocando modificaciones en su estructura de bandas de energía. El rango donde se presentan los efectos cuánticos en semiconductores es de 1 a 25 nm, intervalo donde la función de onda tiene una longitud comparable al tamaño de la partícula^[45].

Una característica básica presente en toda la materia a escala nanométrica es la manifestación del comportamiento dual onda-partícula, principio fundamental de la mecánica cuántica. Los efectos cuánticos se expresan cuando al menos una de las dimensiones del material es reducida al orden de la longitud de onda de De Broglie expresada como^[46]:

$$\lambda = \frac{2 \pi \hbar}{\sqrt{2 m E}} \quad (\text{ec. 1.3})$$

siendo m y E , la masa y energía de la partícula y \hbar , la constante reducida de Planck^[46].

También es posible determinar los efectos cuánticos de las nanoestructuras a partir del radio del excitón de Bohr(a_B)¹. Para el caso de los semiconductores, el efecto del confinamiento cuántico es significativo cuando:

¹ El radio del excitón de Bohr es la distancia promedio entre un electrón en la banda de conducción y hueco que deja en la banda de valencia.

$$a_B = \frac{\epsilon_0 \hbar^2}{m_r e^2} \quad (\text{ec. 1.4})$$

donde ϵ_0 es la constante dieléctrica en el vacío y m_r es la masa reducida del átomo de hidrógeno

$\left(\frac{1}{m_r} = \frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_p}\right)$ ² Si el tamaño de la partícula es cercano al radio del excitón de Bohr, se produce un

incremento en las transiciones excitónicas y se presenta un corrimiento hacia el azul de la luminiscencia (Ver Fig. 1.5). Asimismo, el confinamiento cuántico produce la discretización de los niveles de energía y, por tanto, también del espectro de absorción^[45].

El efecto del confinamiento cuántico no es el mismo para los diferentes materiales ya que depende de su composición y estructura^[47].

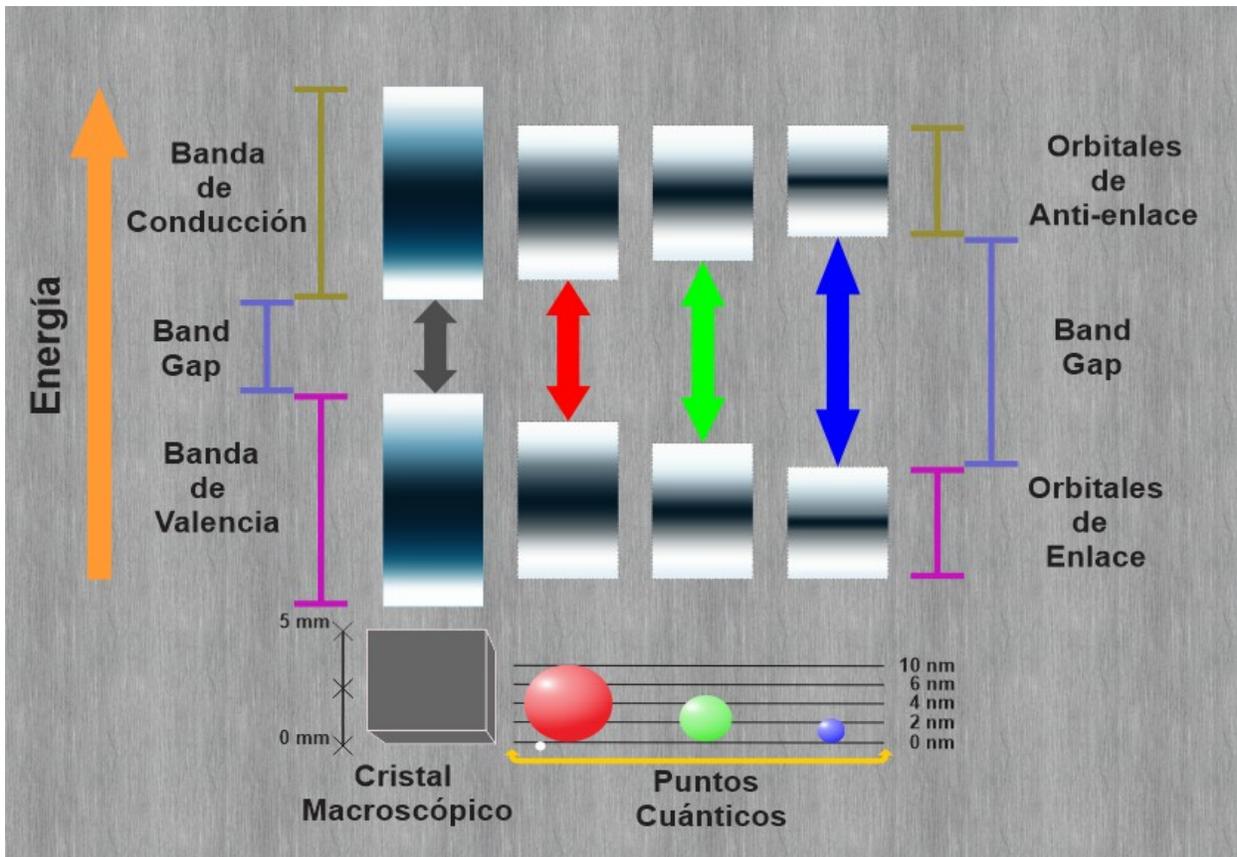


Fig. 1.5. Niveles discretos de energía para materiales nanométricos comparados con su densidad de energía continua estando en volumen. Esquema basado en^[48].

² m_e es la masa del electrón y m_p , la del protón.

1.6.2- Dimensionalidad

Con la reducción del tamaño se introducen nuevas características eléctricas, mecánicas, químicas, magnéticas y ópticas, son las estructuras de baja dimensionalidad o nanoestructuras^[46]. La dimensionalidad refiere el número de grados de libertad del momento de una nanoestructura, tomando este criterio es cómo son clasificadas de acuerdo a la Tabla 1.1.

Conforme el tamaño se reduce, las transiciones electrónicas se desplazan hacia energías mayores; esto es debido a la aparición de cambios en la densidad de estados electrónicos y a la relación existente entre el vector de posición y el de momento de la partícula libre y la que está confinada. Los niveles discretos de energía son los valores propios y pueden ser considerados como la superposición de los estados del material en volumen^[49].

Estructura	Confinamiento cuántico	Número de dimensiones libres
VOLUMEN	0	3
NANOLÁMINAS	1	2
ALAMBRES CUÁNTICOS	2	1
NANOCRISTALES(NC)/PUNTOS CUÁNTICOS(PQ)	3	0

Tabla 1.1: Clasificación de las nanoestructuras de acuerdo al confinamiento de sus grados de libertad^[45].

Otra consecuencia de la disminución del tamaño de las NPs es que la fracción de átomos localizados en la superficie aumenta. Estos átomos son sustancialmente diferentes a los que se encuentran en el interior de la nanoestructura debido a que poseen menor cantidad de vecinos y sus enlaces químicos son inestables; como resultados, tienen mayor energía, alta reactividad y movilidad, cambiando así las propiedades de la nanoestructura en comparación con el material en volumen^[47].

Cada material presenta los efectos de la reducción de tamaño a diferentes escalas y se comienza a medir cuando, al menos, una de sus magnitudes espaciales adquiere un tamaño entre 1 a 100 nm y, al menos, una de sus propiedades ha cambiado en relación a la que tiene cuando adquiere volumen^[47].

1.6.3- Descripción Cuántica

Si el tamaño de la partícula o sistema físico es reducido de tal manera que es comparable con la longitud de onda de la partícula con la cual está interactuando, su comportamiento tendrá que ser descrito por los criterios de la mecánica cuántica. Para ello se emplea la ecuación de Schrödinger que, al resolverla, se obtienen los posibles estados físicos en los que se encontrará el sistema o partícula.

Para un semiconductor en volumen, los electrones en la banda de conducción son libres de moverse a través de la estructura cristalina y su estado de movimiento es posible describirlo como una combinación lineal de ondas planas, cuya longitud de onda es del orden de nanómetros; si el semiconductor es reducido a esta misma escala, entonces los portadores de carga estarán confinados en su estructura y se podrá hacer uso del modelo de la partícula en una caja para describirlos^[46].

a) Modelo de una partícula en un pozo de potencial infinito

En estas estructuras, las partículas están confinadas en una película delgada de ancho igual a 'a', tal como se muestran en el esquema siguiente:

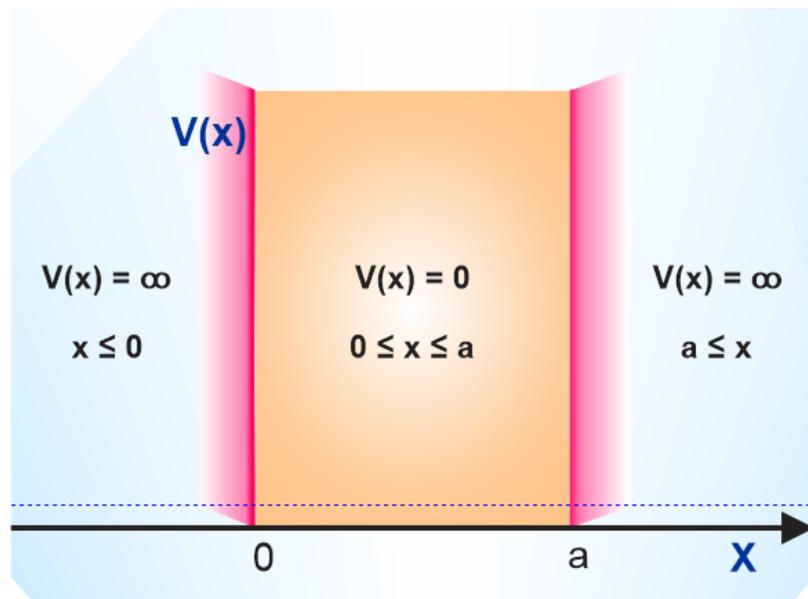


Fig. 1.6. Pozo de potencial infinito. Esquema basado en^[50].

Se establece la hipótesis de que la partícula no pierde energía cuando colisiona con las paredes.

En sistemas reales, el confinamiento es provocado por potenciales eléctricos causados por electrodos externos, impurezas, tensiones, entre otros; presencia de interfases entre materiales (ejemplo, en nanocristales capeados), presencia de superficies, o combinación de los anteriores^[50].

Consideremos la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo^[50]:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \psi(x)}{dx^2} + V(x) \psi(x) = E \psi(x) \quad (\text{ec. 1.5})$$

Donde $V(x)$ es el potencial al que está sometida la partícula, $\psi(x)$ es su función de onda y E la energía total. El potencial está dado de la siguiente manera:

$$V(x) \begin{cases} = \infty & \text{cuando } x < 0 \\ = 0 & \text{cuando } 0 \leq x \leq a \\ = \infty & \text{cuando } a < x \end{cases} \quad (\text{ec. 1.6})$$

Por tanto:

$$\psi(x) \begin{cases} = 0 & \text{si } x < 0 \\ = 0 & \text{si } a < x \end{cases} \quad (\text{ec. 1.7})$$

Mientras que, dentro de la caja, donde $V(x) = 0$, la ecuación de Schrödinger queda:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \psi(x)}{dx^2} = E \psi(x) \quad (\text{ec. 1.8})$$

haciendo álgebra e igualando a 0, se llega a la siguiente expresión:

$$\frac{d^2 \psi(x)}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2} E \psi(x) = 0 \quad (\text{ec. 1.9})$$

Tomando $E < 0$ y reescribiendo la expresión anterior como:

$$\frac{d^2 \psi(x)}{dx^2} - \kappa^2 \psi(x) = 0 \quad (\text{ec. 1.10})$$

$$\text{con } \kappa^2 = \frac{2m}{\hbar^2} |E| \quad (\text{ec. 1.11})$$

La solución más general es una combinación lineal de $e^{\kappa x}$ y $e^{-\kappa x}$, entonces expresando la función de onda como:

$$\psi(x) = \lambda_1 e^{\kappa x} + \lambda_2 e^{-\kappa x} \quad (\text{ec. 1.12})$$

Aplicando las condiciones de frontera $\psi(0) = \psi(a) = 0$, se llega a las siguientes ecuaciones:

$$\psi(0) = \lambda_1 + \lambda_2 = 0 \quad (\text{ec. 1.13})$$

$$\psi(a) = \lambda_1 e^{\kappa a} + \lambda_2 e^{-\kappa a} = 0 \quad (\text{ec. 1.14})$$

De la (ec. 1.13), se obtiene la igualdad $\lambda_1 = -\lambda_2$, y se sustituye en (ec. 1.14) resultando en la identidad trigonométrica del $\sinh(x)$, que se anula cuando $x = 0$, más no se anula cuando $x = a$, por tanto, se descarta el caso en el que $E < 0$ ^[50].

Ahora, sea $E > 0$ y la variable κ queda como:

$$\kappa^2 = \frac{2m}{\hbar^2} E \quad (\text{ec. 1.15})$$

La ecuación de Schrödinger toma la forma:

$$\frac{d^2 \psi(x)}{dx^2} + k^2 \psi(x) = 0 \quad (\text{ec. 1.16})$$

La solución más general es:

$$\psi(x) = A \text{sen}(\kappa x) + B \text{cos}(\kappa x) \quad (\text{ec. 1.17})$$

Imponiendo las condiciones de frontera, entonces la solución queda como:

$$\psi(x) = A \text{sen}(\kappa x) \quad \text{para que } \psi(x) = 0. \quad (\text{ec. 1.18})$$

Por otro lado, para que $\psi(a) = 0$, debe ocurrir que^[50]: $ka = n\pi$ para $n = 1, 2, 3, \dots$

Entonces, los valores propios de la energía son (Ver Fig. 1.7):

$$E = \frac{\kappa^2 \hbar^2}{2m} = \frac{n^2 \pi^2 \hbar^2}{2ma^2} \quad \text{con } n = 1, 2, 3, \dots \quad (\text{ec. 1.19})$$

Las soluciones estarán normalizadas si $A = \sqrt{\left(\frac{2}{a}\right)}$; entonces^[47]:

$$\psi(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \text{sen}\left(\frac{n\pi x}{a}\right) \quad (\text{ec. 1.20})$$

son las funciones propias de la energía del sistema cuántico. Un estado cuántico lo constituye la función propia con sus respectivos valores propios.

El estado más bajo de energía se le llama energía de punto cero o energía de confinamiento. Debido al principio de incertidumbre de Heisenberg no puede ser cero el momento de la partícula, por lo que debe existir un valor de energía que aumenta cuando la profundidad de la barrera de potencial decrece.

De esta manera, cuando $a \rightarrow \infty$, la energía de confinamiento es cero. Por otro lado, si el valor de la masa efectiva es baja entonces, la energía de confinamiento aumenta^[50].

Verificando la condición de normalidad:

$$\int_0^a \psi_n^*(x) \psi_m(x) dx = \int_0^a \left(\sqrt{\frac{2}{a}} \text{sen} \frac{n\pi x}{a} \right) \left(\sqrt{\frac{2}{a}} \text{sen} \frac{m\pi x}{a} \right) dx \quad (\text{ec. 1.21})$$

$$\int_0^a \frac{2}{a} \text{sen} \frac{n\pi x}{a} \text{sen} \frac{m\pi x}{a} dx = \frac{1}{a} \int_0^a 2 \text{sen} \frac{n\pi x}{a} \text{sen} \frac{m\pi x}{a} dx \quad (\text{ec. 1.22})$$

Usando identidades trigonométricas, la integral anterior queda:

$$\frac{1}{a} \int_0^a \left[\cos \frac{(n-m)\pi x}{a} - \cos \frac{(n+m)\pi x}{a} \right] dx = \frac{\text{sen}(n-m)\pi}{(n-m)\pi} - \frac{\text{sen}(n+m)\pi}{(n+m)\pi} = \begin{matrix} 0 & \text{si } n \neq m \\ 1 & \text{si } n = m \end{matrix} \quad (\text{ec. 1.23})$$

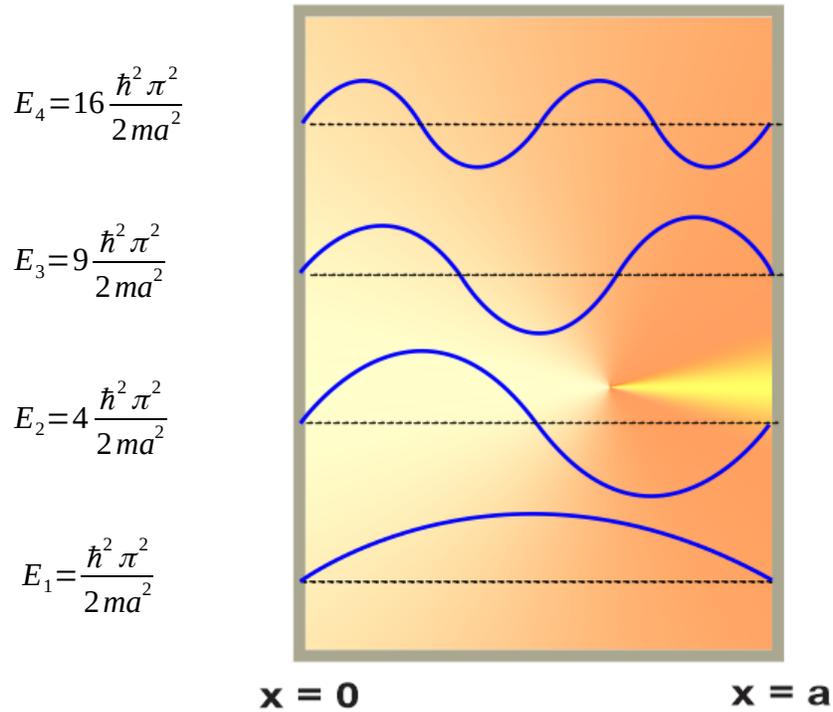


Fig. 1.7. Valores propios de la partícula en una caja. Esquema basado en^[50].

por tanto, se cumple que:

$$\int_0^a \psi_n^*(x) \psi_m(x) dx = \delta_{nm} \quad (\text{ec. 1.24})$$

b) Estructuras 1D: alambres cuánticos o nanoalambres

En este caso, el potencial se expresa como la suma del potencial de confinamiento en el plano YX y el potencial a lo largo del eje X . Por tanto^[46]:

$$V(\vec{r}) = V^{(1)}(x) + V^{(2,3)}(yz) \quad (\text{ec. 1.25})$$

La función de onda puede expresarse como:

$$\psi(\vec{r}) = \psi^{(1)}(x) \psi^{(2)}(y, z) \quad (\text{ec. 1.26})$$

sustituyendo en la ecuación de Schrödinger, se obtienen dos ecuaciones autónomas de movimiento:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \psi^{(1)}(x) = E^{(1)} \psi^{(1)}(x) \quad (\text{ec. 1.27})$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \psi^{(2,3)}(y, z) + V^{(2,3)}(y, z) \psi^{(2,3)}(y, z) = E^{(2,3)} \psi^{(2,3)}(y, z) \quad (\text{ec. 1.28})$$

La primera ecuación la satisface una onda plana:

$$\psi^{(1)}(x) \sim \exp(ik_x x) \quad (\text{ec. 1.29})$$

cuya solución es la relación de dispersión:

$$E^{(1)} = \frac{\hbar^2 k_x^2}{2m} \quad (\text{ec. 1.30})$$

Siendo la energía de la partícula a lo largo del eje X .

La segunda ecuación, es la ecuación de Schrödinger para un potencial en dos dimensiones (2D) que describe el comportamiento de los alambres cuánticos (Ver Fig. 1.8). La solución general de esta ecuación requiere métodos numéricos, sin embargo, es posible hacer una aproximación considerando la simetría de un rectángulo infinitamente profundo^[46].

El potencial adquiere los siguientes valores:

$$V^{(2,3)}(x, y) = \begin{cases} 0, \{0 < y < L_y\} \cap \{0 < z < L_z\} \\ \infty, \text{ en otro caso.} \end{cases} \quad (\text{ec. 1.31})$$

Fuera del rectángulo la función de onda es 0, es decir, $\psi^{(2,3)}(y, z) = 0$. Por tanto, la ecuación a resolver es:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \psi^{(2,3)}(y, z) = E^{(2,3)} \psi^{(2,3)}(y, z) \quad (\text{ec. 1.32})$$

para el conjunto; $\{0 < y < L_y\} \cap \{0 < z < L_z\}$

donde la solución propuesta tiene la siguiente forma:

$$\psi^{(2,3)}(y, z) = \psi^{(2)}(y) \psi^{(3)}(z) \quad (\text{ec. 1.33})$$

Donde es aplicable el método de separación de variables, permitiendo así que la solución general sea la suma de las soluciones de cada función, siendo éstas las expresiones siguientes^[46]:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dy^2} \psi^{(2)}(y) = E^{(2)} \psi^{(2)}(y) \quad (\text{ec. 1.34})$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dz^2} \psi^{(3)}(z) = E^{(3)} \psi^{(3)}(z) \quad (\text{ec. 1.35})$$

La forma de las ecuaciones anteriores son semejantes al modelo de una partícula en una caja de potencial infinito, por lo que las funciones propias son^[46]:

$$\psi_{n_y}^{(2)}(y) = \sqrt{\frac{2}{L_y}} \text{sen}\left(\frac{n_y \pi y}{L_y}\right), \quad n_y = 1, 2, 3, \dots \quad (\text{ec. 1.36})$$

$$\psi_{n_z}^{(3)}(z) = \sqrt{\frac{2}{L_z}} \text{sen}\left(\frac{n_z \pi z}{L_z}\right), \quad n_z = 1, 2, 3, \dots \quad (\text{ec. 1.37})$$

La solución general, se expresa como el producto de las soluciones anteriores:

$$\psi_{n_y, n_z}^{(2,3)}(y, z) = \sqrt{\frac{4}{L_y L_z}} \text{sen}\left(\frac{n_y \pi y}{L_y}\right) \text{sen}\left(\frac{n_z \pi z}{L_z}\right), \quad n_y = 1, 2, 3, \dots, n_z = 1, 2, 3, \dots \quad (\text{ec. 1.38})$$

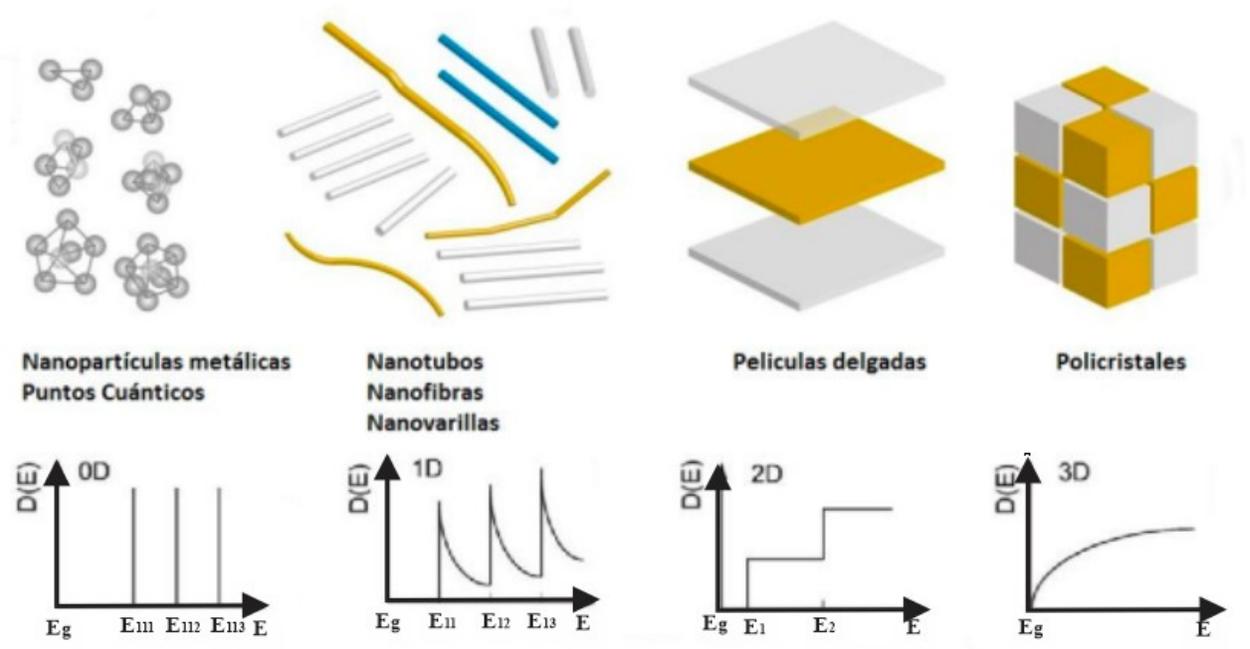


Fig. 1.8. Representación del confinamiento en las diferentes dimensiones. De izquierda a derecha, 1) Confinamiento en las tres dimensiones espaciales, 2) confinamiento en dos dimensiones espaciales, 3) confinamiento en una dimensión espacial y 4) material en volumen, no hay confinamiento en ninguna dirección. ^[51].

Los valores propios de las funciones de onda son las energías dadas por:

$$E_{n_y} = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{n_y \pi}{L_y} \right)^2, \quad n_y = 1, 2, 3, \dots \quad (\text{ec. 1.39})$$

$$E_{n_z} = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{n_z \pi}{L_z} \right)^2, \quad n_z = 1, 2, 3, \dots \quad (\text{ec. 1.40})$$

Por tanto, los estados cuánticos en un nanoalambre o nanotubo es descrito con dos números cuánticos, en este caso, n_y y n_z ^[46].

c) Estructuras 0D: puntos cuánticos

En este caso, la estructura es confinada en las 3 direcciones espaciales (Ver Fig. 1.8), por lo que el potencial está dado de la siguiente manera^[46]:

$$V(x, y, z) = \begin{cases} 0, \{0 < x < L_x\} \cap \{0 < y < L_y\} \cap \{0 < z < L_z\} \\ \infty \text{ en otro caso.} \end{cases} \quad (\text{ec. 1.41})$$

La ecuación de Schrödinger en 3D se expresa:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \psi(x, y, z) = E \psi(x, y, z) \quad (\text{ec. 1.42})$$

Aplicando el métodos de separación de variables, resultan las funciones propias dependientes de los números cuánticos n_x, n_y, n_z :

$$\psi_{n_x, n_y, n_z}(x, y, z) = \sqrt{\frac{8}{L_x L_y L_z}} \text{sen}\left(\frac{n_x \pi x}{L_x}\right) \text{sen}\left(\frac{n_y \pi y}{L_y}\right) \text{sen}\left(\frac{n_z \pi z}{L_z}\right) \quad (\text{ec. 1.43})$$

con $n_x, n_y, n_z = 1, 2, 3, \dots$

y los valores de la energía son^[46]:

$$E_{n_x, n_y, n_z} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m} \left(\frac{n_x^2}{L_x^2} + \frac{n_y^2}{L_y^2} + \frac{n_z^2}{L_z^2} \right) \text{ con } n_x, n_y, n_z = 1, 2, 3, \dots \quad (\text{ec. 1.44})$$

El número de estados por unidad de intervalo de número de ondas es la densidad de estados; para un material con volumen, la densidad de estados, $D_{3k}(k)$, es el número de electrones en el sólido con número de onda entre k y $k + \Delta k$. $D_{3k}(k)$ es proporcional a $k^2 \Delta k$ y en el límite cuando $\Delta k \rightarrow 0$, se obtiene la siguiente expresión^[52]:

$$D_{3k}(k) = \frac{dN(k)}{dk} \propto k^2 \quad (\text{ec. 1.45})$$

En términos de la energía, la densidad de estados queda:

$$D_{3k}(E) = \frac{dN(E)}{dE} \propto \sqrt{E} \quad (\text{ec. 1.46})$$

En un sistema en 2D, la densidad de estados varía linealmente con k :

$$D_{2d}(k) = \frac{dN(k)}{dk} \propto k \quad (\text{ec. 1.47})$$

Respecto a la energía se llega a:

$$D_{2d}(E) = \frac{dN(E)}{dE} \propto 1 \quad (\text{ec. 1.48})$$

Por tanto, la densidad de estados en un sistema confinado en 2D, cambia considerablemente a cuando se encuentra en volumen. El espacio entre los niveles energéticos permitidos aumenta por la presencia de otros niveles^[52]. Sistemas cuánticos en 2D se forman en las interfases entre materiales o en sistemas con capas, los portadores de carga pueden moverse libremente en la dirección paralela del material pero su movimiento perpendicular está limitado^[52].

En 1D, la densidad de estados es:

$$D_{1d}(k) = \frac{dN(k)}{dk} \propto 1 \quad (\text{ec. 1.49})$$

Considerando la energía:

$$D_{2d}(E) = \frac{dN(E)}{dE} \propto \frac{1}{\sqrt{E}} \quad (\text{ec. 1.50})$$

Solo existe una dirección en la cual los portadores de carga pueden moverse libremente, se dice que solo son transportados en canales discretos de conductividad. Esta propiedad es relevante para la microelectrónica^[52].

Al limitar el movimiento en las 3 dimensiones espaciales se llega a los puntos cuánticos (PQ), solo están permitidos los niveles discretos de energía^[52]. En la Fig. 1.9 se muestran las nanoestructuras originadas existe confinamiento en una o en más dimensiones espaciales.

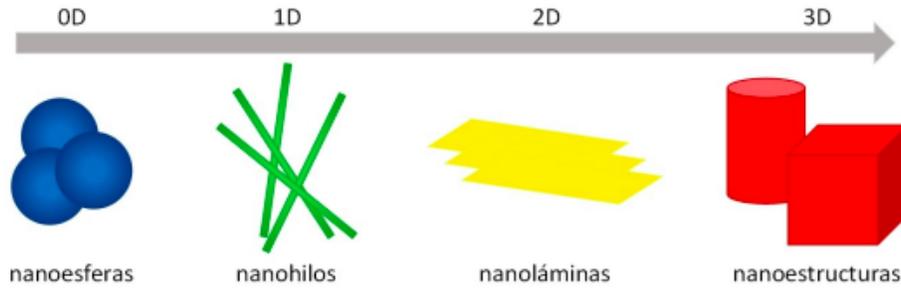


Fig. 1.9. Estructuras originadas a partir del confinamiento cuántico de las dimensiones espaciales^[53].

1.7.- ESTRUCTURA ELECTRÓNICA DE SEMICONDUCTORES EN VOLUMEN

Los electrones en semiconductores están sometidos a un potencial periódico provocado por la estructura cristalina. El comportamiento de la estructura cristalina es descrito mediante el Hamiltoniano:

$$H = H^o + V(x) = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x) \quad (\text{ec. 1.51})$$

siendo H^o el operador de la energía cinética y $V(x)$ el potencial periódico e invariante ante traslaciones, es decir, cumple lo siguiente^[47, 54, 55]:

$$V(x) = V(x+a) \quad (\text{ec. 1.52})$$

Por tanto, después de una traslación de la función de onda $\psi(x)$ una distancia $a(\psi(x + a))$, la ecuación de Schrödinger se reescribe de la siguiente manera:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \psi(x+a) + V(x) \psi(x+a) = E \psi(x+a) \quad (\text{ec. 1.53})$$

Después de la traslación, las funciones de onda continúan teniendo los mismos valores propios de la energía E . Por tanto, las funciones de onda $\psi(x)$ y $\psi(x+a)$ solo difieren por un factor de fase, entonces es posible expresarlas como^[47, 54, 55]:

$$\psi_{\text{bloch},k}(x) = e^{ikx} \cdot u_k(x) \quad (\text{ec. 1.54})$$

Denominada función de Bloch y es una onda plana e^{ika} modulada por una función periódica $u_k(x)$,

\vec{k} es el vector de onda ($k = \frac{2\pi}{\lambda}$).

La función $u_k(x)$ describe la respuesta de los electrones de valencia en el potencial periódico de la red cristalina.

La función de Bloch trasladada es:

$$\psi_{\text{bloch},k}(x+a) = e^{ika} \cdot \psi_{\text{bloch},k}(x) \quad (\text{ec. 1.55})$$

denotando que la función de onda solo difiere por una fase después de la traslación^[47, 54, 55].

Un electrón libre en vacío es descrito como una onda plana con valores continuos de energía; no obstante, sus niveles de energía son perturbados por el potencial periódico al estar en una estructura cristalina y, el grado de perturbación dependerá de la longitud de onda; de esta manera, si el electrón tiene asociada una longitud de onda mayor al parámetro de red, sus niveles electrónicos casi no se verán afectados y su comportamiento sigue siendo modelado como un electrón libre; sin embargo, si la longitud de onda asociada al electrón es aproximadamente dos veces el valor del parámetro de red entonces, los electrones son reflejados por el potencial periódico, a estas se les llama reflexiones de Bragg y ocurren cuando $k = \frac{\pi}{a}$ ^[47, 54, 55].

Las reflexiones de Bragg originan ondas estacionarias que son el resultado de una combinación lineal de ondas planas con valores de $k = \frac{\pi}{a}$ y $k = -\frac{\pi}{a}$.

Estas ondas estacionarias son referidas como $\psi_{+,Bloch}$ y $\psi_{-,Bloch}$ son idénticas a excepción de un desplazamiento de $\frac{a}{2}$ en el eje X, y la diferencia de energía entre ellas es significativa, debido a que la primera, $\psi_{+,Bloch}$, concentra la probabilidad del electrón en los iones (ocasionando una disminución en la energía potencial) mientras que la segunda, $\psi_{-,Bloch}$, concentra la probabilidad entre los iones (incrementando la energía)^[47, 54, 55].

Por tanto, las dos ondas estacionarias presentan diferente valor de energía con el mismo valor de k , provocando la aparición de una energía de banda prohibida en la relación de dispersión (Ver Fig. 1.10). La periodicidad de la red cristalina provoca reflexiones de Bragg en valores múltiplos de k , dando origen a varias energías de la banda prohibida en la relación de dispersión.

Las funciones de onda con valores de k que difieren por un factor de $\frac{2\pi n}{a}$ son equivalentes, es decir,

el valor de la fase (e^{ikx}) en los iones ($x=qa, q \in \mathbb{N}$) es el mismo para k y $k + \frac{2\pi}{a}$ y, por tanto, describen la misma situación física y entonces, la relación de dispersión queda definida en el intervalo $-\frac{\pi}{a} < k < \frac{\pi}{a}$. Para el caso de valores más grandes de k , la región quedará doblada y contenida en la zona limitada por el intervalo anterior, dando origen a la conocida primera zona de Brillouin^[47, 54, 55].

En el caso de un cristal semiconductor en tres dimensiones (3D), la periodicidad es diferente en las 3 direcciones; por ejemplo, para una celda cúbica en la dirección $\langle 1\ 1\ 0 \rangle$, la reflexión ocurre en

$k = \frac{\sqrt{2}\pi}{a}$, mientras que en $\langle 1\ 1\ 1 \rangle$, ocurren cuando $k = \frac{\sqrt{3}\pi}{a}$. De esta manera, las bandas de

energía de banda prohibida estarán tanto en $k = \frac{\pi}{a}$, como en $k = \frac{\sqrt{2}\pi}{a}$ (con $k_x = k_y = \frac{\pi}{a}, k_z = 0$) y

en $k = \frac{\sqrt{3}\pi}{a}$ (con $k_x = k_y = k_z = \frac{\pi}{a}$)^[47, 54, 55].

Para semiconductores, el valor de la energía de banda prohibida más pequeña es de 4 eV, por lo que los electrones en la banda de valencia (BV) pueden ser excitados vía térmica para acceder a la banda de conducción (BC). Un semiconductor es directo si el valor más alto de su BV coincide con el valor más bajo de la BC (Ver Fig. 1.11), es decir, ambos coinciden en el mismo k , tal es el caso del CdSe;

mientras que un semiconductor es indirecto si la parte más alta de la BV y la más baja de la BC no coinciden en el valor de k , como ocurre con el silicio^[47, 54, 55].

1.8.- TRANSICIONES ELECTRÓNICAS EN SEMICONDUCTORES CON VOLUMEN

La BV de un semiconductor se encuentra completamente ocupada mientras que la BC no tiene portadores de carga. Para modelar las transiciones electrónicas, es necesario simplificar las condiciones ya que se trata de un sistema de muchos cuerpos, para ello es necesario introducir el concepto de cuasi-partículas. Primeramente, se hace la suposición de que la BC de un semiconductor contiene solamente $1e^-$, mientras que la BV está completamente ocupada a excepción de un sitio; este sitio, es el hueco con carga positiva e^+ , spin $1/2$ y masa efectiva³ m_h^0 ; el electrón en la BC tiene carga e^- , spin $1/2$ y m_e^0 .

Tanto el electrón como el hueco son los portadores de carga. Si el portador de carga tiene una masa efectiva mayor que la del electrón libre implica que su interacción con la red cristalina provoca una disminución de su movilidad; por el contrario, si la masa efectiva es menor a la del electrón libre, significa que su movilidad es mayor. Asimismo, los valores de masas efectivas son indicadores de la extensión espacial de la función de onda del portador de carga, el grado de deslocalización⁴ es inversamente proporcional a la masa efectiva^[47, 54, 55].

Los electrones y huecos interactúan entre ellos mediante el potencial de Coulomb, interacción que es modelada mediante el excitón, esta cuasi partícula requiere de un mínimo de energía para su formación, la cual está dada por:

$$E = \hbar \omega = E_g + E_{e,kin} + E_{h,kin} \quad (\text{ec. 1.56})$$

donde el primer término E_g es la energía de la banda prohibida del semiconductor, $E_{e,kin}$ y $E_{h,kin}$, son las energías cinéticas del electrón y del hueco, respectivamente. Además de la conservación del momento se cumple que^[47, 54, 55]:

$$\hbar k_{BC} = \hbar k_{BV} + \hbar k_{fotón} \quad (\text{ec. 1.57})$$

3 El concepto de masa efectiva refiere la interacción de la partícula con la red cristalina o potencial periódico. Es decir, compara como cambia la movilidad, ya sea que aumente o disminuya, de un portador de carga al estar en el sólido cristalino respecto a un electrón libre en vacío.

4 Para una explicación de la localización y deslocalización de una partícula ver Apéndice A.

donde k_{BC} y k_{BV} son los vectores de onda del electrón al pasar de la banda de conducción a la banda de valencia. Considerando que el momento del fotón es 0, entonces de la expresión anterior se llega a la igualdad:

$$k_{BC} = k_{BV} \quad (\text{ec. 1.58})$$

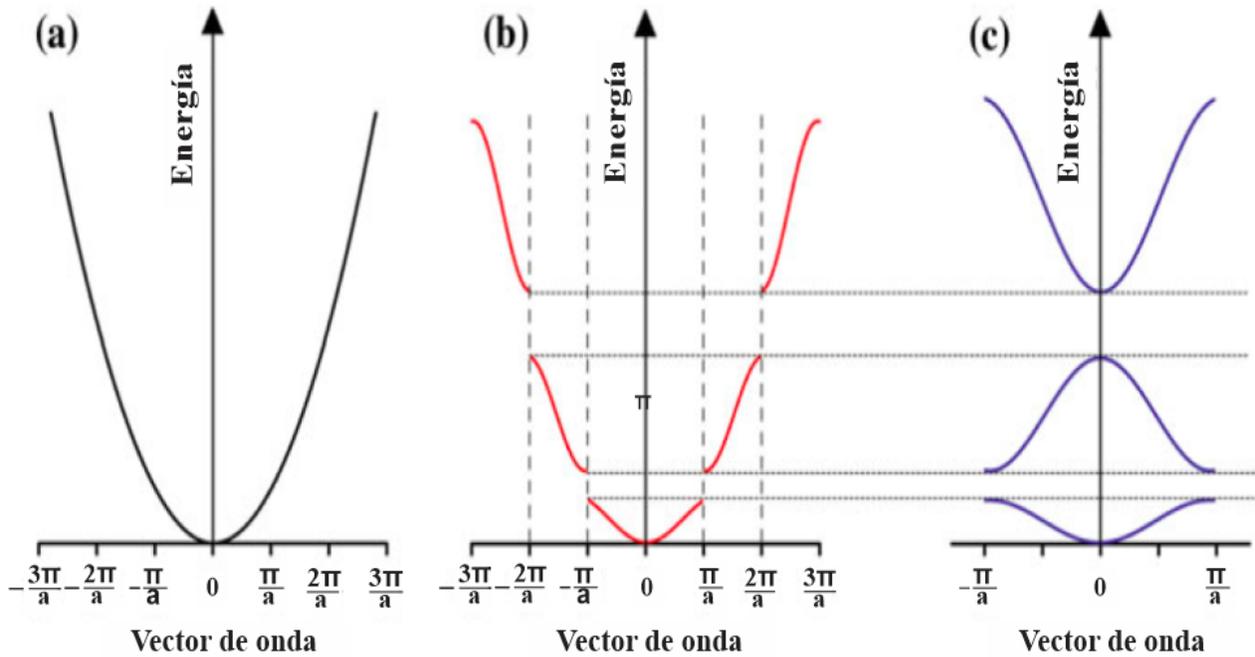


Fig. 1.10. a) Relación de dispersión de un electrón libre en el vacío. b) Relación de dispersión de un electrón en un cristal unidimensional cuya constante de red es ‘a’. c) Representación de la zona reducida de la relación de dispersión presentada en el inciso anterior^[56].

de donde se concluye que solo pueden ocurrir transiciones con el mismo valor de k ^[47, 54, 55].

La energía del excitón está dada como:

$$E_n = E_g - \frac{Ry}{n^2} + \frac{\hbar^2 k^2}{2(m_e^o + m_h^o)} \quad (\text{ec. 1.59})$$

El segundo término de la igualdad corresponde al conjunto de los niveles de energía del átomo de hidrógeno, donde Ry es el excitón de Rydberg correspondiente a la energía de ionización del nivel más bajo del hidrógeno. El tercer término es la energía cinética del centro de masa de movimiento del excitón con k su vector de onda^[47, 54, 55].

La distancia más probable entre un electrón y un hueco en un excitón es el llamado radio del excitón de Bohr (a_0):

$$a_0 = \frac{\hbar^2 \epsilon}{e^2} \left(\frac{1}{m_e^o} + \frac{1}{m_h^o} \right) \quad (\text{ec. 1.60})$$

donde m_e^o y m_h^o son las masas efectivas del electrón y del hueco y ϵ es la constante dieléctrica del semiconductor. Del radio del excitón de Bohr se obtiene una escala para describir la extensión espacial de los excitones en los semiconductores, misma que adquiere valores en el intervalo de los ~ 2 a ~ 5 nm. El valor del radio de Bohr está relacionado con el valor de la energía de la banda prohibida, ya que a mayor energía de banda prohibida menor es a_0 ^[46, 54, 55, 57].

1.9.- ESTRUCTURA ELECTRÓNICA DE LOS NANOCRISTALES SEMICONDUCTORES

Existen dos modelos para entender la estructura electrónica de los semiconductores a escala nanométrica; la primera de ellas es la aproximación *Top-Down*, donde el nanocrystal NC es considerado como una pieza semiconductor donde el excitón está espacialmente confinado.

La segunda aproximación es la *Bottom-Up*, donde el NC es construido átomo por átomo llegando a formar primeramente un *cluster* y después un semiconductor con volumen ^[47, 54, 58].

1.9.1.- Aproximación *Top-Down*

Para semiconductores en volumen, son las funciones de onda de Bloch las que describen sus propiedades tanto su estructura de bandas como las zonas de Brillouin, pero al multiplicar por una función envolvente es posible modelar la corrección para los efectos del confinamiento cuántico de los portadores de carga y excitones, por lo tanto ^[47, 54, 58]:

$$\Psi_{total}(x) = \psi_{Bloch}(x) \cdot \varphi_{env}(x) \quad (\text{ec. 1.61})$$

donde $\varphi_{env}(x)$ describe los efectos del confinamiento cuántico en los portadores de carga de los NC.

La función envolvente es la solución de la ecuación de Schrödinger para una partícula en una caja de potencial. En un potencial en tres dimensiones, la función envolvente es el producto de funciones sinusoidales en las direcciones x, y, z.

Si el confinamiento es el mismo en todas las direcciones entonces la función envolvente se expresa como el producto de armónicos esféricos y la función radial de Bessel^[47, 54, 58]:

$$\varphi_{env}(\theta, \phi, r) = Y_l^m(\theta, \phi) \cdot R(r) \quad (\text{ec. 1.62})$$

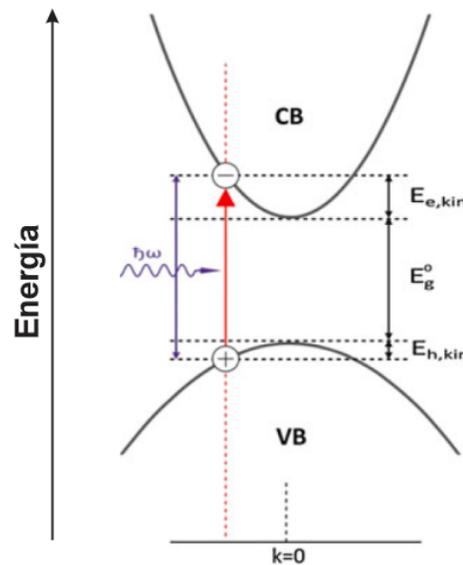


Fig. 1.11. Representación de la promoción de un electrón de la banda de valencia a la banda de conducción como resultado de la absorción de un fotón en un semiconductor directo^[47,54 – 56].

La función radial de Bessel $R(r)$ tiene la forma:

$$R_l(x) \sim A_l \frac{\sin(kr - l\frac{\pi}{2})}{kr} - B_l \frac{\cos(kr - l\frac{\pi}{2})}{kr} \quad (\text{ec. 1.63})$$

Donde los coeficientes A_l y B_l se determinan a partir de las condiciones de frontera y l indica el número cuántico referente al momento angular.

Usando la ecuación 1.62 y sustituyéndola en la ecuación de Schrödinger, las soluciones corresponden a los niveles discretos de energía de un electrón confinado en una esfera:

$$E_{n,l} = \frac{2\hbar^2 \chi_{nl}^2}{m^o D^2} \quad (\text{ec. 1.64})$$

donde m^o es la masa efectiva de los electrones o huecos, χ_{nl} son las raíces de la función de Bessel^[47, 54, 58], los índices n, l refieren el número cuántico principal y el número cuántico de momento angular, respectivamente.

Una diferencia entre el átomo de hidrógeno y un punto cuántico, es que en éste último no hay restricción en cuanto a los valores de los números l y n . Para los puntos cuánticos existen los niveles $n=l$ y $l=l$ que corresponden al 1P y el 1D, para $n=l$ y $l=2$; por esta razón, a los puntos cuánticos también se les llama átomos artificiales^[47, 54, 58] (Ver Fig. 1.12).

La energía de banda prohibida de los PQ es:

$$E_g^{tot}(D) = E_g^0 + \frac{2\hbar^2 \chi_{nl}^2}{m_e^o D^2} + \frac{2\hbar^2 \chi_{nl}^2}{m_h^o D^2} \quad (\text{ec. 1.65})$$

donde el primer término es la energía de la banda prohibida del semiconductor en volumen y los siguientes términos son las energías de confinamiento del electrón y hueco, respectivamente. Esto es válido para PQ donde su radio $r \ll a_0$ que es el radio del excitón de Bohr, ya que la interacción de Coulomb entre el electrón y el hueco es despreciable en comparación con el efecto del confinamiento cuántico y los portadores de carga (electrón y hueco) pueden ser considerados como independientes^[47, 54, 58 - 60].

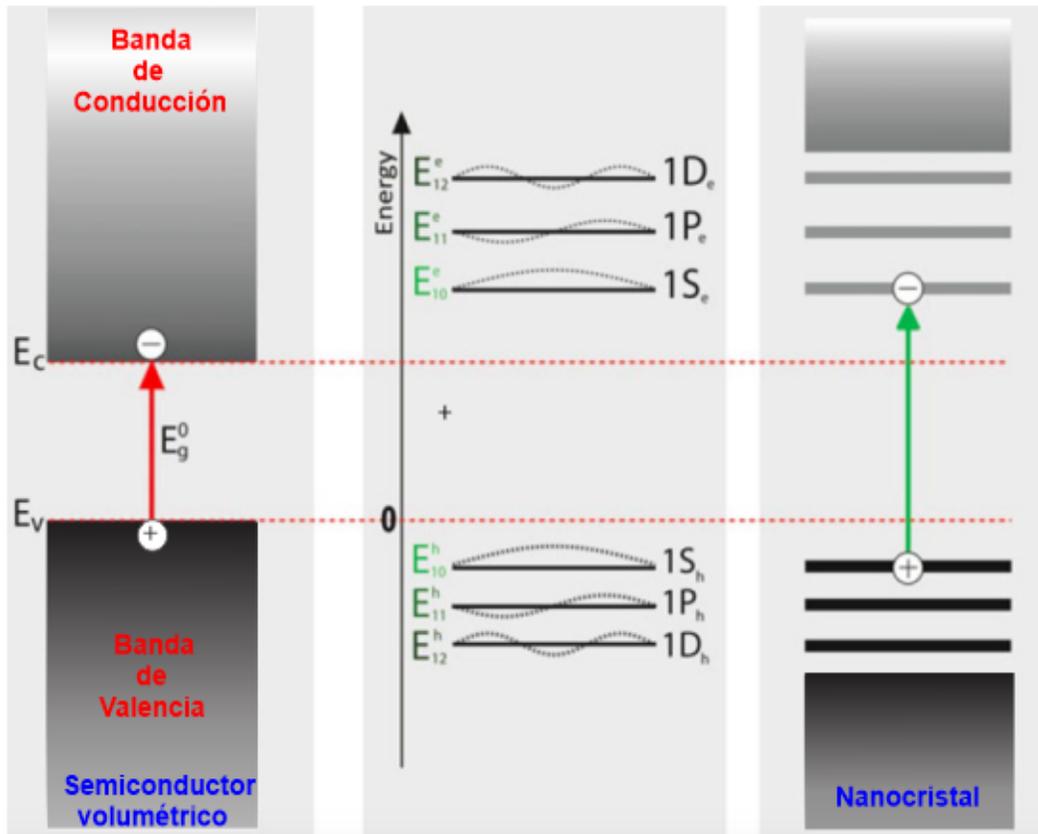


Fig. 1.12. Representación del cambio en la estructura electrónica de un semiconductor al estar sometido a confinamiento cuántico, modificación de niveles continuos a la discretización de los mismos^[47,56].

Cuando el radio de NC es mayor a a_0 , la interacción coulombiana no es despreciable y la energía de la banda prohibida es descrita de la siguiente manera:

$$E_g(r) = E_g^0 + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2r^2} \left[\frac{1}{m_e^o} + \frac{1}{m_h^o} \right] - J_{e-h} + E_e^{pol} + E_h^{pol} - 0.248 E_{Ry} \quad (\text{ec. 1.66})$$

J_{e-h} es la interacción coulombiana entre el electrón y el hueco, E_e^{pol} y E_h^{pol} son las energías de polarización de estos portadores de carga y el último término refiere la energía del excitón de Rydberg que modela la correlación espacial entre el electrón y hueco.

Dos consecuencias importantes del confinamiento cuántico son: 1) La energía de la banda prohibida se incrementa al reducir el tamaño del semiconductor y 2) los niveles de energía que se encuentran en los bordes de las bandas de valencia y conducción se discretizan^[47, 54, 58 – 60].

Los efectos del confinamiento cuántico también se ven reflejados en el espectro de absorción óptica. Las transiciones provocadas por absorción tienen un corrimiento a valores mayores de energía conforme el tamaño decrece.

La transición óptica menos energética se denota como $1S_h$ a $1S_e$, donde h y e^- son el par hueco-electrón: la segunda transición es $1P_h$ a $1P_e$, y así sucesivamente. (Ver Fig. 1.12)

En conclusión, se tiene que una medida del impacto del confinamiento cuántico lo da el radio del excitón de Bohr y depende de cada material. Por ejemplo, materiales con un valor bajo de E_g , tienen un radio de excitón de Bohr mayor, por lo que los efectos del confinamiento cuántico se presentarán a radios más grandes en comparación con materiales con un E_g muy alto, como los aislantes, donde su radio de excitón de Bohr es pequeño, entonces los efectos cuánticos solo serían visibles escalas menores a 1 nm^[47, 44, 58 – 60].

1.9.2.- Aproximación Bottom – Up

Esta aproximación está basada en combinaciones lineales de los orbitales atómicos, *LCAO*, por lo que la función de onda del punto cuántico se construye a partir de dichas combinaciones. Por ejemplo, tomando el caso de la molécula diatómica H_2 , los orbitales atómicos, *AO*, se combinan para formar 2 orbitales moleculares, *OM*, uno de ellos se conoce como enlace *bonding* y el otro es el enlace *anti-bonding*, este último siempre es de mayor energía que el primero.

El proceso anteriormente descrito, es aplicable a toda formación de moléculas, al aumentar su tamaño también se incrementan las combinaciones lineales de los *AO* y, por tanto, de los *MO*, como consecuencia, la banda de energía prohibida entre el nivel superior de la banda de valencia, conocido como nivel HOMO, y límite inferior de la banda de conducción de nombre LUMO, disminuye. Asimismo, al aumentar los *AO*, los niveles de energía parecen ser continuos formando así las bandas de valencia y de conducción^[47, 57, 61-62] (Ver Fig. 1.13).

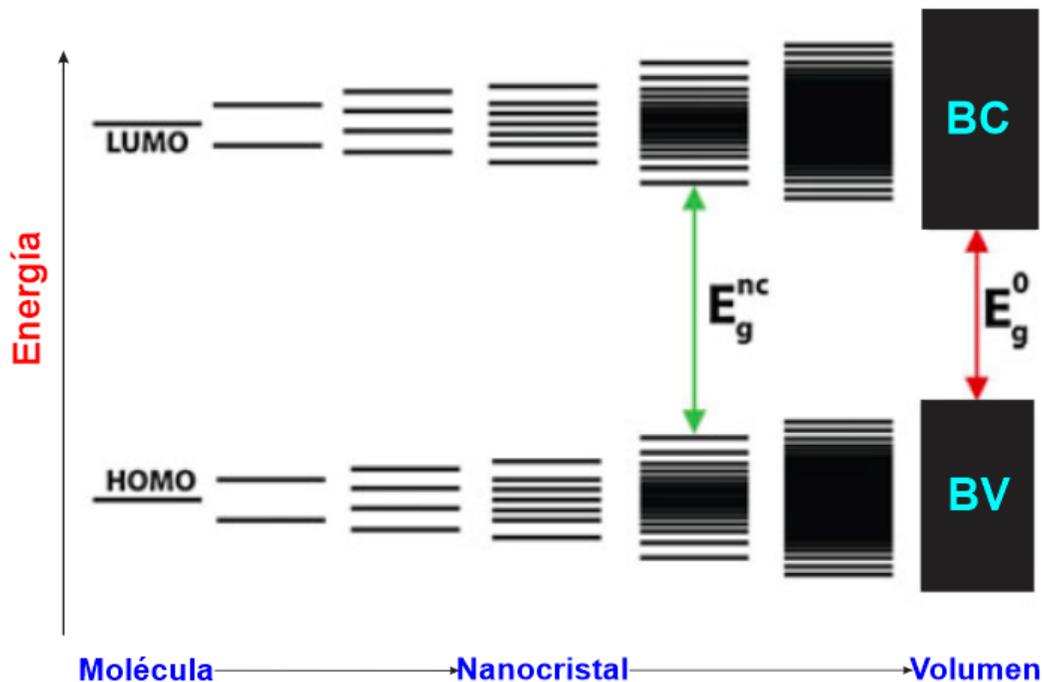


Fig. 1.13. Representación del efecto de confinamiento cuántico en los niveles electrónicos de un semiconductor^[47, 56].

Los MO siempre se constituyen de tal manera que minimizan la energía potencial. El MO con mayor ocupación es el nivel HOMO, mientras que el MO no ocupado o con menor cantidad de portadores de carga es el LUMO^[47, 57, 61].

1.10.- DEFECTOS DE SUPERFICIE

La presencia de defectos de superficie es otro mecanismo que explica el fenómeno de fotoluminiscencia en los NCs – Si. Estos defectos son clasificados de la siguiente manera:

- Luminiscencia por especies químicas como siloxanos.
- Defectos en la interfase debido a enlaces de tipo Si = O.
- Defectos estructurales, fallas de apilamiento y estrés (Ver Fig. 1.14)

Todos estos mecanismos consideran a los defectos superficiales como niveles energéticos entre los cuales se pueden llevar a cabo transiciones de tipo radiativos^[63-68].

La mayoría de estos modelos proponen que los estados superficiales provenientes de las interfases silicio – oxígeno actúan como centros de recombinación provocando la fotoluminiscencia del material.

Los defectos debidos al óxido de silicio son conocidos por mostrar emisión en un amplio rango del espectro visible, desde el rojo hasta el azul^[68, 69].

El mecanismo de emisión a través de defectos en la interface de los nC de Si con el SiO₂ está relacionado con la recombinación radiativa de portadores atrapados (electrones o excitones atrapados) en los estados localizados en la interface, los cuales se encuentran estabilizados en nanocristales con un tamaño menor a 4 nm. El modelo también sugiere que en nanocristales de silicio pasivadas con oxígeno, el estado del electrón (o banda de conducción) está localizado en el silicio mientras que el estado del hueco (banda de valencia) está formado en el oxígeno donde la recombinación radiativa se realiza a través de excitones atrapados^[63-68].

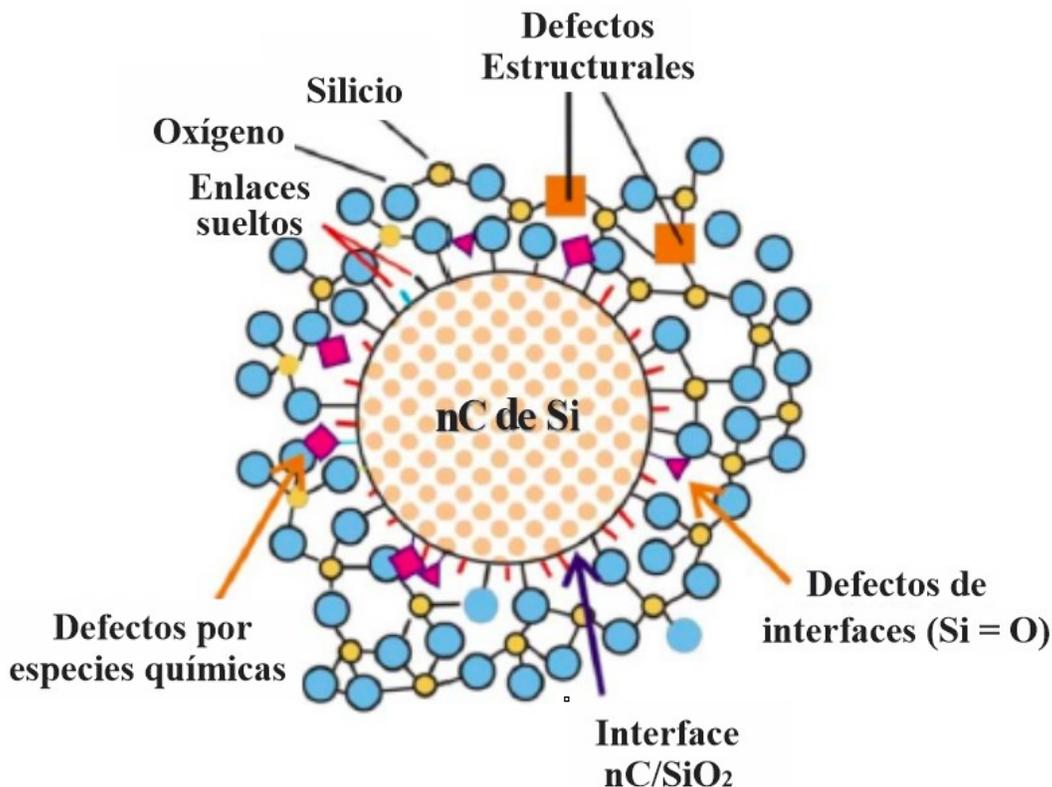


Fig. 1.14. Diferentes tipos de defectos en la interfase de los NCs – Si^[63-68].

1.11.- FOTOLUMINISCENCIA EN SILICIO A ESCALA NANOMÉTRICA

El desplazamiento espectral de la banda de energía del semiconductor a escala nanométrica está dado por:

$$E = E_g + \frac{\hbar^2}{8R^2} \left(\frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h} \right) - \frac{1.8e^2}{4\pi\epsilon R} \quad (\text{ec. 1.67})$$

donde E_g es la energía de la banda prohibida del semiconductor en volumen. El segundo término corresponde a la corrección por confinamiento, m_e y m_h son las masas efectivas del electrón y del hueco, respectivamente y R es el radio de la nanopartícula. El tercer término describe la corrección por interacción entre el electrón y el hueco que forman el excitón. La expresión anterior expone que la energía para crear portadores de carga depende del tamaño del cristal y la energía disminuye al aumentar el tamaño del NC^[70, 6].

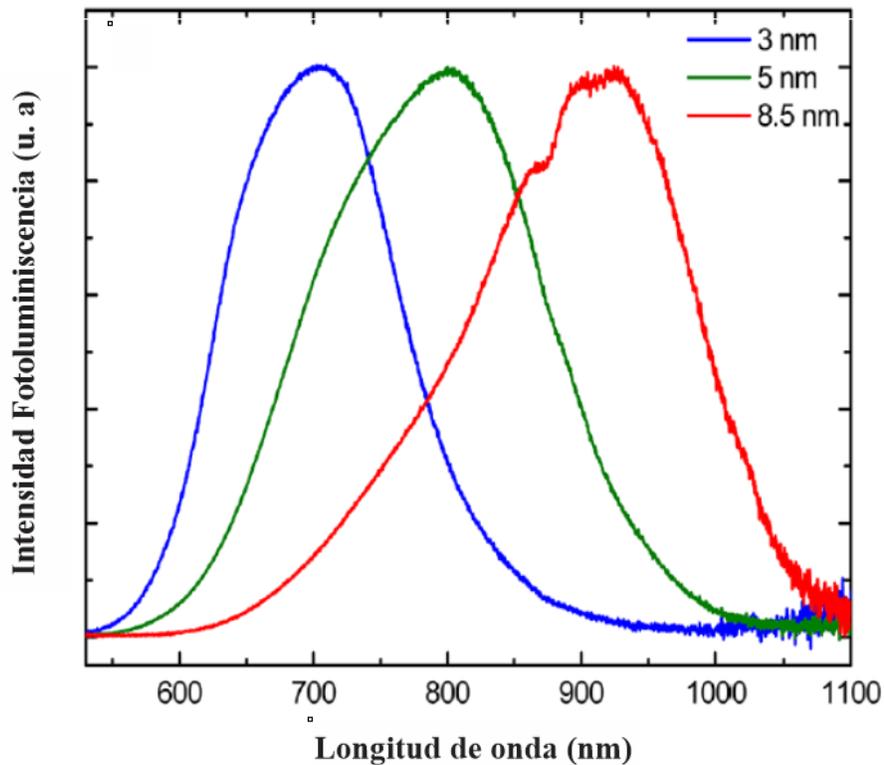


Fig. 1.15. Relación entre el tamaño de los NC – Si y la intensidad de la fotoluminiscencia observada^[35].

Uno de los aspectos importantes a tratar en cuanto a las propiedades de las NCs – Si es que el pico de energía correspondiente a la fotoluminiscencia tiene un corrimiento al rojo (Ver Fig. 1.15) respecto a su tamaño; esta relación entre el pico de energía y las dimensiones de los NCs – Si tiene su explicación en el modelo del confinamiento cuántico y en la combinación lineal de los orbitales atómicos, obteniendo una expresión que relaciona el máximo de energía de fotoluminiscencia con su energía de recombinación del par hueco – electrón, resultando en un corrimiento al azul respecto a la energía de la banda prohibida del Si en volumen ($E_0 = 1.17 \text{ eV}$)^[3]

$$E_g(\text{eV})(d) = E_0(\text{eV}) + \frac{3.73}{d(\text{nm})^{1.39}} \quad (\text{ec. 1.68})$$

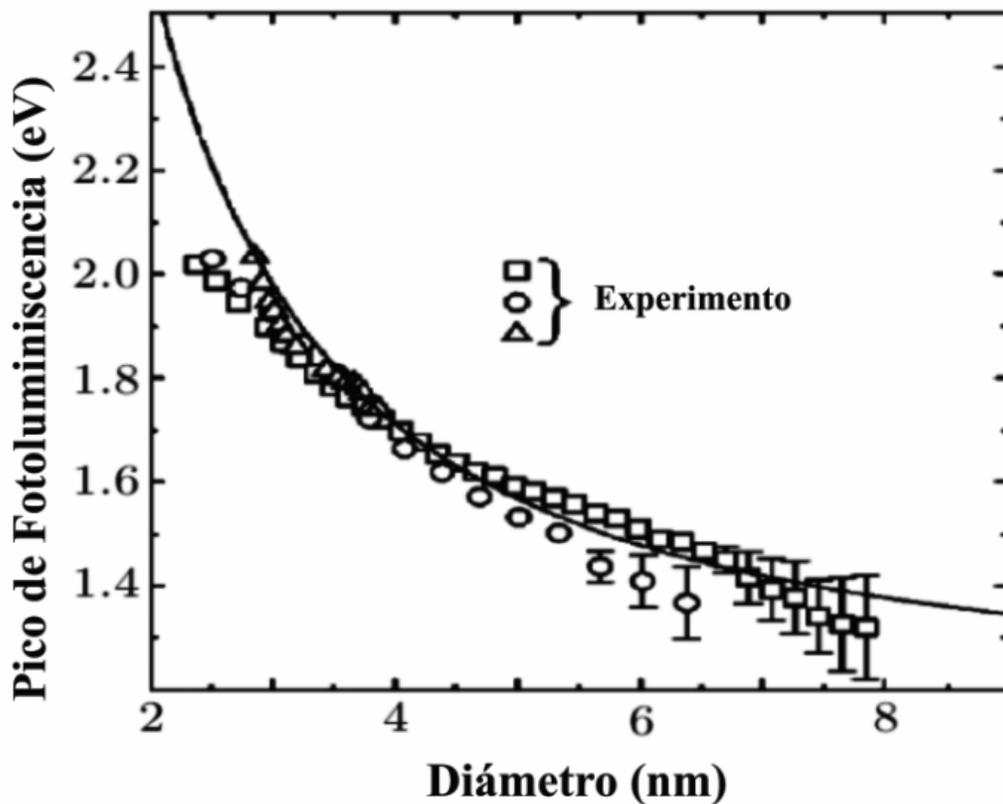


Fig. 1.16. Intensidad máxima de fotoluminiscencia vs diámetro de NCs – Si^[3].

Los resultados teóricos calculados se ajustan bastante bien con aquellos obtenidos experimentalmente (Ver Fig. 1.16) con ligeras excepciones para las dimensiones extremas (o muy pequeñas menores a 3 nm o mayores a 7 nm); dicha dispersión fue atribuida a la distribución finita de tamaños de NCs.

Asimismo, se modeló la relación entre intensidad de la emisión con el tamaño de las NCs (Ver Fig. 1.17); para ello consideraron un ensamble de NPs con un diámetro promedio, determinando su fotoluminiscencia teórica y, comparándola con la experimental, el modelo resultó ser una buena aproximación del espectro de emisión, además concluyeron que, pequeñas variaciones en el tamaño provocaban cambios considerables en la fotoluminiscencia, lo cual queda reflejado en la Fig. 1.17, donde el pico de energía disminuye considerablemente cuando se presentan pequeñas variaciones en las dimensiones, estas variaciones están representadas mediante la desviación estándar^[3].

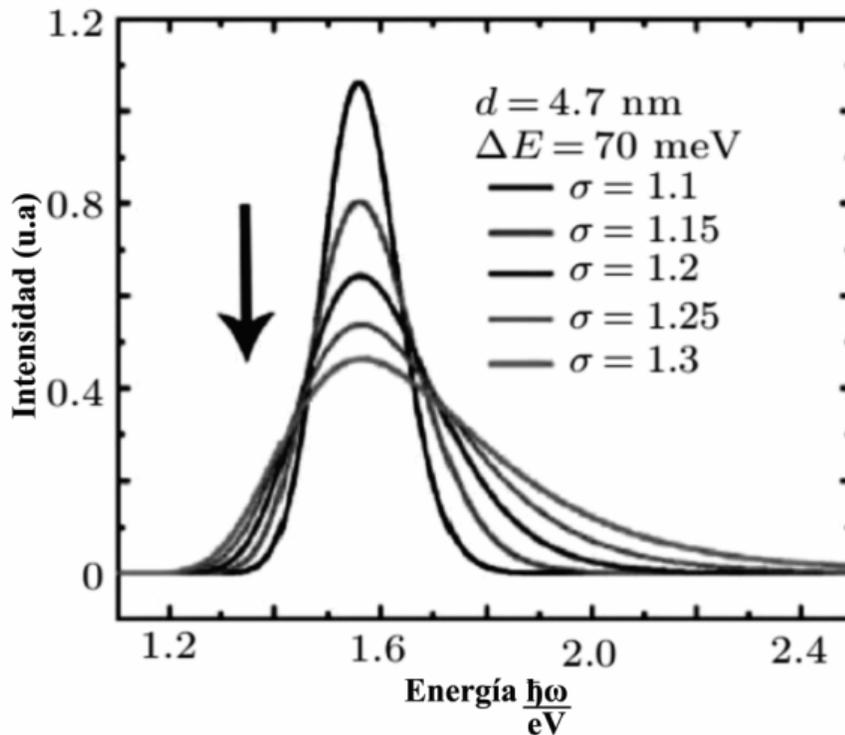


Fig. 1.17. Variaciones en la intensidad de la PL ante cambios en las dimensiones de NPs- Si^[3].

Entre otros factores que modifican la fotoluminiscencia de las nanoestructuras de Si son la presencia de otras partículas y el método con el que fueron sintetizadas^[3].

En resumen, la aparición de la fotoluminiscencia en los NCs – Si presenta las siguientes características y ventajas:

- La reducción del tamaño de los nanocristales se manifiesta en forma de un desplazamiento de la banda de luminiscencia hacia una energía más alta y mejorando la emisión espontánea.
- La intensidad de la fotoluminiscencia aumenta al disminuir el tamaño del nanocristal. Este incremento en la fotoluminiscencia se debe a la restricción de transporte de los portadores de carga en nanocristales. En la Fig. 1.18, se exhibe la dependencia de la intensidad de la fotoluminiscencia con el tamaño de los NCs-Si, el pico de intensidad se desplaza hacia valores más pequeños de energía [eV] conforme el diámetro del nanocristal aumenta.
- Presenta estabilidad contra el fotoblanqueo.
- Es 10 veces más seguro que dispositivos basados en cadmio.

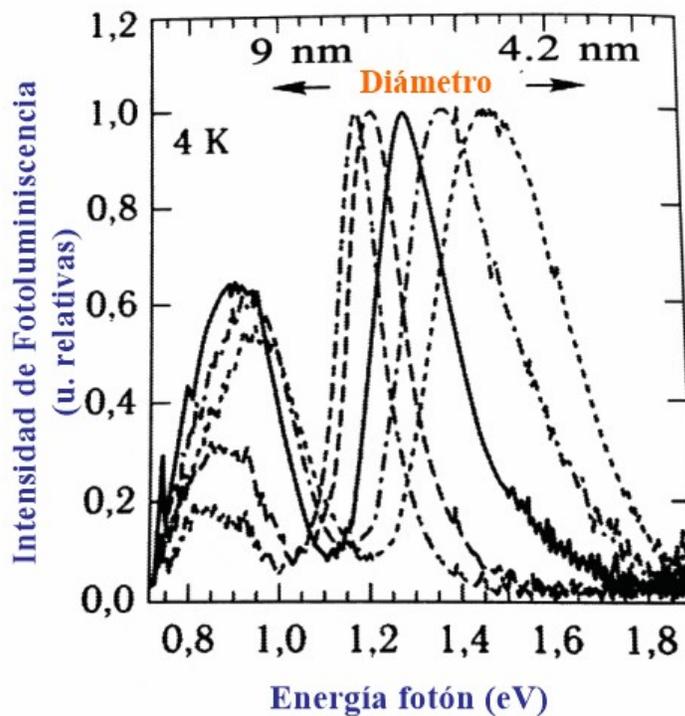


Fig. 1.18. Intensidad de luminiscencia vs tamaño de NCs^[3].

- En NCs – Si, la fotoluminiscencia en el visible tiene un tiempo de vida más prolongado que en los semiconductores de banda directa y puede ser mejorada mediante el incremento de la

probabilidad de recombinación radiativa a través de transiciones de banda en lugar de transiciones por asistencia fonónica.

- Existe una disminución exponencial de la vida media radiativa, haciendo de la banda indirecta del semiconductor un emisor de luz muy eficiente; esto es válido aún cuando están representes fenómenos de recombinación no radiativa (recombinación Auger) y multiplicación de los portadores de carga. En la Fig. 1.19, se muestra la relación entre el tiempo de vida radiativa y las dimensiones de los nanocristales. A mayor tamaño de los NCs – Si el tiempo de vida es mayor.
- El proceso de relajación radiativa se incrementa debido a que se traslapan las funciones de onda del electrón y del hueco.
- Existe una dependencia del tiempo de vida de los estados de fotoluminiscencia con la temperatura, la cual se vuelve más notable al reducir el tamaño de las nanopartículas^[3].

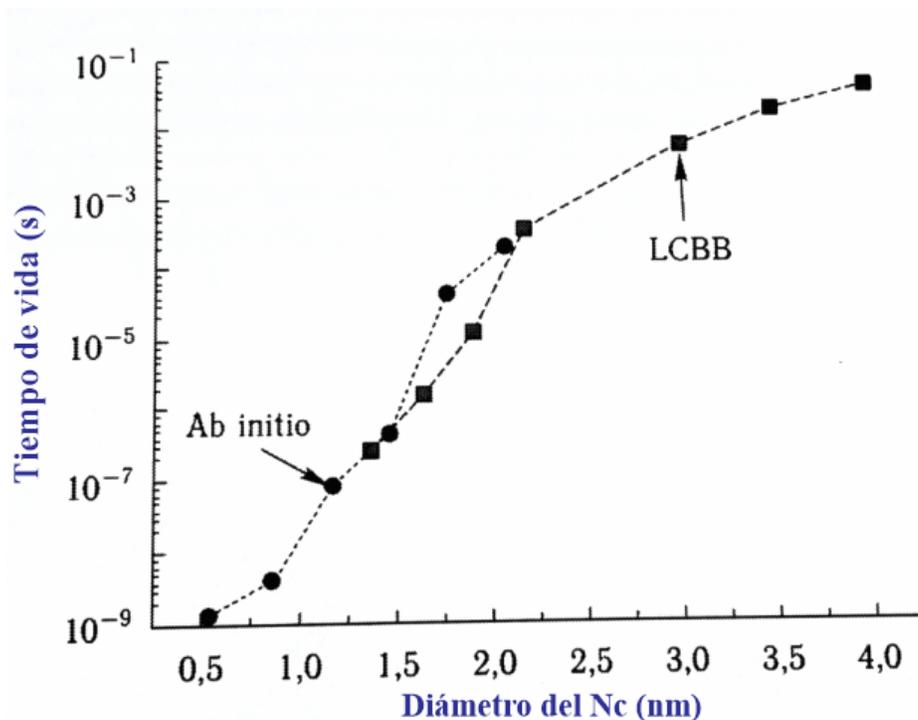


Fig. 1.19. Tiempo de vida radiativa vs diámetro de NCs^[3].

PROPIEDADES BÁSICAS Y ELECTRÓNICAS DEL SILICIO

Propiedades del Silicio	
Peso atómico (<i>gr/mol</i>)	28.09
Configuración electrónica	[Ne]3s ² 3p ²
Estructura cristalina	Diamante
Constante de red cristalina (Å)	5.43095
Densidad (<i>gr/cm³</i>)	4.995×10 ²²
Constante dieléctrica	2.328
Densidad de estados en la banda de conducción, N _C (cm ⁻³)	11.9
Densidad de estados en la banda de valencia, N _V (cm ⁻³)	3.22×10 ¹⁹
Afinidad electrónica, x(V)	1.83×10 ¹⁹
<i>Band Gap</i> (eV) a 300 K	1.12
Concentración de portadores intrínsecos (cm ⁻³)	10 ¹⁰
Longitud intrínseca de Debye (micrón)	24
Resistividad ($\Omega \cdot cm$)	2.3×10 ⁵
Coefficiente Lineal de expansión térmica (°C ⁻¹)	2.6×10 ⁻⁶
Punto de fusión (°C)	1415
Tiempo de vida de portadores minoritarios (s)	2.5×10 ⁻³
Mobilidad ($\frac{cm^2}{V \cdot s}$)	1500
μ (electrones)	450
μ (huecos)	
Energía fonón (eV)	0.063
Camino libre medio del fonón (Å)	76 (electrón) 55 (hueco)
Calor específico ($\frac{J}{gr \cdot ^\circ C}$)	0.7
Conductividad térmica ($\frac{W}{cm \cdot ^\circ C}$)	1.5
Difusividad térmica (cm ² /s)	0.9
Presión de vapor (Pa)	1 a 1650 °C 10 ⁻⁶ a 900 °C
Índice de refracción	3.42
Campo <i>breakdown</i> (V/cm)	~ 3×10 ⁵

Tabla 1.2. Propiedades del Silicio^[71].

REFERENCIAS

- ^[1] Castillejo Martha, M. Ossi Paolo, Zhigilei Leonid; *Lasers in Material Science*, Springer, 2014, p.p 175 – 210.
- ^[2] Paredes Guerrero, Daissy Julieth; Tesis de maestría: Síntesis de nanopartículas metálicas nanoencapsuladas con actividad antimicrobiana y liberación controlada frente a staphylococcus y candida albicans, Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, 2015, p.p. 26 – 27.
- ^[3] Huan, Chang, Shu-Qing, Sun; Silicon nanoparticles: Preparation, properties, and applications, China, *Chin. Phys. B* 23 (8), 2014, p.p. 088102.
- ^[4] López Rodríguez, Álvaro Manuel; Tesis de maestría: Diseño y construcción de un microdispositivo para la caracterización de las propiedades optoelectrónicas de nanopartículas metálicas, UNAM, Ciudad de México, 2018, p.p. 39 – 49.
- ^[5] Roberto Sato-Berrú, José M. Saniger, José Flores-Flores, María Sanchez-Espíndola, Simple method for the controlled growth of SiO₂ spheres, *Journal of Materials, Science and Engineering A* 3 (4), 2013, p.p. 237 – 242.
- ^[6] Ischenko, A.A., Fetisov G. V., Aslanov L. A; *Nanosilicon: Properties, Synthesis, Applications, Methods of Analysis and Control*, CRD Press, 2015.
- ^[7] Hans, W. K., The composition of the continental crust, *Geochimica et Cosmochimica Acta* 59 (7), 1995, p.p. 1217 – 1232.
- ^[8] Savant, N. K.; Snyder, G. H. y Datnoff, L. E., *Silicon Management and Sustainable Rice Production*, Ed. Sparks D. L., *Advances in Agronomy*, edit. Academic Press, 1996, p.p. 151 – 199.
- ^[9] Exley, C., Silicon in life: A bioinorganic solution to bioinorganic essentiality, *Journal of Inorganic Biochemistry* 69 (3), 1998, p.p. 139 – 144.
- ^[10] Cerofolini G.F. y L. Meda. *Physical Chemistry of, in, and on Silicon*. New York, Springer, 1989.
- ^[11] Greenwood N. N. y A. Earnshaw. *Silicon*. In *Chemistry of the Elements*. 2^a ed. Boston, Butterworth-Heinemann, 1997.
- ^[12] Siffert P. y E. F. Krimmel, *Silicon: Evolution and Future of a Technology*. Berlin. Springer, 2004.
- ^[13] Voronkov M. G., Silicon era, *Russ. J. Appl. Chem.* 80(12), 2007, p.p. 2190 – 2196.
- ^[14] Weeks M. E., The discovery of the elements: XII. Other elements isolated with the aid of potassium and sodium: beryllium, boron, silicon and aluminium, *J. Chem. Educ.* 9(8), 1932, p.p. 1386 – 1412.
- ^[15] Alonso Garrido, Beatriz, Z=14, Silicio, Si, *An. Quím.*, 115 (2), 2019, p.p. 76.
- ^[16] Barredo Egusquiza, Jose, Tesis Doctoral: Estudio de las propiedades mecánicas de obleas de silicio, Universidad Politécnica de Madrid, 2013, p.p. 13.
- ^[17] Grayson, Martin, *Encyclopedia of Semiconductor Technology*. New York: Wiley, 1984.
- ^[18] Lin, Wen and Howard Hoff. *Silicon Materials. Handbook of Semiconductor Manufacturing Technology*, 2^a ed. Boca Raton, Fla. CRC Press, 2008.
- ^[19] Sandoval Ibarra F., El silicio y sus propiedades como material sensor, *Revista Mexicana de Física*, 47 (2), 2011, p.p. 107 – 115.

- ^[20] Compeán Jasso, M. Eugenia, Tesis de Maestría: Estructura de bandas del Si y del SiO₂, Centro de Investigación y Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional, Querétaro, 2004, p.p. 5 – 14.
- ^[21] Mark Auslender, Shlomo Hava, Single-Crystal Silicon: Electrical and Optical Properties, Springer Handbook of Electronic and Photonic Materials, 2017, p. p. 441 – 480.
- ^[22] W. Dítese, E. Doering, *et al.*, Landolt-Börnstein, Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology, Group III: Crystal and Solid State Physics, V17, Semiconductors, Subvolume c: Technology of Si, Ge and SiC, Tokyo 1984.
- ^[23] Difusión y divulgación científica del Cinvestav, Fotónica del Silicio, Revista Avance y Perspectiva, 4 (3), 2019.
- ^[24] Priolo Francesco, Gregorkiewicz Tom, *et al.*, Silicon nanostructures for photonics and photovoltaics, Nature Nanotechnology (9), 2014, p.p. 19 – 32.
- ^[25] V. A. Belyakov, V. A. Burdov, *et al.*, Silicon Nanocrystals: Fundamental Theory and Implications for Stimulated Emission, Advances in Optical Technologies, 2008, p.p. 1 – 32.
- ^[26] W. D. A. M. de Boer¹, D. Timmerman, *et al.*, Red spectral shift and enhanced quantum efficiency in phonon-free photoluminescence from silicon nanocrystals, Nature Nanotechnology (5), 2010, p.p. 878 – 884.
- ^[27] Gonzalez Antón, Rocío, Tesis: Síntesis de nanopartículas de oro funcionalizadas con 1-dodecanotiol en un sistema bifásico. Desarrollo de sensores electroquímicos Depto. de Química-Física y Química Inorgánica, Universidad de Valladolid, México, 2016, p.p. 30.
- ^[28] Sánchez Solís, Ana Isabel, Tesis: Síntesis y caracterización de puntos cuánticos de CdSe con aplicaciones en celdas fotovoltaicas con configuración FTO/TiO₂/CdSe/ZnS, Universidad de Guanajuato, México, 2014, p.p. 11 – 12.
- ^[29] Ekimov, A.I.O., A. A., Quantum size effect in three-dimensional microscopic semiconductor crystals, Journal of Experimental and Theoretical Physics Letters (34), 1981, p.p. 345.
- ^[30] Reed, M.A., *et al.*, Observation of Discrete Electronic States in a Zero-dimensional Semiconductor Nanostructures. Physics Review Letter 60(6), 1998, p.p. 535 – 537.
- ^[31] Norris, D.J. y Bawendi MG., Measurement and Assignment of the Size-Dependent Optical Spectrum in Cadmium Selenide (CdSe) Quantum Dots. Phys Rev B Condens Matter, 53(24), 1996, p.p. 16338 – 16346.
- ^[32] V. Lehmann y U. Go sele, Porous silicon formation: A quantum wire effect, Applied Physics Letters 58 (8), 1991, p.p. 856.
- ^[33] G. X. Zhang, Porous silicon: Morphology and formation mechanisms in Modern Aspects of Electrochemistry, New York, Springer-Verlag, 2005, p.p. 65 – 133.
- ^[34] Marín Ramírez, Oscar Alonso, Tesis: Transporte electrónico en silicio poroso nanoestructurado, Laboratorio de Semiconductores Nanoestructurados, Universidad Nacional del Litoral, 2013, p.p. 13 – 15.
- ^[35] O. Wolf, M. Dasog, *et al.*, Doping and Quantum Confinement Effects in Single Si Nanocrystals Observed by Scanning Tunneling Spectroscopy, Nano Lett. 13, 2013, p.p. 2516 – 2521.
- ^[36] Ivan Marri, Elena Degoli, Stefano Ossicini, Doped and codoped silicon nanocrystals: The role of surfaces and interfaces, Progress in Surface Science 92, 2017, p.p. 375 – 408.
- ^[37] S. K. Ray, S. Maikap, W. Banerjee y S. Das, Nanocrystals for silicon-based light-emitting and memory devices, J. Phys. D Appl. Phys. 46, 2013, p.p. 153001 – 31.

- ^[38] Zhenhui Kang, Yang Liu y Shuit-Tong Lee, Small-sized silicon nanoparticles: new nanolights and nanocatalysts, *Nanoscale* 3, 2011, p.p. 777 – 791.
- ^[39] Nadjet Hafsi, Hachemi Bouridah; Theoretical study of electroluminescence from device based on silicon nanocrystals, *Optik* 168, 2018, p.p. 244 – 252.
- ^[40] Dong-Chen Wang, Chi Zhang, et al., An all-silicon laser based on silicon nanocrystals with high optical gains, *Science Bulletin* 63, 2018, p.p. 75 – 77.
- ^[41] L. Vaccaro, L. Sciortino, *et al.*, Luminescent silicon nanocrystals produced by near-infrared nanosecond pulsed laser ablation in water, *Applied Surface Science* 302, 2014, p.p. 62 – 65.
- ^[42] I.N. Saraeva, S. I. Kudryashovab, *et al.*, Effect of fs/ps laser pulsewidth on ablation of metals and silicon in air and liquids, and on their nanoparticle yields, *Applied Surface Science* 470, 2019, p.p. 1018 – 1034.
- ^[43] Carbajal-Franco, Guillermo, SEGURA de Jesús, Yara, El uso de la radiación de microondas para la síntesis de nanopartículas, Instituto Tecnológico de Toluca, *Revista de Innovación Sistemática* 1 (2), 2017, p.p. 46 – 56.
- ^[44] Trejo Osorio, Antonio, Obtención de nanopartículas de MoO₃ en un molino de baja producción, Instituto de Ciencias Básicas y Tecnología, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, 2005.
- ^[45] Arivazhagan, V. Tesis: Investigation of Quantum Confinement Effect in PbSe/ZnSe Multiple Quantum Well Structures prepared by Thermal Evaporation Technique, University of Karunya, 2013.
- ^[46] Martín-Palma J. Raúl, et al., *Nanotechnology a crash course*, SPIE Press, 2010.
- ^[47] Donegá, Celso de Mello, *Nanoparticles: Workhorses of Science*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2014, p.p. 5– 6.
- ^[48] González Arroyo Marco Polo, Tesis de maestría: Fabricación de heterouniones con un Óxido Conductor Transparente (TCO) y Óxido de Silicio fuera de estequiometría (SRO), Instituto Nacional de Astrofísica, Óptica y Electrónica Tonantzintla, Puebla, 2015. p.p. 13.
- ^[49] A. P. Alivisatos, *Semiconductor Clusters, Nanocrystals and Quantum Dots*, Science, New Series 271 (5251), 1996, p.p. 933 – 937.
- ^[50] Gasiorowicz, Stephen, *Quantum Physics*, Wiley International Edition, 3^a ed., 2003.
- ^[51] Valdebenito Molina, Nancy Verónica, Tesis de licenciatura: Nanotubos de TiO₂ obtenidos por anodización catódica a diferente temperatura para aplicación en celdas foto-electroquímicas, Universidad de Santiago de Chile, 2016.
- ^[52] Günter Schmid, *Nanoparticles, from theory to applications*, Wiley Vch, 2010.
- ^[53] Sotelo González, Emma, *Síntesis y caracterización de quantum dots dopados con manganeso y evaluación de su potencial como marcadores fosforescentes para (bio)análisis*, Universidad de Oviedo, 2013.
- ^[54] Gaponenko, S.V., *Introduction to Nanophotonics*. Cambridge University Press, Cambridge, 2010.
- ^[55] Henderson, B., Imbusch, G.F., *Optical Spectroscopy of Inorganic Solids*. Clarendon Press, Oxford, 1989.
- ^[56] Groeneveld, E., *Synthesis and optical spectroscopy of (hetero)-nanocrystals*. Ph.D. Thesis, Utrecht University, Utrecht, 2012.
- ^[57] Alivisatos, A.P., Perspectives on the physical chemistry of semiconductor nanocrystals. *J. Phys. Chem.* 100, 1996, p.p. 13226 – 13239.
- ^[58] Rossetti, R., Brus, L. Electron-hole recombination emission as a probe of surface-chemistry in aqueous CdS colloids. *J. Phys. Chem.* 86, 1982, p.p. 4470 – 4472.

- ¹⁵⁹¹ Klimov, V.I., Spectral and dynamical properties of multiexcitons in semiconductor nanocrystals. *Annu. Rev. Phys. Chem.* 58, 2007, p.p. 635 – 673.
- ¹⁶⁰¹ Efros, A.L., Rosen, M., The electronic structure of semiconductor nanocrystals. *Annu. Rev. Mater. Sci.* 30, 2000, p.p. 475 – 521.
- ¹⁶¹¹ Bawendi, M.G., Steigerwald, M.L., Brus, L.E., The quantum-mechanics of larger semiconductor clusters (quantum dots). *Annu. Rev. Phys. Chem.* 41, 1990, p.p. 477 – 496.
- ¹⁶²¹ X. Y. Chen, Y. F. Lu, *et al.*, Mechanisms of photoluminescence from silicon nanocrystals formed by pulsed-laser deposition in argon and oxygen ambient, *Journal of Applied Physics* 93 (10), 2003, p.p. 6311 – 6319.
- ¹⁶³¹ M. Lannoo, C. Delerue and G. Allan, *Journal of Luminescence* 70 (1–6), 1996, p.p. 170 – 184.
- ¹⁶⁴¹ G. Allan, C. Delerue and M. Lannoo, *Physical Review Letters* 76 (16), 1996, p.p. 2961 – 2964.
- ¹⁶⁵¹ M. V. Wolkin, J. Jorne, P. M. Fauchet, G. Allan and C. Delerue, *Physical Review Letters* 82 (1), 1999, p.p. 197 – 200.
- ¹⁶⁶¹ G. R. Lin, C.-J. Lin, C.-K. Lin, L.-J. Chou and Y.-L. Chueh, *Journal of Applied Physics* 97 (9), 2005.
- ¹⁶⁷¹ Y. Kanemitsu, T. Ogawa, K. Shiraishi y K. Takeda, Visible Photoluminescence From Oxidized Si Nanometer-Sized Spheres: Exciton Confinement on a Spherical Shell, *Physical Review B* 48 (7), 1993, p.p. 4883 – 4886.
- ¹⁶⁸¹ Cortazar Martínez, Eduardo, Tesis Doctoral: Caracterización de Nanocristales de Silicio obtenidos a temperatura ambiente, INAOE, Puebla, México, 2015, p.p. 16 – 19.
- ¹⁶⁹¹ L. Khriachtchev, *Silicon Nanophotonics*, edited by W. S. P. C. P. Ltd. (WorldScientific Publishing Co. Pte. Ltd., 2009.
- ¹⁷⁰¹ Jhenry F., Agreda Delgado, Claver W. Aldama Reyna, Estudio fotoacústico de los efectos del tiempo de ablación en la síntesis de nanopartículas de plata, *Laboratorio de Óptica y Láseres, Departamento de Física, Universidad Nacional de Trujillo, Ciencia y Tecnología, Año 12 (1), 2016, p.p. 17 – 26.*
- ¹⁷¹¹ T. Yardley James, *Silicon Basics.ppt revised 09/11/2001.*
- ¹⁷²¹ Lazo, Edmundo, Generación de bandas de frecuencia permitidas en líneas de transmisión dual con correlación de largo alcance en el desorden, *Ingeniare, Revista chilena de ingeniería*, vol. 16, N.º 3, 2008, pp. 438 – 449.
- ¹⁷³¹ Bosh Bailach, José, Tesis Doctoral: Efectos de los campos eléctrico y magnético sobre los estados electrónicos excitados en nanoestructuras cuánticas semiconductoras, Universidad de Valencia, 2012, p.p. 21- 26.

CAPÍTULO 2: ABLACIÓN LÁSER PULSADO EN MEDIO LÍQUIDO

Existen diversos métodos para la producción de nanocristales de silicio, NCs-Si, tanto químicos como físicos^[1-4]. Los métodos químicos permiten el control del tamaño y de las propiedades de superficie de las nanoestructuras resultantes^[5,6]; no obstante, el uso de sustancias químicas y de agentes reductores llegan a contaminar las nanopartículas en solución^[7,8],asimismo, los métodos químicos son tardados y costosos debido a que constan de varias etapas o son procesos multipasos^[6,9].

Ablación en medios líquidos por láser pulsado surge como un método físico prometedor para la fabricación de nanopartículas coloidales puras^[5,10]. Es posible la generación de nanoestructuras a partir del proceso de nucleación y su crecimiento se realiza en el vapor inducido por el pulso láser en diferentes ambientes (líquido, gas o vacío)^[11].

Es así como la técnica de ablación láser en líquidos tiene las siguientes ventajas:

- Es un proceso químicamente simple y limpio, presenta poca formación de subproductos y no requiere de catalizadores; esto asegura la fabricación de estructuras altamente puras^[12,13].
- Es una técnica que no necesita de condiciones extremas de temperatura y/o presión.
- Es un método fácil con un alcance casi ilimitado de materiales y solventes adecuados.
- Permite la obtención de productos de diferentes formas, tamaños y fases^[12].

Sin embargo, ablación láser en líquidos también presenta algunos inconvenientes, por ejemplo, es complicado controlar la distribución de tamaños, la aglomeración de las nanoestructuras y su estructura debido a que son producidas de manera aleatoria (semejante al movimiento browniano)^[11].

A pesar de estos, los campos de aplicación de este método son variados tales como: óptica, electromagnetismo, campo ambiental, energético, biomedicina, entre otros^[12]. (Ver Fig. 2.1)

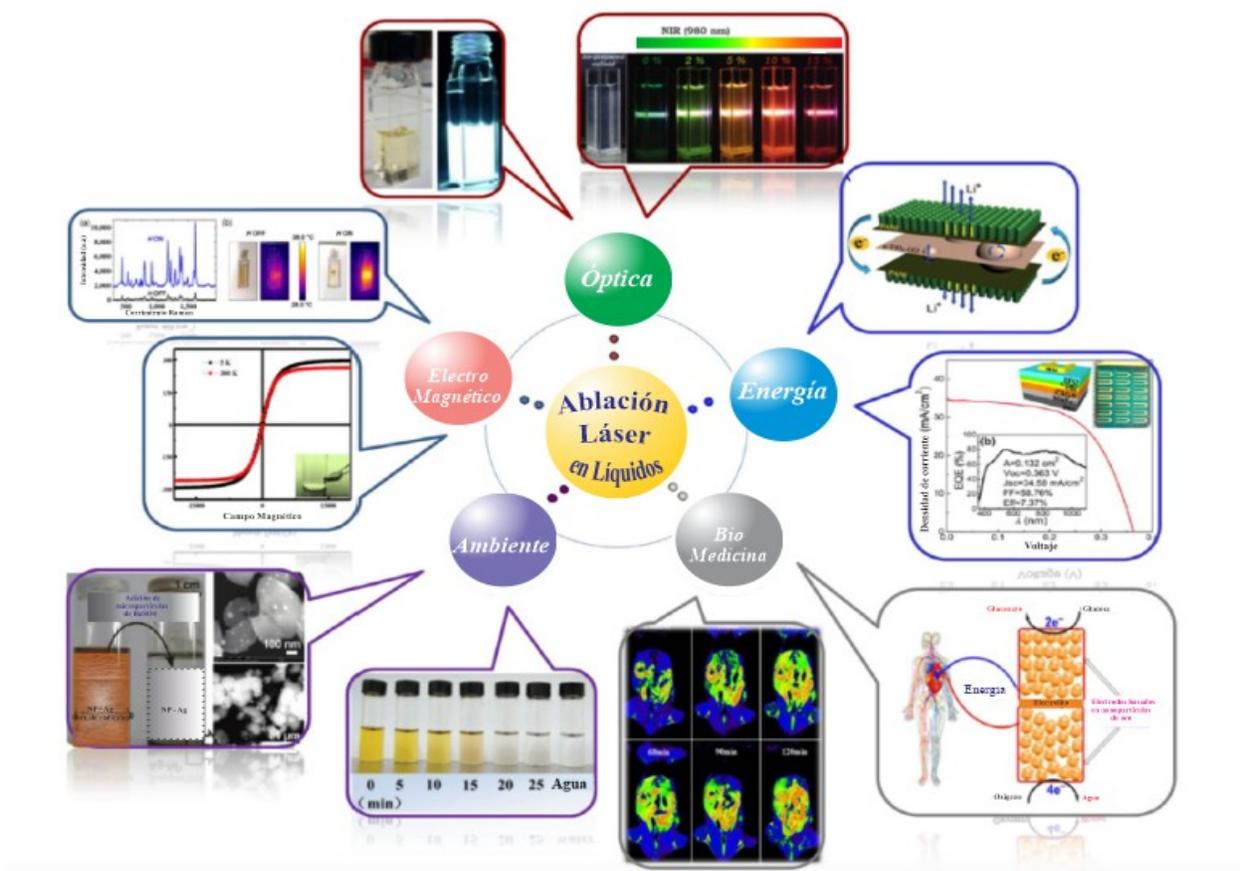


Fig. 2.1. Aplicación de la síntesis de nanopartículas por ablación láser en líquidos^[12].

2.1.- FUNDAMENTOS DE ABLACIÓN LÁSER

Cuando un pulso corto o haz láser de alta potencia es enfocado sobre un sólido, una porción del material explota en vapor. El término ablación láser es usado para describir la explosiva interacción láser-materia^[14].

Interacciones láser-materia implican el acoplamiento de energía óptica sobre un sólido, resultando en vaporización, expulsión de átomos, iones, moléculas y fragmentos, ondas de choque, iniciación y expansión de plasma, incluyendo mezcla de las fases anteriores y otros procesos. No existe un modelo que describa completamente el proceso de ablación láser^[14] (Ver Fig. 2.2).

El principio fundamental consiste entonces, en alta energía concentrada en un punto sobre una superficie sólida evaporando el material al absorber la luz. Es la remoción de átomos superficiales mediante los procesos de rompimiento de enlaces químicos y excitación multifotónica o evaporación térmica^[11].

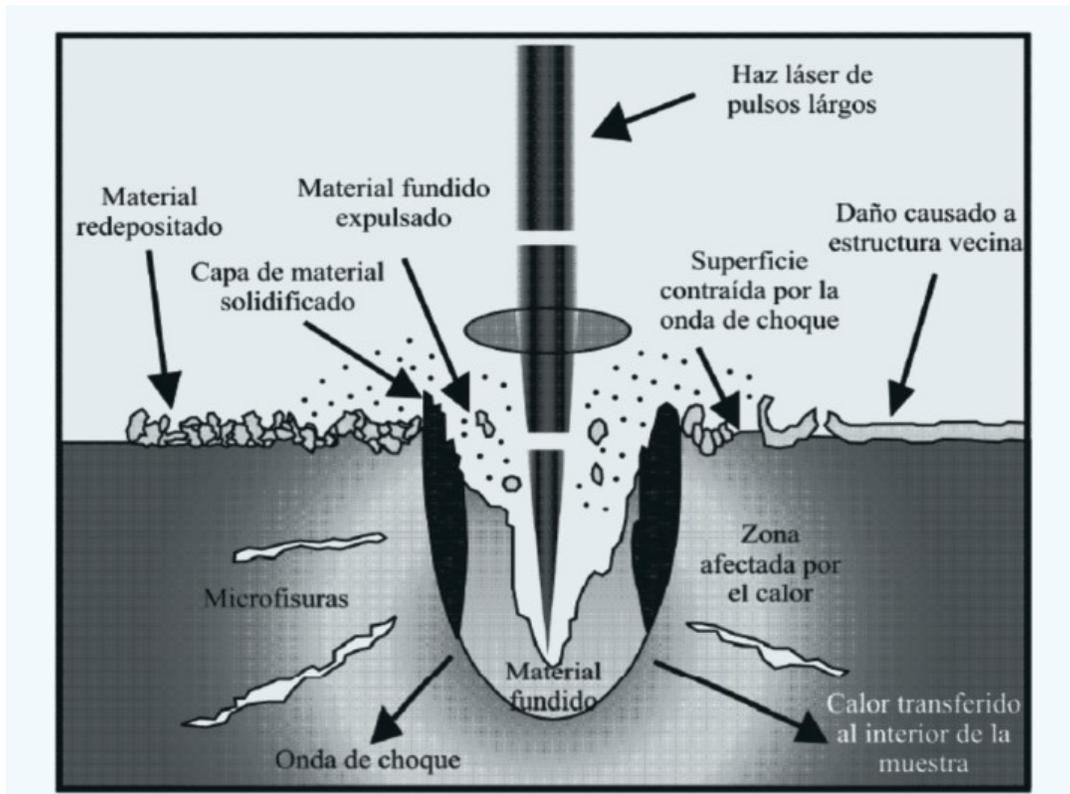


Fig. 2.2. Dinámica de la ablación láser en líquidos usando pulsos de larga duración^[20].

Las especies evaporadas comienzan a colisionar entre ellas y con las moléculas del medio resultando en la excitación del estado acoplado del electrón originando emisión de luz, formando iones y electrones y dando lugar a la pluma de plasma inducida por el láser. El tamaño y espectro de emisión de la pluma de plasma depende del blanco, del medio donde se lleva a cabo el proceso de ablación, de variables termodinámicas como la temperatura y presión y las condiciones del láser^[11].

El proceso comienza al hacer incidir un pulso láser sobre un blanco sólido inmerso en un líquido, lo primero que se genera es una pluma de plasma (se le conoce como plasma inducido por el láser); el medio líquido confina el movimiento de la pluma por lo que influye en la evolución de su

termodinámica y cinemática características que la diferencian con la ablación de sólidos en ambientes gaseosos o en vacío^[15,16].

El plasma inducido por el láser se expande adiabáticamente a velocidad supersónica y, al absorber la última parte del pulso, se origina una onda de choque dentro del líquido confinado y comienza la evaporación de especies provenientes del blanco sólido. La onda de choque induce un aumento en la presión que recibe el nombre de presión inducida por el plasma; asimismo, también se origina un incremento en la temperatura. De esta manera, la onda de choque conduce a la pluma de plasma a un estado termodinámico de alta temperatura, presión y densidad mayores a los valores iniciales^[15,16] (Ver Figs. 2.2 y 2.3); por ejemplo, se reportó que la presión del plasma puede llegar a valores de 2 a 2.5 GPa al emplear un láser de excímero de 0.380 μm de XeCl con una duración del pulso del 50 ns y una potencia de 1-2 $\text{GW}\cdot\text{cm}^{-2}$ para ablacionar un blanco de aluminio en agua^[17]. Por otro lado, se demostró que pulsos con duración de 3 ns daban lugar a presiones de 10 GPa mientras que pulsos de 30 ns producían presiones de 5 GPa^[18]. De hecho, la longitud y la potencia del láser influyen en el valor de la presión que alcanza la pluma del plasma^[19]. Para un láser de Nd:YAG de 532 nm con una duración de pulso de 10 ns y una potencia de $10^{10} \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$ empleado para la ablación de un blanco de grafito isotrópico, se obtiene una densidad de $10^{22} - 10^{23} \text{ cm}^{-3}$, llegando a temperaturas de 4000 – 5000 K y una presión de 10 GPa. Este estado termodinámico de alta presión, temperatura y densidad se genera en la interfase sólido-líquido y es favorable para la generación en fases metaestables^[16].

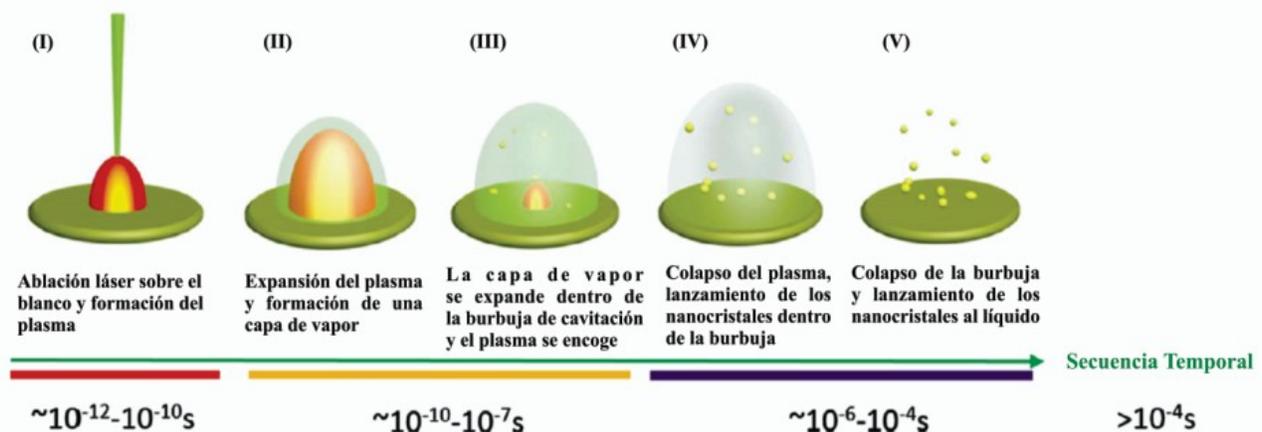


Fig. 2.3. Mecanismo de la Ablación Láser Pulsada y Secuencia Temporal^[12].

Durante la formación de la pluma de plasma se llevan a cabo 4 reacciones químicas (Ver Fig. 2.4). La primera de ellas ocurre dentro de ella y se lleva a cabo entre las especies originadas en la ablación; el segundo tipo de reacción química también tiene lugar dentro de la pluma solo que se realiza entre las especies producto de la ablación y el medio líquido; la alta temperatura y presión a la que se encuentra la pluma genera la excitación y evaporación de las moléculas del líquido en la interfase plasma-líquido creando un nuevo plasma con las moléculas del líquido denominado plasma inducido por plasma; no obstante, este último, se combina rápidamente con el inducido por el láser. El tercer tipo de reacción química se lleva a cabo en la interface del plasma inducido por el láser y el medio líquido mientras que el cuarto tipo de reacciones químicas tiene lugar en el líquido^[16]. El proceso finaliza con el enfriamiento y la condensación de la pluma de plasma confinada en el líquido. Parte de la pluma se condensa y se deposita sobre la superficie del blanco sólido, mientras que el resto de ella se dispersa en el líquido en forma de pequeñas partículas^[16].

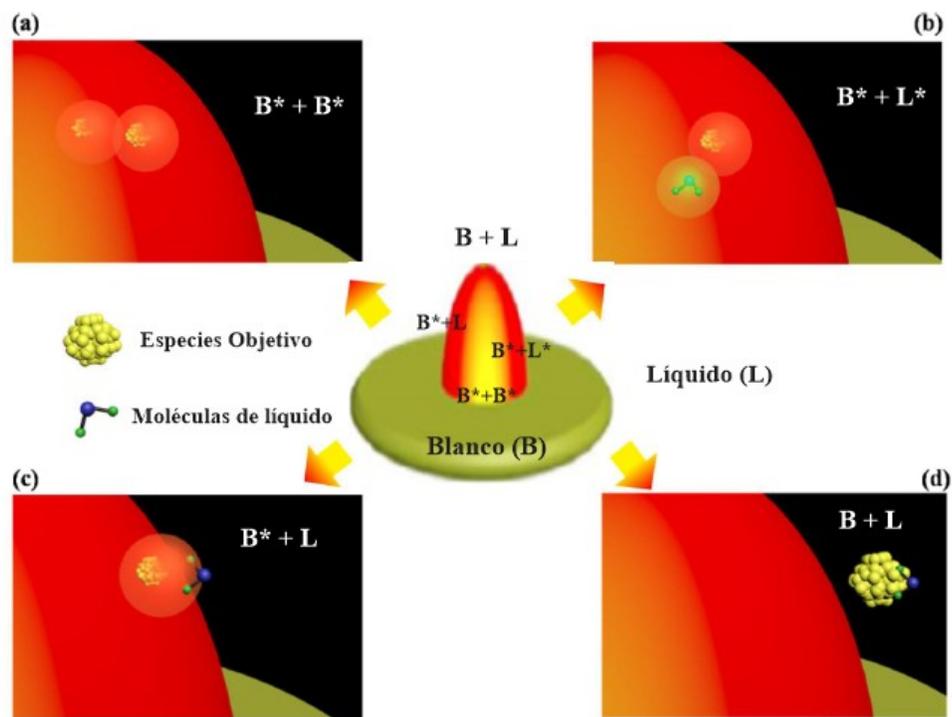


Fig. 2.4. Reacciones químicas en la interacción entre el pulso láser y el blanco. a) La primer reacción se lleva a cabo dentro del plasma inducido por el láser (reacciones dentro del plasma se indican por medio del símbolo *) y es entre las especies del blanco (B^*), b) La segunda reacción es dentro del plasma inducido y es entre las especies blanco (B^*) y las moléculas del líquido (L^*), c) Tercer reacción se realiza en la interface entre el plasma y el líquido y se da entre las especies blanco (B^*) y las moléculas del líquido (L) y la d) es la reacción que se efectúa en el líquido entre las especies blanco (B) y las moléculas del fluido (L)^[12], como se efectúan en el medio líquido no se emplea el símbolo *.

2.2.- ABLACIÓN POR PULSOS CORTOS

De entre los láseres que generan pulsos cortos se encuentran: láser pulsado de Nd:YAG (operando a 1064 nm, 532 nm y 355 nm) y láseres de excímero tales como XeF (351 nm), XeCl (308 nm), KrF (248 nm) y ArF (193 nm). Los fotones incidentes son absorbidos por el blanco haciendo que los electrones se exciten. Comparado con el tiempo de duración de los pulsos cortos, los electrones excitados rápidamente transfieren su energía a la red cristalina; de esta manera, la temperatura de los electrones y fonones permanece constante durante el pulso^[21]. Para materiales altamente absorbentes, la relajación mecánica de una región calentada por la irradiación del pulso láser ocurre en decenas de picosegundos^[22], por lo que el área irradiada es capaz de expandirse durante el pulso con el objetivo de disipar el stress al que se somete y que, de lo contrario, se acumularía en dicho volumen. Para metales y semiconductores, preferentemente aquellos de banda prohibida directa, la profundidad de la penetración óptica es de 10 a 20 nm; si se irradia con una longitud de onda menor al valor de la banda prohibida del semiconductor, la profundidad de la penetración óptica muestra una fuerte dependencia respecto a la longitud de onda^[21].

La longitud por difusión térmica durante un pulso láser d_{ter} , se expresa como:

$$d_{ter} = \sqrt{\kappa \tau_p} \quad (\text{ec. 2.1})$$

donde κ es la difusividad térmica y τ_p es la duración del pulso. Por ejemplo, se estimó que el Si irradiado con 248 fotones provenientes de un láser de KrF con una duración de pulso de 25 ns y una afluencia de $3 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-2}$ produce una profundidad de fusión de $\sim 1 \mu\text{m}$ con una duración de 250 ns^[23,24].

Inicialmente se tenían 3 posibles caminos o procesos térmicos que podrían explicar la pérdida de material durante la ablación láser, dichos procesos son los siguientes: 1) Vaporización de la superficie irradiada, 2) nucleación heterogénea de la burbuja que comienza con el hervor de la zona superficial y se extiende hasta la longitud por difusividad térmica d_{ter} , y 3) nucleación homogénea de la burbuja siguiendo con una fase de explosión^[21].

Conforme la energía radiante se va depositando en el volumen, la porción del blanco sólido comienza a sublimarse y se inicia la desorción de átomos y moléculas; se define así la tasa de sublimación R_{subl} como:

$$R_{subl} = \sigma A \exp\left(\frac{-\Delta H_{m,subl}}{RT}\right) \quad (\text{ec 2.2})$$

donde A es un factor pre-exponencial, σ es la tensión superficial, $\Delta H_{m,subl}$ es la entalpia molar de sublimación (aproximadamente igual a la suma de las entalpias de fusión $\Delta H_{m,fus}$ y de vaporización $\Delta H_{m,vap}$), T es la temperatura, R es la constante de los gases^[21].

Por tanto, los procesos térmicos posibles debían explicar la tasa de pérdida de material por el pulso láser, de donde ni la evaporación ni la nucleación heterogénea lograban argumentar la remoción eficiente de material por el pulso del láser. Entonces, solo queda la nucleación homogénea con fase explosiva. De la Fig. 2.5, el potencial químico reducido $\frac{\mu}{k_B T_c}$, con T_c la temperatura crítica y k_B la

constante de Boltzmann, se expresa en función del volumen reducido $\frac{V}{V_c}$ donde V_c es el volumen crítico. Cuando el sistema se calienta en equilibrio a su temperatura de ebullición T_b , el líquido estará en contacto con el vapor a una presión de equilibrio de $p^*=101$ kPa; bajo estas condiciones, el líquido y el vapor tiene el mismo potencial químico. No obstante, cuando el material es rápidamente calentado por un pulso láser, la presión de vapor saturada no tiene el tiempo suficiente para formarse sobre la superficie irradiada y el líquido es llevado a un estado metaestable, entonces el potencial químico del vapor es menor al del líquido^[21].

El líquido metaestable no se transforma inmediatamente en vapor debido a la presencia de una barrera de potencial $\Delta\mu^\ddagger$ que separa los dos estados. Esta barrera tiende a cero en T_c , punto en el que la tensión superficial desaparece al igual que la distinción entre líquido y vapor. Sin embargo, como el pulso láser calienta rápidamente el sistema metaestable, la barrera de potencial, $\Delta\mu^\ddagger$, no desaparece en T_c , sino en la temperatura espinodal, T_{spin} , que es menor a T_c para el caso de líquido metaestables súpercalientes o a bajas presiones^[21].

Del análisis termodinámico, se explica cómo la barrera de potencial $\Delta\mu^\ddagger$, para el modelo de la nucleación homogénea de la burbuja de vapor en un líquido metaestable, decrece conforme la tasa de

nucleación o desorción aumenta rápidamente mientras el sistema se acerca a la $T_{\text{spin}} < T_C$. Este proceso ocurre aproximadamente en $0.9T_C$ [25,26].

En resumen, la evolución del sistema irradiado es la siguiente: la energía es transferida al blanco sólido, la temperatura incrementa y la muestra se expande, ocurre la sublimación pero no es suficiente para remover una cantidad considerable de material debido a la corta duración del pulso de energía.

Una mayor transferencia de energía da paso a un aumento de la temperatura hasta llegar al punto de fusión; el derretimiento o fusión sucede durante el pulso, siendo éste del orden de nanosegundos, la evaporación solo ocurre en la parte superior del líquido, aún no es suficiente para provocar un desprendimiento grande de materia de la muestra. Si la energía transferida es aún más, la temperatura del líquido se incrementará y se expandirá pero fuera de la superficie del blanco sólido.

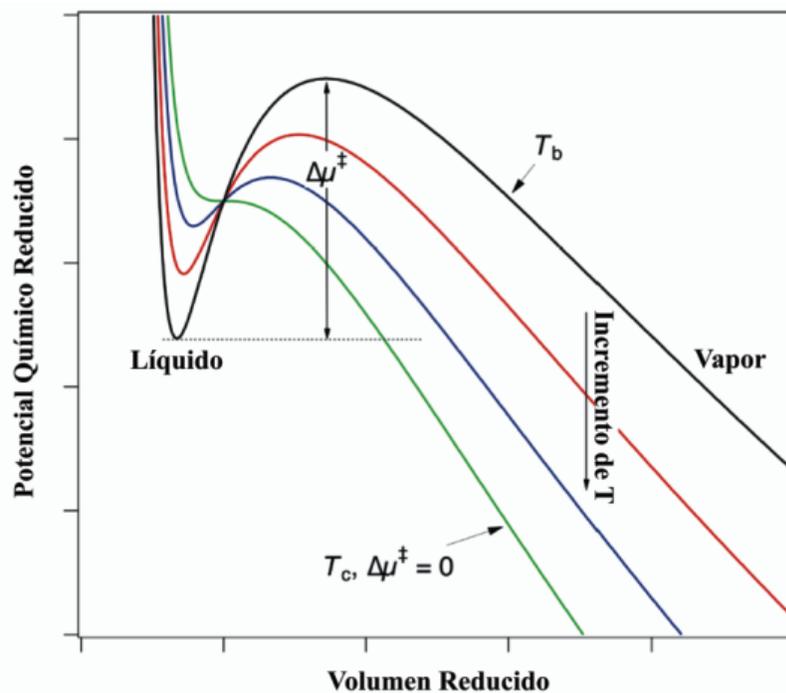


Fig. 2.5. Potencial químico reducido de un fluido sometido a las fuerzas de Van der Waals en presencia de presión de vapor de saturación como función del volumen reducido. La presencia de una barrera de potencial $\Delta\mu^\ddagger$ separa los estados líquido y vapor previniendo la inmediata transformación del líquido supercaliente en vapor aún con la existencia de una interacción termodinámica fuerte que funge como fuerza motriz en la transformación de líquido a vapor [21].

La temperatura, al continuar subiendo, se acercará al valor necesario para provocar una liberación explosiva de vapor junto con un desprendimiento rápido de materia, expulsión de átomos en fase de vapor, clusters, gotas de líquido, nanopartículas. Las gotas de líquido son resultado de la

descomposición de una estructura espumosa transitoria generada por la lenta expansión de la parte inferior de la pluma de plasma^[21,22,27]. La cantidad de vapor, clusters y gotas que forman parte de la pluma dependerá de las condiciones de irradiación y de la composición de la muestra sólida^[21].

El proceso, en general, está formado por las etapas de nucleación, crecimiento y percolación de múltiples burbujas^[28].

2.2.1.- Efectos de la Onda de Choque

El plasma obtenido al enfocar un pulso láser (cuya intensidad debe estar en el rango de 1 – 50 GW/cm² y duración entre 1 y 50 ns) sobre un blanco sólido induce una presión como resultado del impulso de retroceso del material ablacionado. Si se usa un material dieléctrico transparente al haz láser como agua o vidrio, la expansión del plasma es retrasada en comparación con la expansión libre ocurrida en el proceso de ablación directa^[17], en consecuencia, la presión aumenta tanto en intensidad como en duración^[26, 27] (Ver Fig. 2.6)

Por conservación de energía, se concluye que la energía del láser se emplea para incrementar la energía interna del plasma, se define entonces, el parámetro α como la razón entre las energías térmica e interna. Este parámetro queda definido si son conocidas las ecuaciones de estado del plasma generado y sus constantes microscópicas tales como densidad electrónica y temperatura. Dependiendo de las características del láser, α puede tomar valores entre 0.3 y 0.5^[17].

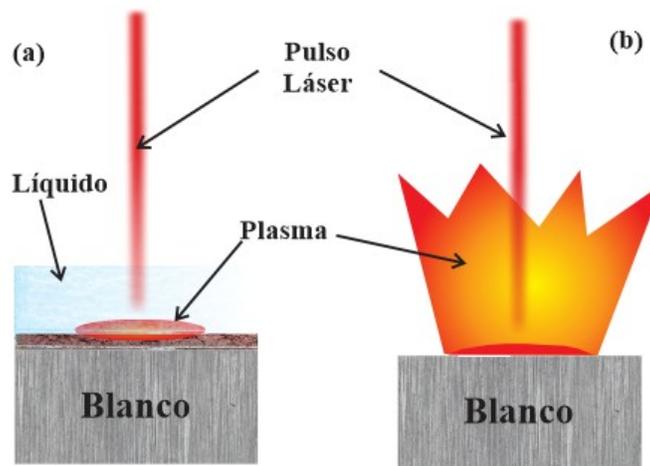


Fig. 2.6. a) Ablación con confinamiento de plasma en material dieléctrico transparente.
b) Ablación directa en aire o vacío^[17].

2.2.2.- Parámetros Termodinámicos

Los principales parámetros termodinámicos son: densidad de las especies, temperatura y presión del plasma inducido por el láser^[14].

La densidad de las especies se puede calcular midiendo la expansión volumétrica de la pluma de plasma y el volumen del agujero dejado por la ablación láser. La expansión volumétrica del plasma es calculada mediante las distribuciones de intensidad de la luz emitida en la región irradiada^[28], se considera que el diámetro de la pluma de plasma es igual al ancho medio del pico más alto en un espectro de emisión, FWHM, por otro lado, el volumen del cráter dejado por el láser sobre la superficie del blanco incrementa linealmente con el número de pulsos^[29] (Ver Fig. 2.7).

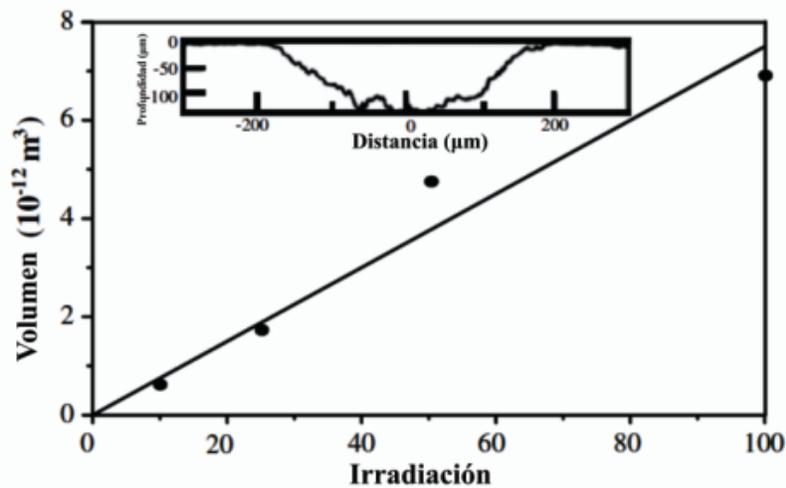


Fig. 2.7. Gráfica de Volumen vs Número de pulsos para un blanco de grafito. Sección vertical del cráter producido por ablación láser, con un total del 100 pulsos^[30].

En el caso de ablación láser en agua, se obtuvo una densidad de partículas generadas de $6.7 \times 10^{-21} \text{ cm}^{-3}$ para un blanco de grafito empleando un láser de Nd:YAG (Ver Fig. 2.7).

El espectro de emisión de los productos de la ablación es un buen método para determinar la temperatura de la pluma de plasma^[28-31]. Por ejemplo, se ha obtenido una temperatura de 5000 K en la ablación láser de un blanco de grafito en agua con un láser de Nd:YAG a 1064 nm, duración de pulso de 20 ns, fluencia de $10 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-2}$ ^[29].

La alta presión que presenta el método de PLA se atribuye a dos procesos; uno de ellos es la expansión adiabática de la pluma de plasma debido a su confinamiento en el líquido y, el segundo, el la presión extra que provoca la onda de choque^[14].

También es posible determinar la presión en la pluma de plasma mediante el análisis de la onda acústica producido al incidir el pulso láser son la superficie del blanco^[32,33] (Ver Fig. 2.8).

La máxima presión generada en el plasma inducido por el láser en agua está dada por^[15,16, 34 – 39]:

$$P(GPa) = 0.01 \sqrt{\frac{\alpha}{\alpha+3} \sqrt{Z (gr \cdot cm^{-2} \cdot s^{-1})} \sqrt{I_0 (GW \cdot cm^{-2})}} \quad (\text{ec. 2.3})$$

donde α es la fracción de la energía interna que se convierte en energía térmica (aproximadamente $\alpha \sim 0.25$), I_0 es la intensidad incidente y Z es la impedancia de choque reducida entre el blanco y el agua; dicha impedancia se determina a partir de:

$$\frac{2}{Z} = \frac{1}{Z_{agua}} + \frac{1}{Z_{blanco}} \quad (\text{ec. 2.4})$$

donde Z_{agua} y Z_{blanco} son las impedancia de choque del agua y del blanco respectivamente.

La relación entre temperatura y presión en el plasma inducido por el láser no es consistente con lo modelado por la ecuación de estado del gas ideal ya que el proceso de ablación por láser pulsado en líquido se lleva a cabo fuera del equilibrio termodinámico y el plasma no es un gas ideal^[14].

2.2.3.- Cinemática

Durante la ablación láser en líquido la pluma de plasma, al estar con altos valores de presión, temperatura y densidad, permite grabar continuamente las especies resultantes en la interfaz sólido-plasma aumentando la tasa de ablación^[32,33,40,41], siendo mayor inclusive que al realizarse en medio gaseoso o en vacío.

Se demostró que la tasa de ablación varía con el ancho de la capa de agua para el caso del silicio, Si, tal como se observa en la Fig. 2.9^[32]:

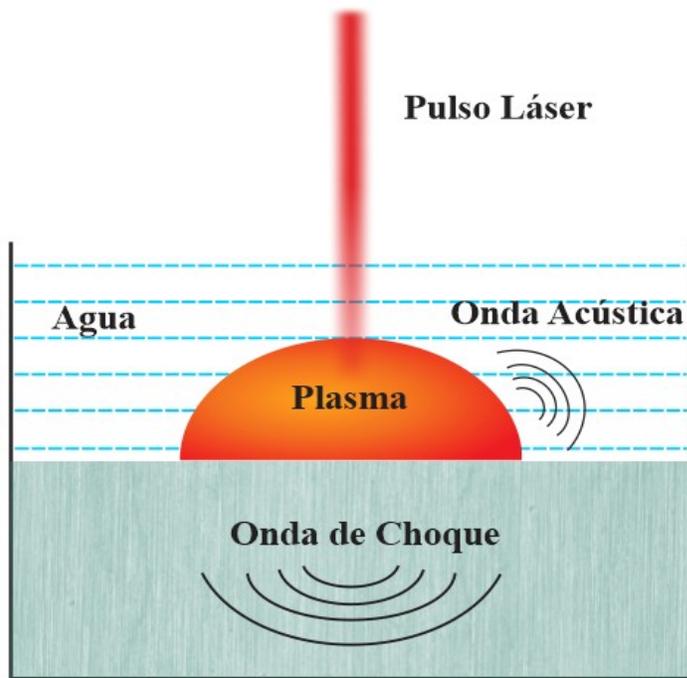


Fig. 2.8. Esquema de generación de onda de choque y pluma de plasma por un pulso láser^[14].

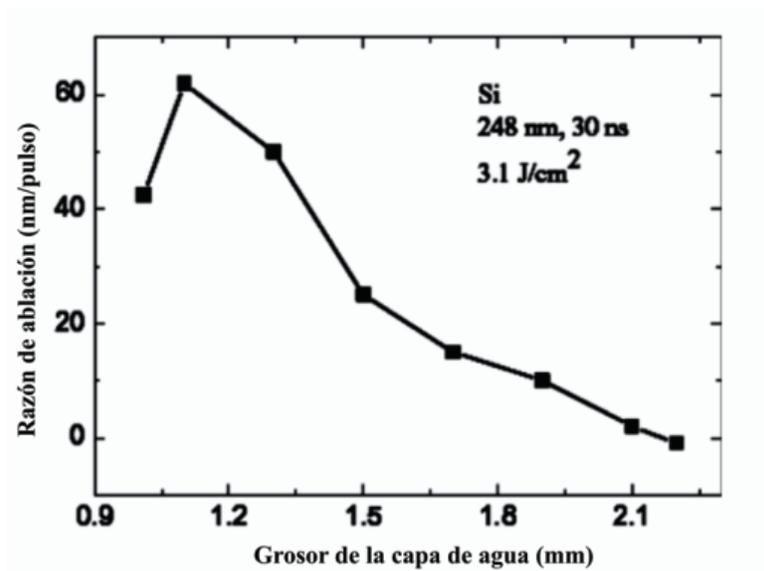


Fig. 2.9. Taza de ablación del Si vs Espesor de la capa de agua a una fluencia de 3.1 J·cm⁻²^[32].

También se observa que la profundidad del cráter aumenta cuando la ablación se hace en medio líquido, para este caso, se compararon los cráteres obtenidos cuando el medio era agua y aire (Ver Fig. 2.10).

Para el caso del Si, se comprobó que la razón de ablación es mayor cuando la capa de agua es de 1.1 mm, debido a que se induce una mayor presión en el plasma^[32,33].

Cuando el blanco de Si está cubierto por una capa de agua, la onda de choque producida se emite primeramente en el medio acuoso y después la pluma de plasma induce un explosión en la capa líquida. Posteriormente, la onda de choque decae en ondas acústicas por la fricción del aire, dicho efecto recibe el nombre de pistón ablativo el cual mejora notablemente la tasa de ablación; no obstante, existe otro efecto que se debe tomar en cuenta y es la absorción de energía proveniente del pulso láser por el medio líquido; por tanto, debe existir un estado de equilibrio para que el espesor de la capa de agua sea el óptimo logrando así la máxima tasa de ablación con la menor absorción de energía posible^[32,33].

Otra característica de la ablación láser en medios líquidos es que se obtiene el menor tiempo de enfriamiento del plasma, lo que permite limitar el tamaño de las nanoestructuras generadas y conservarlas en estados metaestables o estables^[42]. De hecho, mientras la duración del pulso del láser sea menor a 20 ns las estructuras generadas por la ablación siempre tendrán la escala nanométrica^[42,43].

Gracias a los procesos antes descritos, durante la ablación láser en líquido existe formación de clusters, nucleación y crecimiento de cristales, en este orden.

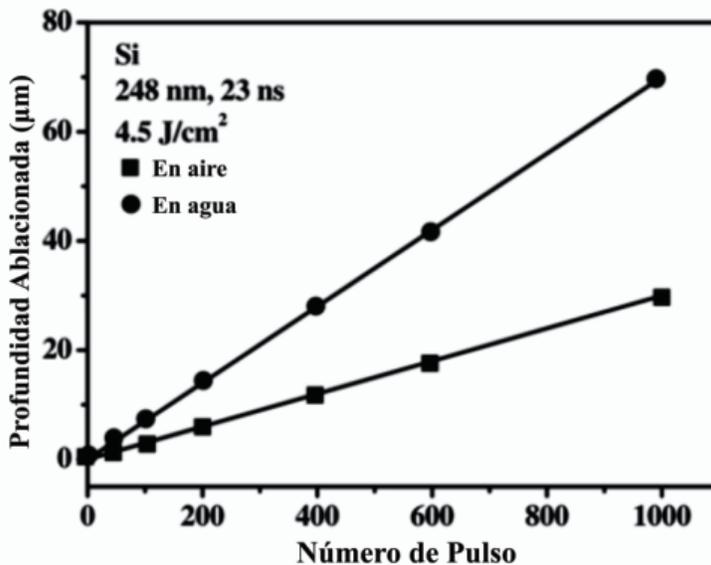


Fig. 2.10. Profundidad del cráter sobre un superficie de silicio en aire y en medio líquido vs número de pulsos^[32].

Resumiendo, la ablación láser en líquido permite que la pluma de plasma se origine en la interfaz líquido-sólido y queda confinada en el medio provocando aumento en las variables termodinámicas como presión, temperatura y densidad, en este estado es donde se llevan a cabo las cuatro reacciones químicas. Otra ventaja de la ablación láser en líquido es que el tiempo de enfriamiento del plasma mejora considerablemente la producción de nanoestructuras tanto en tamaño como en forma^[42].

2.2.4.- Condiciones de Irradiación

El criterio fundamental para escoger ciertas condiciones de irradiación consiste principalmente en la relación entre la velocidad de ablación y la profundidad óptica y térmica.

La velocidad de ablación se define como el espesor ablacionado durante el pulso y se comporta conforme a la siguiente relación:

$$\Delta h = \max(l_T, l_\alpha) \quad (\text{ec. 2.5})$$

donde $l_\alpha = \frac{1}{\alpha}$ y $l_T = \sqrt{Dt_p}$ son las longitudes óptica y térmica, α , D y t_p , representan el coeficiente de absorción, la difusividad térmica y la duración del pulso.

Cuando la afluencia del láser está por arriba del valor límite del láser⁵ se presenta una fuerte ionización del vapor de ablación (arriba del umbral de ignición del plasma entre los 10-100 J/cm² dependiendo del material y de la longitud de onda), se considera también la penetración óptica del plasma, ya que el plasma actúa como fuente secundaria de calor y como medio dispersor para el haz entrante.

En la afluencia del láser se tiene dos regímenes; en el primero se de ellos se consideran valores menores al valor límite (~70 J/cm² para el Al, ~90 J/cm² para el Si y ~180 J/cm² para el LiNbO₃), la velocidad de ablación se incrementa logarítmicamente con la afluencia; en el segundo régimen, son valores mayores al valor límite y el incremento sigue el comportamiento de una función escalón, esto es debido a la transición de vaporización normal a la fase de explosión y a los cambios en la dimensionalidad de la hidrodinámica en la pluma de plasma de pasar a 1D a 3D^[12].

Los láseres más comúnmente usados en la PLA son los láseres de nanosegundos, ns, y picosegundos, ps, tales como Nd:YAG y los de fibra de Neodimio, Nd.

⁵ En un láser, es un parámetro óptico del oscilador y se obtiene cuando la señal pequeña alcanza un valor equivalente a la pérdida total del resonador^[45].

El proceso de PLA se puede realizar de diferentes maneras; la primera consiste en irradiar directamente la muestra con el haz, la segunda consiste en la proyección del haz a través de máscaras y, en la tercera, se hacen interferir dos haces para ablacionar estructuras periódicas.

Variaciones en la afluencia se hace cambiando la energía del láser usando una atenuador y el diámetro del haz se modifica realizando variaciones de la distancia focal.

La velocidad de ablación disminuye con la longitud de onda debido a que la absorbancia óptica es reducida y la alta reflectividad de los blancos al ser irradiados con longitudes de onda altas.

Incrementando el diámetro del haz, la velocidad de ablación se reduce linealmente con la raíz cuadrada del diámetro.

La ablación también depende del número de pulsos, durante los primeros 10 a 20 pulsos y dependiendo de las propiedades del material y la longitud de onda, la ablación es aproximadamente constante. Al aumentar el número de pulsos y la profundidad del cráter, el plasma de ablación es atrapado dentro del cráter y existe un aumento de la densidad plasmática y del coeficiente de absorción provocando un débil acoplamiento directo de la energía del láser a la muestra. El calentamiento no localizado de las paredes del cráter producido por la pluma de plasma provoca una dependencia no lineal de la profundidad del cráter y del decaimiento de la velocidad de ablación con el número de pulsos^[44].

La corrección de los parámetros experimentales durante el proceso de ablación (como el número de pulsos y la posición del foco) evita efectos y variaciones aleatorias de parámetros tales como la energía máxima o pico de un pulso láser, la duración del pulso, etc^[44].

La razón de evaporación del blanco está determinada por parámetros del láser tales como longitud de onda, afluencia, ancho de pulso y frecuencia. Además, de la eficacia con que el blanco absorbe luz y el medio donde se desarrolle la ablación.

La afluencia del láser está definida como la energía del láser por unidad de área:

$$F = \frac{I}{A} \quad (\text{ec. 2.6})$$

donde I [J/pulso] es la intensidad del láser y sus unidades son J y A [m²] es el área del *spot* del láser.

Cuando la superficie del láser es irradiada con pulsos cortos, la energía absorbida del electrón es transferida a la estructura cristalina o en forma de energía térmica. La transferencia de calor a los electrones y a las estructuras es descrita a partir de las siguientes ecuaciones:

$$C_e \frac{\partial T_e}{\partial t} = -\frac{\partial Q(z)}{\partial z} - \gamma(T_e - T_i) + S \quad (\text{ec. 2.7})$$

$$C_i \frac{\partial T_i}{\partial t} = \gamma(T_e - T_i) \quad (\text{ec. 2.8})$$

$$Q(z) = -k_e \frac{\partial T_e}{\partial z}, \quad S = I(t) A \alpha \exp(-\alpha z) \quad (\text{ecs. 2.9 y 2.10})$$

siendo C_e y C_i las capacidades caloríficas del electrón y de la estructura cristalina, z es la superficie perpendicular a *heat surface*, $Q(z)$ es el flujo de calor, γ es la intensidad del acoplamiento entre el electrón y el fonón, S representa la fuente láser, k_e es la conductividad calorífica del electrón, $I(t)$ es la intensidad del láser, A es la absorbancia de la muestra y $\frac{1}{\alpha}$ es la penetración óptica.

Para el caso de láseres de nanosegundos, se cumple que $T_e = T_i$, ya que la duración del pulso es mayor que el tiempo de calentamiento de la red cristalina, por lo que:

$$C_i \frac{\partial T_i}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} (k_0 \frac{\partial T}{\partial z}) + I(t) A \alpha \exp(-\alpha z) \quad (\text{ec. 2.11})$$

donde k_0 es la conductividad térmica en equilibrio de la sustancia^[11].

2.3.- Características físicas y químicas de la formación de nanocristales por ablación láser

NUCLEACIÓN: Para la descripción del proceso de nucleación se asume que los núcleos formados son esféricos sin presentar deformaciones en su estructura interna y no interaccionan entre sí^[46].

TRANSICIÓN DE FASE: Existen transiciones de fase en la condensación de la pluma de plasma confinada en el medio líquido y dichas transiciones determinarán el estado final de los productos de la ablación.

Termodinámicamente, las transiciones de fase se presentan al existir diferencia de energía libre entre dos fases, la transición de fase está determinada cuantitativamente como la probabilidad de que cierta estructura atraviese una barrera de potencial^[47].

La energía libre de Gibbs, $G_{T,P}$, es una medida de la energía de un estado en la fase de transformación entre fases competitivas, se expresa en términos de la presión y temperatura^[48].

La probabilidad de una transición de fase de un estado metaestable a uno estable está determinada por la energía libre de Gibbs, $G_{T,P}$, y por la energía de activación ($E_a - \Delta G_{T,P}$). Dos fases están en condición de equilibrio cuando $\Delta G_{T,P} = 0$ y E_a es máximo^[14,48].

CRECIMIENTO CINÉTICO: Se llevan a cabo 3 estados secuenciales, (i) Después de irradiar el blanco sólido con pulsos láser, se crea una pluma de plasma en la interfaz sólido-líquido, la presión y la temperatura llegan a sus valores máximos; (ii) Una vez que las variables termodinámicas de presión y temperatura alcanzan sus picos máximos, entonces empiezan a descender y comienza la condensación del plasma, se inicia la formación de *clusters* debido a la alta interacción interatómica, los *clusters* empiezan a formarse por difusión y/o colisión entre átomos, (iii) los *clusters* alcanzan un tamaño crítico y se la fase de crecimiento de cristal que dura, aproximadamente, el doble de duración del pulso láser, justamente termina cuando la presión y temperatura disminuyen^[50].

Considerando que el plasma, los alrededores y los clusters se encuentran a la misma temperatura T , la nucleación es un proceso isotérmico cuyo tiempo de duración τ es^[49]:

$$\tau = \sqrt{2\pi m k T} \frac{k T \gamma}{p_s(T) (\Delta \mu)^2} \quad (\text{ec. 2.12})$$

donde m es la masa de un átomo, k es la constante de Boltzmann, T es la temperatura absoluta y γ es la densidad de energía del material, $p_s(T)$ es la presión de vapor saturada de los núcleos a temperatura T que es calculada a partir del diagrama de fases (P,T) en fase condensada y $\Delta \mu$ es la diferencia de potencial químico del átomo.

El tiempo de nucleación cambia considerablemente con la presión del plasma, además de ser un proceso transitorio en la ablación láser. El tiempo de nucleación disminuye cuando aumenta la presión a una temperatura determinada^[49].

2.4.- APLICACIONES DE LA ABLACIÓN LÁSER

Gracias a las ventajas que presenta la ablación láser en líquidos ha encontrado aplicación en la síntesis de nanoestructuras y en la preparación de revestimientos superficiales. De entre otras de las aplicaciones de esta técnica se encuentran:

- GENERACIÓN DE PATRONES DE SUPERFICIE: Técnica que permite el procesamiento de patrones en materiales micrométricos y submicrométricos que son altamente empleados en microelectrónica y optoelectrónica.
- LIMPIEZA DE SUPERFICIES: Para la remoción de partículas microscópicas y submicroscópicas de materiales semiconductores y dispositivos ópticos^[54].
- REVESTIMIENTO DE SUPERFICIES: Ablación láser en líquido también se ha desarrollado como una técnica para la limpieza de superficies, perforación y soldadura^[17,52].
- SÍNTESIS DE NANOESTRUCTURAS: Mediante PLA es posible la fabricación de nanotubos, nanoalambres, nanopartículas, puntos cuánticos y nanocristales en fases metaestables. El primer material en ser sintetizado mediante esta técnica fue el diamante^[42, 53 – 55].

REFERENCIAS

- ^[1] Zhang X., *et al.*, Nanotechnology 18(9), 2007, p.p. 1 – 6.
- ^[2] Rosso – Vasic M., *et al.*, Amine-terminated silicon nanoparticles: synthesis, optical properties and their use in bioimaging, Journal of Material Chemistry 19(33), 2009, p.p. 5926 – 33.
- ^[3] Knipping J., Synthesis of high purity silicon nanoparticles in a low pressure microwave reactor, Journal of Nanoscience and Nanotechnology 4(8), 2004, p.p. 1039 – 44.
- ^[4] Khang Y. and Lee J., Synthesis of Si nanoparticles with narrow size distribution by pulsed laser ablation, Journal of Nanoparticle Research 12(4), 2010, p.p. 1349 – 54.
- ^[5] Intartaglia R., *et al.*, Optical properties of femtosecond laser-synthesized silicon nanoparticles in deionized water Journal of Physical Chemistry C 115(12), 2011, p.p. 5102 – 7.
- ^[6] Intartaglia R., *et al.*, Luminescent silicon nanoparticles prepared by ultra short pulsed laser ablation in liquid for imaging applications, Optical Material Express 2(5), 2012, p.p. 510.
- ^[7] Warner J., *et al.*, Surface morphology dependent photoluminescence from colloidal silicon nanocrystals, Journal of Physical Chemistry B 109(41), 2005, p.p. 19064 – 7.
- ^[8] Kúsová K., *et al.*, Silicon nanoparticles from pulsed laser ablation, ACS Nano 4(8), 2010, p.p. 4495 – 504.
- ^[9] Kabashin A.V. and Meunier M., Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 181(3), 2006, p.p. 330 – 4.
- ^[10] Riuox D., *et al.*, Journal of Biomedical Optics 14(2), 2009, 021010.
- ^[11] Myungjoon Kim, *et al.*, Synthesis of nanoparticles by laser ablation: A Review, KONA Powder and Particle Journal 34, 2017, p.p. 80 – 90.
- ^[12] J. Xiao, P. Liu, C.X., External field-assisted laser ablation in liquid: An efficient strategy for nanocrystal synthesis and nanostructure assembly, Progress in Materials Science 87, 2017, p.p. 140 – 220.
- ^[13] Barcikowski S, Compagnini G., Advanced nanoparticle generation and excitation by lasers in liquids. Phys Chem Chem Phys 15, 2013, p.p. 3022 – 6.
- ^[14] Yang G.W., Laser Ablation in Liquids: Principles and Applications in the Preparation of Nanomaterials, Jenny Stanford Publishing, 2012.
- ^[15] Silicon Nanomaterials Sourcebook: Low-Dimensional Structures, Quantum Dots, and Nanowires, CRC Press 1, 2019, p.p. 211 – 226.
- ^[16] Yang G. W., Laser ablation in liquids: Applications in the synthesis of nanocrystals, Progress in Materials Science 52, 2007, p.p. 648 – 698.
- ^[17] Berthe L., *et al.*, The generation of laser shock waves in a water-confinement regime with 50 ns and 150 ns XeCl excimer laser pulses, Journal of Physics D: Applied Physics 33(17), 2000, 2142.
- ^[18] Peyre P., *et al.*, Experimental determination by PVDF and EMV techniques of shock amplitudes induced by 0.6-3 ns laser pulses in a confined regime with water, Journal of Physics D: Applied Physics 33(5), 1999, 498.

- ^[19] Fabbro R., *et al.*, Physics and applications of laser – shock processing, *Journal of Laser Applications* 10(6), 1998, p.p. 265 – 279.
- ^[20] Maisterrena Epstein, Rodrigo Javier, Tesis: Caracterización de la Ablación Láser en Metales y en PMMA con pulsos cortos (ns) y ultra cortos (fs), Cicese, México, 2006, p.p. 8 – 11.
- ^[21] Kolasinski K. W., *et al.*, *Encyclopedia of Interfacial Chemistry: Surface Science and Electrochemistry* 2, 2018, p.p. 594 – 603.
- ^[22] Zhigilei L. V., Dynamics of the plume formation and parameters of the ejected clusters in short-pulse laser ablation, *Appl. Phys. A* 2003, 76, p.p. 339 – 350.
- ^[23] Pedraza A. J., *et al.*, *J. Mater. Res.* 16, 2001, p.p. 3599 – 3608.
- ^[24] Unamuno S de., A thermal description of the melting of c- and a-silicon under pulsed excimer laser, *Appl. Surf. Sci.* 36, 1989, p.p. 1 – 11.
- ^[25] Miotello A. and Kelly R., Critical Assessment of Thermal Models for Laser Sputtering at High Fluences, *Appl. Phys. Lett.* 67, 1995, p.p. 3535 – 3537.
- ^[26] Miotello A. and Kelly R., Laser-induced phase explosion: new physical problems when a condensed phase approaches the thermodynamic critical temperature, *Appl. Phys. A* 69, 1999, S67 – S73.
- ^[27] Wu C.P. and Zhigilei L.V, Microscopic mechanisms of laser spallation and ablation of metal targets from large-scale molecular dynamics simulations, *Appl. Phys. A* 114, 2014, p.p. 11 – 32.
- ^[28] Mazzi A, *et al.*, Liquid nanodroplet formation through phase explosion mechanism in laser-irradiated metal targets, *Phys. Rev. E* 92, 2015.
- ^[26] Anderholm N.C. and Am. Bull. Laser-Generated stress waves, *Phys. Soc.* 13, 1969, 388.
- ^[27] Fairand B. P. and Clauer A. H., *Opt Commun.* 18, 1976, p.p. 588 – 591.
- ^[28] Sakka T. *et al.*, Laser ablation at the solid-liquid interface: transient absorption of continuous spectral emission by ablated aluminium atoms, *J. Phys. D: Appl. Phys* 35, 2002, 65.
- ^[29] Sakka T., *et al.*, *Appl. Surf. Sci.* 197, 2002, 246.
- ^[30] Saito K., *et al.*, Emission spectra of the species ablated from a solid target submerged in liquid: vibrational temperature of C₂ molecules in water-confined geometry, *Appl. Surf. Sci.* 197, 2002, 56.
- ^[31] Saito K., et al., Rotational spectra and temperature evaluation of C₂ molecules produced by pulsed laser irradiation to a graphite–water interface, *J. Appl. Phys.* 94, 2003, 5530.
- ^[32] Zhu S., *et al.*, Laser ablation of solid substrates in water and ambient air, *J. Appl. Phys.* 89, 2001, 2400.
- ^[33] Zhu S., *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* 79, 2001, 1396.
- ^[34] Devaux D., *et al.*, Generation of shock waves by laser–induced plasma in confined geometry, *J. Appl. Phys.* 74, 1993, 2268.
- ^[35] Peyre P. and Fabbro R. Laser shock processing: a review of the physics and applications, *Optics Quantum Electron* 27, 1995, 1213.
- ^[36] Berthe L., *et al.*, Shock waves from a water-confined laser-generated plasma, *J. Appl. Phys.* 82, 1997, 2826.
- ^[37] Peyer P., *et al.*, Physics and applications of laser-shock processing, *J. Mater Sci.* 3, 1998, 1421.

- ^[38] Berthe L. *et al.*, Wavelength dependent of laser shock-wave generation in the water-confinement regime, *J. Appl. Phys.* 85, 1999, 7552.
- ^[39] Sollier A., *et al.*, Numerical modeling of the transmission of breakdown plasma generated in water during laser shock processing, *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* 16, 2001, 131.
- ^[40] Geiger M., *et al.*, Increase of efficiency for the XeCl excimer laser ablation of ceramics, *Appl. Surf. Sci.* 309, 1996, p.p. 96 – 98.
- ^[41] Kim D.S., *et al.*, *Appl. Surf. Sci.* 138, 2004, 222.
- ^[42] Yang G.W., *et al.*, Preparation of nano-crystalline diamonds using pulsed laser induced reactive quenching, *J. Phys-Condens. Mater* 7923, 1998, 10.
- ^[43] Kitazawa S.I., *et al.*, Growth of alloy of nanowhiskers, *J. Phys. Chem. Solids* 555, 2005, 66.
- ^[44] Romanian Reports in Physics 62 (4), 2010, p.p. 758 – 770.
- ^[45] PH Photonics.
- ^[46] Yang G.W. and Wang C.X. Thermodynamics of metastable phase nucleation at the nanoscale, *Mater Sci. Eng. R.* 157, 2005, 49.
- ^[47] Liu Q.X., *et al.*, Immiscible silver–nickel alloying nanorods growth upon pulsed-laser induced liquid/solid interfacial reaction, *Chem. Phys. Lett.* 56, 2003, 373.
- ^[49] Yang G.W. and Liu B.X., Nucleation thermodynamics of quantum-dot formation in V-groove structures, *Phys. Rev. B* 4500, 2000, 61.
- ^[49] Feder J., Homogeneous nucleation and growth of droplets in vapours, *Adv. Phys.* 111, 1966, 15.
- ^[50] Fabbro R., *et al.*, Physical study of laser-produced plasma in confined geometry, *J. Appl. Phys.* 68, 1990, 775.
- ^[51] Georgiou S. and Hillenkamp F., Introduction: Laser Ablation of Molecular Substrates, *Chem Rev* 317, 2003, 103.
- ^[52] Krusing A. Underwater and water-assisted laser processing Part 2, *Optics Laser Eng.* 329, 2004, 41.
- ^[53] Ogale S.B., *et al.*, Formation of diamond particulates by pulsed ruby laser irradiation of graphite immersed in benzene, *Solid State Comm.* 371, 1992, 84.
- ^[54] Yang G.W. and Wang J.B. Carbon nitride nanocrystals having cubic structure using pulsed laser induced liquid–solid interfacial reaction, *Appl. Phys. A*, 343, 2000, 71.
- ^[55] Wang J.B., *et al.*, Cubic and hexagonal structures of diamond nanocrystals formed upon pulsed laser induced liquid–solid interfacial reaction, *Chem. Phys. Lett.* 86, 2002, 361.

CAPÍTULO 3: CONDICIONES ÓPTIMAS DE OPERACIÓN EN PLA

El Diseño de Experimentos, DoE, es una herramienta estadística ordenada y estructurada que permite la obtención de un conocimiento profundo sobre la relación entre las variables independientes y dependientes que rigen el comportamiento o respuesta de un sistema en particular^[1,2]. DoE, permite la evaluación de múltiples interacciones entre las variables independientes en un mismo experimento. El diseño de experimentos y las ecuaciones predictivas son herramientas indispensables para la obtención de un espacio de diseño, siendo éste un elemento clave para la calidad del experimento y la confiabilidad de los resultados^[1,3].

Asimismo, DoE, es un conjunto de técnicas y metodologías efectivas que permiten maximizar la cantidad de información recabada de un estudio al mismo tiempo que se minimiza la cantidad de datos colectados^[4,5].

Son diferentes los factores y variables que influyen en la preparación o síntesis de NPs, sus propiedades químicas y físicas dependen, en gran medida, del método mediante el cual son fabricadas^[6]; durante su preparación, diferentes variables afectan sus propiedades; realizando numerosas pruebas cambiando un factor a la vez es un trabajo arduo, tardado, costoso y, frecuentemente los resultados obtenidos llegan a ser confusos. El Diseño de Experimento puede ser aplicado en los métodos de síntesis de nanoestructuras convirtiéndose en una herramienta bastante útil para encontrar las condiciones experimentales óptimas, reducir el número de experimentos y, mediante el empleo de modelos estadísticos y matemáticos, proporcionar una interpretación confiable de los resultados^[6-8]. Este conjunto de técnicas estadísticas permiten también identificar los parámetros críticos que intervienen en calidad del producto, así como la interacción entre ellos. Además, DoE se utiliza para predecir atributos de calidad deseados^[9 - 11]. Dentro de las metodologías del DoE se encuentran los diseños factoriales

empleados, principalmente, para identificar las variables que más influyen en el proceso^[6,12]. El Método de Superficies de Respuesta, RSM por su parte, consiste en una colección de procesos matemático y estadísticos basados en el ajuste de los datos experimentales a través de una función polinomial^[6], es ampliamente usado en procesos químicos y biológicos^[13-15].

3.1.- FUNDAMENTOS DEL DISEÑO DE EXPERIMENTOS

El diseño de un experimento es la secuencia completa de los pasos que se deben tomar de antemano, para planear y asegurar la obtención de toda la información relevante y adecuada del problema bajo investigación, la cual será analizada estadísticamente para obtener conclusiones válidas y objetivas con respecto a los propósitos planteados^[14]. El Diseño de Experimentos, DoE, fue desarrollado en 1920 por Sir Ronald Fisher en la Estación de Investigación de Campo Agrícola Rothamsted en Londres, cuyos experimentos iniciales consistían en la determinación del efecto de varios fertilizantes en diferentes parcelas^[16].

La realización de experimentos tiene por objetivos explorar, estimar o confirmar elementos relevantes del sistema de estudio. El interés primario por lo general, se centra en identificar las relaciones entre las variables de entrada (factores) y el rendimiento de las características de salida^[16]. Desde entonces se ha implementado y desarrollado una ideología estadística concebida como una filosofía de aprendizaje basada en los siguientes principios^[16, 17]:

- (a) Todo el trabajo ocurre en un sistema de procesos interconectados.
- (b) En todos los procesos existe variación.
- (c) Entender y reducir la variación son las claves del éxito^[17].

Como paso inicial, es necesario tener un buen entendimiento del proceso, de esta manera, es posible delimitar cómo las variables de entrada (*inputs*) se transforman para dar origen a la respuestas del sistema, también llamadas variables de salidas (*outputs*) y definen la calidad y propiedades del producto^[16].

Las variables de entrada pueden dividirse en aquellas que son fácilmente controlables y las que no lo son o su control es costoso (Ver Fig. 3.1), dichas variables serán las causantes de la variabilidad que se

pueda presentar en la respuesta del sistema o en las características del producto. Un buen control y optimización de las variables de entrada controlables permitirá minimizar las inconsistencias que aporten las variables de entrada no controlables, esto último forma parte fundamental de la estrategia de diseño robusto^[16,18].

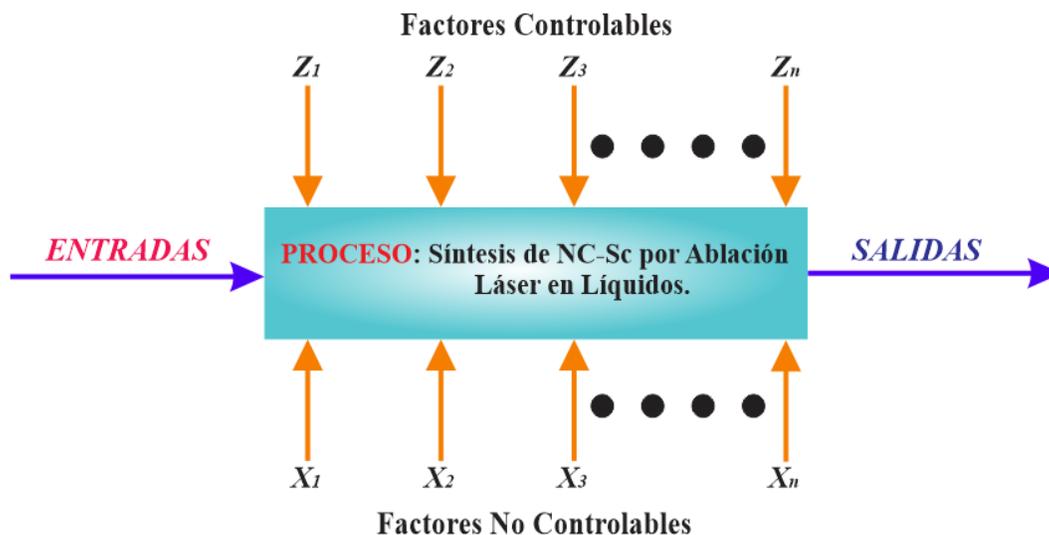


Fig. 3.1. Tipos de variables en un proceso o sistema^[14].

Los factores de entrada también se clasifican en cuantitativos y cualitativos. Para el caso de los factores cuantitativos se debe establecer el intervalo de valores que adquirirán durante el desarrollo del experimento; por otro lado, las variables cualitativas son discretas y refieren un tipo de material, operadores, equipo, tipo de sustancia, etc. A las variables se les asocian niveles, que son valores específicos o configuraciones particulares de los factores que se desean examinar durante el experimento. Las corridas o réplicas con combinaciones de los niveles de los factores o variables cuyo efecto o respuesta se quiere conocer^[16].

Los 3 principios fundamentales del DoE son la aleatorización, replicación y la conformación de bloques^[16,19]. La aleatorización es un método experimental efectivo y confiable para reducir el sesgo experimental y la variación que aportan las fuentes no controlables^[16,20]. La aleatorización disminuye el ruido y asegura que todos los niveles de un factor tienen la misma probabilidad de ser influenciados por éste^[16,21]. La replicación consiste en secuencias aleatorias de ensayos o procesos experimentales y

su ejecución presenta las siguientes ventajas: 1) permite mejorar la exactitud del error experimental, 2) es posible una mejora en la precisión de las interacción entre los factores y 3) la replicación disminuye el error experimental y aumenta la precisión. Por otro lado, se debe tener claro que replicación y repetición no son sinónimos en términos del DoE; en la repetición un mismo experimento, bajo ciertas condiciones y valores de los factores de entrada, se mantiene inalterado un número establecido de veces antes de cambiar las condiciones y/o los valores en las variables de entrada^[16].

Finalmente, la elaboración de bloques consiste en el arreglo en grupos de corridas experimentales semejantes y homogéneas con el propósito de reducir las variaciones provocadas por ruido^[16, 22].

Otro concepto fundamental empleado en la teoría de DoE, es el concepto de grados de libertad, GL, que refiere el número de comparaciones independientes que es posible hacer de un conjunto de datos; en un proceso, el número de grados de libertad es igual a los niveles de un factor menos 1. El número de grados de libertad del experimento completo es el total de observaciones o datos menos 1, mientras que los grados de libertad de las interacciones entre factores es el producto de los grados de libertad de los factores involucrados en la interacción^[16].

3.2.- DISEÑO FACTORIAL GENERAL

Uno de los métodos empleados en el DoE es el Diseño Factorial General, FFE, donde se consideran varios factores cada uno con sus respectivos niveles; por ejemplo, a niveles del factor A , b niveles del factor B , c niveles de factor C , d niveles del factor D , etc. (Ver Fig. 3.2). En general, habrá $abc\dots n$ observaciones totales si se hacen n réplicas del experimento completo. Para aplicar el FFE, se requieren un mínimo de 2 réplicas ($n \geq 2$)^[14]. Cuando los niveles de los factores fueron elegimos expresamente por el experimentador, recibe el nombre de *modelo de efectos fijos*; por otro lado, si los niveles o tratamiento son elegidos como una muestra aleatoria de una población más grande, se le denomina *modelo con efectos aleatorios* o *modelo de los componentes de la varianza*. Para el caso del modelo de efectos fijos, las conclusiones obtenidas del diseño de experimentos se aplican, únicamente, a los niveles del factor considerados en el análisis y se realizan pruebas de hipótesis respecto a las medias de los tratamientos; no es el caso del modelo con efectos aleatorios, donde es posible extender las conclusiones a la totalidad de los tratamientos de la población, se hayan considerado explícitamente en

el análisis o no, y las pruebas de hipótesis se hacen con la finalidad de conocer la variabilidad de los niveles^[14].

Las observaciones de un experimento factorial (para ejemplificar, se tomará el caso de un diseño de 3 factores) pueden expresarse mediante un modelo cuya representación es la siguiente:

$$y_{ijkl} = \mu + \tau_i + \beta_j + \gamma_k + (\tau\beta)_{ij} + (\tau\gamma)_{ik} + (\beta\gamma)_{jk} + (\tau\beta\gamma)_{ijk} + \epsilon_{ijkl} ; \begin{cases} i=1,2,\dots,a \\ j=1,2,\dots,b \\ k=1,2,\dots,c \\ l=1,2,\dots,n \end{cases} \quad (\text{ec. 3.1})$$

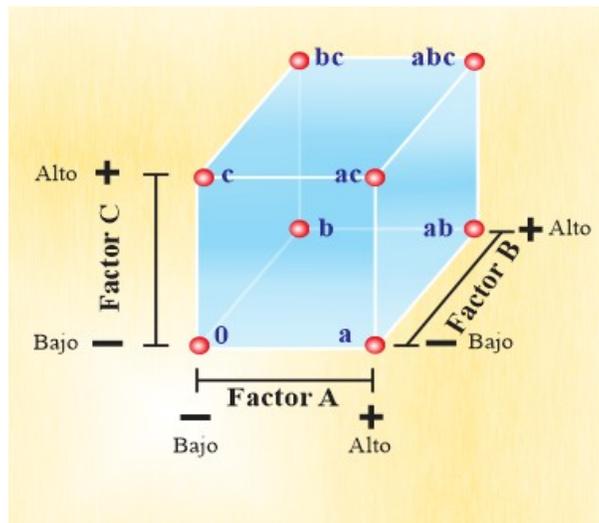


Fig. 3.2. Representación de un diseño factorial 2^3 ^[14].

Donde se asume que los factores A, B, C son fijos y n es el número de réplicas. Lo que se desea conocer y medir del diseño de experimentos para cierto proceso es la variabilidad total de sus partes que lo componen, lo que se conoce como *Análisis de Varianza, ANOVA*, para ello se calcula la suma de cuadrados total que se usa como una medida global de la variabilidad de los datos misma que se calcula como^[14]:

$$SS_T = \sum_{i=1}^a \sum_{j=1}^b \sum_{k=1}^c \sum_{l=1}^n y_{ijkl}^2 - \frac{y_{...}^2}{abcn} \quad (\text{ec. 3.2})$$

Donde $y^2...$ representa el total de todas las observaciones. La suma de los cuadrados de los efectos principales se encuentran a partir de los totales de los factores $A(y_{i...})$, $B(y_{j...})$ y $C(y_{k...})$, las ecuaciones para su cálculo se muestran a continuación^[14]:

$$SS_A = \frac{1}{bcn} \sum_{i=1}^a y_{i...}^2 - \frac{y_{i...}^2}{abcn} \quad (\text{ec. 3.3})$$

$$SS_B = \frac{1}{acn} \sum_{j=1}^b y_{j...}^2 - \frac{y_{j...}^2}{abcn} \quad (\text{ec. 3.4})$$

$$SS_C = \frac{1}{abn} \sum_{k=1}^c y_{k...}^2 - \frac{y_{k...}^2}{abcn} \quad (\text{ec. 3.5})$$

Las interacciones entre dos factores se obtienen a partir de los totales de las celdas formadas por $A \times B$, $A \times C$ y $B \times C$, las fórmulas para el cálculo de dichas interacciones son^[14]:

$$SS_{AB} = \frac{1}{cn} \sum_{i=1}^a \sum_{j=1}^b y_{ij}^2 - \frac{y_{i...}^2}{abcn} - SS_A - SS_B \quad (\text{ec. 3.6})$$

$$SS_{AC} = \frac{1}{bn} \sum_{i=1}^a \sum_{k=1}^c y_{ik}^2 - \frac{y_{i...}^2}{abcn} - SS_A - SS_C \quad (\text{ec. 3.7})$$

$$SS_{BC} = \frac{1}{an} \sum_{j=1}^b \sum_{k=1}^c y_{jk}^2 - \frac{y_{j...}^2}{abcn} - SS_B - SS_C \quad (\text{ec. 3.8})$$

Las interacción entre los 3 factores se expresa de la siguiente manera^[14]:

$$SS_{ABC} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^a \sum_{j=1}^b \sum_{k=1}^c y_{ijk}^2 - \frac{y^2...}{abcn} - SS_A - SS_B - SS_C - SS_{AB} - SS_{AC} - SS_{BC} \quad (\text{ec. 3.9})$$

$$SS_{ABC} = SS_{Subtotales(ABC)} - SS_A - SS_B - SS_C - SS_{AB} - SS_{AC} - SS_{BC} \quad (\text{ec. 3.10})$$

Finalmente, el error asociado al ANOVA para el diseño de experimentos con 3 factores es^[14]:

$$SS_E = SS_T - SS_{Subtotales(ABC)} \quad (\text{ec. 3.11})$$

Los diseños factoriales permiten al experimentador estudiar el efecto conjunto de los factores sobre una variable o respuesta^[16].

3.3.- INTERACCIÓN ENTRE LOS FACTORES

Para la optimización de procesos, el principal problema consiste, en mayor proporción, en la interacción entre los factores que el efecto de los factores por sí solos^[16, 24]. La interacción ocurre cuando el efecto de un parámetro depende del nivel de otro parámetro del proceso, es decir, el efecto de un parámetro en la respuesta o producto del proceso será diferente para distintos valores o niveles de otro factor del proceso. Para el estudio de los efectos de las interacciones, se requiere variar todos los factores simultáneamente^[16, 25]. Una forma analítica para el cálculo de las interacción entre dos factores, A y B por ejemplo, es la siguiente:

$$I_{A,B} = \frac{1}{2}(E_{A,B(+1)} - E_{A,B(-1)}) \quad (\text{ec. 3.12})$$

Donde $E_{A,B(+1)}$ es el efecto de factor A cuando el factor B está en su nivel más alto y $E_{A,B(-1)}$, el efecto del factor A cuando el factor B está en su nivel más bajo^[16].

Otra manera de determinar la interacción entre los factores es mediante el uso de las gráficas de interacción, si las líneas graficadas son paralelas no existe interacción, por el contrario, si las líneas presentan pendientes diferentes sí existe relación entre ellos^[16, 26]. Cuanto más grande es la desviación respecto a las paralelas más intenso es el efecto de interacción^[16, 27]. (Ver Figs. 3.3 y 3.4)

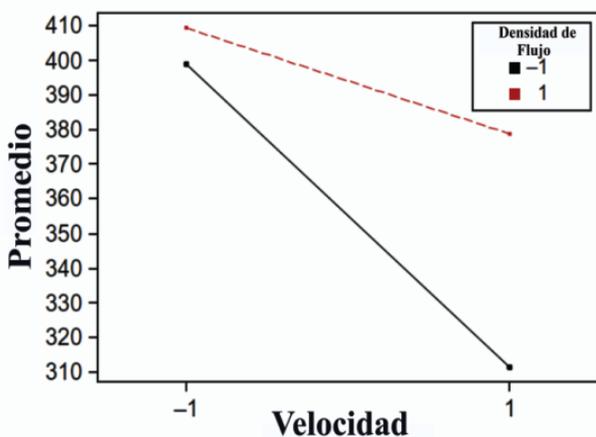


Fig. 3.3. Ejemplo de una interacción fuerte entre 2 factores^[16].

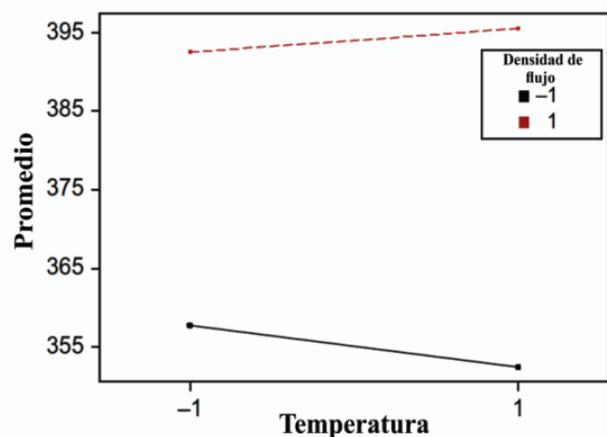


Fig. 3.4. Ejemplo de poca interacción entre 2 factores^[16].

Los tipos de interacción se dividen en dos: a) la sinérgica, donde las líneas graficadas no se cruzan entre ellas^[16, 28] (Ver Figs 3.3 y 3.4) y b) la antagonica, donde las rectas se intersectan en algún punto (Fig. 3.5).

Tal como se muestra en la figura 3.5, en una interacción antagonica, la respuesta promedio del factor B es menos sensitiva cuando el factor A está en su nivel más alto^[16].

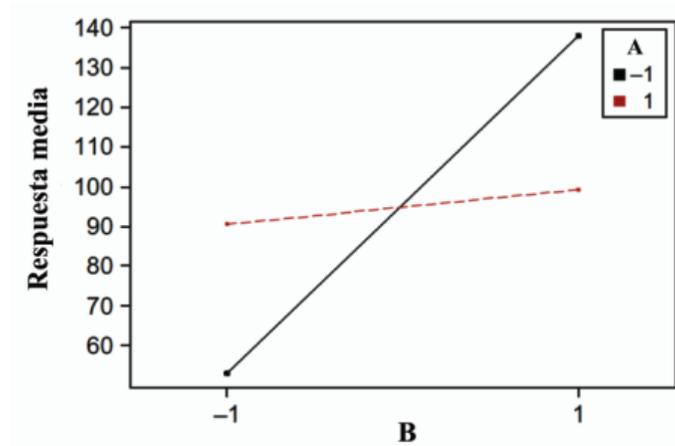


Fig. 3.5. Ejemplo de interacción antagonica entre dos factores^[16].

3.4.- GRÁFICAS REPRESENTATIVAS EN EL DOE

3.4.1.- Gráfica de los efectos principales

Representa la respuesta promedio de los niveles de cada uno de los factores del proceso. Esta gráfica se usa para comparar la intensidad de los efectos de todos los factores, el signo y la magnitud de los efectos principales se interpretan como se describe a continuación:

- El signo de un efecto principal indica la dirección del efecto.
- La magnitud del efecto indica su intensidad^[16].

3.4.2.- Gráfica de Pareto

Esta gráfica permite detectar los factores e interacciones más importantes en el proceso. Muestra el valor absoluto de los efectos y despliega una línea de referencia, los efectos que se extiendan más allá

de dicha línea son considerados potencialmente importantes. Se recomienda comparar los resultados de la gráfica de Pareto con la gráfica de probabilidad normal^[16].

3.4.3.- Gráfica de probabilidad normal (NPP)

Los efectos principales y las interacciones se grafican contra una probabilidad acumulada. Los efectos y las interacciones se representan entorno a una línea recta, se considera que los efectos que influyen más en la respuesta del sistema y, por ende, que se consideran activos son aquellos que más se alejan de esta línea. Además, se asume que el comportamiento del proceso o sistema sigue una distribución normal^[16].

3.4.4.- Gráfica de probabilidad normal de residuales (NPP)

Esta gráfica sirve para determinar si las observaciones se ajustan a una distribución normal; si los residuales (un residual es la diferencia entre una cantidad y un valor promedio o un valor teórico o esperado) caen cercanos a la línea recta implica que se comportan siguiendo una distribución normal. Por el contrario, si los residuales se encuentran lejanos a la recta entonces los datos originales no provienen de una población normal^[14, 16]. (Ver Fig. 3.6)

3.4.5.- Diagrama de caja

También conocido como diagrama de bigotes, muestra el mínimo, el máximo, los cuartiles inferior y superior (percentiles 25 y 75, respectivamente) y la mediana (percentil 50). La caja se extiende del cuartil inferior al cuartil superior y se traza una línea por la mediana que atraviesa la caja. Se trazan dos líneas o bigotes que se extienden de los extremos de la caja hasta los valores mínimo y máximo^[14].

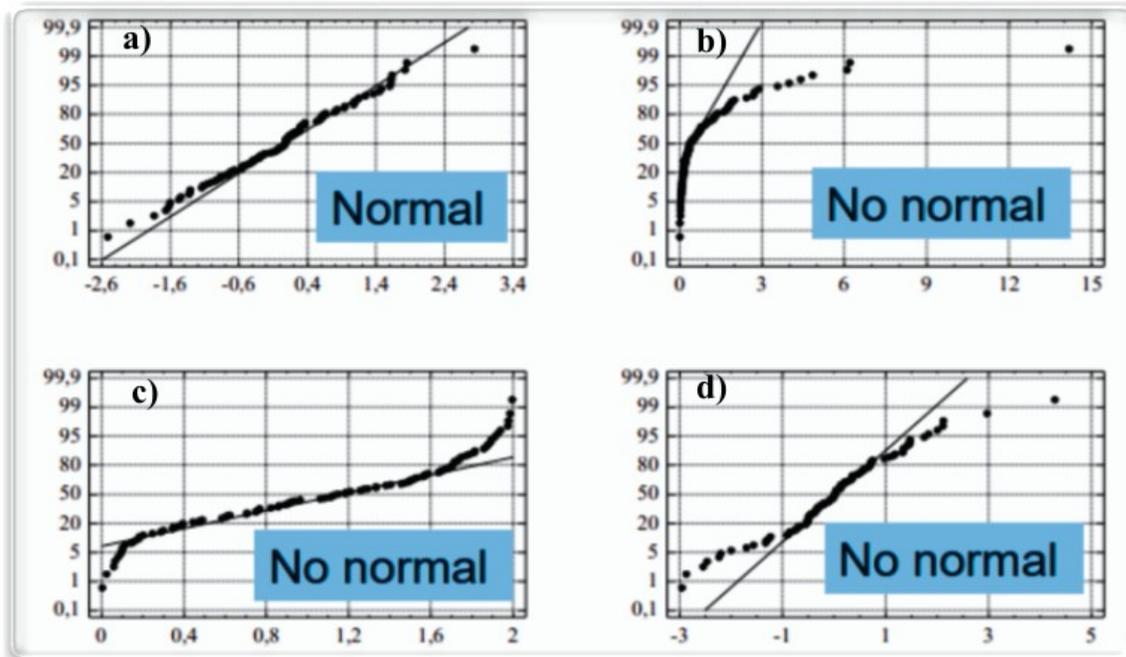


Fig. 3.6. Comparación entre distribución normal de las que no lo son de acuerdo a sus gráficas de distribución normal de residuos. a) Sistema que sigue una distribución normal sus residuos se ajustan al comportamiento lineal, b), c) y d) Comportamiento no normales, los residuos no se ajustan a la línea recta. ^[29].

3.5.- MÉTODO DE SUPERFICIES DE RESPUESTA

Dicho método consiste en el modelado de la respuesta del sistema cuyo comportamiento está influenciado por diversas variables con el propósito de optimizarla.

El primer paso de Método de Superficies de Respuesta, MSR, consiste en encontrar una aproximación adecuada de la relación funcional entre la respuesta y el conjunto de variables independientes. Si la respuesta está modelada por una función lineal de las variables independientes, entonces la función de aproximación es un modelo de primer orden^[14].

$$f(x_i) = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \dots + \beta_k x_k + \epsilon \quad (\text{ec. 3.13})$$

Siendo $f(x_i)$ la respuesta del sistema, x_i son las variables independientes, ϵ es el ruido o error observado. Este modelo es aplicable para regiones relativamente pequeñas donde se esté analizando el comportamiento del sistema.

Si hay una curva en el sistema, se aproxima por un polinomio de orden superior:

$$f(x_i) = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} x_i^2 + \sum_{i < j} \beta_{ij} x_i x_j + \epsilon \tag{ec. 3.14}$$

Cuando se está en un punto de la superficie de respuesta que está apartado del óptimo, como en el caso de las condiciones de operación actuales, el sistema presenta una curva moderada y el modelo de primer orden será apropiado. El objetivo es llevar al experimentador de manera rápida y eficiente por la trayectoria del mejoramiento hasta la vecindad general del óptimo. Una vez que se ha encontrado la región del óptimo, es posible emplear un modelo más elaborado (Ver Fig. 3.7).

El propósito primordial del MSR es determinar las condiciones óptimas de operación o determinar una región del espacio de los factores en la que se satisfagan los requerimientos de operación^[14]. (Ver Fig. 3.7)

El método de ascenso más pronunciado es un procedimiento para moverse secuencialmente sobre la trayectoria del ascenso más pronunciado, es decir, en la dirección del incremento máximo de la respuesta. Si lo que se pretende es una minimización, entonces la técnica se llama método del descenso más pronunciado^[14].

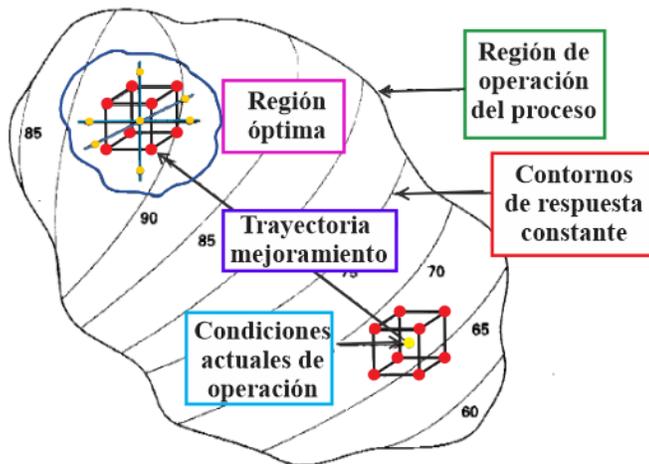


Fig. 3.7. Carácter secuencial del MSR.

3.5.1.- Función de respuesta

La función:

$$Y = f(x_1, x_2, x_3, \dots, x_n) \quad (\text{ec. 3.15})$$

que relaciona a Y a los k factores representa una superficie. Con k factores la superficie está en $k+1$ dimensiones^[30]. (Ver Fig. 3.8)

3.5.2.- Gráfica de contornos

Los valores iguales de respuesta se grafican en un plano donde los ejes coordenados representan los niveles de los factores. Cada curva representa un valor específico de la altura de la superficie, es decir, un valor de \hat{Y} . Este tipo de gráfica ayuda a enfocar la atención en los niveles de los factores a los cuales ocurre un cambio en la altura de la superficie^[30].

3.5.3.- Tabla ANOVA para el Método de Superficies de Respuestas

El análisis de los datos se presenta en una tabla de análisis de varianza en la cual se presentan las diferentes fuentes de variación que contribuyen a la variación total de los datos. La variación total recibe el nombre de suma de cuadrados total SS_T , y se calcula como^[30]:

$$SS_T = \sum_{i=1}^N (y_i - \bar{y})^2 \quad (\text{ec. 3.16})$$

donde y_i es el valor observado en la i -ésima corrida. La suma de cuadrado se compone por la suma de cuadrados debido a la regresión y la suma de cuadrados residual; la primera de ellas se calcula a partir de la fórmula^[30]:

$$SS_R = \sum_{i=1}^N (\hat{y}_i - \bar{y})^2 \quad (\text{ec. 3.17})$$

donde \hat{y}_i es el valor del dato i-ésimo en el modelo ajustado. La suma de cuadrados residual se obtiene a partir de la ecuación:

$$SS_E = \sum_{i=1}^N (y_i - \bar{y}_i)^2 \quad (\text{ec. 3.18})$$

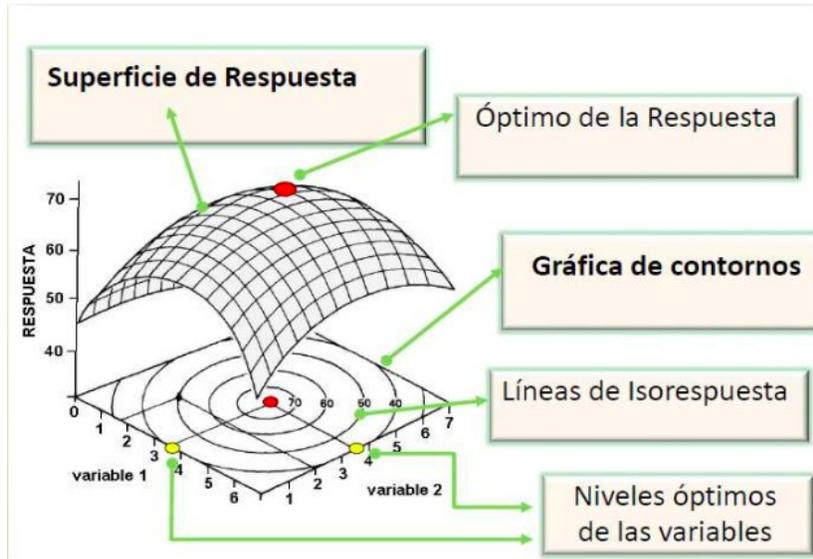


Fig. 3.8. Superficie de respuesta y curvas de contorno^[30].

La tabla ANOVA queda de la siguiente manera:

Fuente	Grados de Libertad	Suma de cuadrados	Media de Cuadrados	F
Factor A	$a - 1$	SS_A	$\frac{SS_A}{a - 1}$	$\frac{SS_A}{SS_R}$
Factor B	$b - 1$	SS_B	$\frac{SS_B}{b - 1}$	$\frac{SS_B}{SS_R}$
Interacción	$(a - 1)(b - 1)$	SS_{AB}	$\frac{SS_{AB}}{(a - 1)(b - 1)}$	$\frac{SS_{AB}}{SS_R}$
Residual	$ab(n - 1)$	SS_R	$\frac{SS_R}{ab(n - 1)}$	
Total	$abn - 1$	SS_T		

Tabla 3.1. ANOVA para el Método de Superficies de Respuesta^[31,32].

3.5.4.- Descomposición de la varianza

Se emplearán los siguientes contrastes de hipótesis^[32]:

$$H_0: \alpha_1 = \dots = \alpha_a = 0 \text{ (el factor A no influye)}$$

$$H_1: \text{algún } \alpha_i \neq 0 \text{ (el factor A influye)}$$

$$H_0: \beta_1 = \dots = \beta_b = 0 \text{ (el factor B no influye)}$$

$$H_1: \text{algún } \beta_i \neq 0 \text{ (el factor B influye)}$$

$$H_0: (\alpha\beta)_{11} = \dots = (\alpha\beta)_{ab} = 0 \text{ (no hay interacción)}$$

$$H_1: \text{algún } \alpha\beta_{ij} \neq 0 \text{ (hay interacción)}$$

Entonces:

I.- Rechazamos $H_0: \alpha_1 = \dots = \alpha_a = 0$ al nivel α cuando:

$$F_A > F_{a-1, ab(n-1); \alpha} \quad (\text{ec. 3.19})$$

II.- Rechazamos $H_0: \beta_1 = \dots = \beta_b = 0$ al nivel α cuando:

$$F_B > F_{b-1, ab(n-1); \alpha} \quad (\text{ec. 3.20})$$

III.- Rechazamos $H_0: (\alpha\beta)_{11} = \dots = (\alpha\beta)_{ab} = 0$ al nivel α cuando^[32]:

$$F_{AB} > F_{(a-1)(b-1), ab(n-1); \alpha} \quad (\text{ec. 3.21})$$

3.5.5.- Prueba de la significancia de los coeficientes

La prueba de significancia de la ecuación ajustada tiene por hipótesis nula e hipótesis alternativa:

$$H_0: \text{Todas las } \beta_i \text{ (excluyendo } \beta_0) \text{ son cero.}$$

$$H_A: \text{Al menos una } \beta_i \text{ (excluyendo } \beta_0) \text{ es diferente de cero.}$$

La prueba supone que el error se comporta normalmente. El estadístico F es el que se emplea y está dado por^[30]:

$$F = \frac{SS_R / (p-1)}{SS_E / (N-p)} \quad (\text{ec. 3.22})$$

Éste se compara con una $F_{(p-1, N-p)}$, si F calculada excede este valor la hipótesis nula se rechaza con un nivel de confianza de α , recordar que N es el total de corridas o réplicas del experimento y p , representa los grados de libertad del sistema. Además, es posible hacer una prueba de ajuste del modelo con la R^2 , que es la proporción total de la variación de las y_i (y_{ijk}) con respecto a la media y se calcula de la siguiente manera^[30]:

$$R^2 = \frac{SS_R}{SS_T} \quad (\text{ec. 3.23})$$

3.5.6.- Prueba de falta de ajuste

La falta de ajuste se presenta por la no planaridad o la curvatura de la superficie de respuesta, ésta no se detecta debido a la exclusión de términos cuadráticos (o cúbicos) o de los términos de producto cruzado que se refieren al efecto de la interacción entre los factores. La prueba de falta de ajuste requiere que el diseño satisfaga:

- El número de los distintos puntos del diseño, n , debe exceder el número de términos en el modelo ajustado, es decir, $n > k+1$.
- Al menos 2 réplicas deben recolectarse en uno o más puntos del diseño para estimar la varianza del error.
- Los valores del error aleatorio deben asumir una distribución normal e independiente con una varianza común σ^2 ^[30].

Al cumplirse las dos primeras, la suma de cuadrados residual tiene dos fuentes de variación; la primera es la falta de ajuste del modelo ajustado (debido a la exclusión de términos de mayor orden) y la segunda es la variación del error puro, los cuales se calcula a partir de:

$$SS_{\text{error-puro}} = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^M (y_{ij} - \bar{y}_i)^2 \quad (\text{ec. 3.24})$$

donde \bar{y}_i es el promedio de las M observaciones en la i -ésima observación.

$$SS_{\text{Falta-Ajuste}} = SS_E - SS_{\text{error-puro}} \quad (\text{ec. 3.25})$$

$$SS_{Falta-Ajuste} = \sum_{i=1}^N M(\hat{y}_i - \bar{y}_i)^2 \quad (\text{ec. 3.26})$$

donde \hat{y}_i es el valor de la respuesta en el i -ésimo punto del diseño.

La prueba de adecuación del modelo ajustado es:

$$F = \frac{SS_{Falta-Ajuste}/n-p}{SS_{Error-Puro}/N-n} \quad (\text{ec. 3.27})$$

La hipótesis de suficiencia de ajuste con un nivel α de significancia se rechaza cuando el valor calculado del estadístico es mayor a $F_{(n-p, N-n, \alpha)}$. Cuando la F calculada no es mayor el cuadrado medio residual es utilizado para estimar σ^2 y también se usa para probar la significancia del modelo ajustado^[30].

Cuando la hipótesis de suficiencia de ajuste se rechaza, se debe elevar el grado del modelo aumentando términos del producto cruzado y/o términos de mayor grado. Si se requieren observaciones adicionales para estimar todos los coeficientes, se añaden, se colectan los datos y se vuelve hacer el análisis^[30].

Si no rechaza la hipótesis se infiere que la superficie es plana. Una vez que se tiene la ecuación y se ha probado el ajuste se buscan niveles que mejoren los valores de respuesta^[30].

3.5.7.- Valor p

El valor p es una probabilidad que mide la evidencia en contra de la hipótesis nula. Las probabilidades más bajas proporcionan una evidencia más fuerte en contra de la hipótesis nula.

Para determinar si el modelo explica la variación en la respuesta, compare el valor p del modelo con el nivel de significancia para evaluar la hipótesis nula. La hipótesis nula del modelo es que el modelo no explica ninguna variación en la respuesta. Por lo general, un nivel de significancia (denotado como α o alfa) de 0.05 funciona adecuadamente. Un nivel de significancia de 0.05 indica un riesgo de 5% de concluir que el modelo explica la variación en la respuesta cuando no es así^[33].

3.5.8.- Localización de puntos estacionarios

Los puntos estacionarios pueden ser:

- Un punto de máxima respuesta.
- Un punto de mínimo respuesta.
- Un punto silla. (Ver Fig. 3.9)

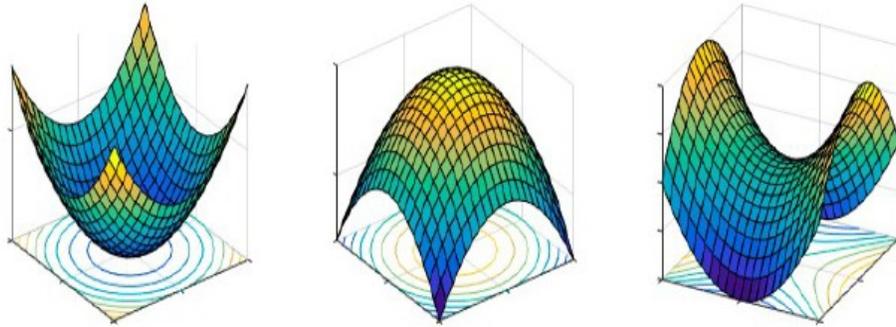


Fig. 3.9. Puntos estacionarios en una superficie de respuesta, de izquierda a derecha, punto mínimo, punto máximo y un punto silla^[14].

Usando la notación matricial para el ajuste del modelo cuya ecuación es:

$$\hat{Y} = \hat{\beta}_0 + X' b + X' B X \tag{ec. 3.28}$$

donde

$$X = \begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \\ \vdots \\ x_n \end{bmatrix}, \quad b = \begin{bmatrix} \hat{\beta}_1 \\ \hat{\beta}_2 \\ \vdots \\ \hat{\beta}_n \end{bmatrix} \quad \text{y} \quad B = \begin{bmatrix} \hat{\beta}_{11} & \hat{\beta}_{12} & \dots & \hat{\beta}_{1n} \\ \frac{\hat{\beta}_{12}}{2} & \hat{\beta}_{22} & \dots & \hat{\beta}_{2n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \hat{\beta}_{1n} & \hat{\beta}_{2n} & \dots & \hat{\beta}_{nn} \end{bmatrix}$$

b es el vector de coeficientes de regresión de primer orden de dimensión $n \times 1$ y B es una matriz simétrica de $n \times n$ cuya diagonal principal está formada por los coeficientes de los términos cuadráticos β_{ii} , mientras que las entradas fuera de la diagonal corresponden a un medio del valor de los coeficientes cuadráticos mixtos β_{ij} , con $i \neq j$ ^[14, 30].

La derivada de \hat{Y} con respecto al vector X igualada a cero es:

$$\frac{\partial \hat{Y}}{\partial X} = b + 2 B X = 0 \tag{ec. 3.29}$$

El punto estacionario es la solución de la ecuación: $x_0 = -\frac{1}{2} \mathbf{B}^{-1} \mathbf{b}$ (ec. 3.30)

y sustituyéndolo en la ecuación matricial: $\hat{Y}_0 = \hat{\beta}_0 + \frac{1}{2} x'_0 \mathbf{b}$ (ec. 3.31)

posteriormente, se debe determinar si el punto estacionario se trata de un máximo, mínimo o punto silla; para ello se usa un nuevo conjunto de variables que puede ser $W_1, W_2, W_3, \dots, W_n$, siendo éstas los ejes principales de la superficie de respuesta que se interceptan en el punto estacionario. De esta forma, la superficie queda expresada como^[14,30]:

$$\hat{Y} = \hat{Y}_0 + \lambda_1 W_1^2 + \lambda_2 W_2^2 + \dots + \lambda_n W_n^2 \quad \text{con } \lambda_i = \text{constantes.} \quad (\text{ec. 3.32})$$

A la ecuación 3.29 se le llama ecuación canónica. Los λ_i son valores propios de la matriz \mathbf{B} , si éstos son positivos el punto estacionario es un mínimo, si los valores de λ_i son negativos entonces es un punto máximo y si tiene valores tanto positivos como negativos entonces es un punto silla (Ver Fig. 3.8)^[14,30].

3.5.9.- Intervalos de Confianza (IC) y de Predicción (IP)

Un intervalo de confianza es un rango de valores, derivado de los estadísticos de la muestra, que posiblemente incluya el valor de un parámetro de población desconocido. Debido a su naturaleza aleatoria, es poco probable que dos muestras de una población en particular produzcan intervalos de confianza idénticos^[33]. Para el cálculo de los ICs, al nivel de $1 - \alpha$, se aplica la siguiente fórmula:

$$\hat{Y} \pm t_{n-2; 1-\frac{\alpha}{2}} \cdot \hat{\sigma} \cdot \sqrt{\frac{1}{n} + \frac{(x_i - \bar{X})^2}{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{X})^2}} \quad (\text{ec. 3.33})$$

donde \hat{Y} es la respuesta del sistema, $\hat{\sigma}$ es la desviación estándar, x_i son cada una de las mediciones, \bar{X} es la media, el término $t_{n-2; 1-\frac{\alpha}{2}}$ es el estadístico de prueba que, en este caso es la *t* de Student, pero se debe de ajustar al estadístico de prueba que se esté empleando en el análisis^[34].

Por otro lado, un intervalo de predicción proporciona un rango de valores probables para una respuesta individual^[33]. Se calcula de la siguiente manera^[34]:

$$\hat{Y} \pm t_{n-2; 1-\frac{\alpha}{2}} \cdot \hat{\sigma} \cdot \sqrt{1 + \frac{1}{n} + \frac{(x_i - \bar{X})^2}{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{X})^2}} \quad (\text{ec. 3.34})$$

REFERENCIAS

- ^[1] J. Zuo, *et al.*, Design space approach in the development of esculetin nanocrystals by a small-scale wet-bead milling process, *Journal of Drug Delivery Science and Technology* 55, 2020,101486.
- ^[2] F.R. Louren.o, F.L. Francisco, M.R.S. Ferreira, T.D.J.A. Pinto, R. L.benberg, N. Bou-Chacra, Design space approach for preservative system optimization of an antiaging eye fluid emulsion, *J. Pharm. Pharm. Sci.*, 2015.
- ^[3] ICH, Q8 (R2), Guidance for Industry, ICH Harmon, Tripart. Guidel., 2009.
- ^[4] S. 232 Mahmoudi *et al.*, Design of experiment approach to the optimization of diffusion process on nanoscopic silicon solar cell, *Journal of Alloys and Compounds* (803), 2019 p.p. 231 – 239.
- ^[5] J.K. Telford, A Brief Introduction to Design of Experiments, Johns Hopkins APL Technical Digest, 224 (27), Number 3, 2007, p.p. 224 – 232.
- ^[6] T. Musumeci, *et al.*, Design and optimization of PEGylated nanoparticles intended for Berberine Chloride delivery, *Journal of Drug Delivery Science and Technology* (52), 2019, p.p. 521 – 530.
- ^[7] Q. Wang, C.H. Wong, H.Y.E. Chan, W.Y. Lee, Z. Zuo, Statistical Design of Experiment (DoE) based development and optimization of DB213 in situ thermosensitive gel for intranasal delivery, *Int. J. Pharm.* (539), 2018, p.p. 50 – 57.
- ^[8] C. Carbone, B. Tomasello, B. Ruozi, M. Renis, G. Puglisi, Preparation and optimization of PIT solid lipid nanoparticles via statistical factorial design, *Eur. J. Med. Chem.* (49), 2012, p.p. 110 –117.
- ^[9] A. Nair, *et al.*, Application of quality by design for optimization of spray drying process used in drying of Risperidone nanosuspension, *Powder Technology* (342), 2019, p.p. 156 – 165.
- ^[10] S. Kumar, R. Gokhale, D.J. Burgess, Quality by Design approach to spray drying processing of crystalline nanosuspensions, *Int. J. Pharm.* (464), 2014, p.p. 234 – 242.
- ^[11] S. Verma, Y. Lan, R. Gokhale, D.J. Burgess, Quality by design approach to understand the process of nanosuspension preparation, *Int. J. Pharm.* (377), 2009, p.p. 185 – 198.
- ^[12] A.F. Ribeiro, C.T.G. Ferreira, J.F. dos Santos, L.M. Cabral, V.P. de Sousa, Design of experiments for the development of poly(d,l-lactide-co-glycolide) nanoparticles loaded with *Uncaria tomentosa*, *J. Nanoparticle Res.* (17), 2015, p.p. 69.
- ^[13] Z. Lalegani and S.A., Optimization of synthesis for shape and size controlled silver nanoparticles using response surface methodology, *Seyyed Ebrahimi, Colloids and Surfaces A* 595, 2020, 124647.
- ^[14] Douglas C. Montgomery, *Design and Analysis of Experiments*, ninth edition, John Wiley & Sons, Inc., 2017 s.l.
- ^[15] Yusuf Nazir, Shuwahida Wahida, *et al.*, Optimization of culture conditions for enhanced growth, lipid and docosahexaenoic acid (DHA) production of aurantiochytrium SW1 by response surface methodology, *Sci. Rep.* 8 (2018) 8909.
- ^[16] Jiju Antony, *Design of Experiments for Engineers and Scientists*, 2nd edition, Elsevier, 2014.
- ^[17] Snee, R., Statistical thinking and its contribution to total quality. *Am. Stat.* 44 (2), 1990, p.p. 116 – 121.
- ^[18] Roy, K., *Design of Experiments Using the Taguchi Approach*. John Wiley & Sons, USA, 2001.
- ^[19] Antony, J., Some key things industrial engineers should know about experimental design. *Logistics Inf. Manage.* 11 (6), 1998, p.p. 386 – 392.

- ^[20] Leon, R.V., Shoemaker, A., Tsui, K-L., Discussion on planning for a designed industrial experiment. *Technometrics* 35 (1), 1993, p.p. 21 – 24.
- ^[21] Barker, T.B., *Engineering Quality by Design-Interpreting the Taguchi Approach*. Marcel Dekker Inc., New York, 1990, USA.
- ^[22] Bisgaard, S., Blocking generators for small 2^{k-p} designs. *J. Qual. Technol.* 26 (4), 1994, p.p. 288 – 296.
- ^[23] Belavendram, N., *Quality by Design: Taguchi Techniques for Industrial Experimentation*. Prentice-Hall, UK, 1995.
- ^[24] Logothetis, N., *Managing for Total Quality*. Prentice-Hall, London, UK, 1994.
- ^[25] Anderson, M.J., Whitcomb, P.J., *DOE Simplified: Practical Tools for Effective Experimentation*. Productivity Inc., Portland, OR, 2000.
- ^[26] Barton, R., *Graphical Methods for the Design of Experiments*. Springer-Verlag, New York, NY, 1990.
- ^[27] Antony, J., Kaye, M., Key interactions. *Manuf. Eng.* 77 (3), 1998, p.p. 136–138.
- ^[28] Gunst, R.F., Mason, R.L., *How to Construct Fractional Factorial Experiments*. ASQC Quality Press, Milwaukee, WI, 1991.
- ^[29] Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales, *Diseño de Experimentos y Regresión*, Laboratorio de Estadística, Universidad Politécnica de Madrid, Curso (19/20), p.p. 65 – 67.
- ^[30] Cornell, J. *Experiments with mixtures*. Editorial Jhon Wiley and Sons, Inc. USA, 2nd ed. 1990.
- ^[31] Nóchez Hernández Joaquín, Ventura Hernández Alan Jesús, *Tesis: Metodología de Superficie de Respuesta (MSR), conceptos y aplicación para obtener el valor óptimo de un experimento*, Facultad de Ciencias Naturales y Matemática, Universidad de El Salvador, San Salvador, 2009.
- ^[32] Universidad Carlos III Madrid, *Modelos de diseños factoriales y diseños 2^k* , Departamento de Estadística.
- ^[33] Minitab Statistical Software, *Valor p*, Minitab, LLC. All Rights Reserved, 2020.
- ^[34] Szretter Noste, María Eugenia, *Apunte de Regresión Lineal*, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires, 2017, p.p. 56 – 60.

CAPÍTULO 4: DISEÑO EXPERIMENTAL

El desarrollo experimental se divide en dos secciones, la primera de ellas consiste en la fabricación de los NCs – Si por ablación láser en líquido para demostrar las propiedades fotoluminiscentes del silicio al adquirir la escala nanométrica a partir de su caracterización óptica; la segunda parte es el estudio de cráteres efectuados al establecer parámetros particulares de las variables seleccionadas, las cuales fueron energía del láser, número de pulsos y distancia focal de la lente usada en el montaje óptico durante el proceso de ablación.

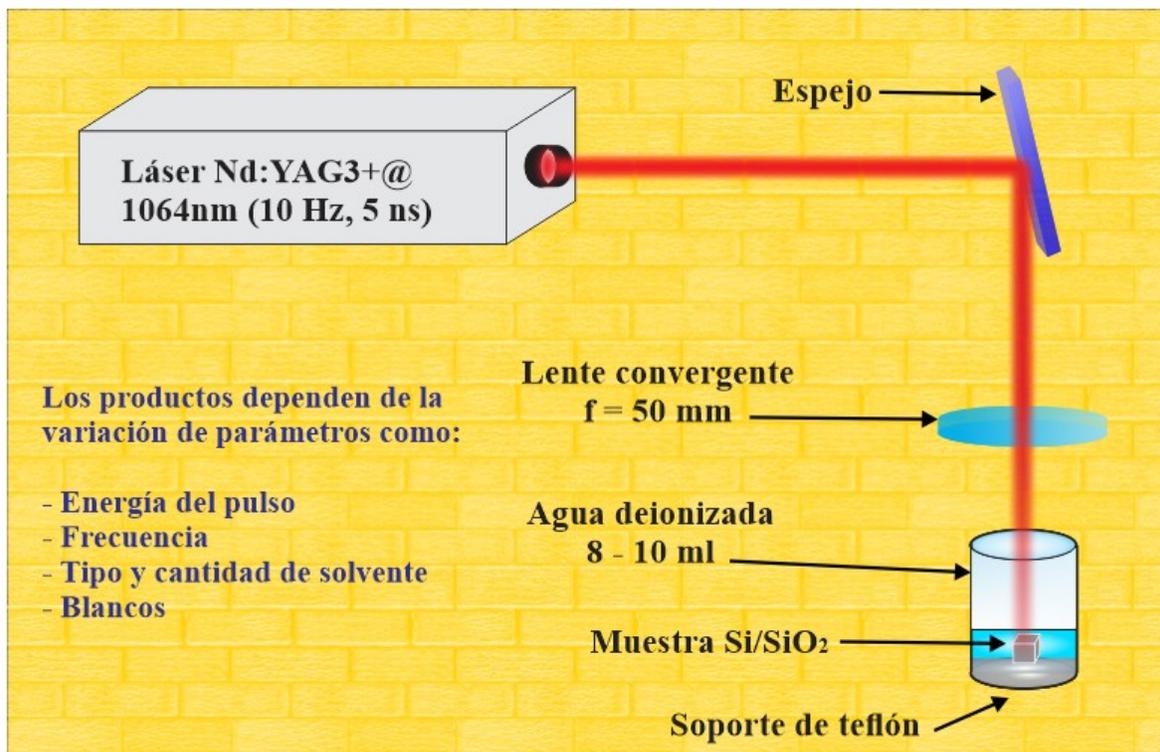


Fig. 4.1. Configuración experimental (set up) de la síntesis de NCs – Si^[1].

4.1.- FOTOLUMINISCENCIA

Para llevar a cabo el proceso de ablación láser, se montó la configuración experimental que se muestra en la Fig. 4.1. El láser pulsado empleado fue un Quantel Brilliant B (Ver Fig. 4.2) el armónico de 1064 nm, a una frecuencia de 10 Hz y duración de pulso de 5 ns, lente convergente ThorLabs de distancia focal $f = 50$ mm y blancos de Si y SiO₂ con 99.99% de pureza.

Se realizaron pruebas a 35 min de ablación, 20 min y después considerando un número total de pulsos que incidían sobre la muestra contabilizando 2000 pulsos en total.

A las muestras resultantes se les obtuvo los espectros de absorbancia, de excitación y de emisión empleando los equipos Cary 5000 (Ver Fig. 4.3) y Fluorolog 3 – 3 (Ver Fig. 4.4).

Posteriormente, se realizó un estudio de cráteres con el propósito de identificar las mejores condiciones para la síntesis de NCs – Si y generar distribuciones de tamaños homogéneos y menores a 10 nm. Para dicho estudio se escogieron 3 factores a variar; éstos fueron la energía del láser, el foco de la lente y el número de pulsos. Los valores que se escogieron para estas variables fueron los siguientes:

Factor	Nombre	Niveles	Nomenclatura
<i>A</i>	Foco de la lente	2 ($f_1 = 5.0$ cm y $f_2 = 5.4$ cm)	$a = 2$
<i>B</i>	Energía Láser	4 (375 μ s, 400 μ s, 425 μ s y 450 μ s)	$b = 4$
<i>C</i>	Número de pulsos	10 (de 1 a 10 pulsos)	$c = 10$

Tabla 4.1. Factores considerados en el estudio de cráteres.



Fig. 4.2. Láser pulsado Quantel Brilliant^[5].



Fig. 4.3. Espectrofotómetro UV – Vis NIR Cary 5000^[6].



Fig. 4.4. Espectrofluorómetro Fluorolog- 3^[7].

4.2.- ESTUDIO DE CRÁTERES

Una vez que se escogieron las variables, se realizó la ablación láser sobre el blanco de silicio considerando cada una de las combinaciones de los factores de la Tabla 4.1. De los cráteres realizados, se tomaron fotografías con el Microscopio de Campo Oscuro usando cada uno de los objetivos (10x, 20x, 50x y 100x), de esta manera, se establece un nuevo parámetro N = número de réplicas de experimento, en este caso, cada réplica está dada por cada medida obtenida de cada objetivo del microscopio, por tanto, existen $N = 4$ réplicas.

Finalmente, se tiene que el total de combinaciones son:

$$n = a \cdot b \cdot c \cdot N = 2(4)(10)(4) = 320 \quad (\text{ec. 4.1})$$

Las imágenes de los cráteres fueron analizadas y se realizó una estimación de los diámetros con la finalidad de aproximar las condiciones favorables para la obtención de los NCs – Si de las características requeridas. Debido a que, para su formación, influyen diversas variables físicas así como el ambiente termodinámico que se desarrolle al interactuar el pulso láser con el blanco y el medio donde está inmerso, la aplicación de herramienta estadística nos permitirá aproximarnos a los valores de los factores que promuevan el ambiente físico óptimo para la formación de los NCs – Si con tamaños homogéneos y menores a los 10 nm.

Siendo la ablación láser en líquidos un proceso que depende de diversas variables y de la combinación de ellas, resulta ser un candidato perfecto al cual es posible aplicarle la herramienta estadística conocida como Diseño de Experimentos, DoE. La Tabla 4.2 muestra los pasos a seguir para adaptar la metodología de DoE al proceso de ablación láser en líquidos.

Las técnicas empleadas fueron dos; el Diseño Factorial General y el Método de Superficies de Respuesta. Para cada uno de los casos los datos se acomodaron en bloques y fueron analizados mediante el uso del programa estadístico de Minitab 18, cada técnica arroja su propia tabla ANOVA y sus gráficas representativas, mismas que deben ser comparadas para determinar las coincidencias y cuál técnica resulta más certera y eficiente para cumplir con el objetivo de acercarse a la región del óptimo. Cabe recalcar que, durante la generación de los cráteres por ablación láser se realizaron dos réplicas experimentales en cada una de las cuales se comparan los hechos con el foco de $f = 5.0$ cm con los cráteres generados con el foco de 5.4 cm. Algunas de las imágenes obtenidas por el microscopio de campo oscuro se muestran al final de este capítulo.

Pasos en el DoE	Aplicando en Ablación Láser
1) Identificación y exposición del tema.	Fabricación de NC-Si de tamaños homogéneos mediante Ablación Láser Pulsada.
2) Elección de los factores, niveles y rangos.	Energía del Láser (375 μ s – 450 μ s), foco de lente convergente (5.0 cm – 5.4 cm) y número de pulsos (1 – 10 pulsos).
3) Selección de la variable de respuesta.	Diámetro de cráter.
4) Elección del diseño experimental.	Ablación láser en líquidos, empleando un láser Nd:YAG+@ 1064 nm (10Hz, 5 ns). Lente convergente de $f = 50$ cm y blancos de Si.
5) Realización del experimento.	Ver inicio de capítulo 4.
6) Análisis estadístico de los datos.	Aplicación de un Diseño Factorial General y un Método de Superficie de Respuesta.
7) Conclusiones.	Ver capítulo de Conclusiones.

Tabla 4.2. Metodología de DoE aplicada a la Ablación Láser en Líquidos^[8].

4.3.- EVOLUCIÓN DE CRÁTERES

Las imágenes de los cráteres obtenidas por el microscopio de campo oscuro exhiben su evolución cuando se modifican los parámetros de las variables energía, número de pulsos y foco de la lente. Estas pruebas se llevaron a cabo en bloques, el primero y el segundo se realizaron con la distancia focal $f = 5.0$ cm, de 1 a 10 pulsos y considerando los cuatro valores de la energía mencionados en el procedimiento experimental; el bloque 3 se realizó con $f = 5.4$ cm. Se repitieron las condiciones de los bloque 1 y 2 para reducir la incertidumbre en las medidas de los diámetros de los cráteres. La Fig. 4.5 muestra la evolución de los cráteres hechos con 1 a 4 pulsos a una distancia focal de $f = 5.0$ cm y una energía de $450 \mu\text{s}$, se compara la imagen de un mismo cráter tomada a todos los objetivos de microscopio (10x, 20x, 50x y 100x).

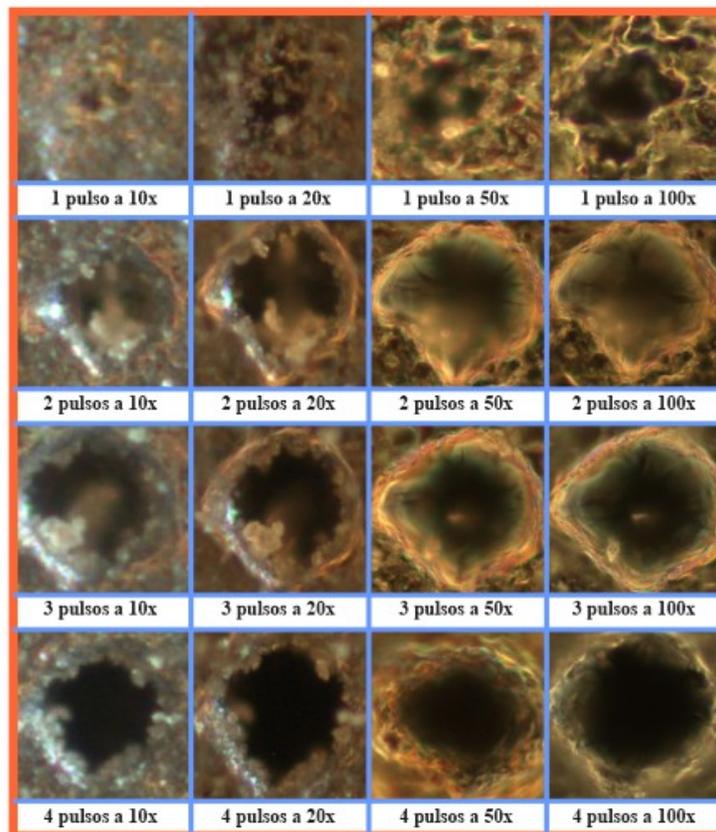


Fig. 4.5. Comparación a diferentes objetivos de microscopio de los cráteres hechos con 1 a 4 pulsos, $450 \mu\text{s}$ de energía y $f = 5.0$ cm.

Las figuras 4.6 y 4.7 muestran la continuación de los cráteres producidos bajo las condiciones ya mencionadas pero ahora con número de pulsos de 5 a 10, comparando las imágenes con los cuatro objetivos de microscopio. De cada imagen se midieron los diámetros y se realizó el análisis estadístico correspondiente para determinar el efecto de las variables de entrada en la respuesta del sistema.

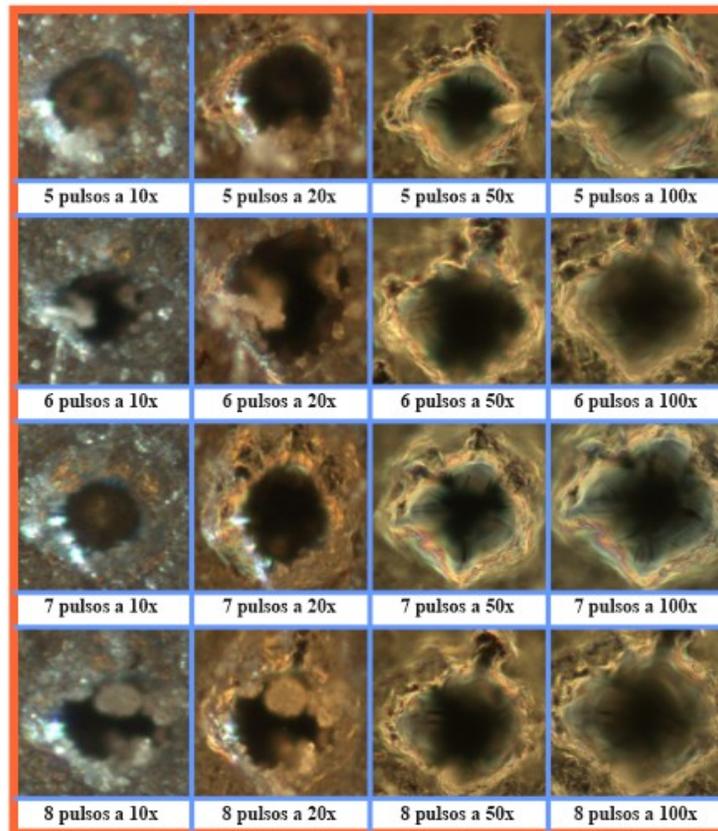


Fig. 4.6. Comparación a diferentes objetivos de microscopio de los cráteres hechos con 4 a 8 pulsos, 450 μ s de energía y $f = 5.0$ cm.

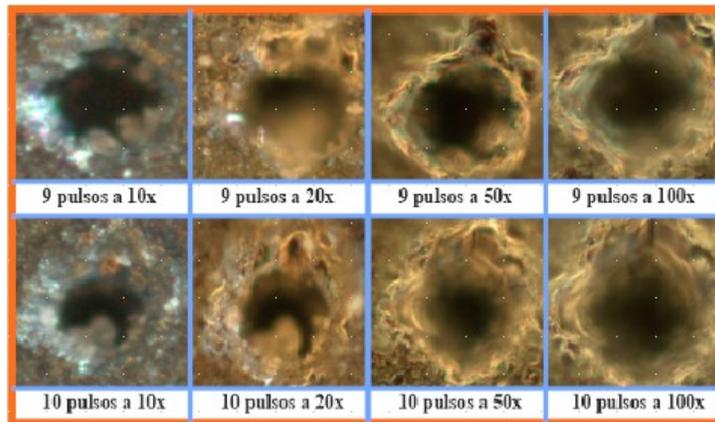


Fig. 4.7. Comparación a diferentes objetivos de microscopio de los cráteres hechos con 9 y 10 pulsos, $450 \mu\text{s}$ de energía y $f = 5.0 \text{ cm}$.

Las Figs. 4.8, 4.9 y 4.10, exhiben la evolución de los cráteres bajo las condiciones de $400 \mu\text{s}$ de energía, distancia focal de 5.0 cm y generados desde 1 hasta 10 pulsos.

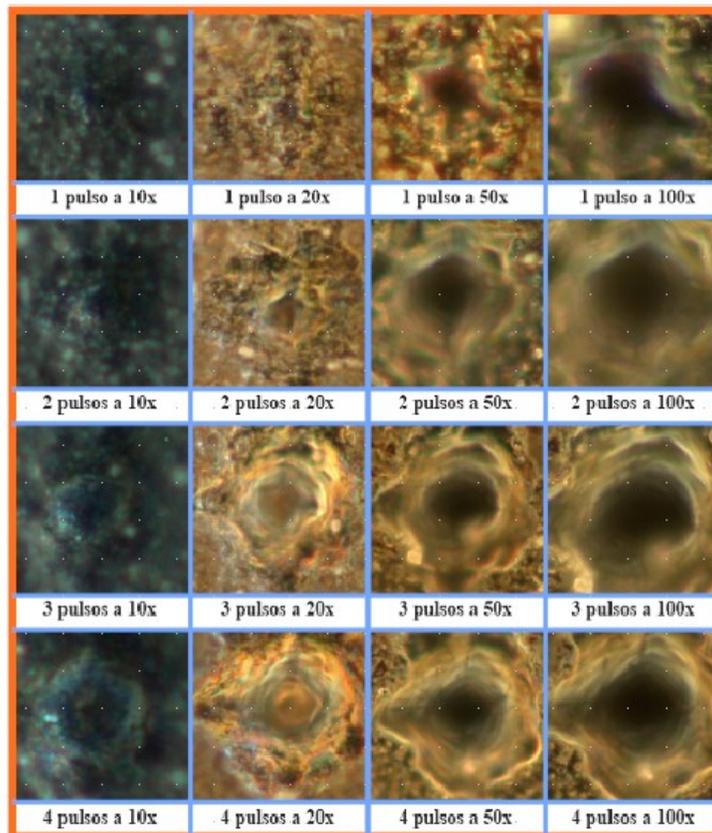


Fig. 4.8. Comparación a diferentes objetivos de microscopio de los cráteres hechos con 1 a 4 pulsos, $400 \mu\text{s}$ de energía y $f = 5.0 \text{ cm}$.

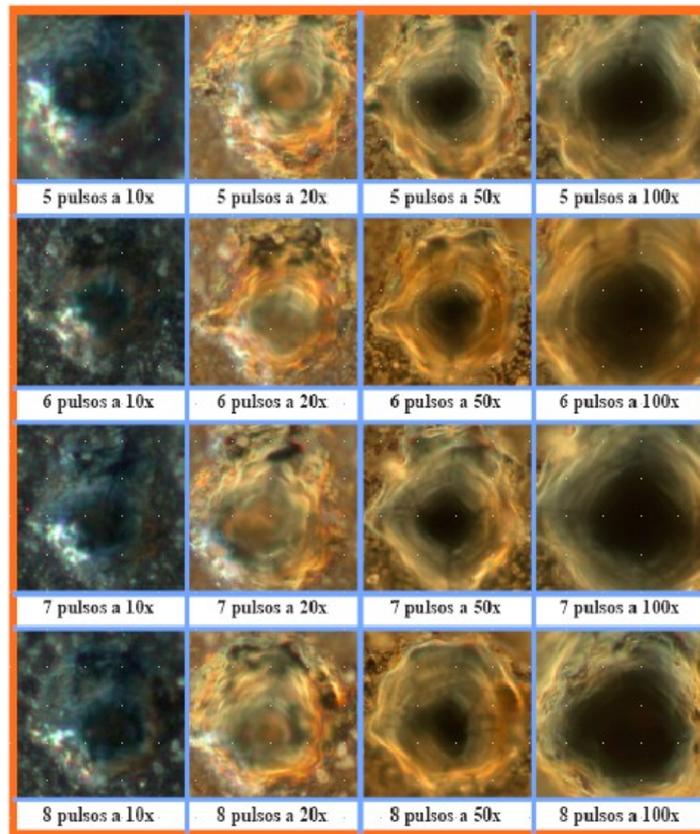


Fig. 4.9. Comparación a diferentes objetivos de microscopio de los cráteres hechos con 5 a 8 pulsos, 400 μ s de energía y $f = 5.0$ cm.

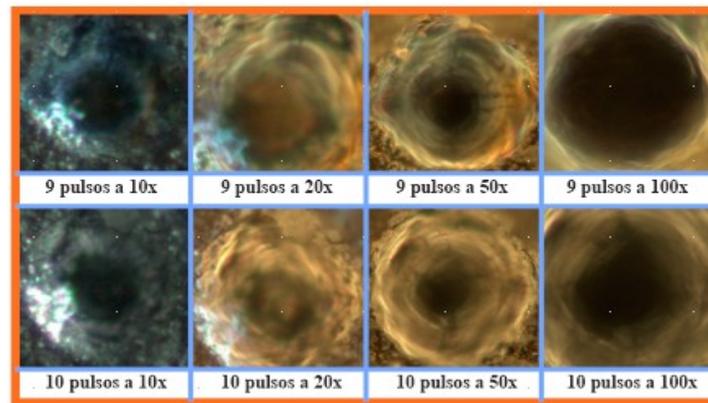


Fig. 4.10. Comparación a diferentes objetivos de microscopio de los cráteres hechos con 9 y 10 pulsos, 400 μ s de energía y $f = 5.0$ cm.

Finalmente, las Figs. 4.11, 4.12 y 4.13, muestran la evolución de los cráteres formados bajo las condiciones experimentales de $f = 5.4$ cm, de 1 a 10 focos y energía de $400 \mu\text{s}$. Los cráteres formados de 1 a 4 pulsos se aprecian en la Fig. 4.11 bajo cada uno de los objetivos de microscopio.

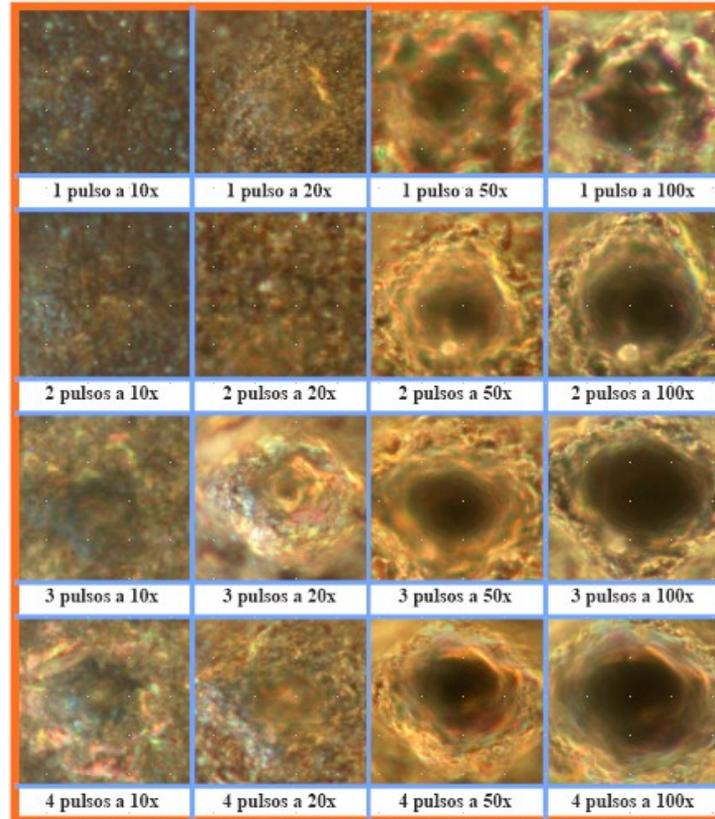


Fig. 4.11. Comparación a diferentes objetivos de microscopio de los cráteres hechos con 1 a 4 pulsos, $400 \mu\text{s}$ de energía y $f = 5.4$ cm.

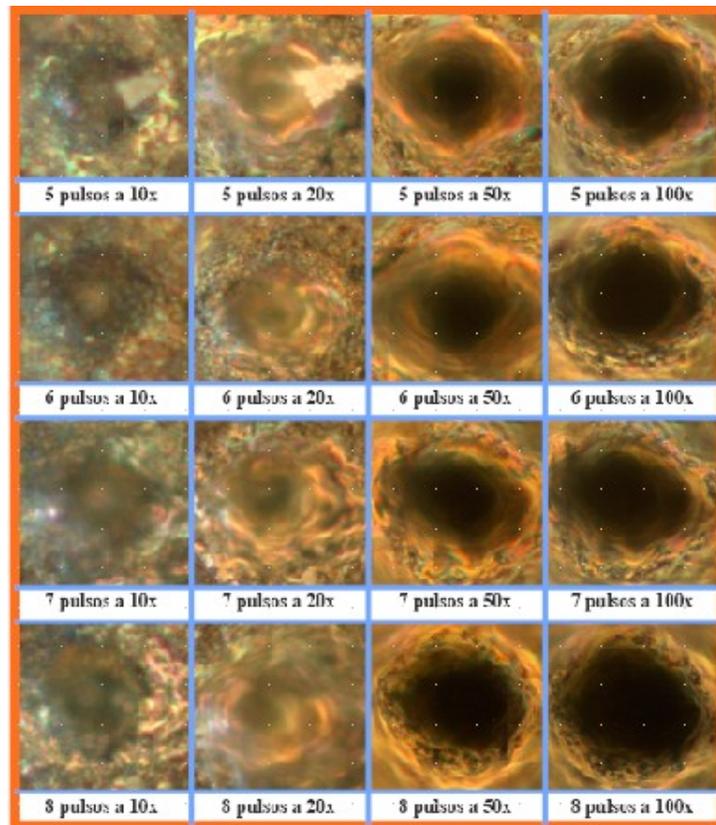


Fig. 4.12. Comparación a diferentes objetivos de microscopio de los cráteres hechos con 5 a 8 pulsos, 400 μ s de energía y $f = 5.4$ cm.

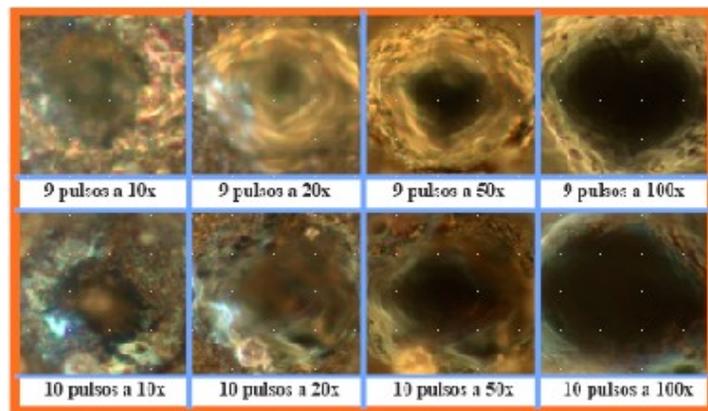


Fig. 4.13. Comparación a diferentes objetivos de microscopio de los cráteres hechos con 9 y 10 pulsos, 400 μ s de energía y $f = 5.4$ cm.

REFERENCIAS

- [¹] Reyes, Delfino, Vilchis – Néstor Alfredo Rafael, Obtención de nanoestructuras metálicas mediante la técnica de ablación láser de sólidos en líquidos, Temas Selectos en Ciencia de Materiales I, 2015, p.p. 267 – 290.
- [²] Huan Chang, Shu-Qing Sun, Silicon nanoparticles: Preparation, properties, and applications, Chinese Physics B 23, 2014, 088102.
- [³] Shikuan Yang, Weizhou Li, Bingqiang Cao, Origin of Blue Emission from Silicon Nanoparticles: Direct Transition and Interface Recombination, The Journal of Physical Chemistry 115, 2011, p.p. 21056 – 21062.
- [⁴] O. Wolf, M. Dasog, Z. Yang, *et al.*, Doping and Quantum Confinement Effects in Single Si Nanocrystals Observed by Scanning Tunneling Spectroscopy, Nano Lett 13, 2013, p.p. 2516 – 2521.
- [⁵] <http://www.andersonlasers.com/quantel-brilliant-b-pulsed-yag-laser-quantel-pulsed-q-switched-frequency-doubled-yag-laser.html> (Fecha de consulta: 05 – ago – 2020)
- [⁶] <https://www.uochb.cz/en/instrumentation/58/varian-cary-5000> (Fecha de consulta: 05 – ago – 2020)
- [⁷] <https://scancotec.com/productos/fluorolog/> .(Fecha de consulta: 05 – ago – 2020)
- [⁸] Douglas C. Montgomery, Design and Analysis of Experiments, ninth edition, John Wiley & Sons, Inc., 2017 s.l.

CAPÍTULO 5: RESULTADOS

En el presente capítulo se muestran los resultados de los desarrollos experimentales descritos en la sección anterior, mismos que constan de las pruebas de fotoluminiscencia de los NCs – Si y de la aplicación de las técnicas de diseño de experimentos al estudio de cráteres para la determinación de la región óptima para la producción de estas estructuras de las características requeridas para su posterior aplicación en el campo de la optoelectrónica y/o fotónica.

5.1.- FOTOLUMINISCENCIA

Los NCs – Si fueron producidos siguiendo la configuración experimental que se muestra en la Fig. 4.1. Se realizaron pruebas con las siguientes características: 1) ablación con un tiempo de duración de 35 min, 2) ablación con una duración de 20 min y, finalmente, 3) ablación considerando el número de pulsos incidentes sobre el blanco y el líquido que resultaron ser un total de 2000.

A las muestras se les obtuvo el espectro de absorbancia con el equipo Cary 2000, dicho espectro se observa en la Fig. 5.1.

Del espectro de absorbancia se observan concavidades en las curvas correspondientes al intervalo de [250 nm, 300 nm], por lo que es un rango de referencia para encontrar las posibles longitudes de onda de absorción de los NCs – Si.

De la información recabada del espectro de absorbancia, fue posible determinar las longitudes de onda de excitación y de emisión de los NCs – Si fabricados a diferentes tiempo de ablación, cuyos espectros se exponen a continuación. Las Figs. 5.2 y 5.3 corresponden a los espectros de excitación y emisión respectivamente de la muestra de NCs – Si obtenida a un tiempo de ablación de 35 min; en las Figs. 5.4 y 5.5 se muestran los resultados de las muestras de NCs – Si producidos durante 20 min de exposición y, por último, las Figs. 5.6 y 5.7 son los espectros de excitación y emisión de los NCs – Si generados durante un total de 2000 pulsos de láser.

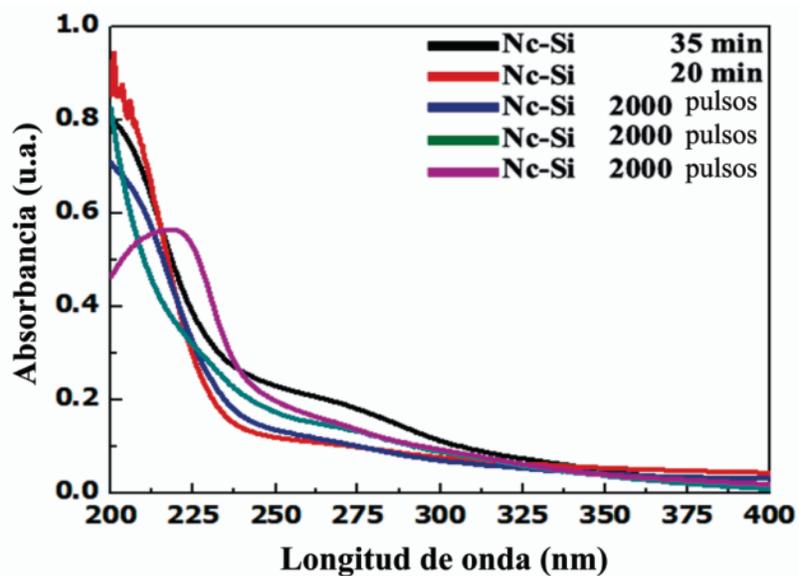


Fig. 5.1. Espectro de Absorbancia de los NC- Si.

➤ TIEMPO DE ABLACIÓN: 35 MIN

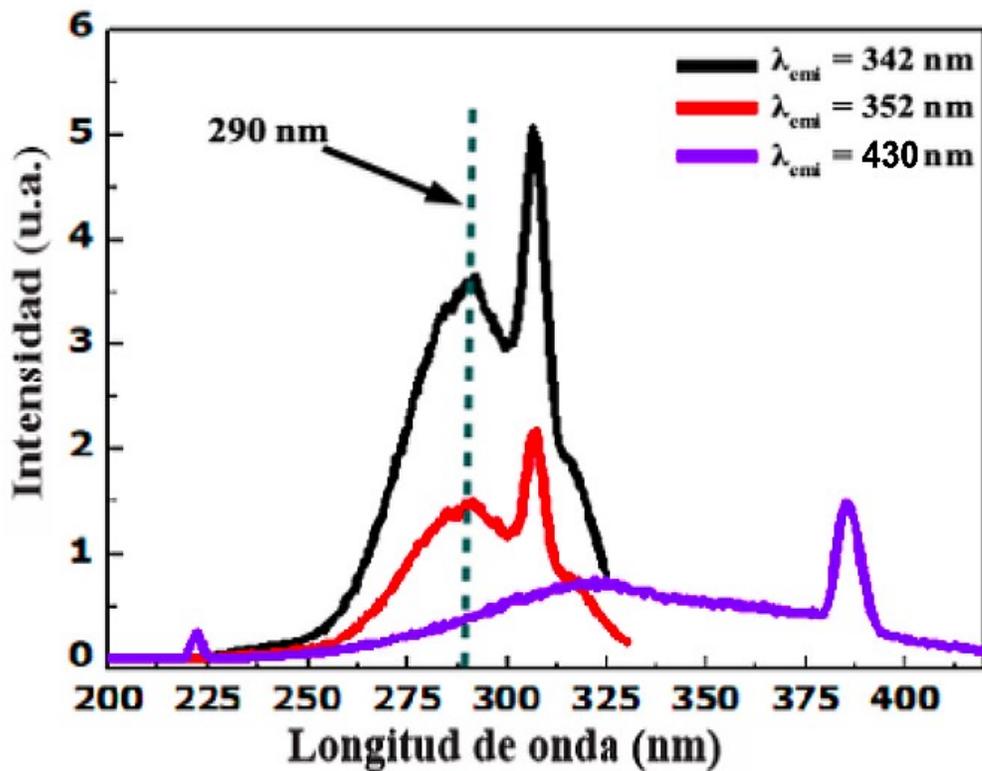


Fig. 5.2. Espectro de excitación de los NC-Si a diferentes longitudes de onda de emisión.

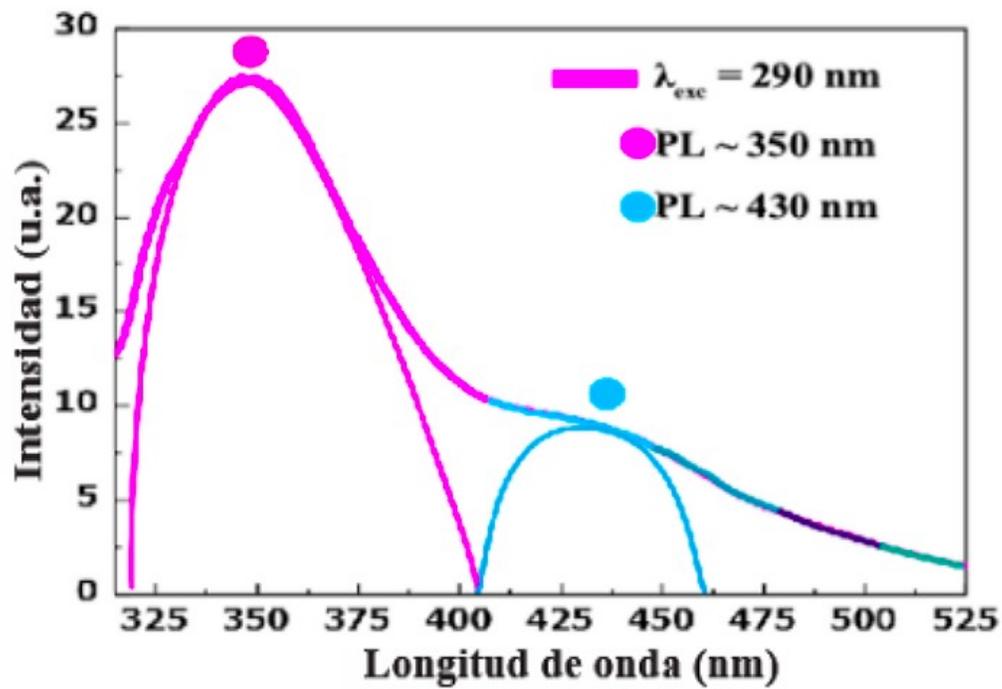


Fig. 5.3. Espectro de emisión de los NC-Si con excitación a 290 nm.

➤ TIEMPO DE ABLACIÓN: 20 MIN

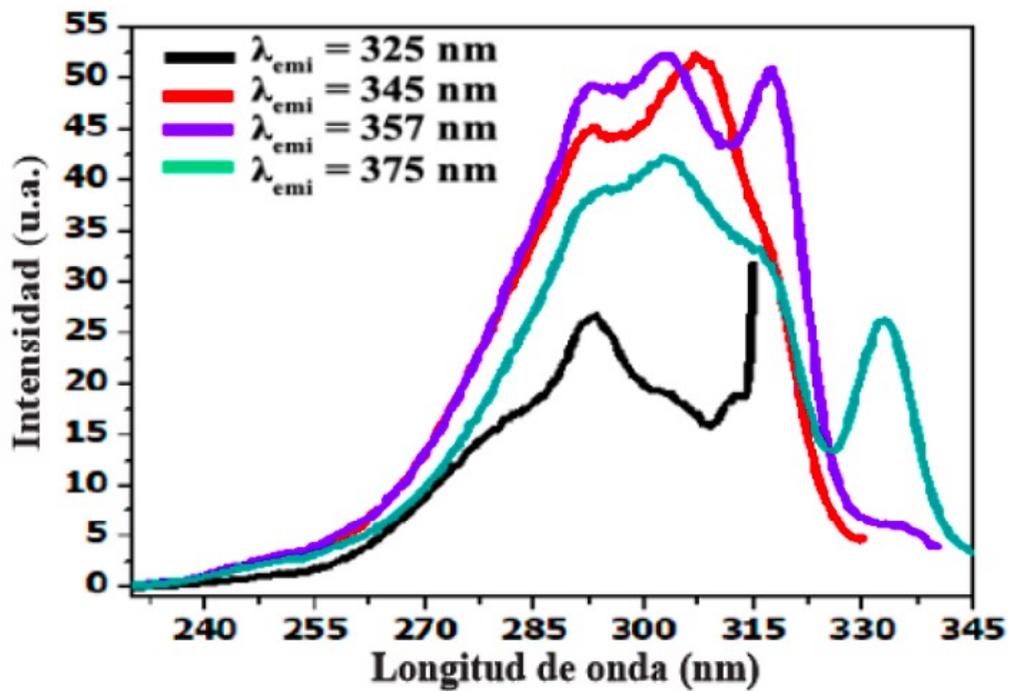


Fig. 5.4. Espectro de excitación de los NC-Si a diferentes longitudes de onda de emisión.

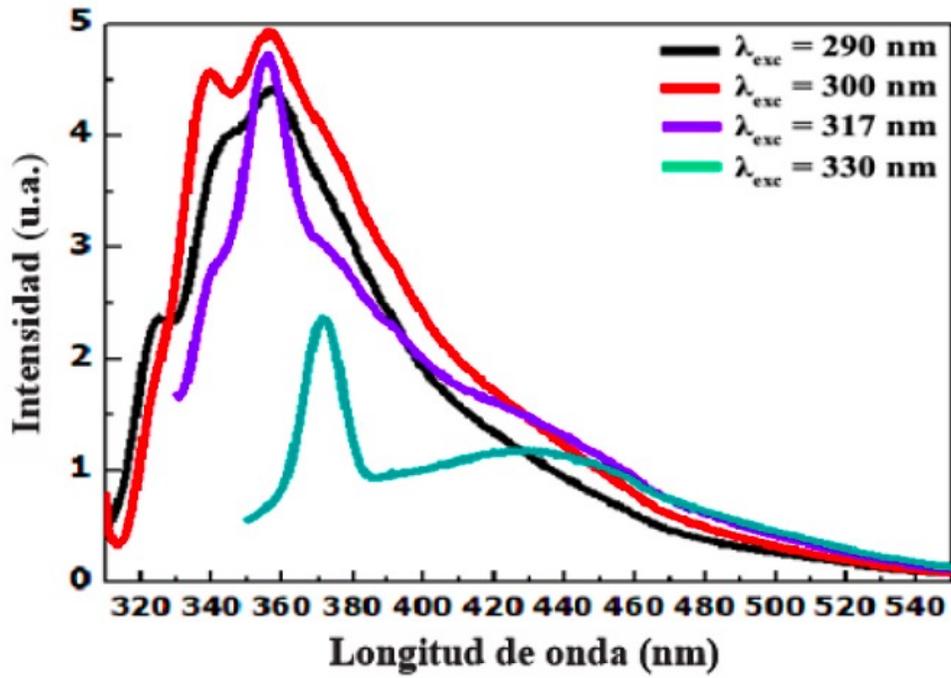


Fig. 5.5. Espectro de emisión de los NC-Si a diferentes longitudes de onda de excitación.

➤ 2000 PULSOS

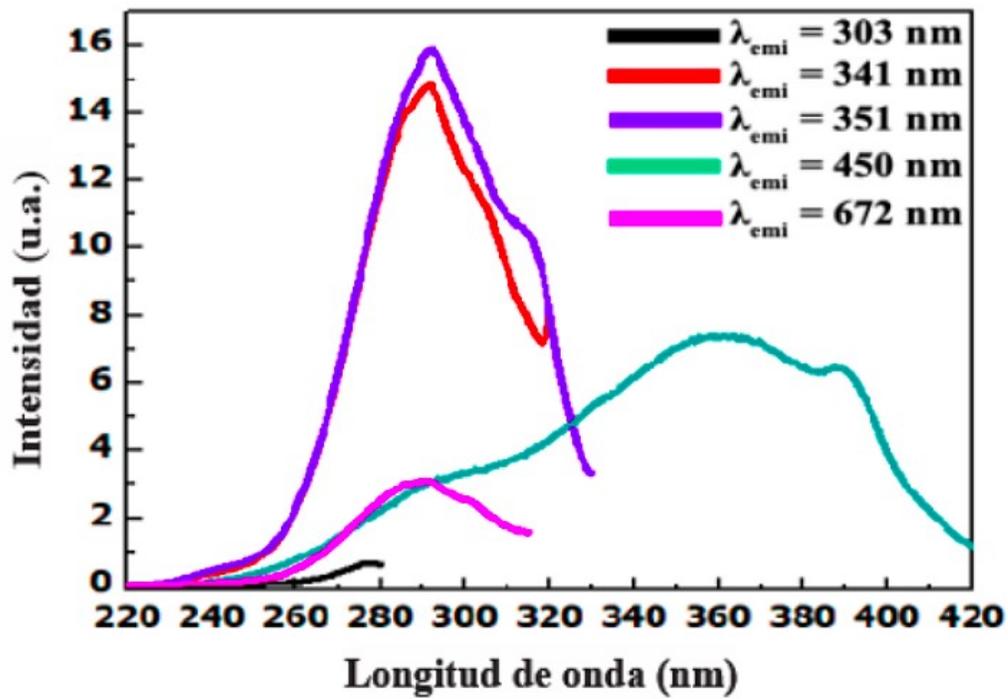


Fig. 5.6. Espectro de excitación a diferentes longitudes de onda de emisión.

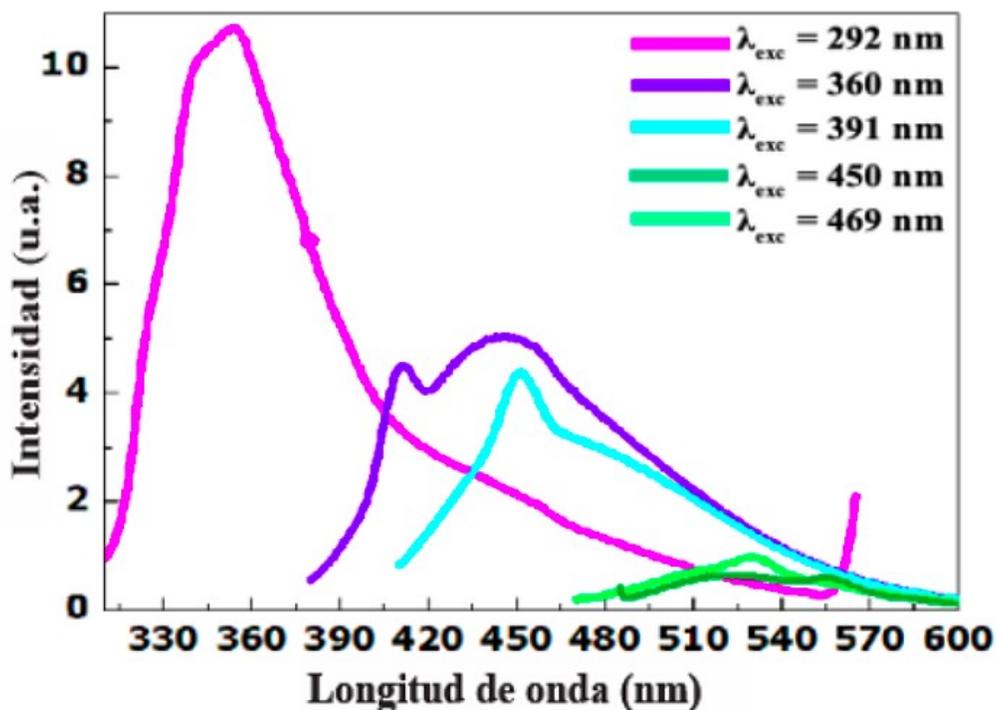


Fig. 5.7. Espectro de emisión a diferentes longitudes de onda de excitación.

De los espectros de excitación de las muestras sometidas a las diferentes condiciones de ablación, se observa que existe un intervalo en la región UV donde predominan las longitudes de onda que permiten excitar los NCs – Si; específicamente, en la Fig. 5.2. sobresale la longitud de onda de 290 nm, dicho valor nos ha permitido observar las emisiones de los NCs – Si que se presenta en la Fig. 5.3, correspondientes a la región UV, específicamente en un valor de 350 nm y que coincide con lo reportado en la literatura; una segunda emisión de menor intensidad con un ancho espectral que inicia aproximadamente en el 410 y termina en el 460 de color azul, de lo cual se concluye que se sintetizaron NCs de tamaños menores a los 3 nm.

Las Figs. 5.4 y 5.5 son los espectros de excitación y de emisión respectivamente para un tiempo de ablación de 20 min, de la misma forma, en la Fig. 5.4, se aprecia la existencia de un pico entorno a un valor de $\lambda_{exc} = 290 \text{ nm}$, se visualiza otro posible valor de λ_{exc} en el intervalo de 300 nm a 330 nm. Estos valores de excitación vuelven a mostrar emisiones que se observan en la Fig. 5.5, una de ellas en la región del UV cercana al valor de $\lambda_{emi} = 350 \text{ nm}$ confirmando una vez más la emisión vista en las gráficas anteriores, igualmente, hay un corrimiento hacia el color azul.

Finalmente, las gráficas 5.6 y 5.7 son de las muestras cuya ablación se hizo considerando el número de pulsos, vuelve a aparecer la $\lambda_{exc} = 290$ nm junto con otros valores de λ_{exc} que no se visualizaban en las muestras anteriores y que son superiores a los 360 nm. Por su parte, el espectro de emisión confirma una vez más la $\lambda_{emi} = 350$ nm en el UV, un corrimiento más notorio hacia el 450 nm de color azul y, una emisión de menor intensidad que las anteriores de color verde, es decir, un desplazamiento hacia una $\lambda_{emi} = 540$ nm. De esto último, se concluye que fue posible sintetizar NCs – Si menores a los 10 nm con las condiciones de ablación ya mencionadas en el Capítulo 4, se confirma la emisión característica de los NCs – Si a una $\lambda_{emi} = 350$ nm, y también, se demuestra la propiedad de fotoluminiscencia de los NCs – Si que, en este caso, logró observarse entorno al azul (440 nm) y de menor intensidad el verde (550 nm). (Ver Fig. 5.8)

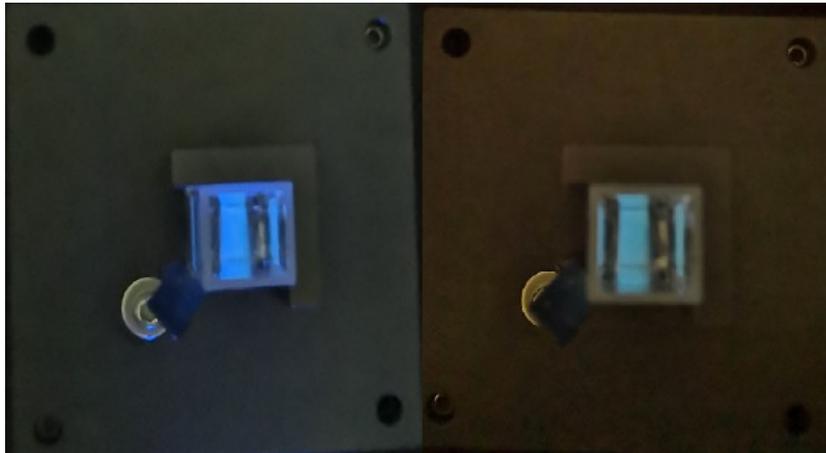


Fig. 5.8. Fotoluminiscencia en los NCs – Si.

5.2.- Análisis Estadístico

De los resultados de la caracterización óptica de los NCs – Si sintetizados por ablación láser pulsado, se concluye que fue posible producirlos con dimensiones menores a los 10 nm de tal forma que presentaran la propiedad de fotoluminiscencia. Sin embargo, es necesario asegurar su fabricación de tamaños homogéneos, menores a 10 nm, para que prevalezca la emisión en una longitud de onda en el rango del visible, además de lograr la emisión de color rojo ($\lambda_{emi} = 550$ nm). Para ello es necesario conocer las condiciones experimentales para asegurar la síntesis de los NCs de las características

requeridas, para tal efecto el uso de la herramienta estadística ofrece la posibilidad de acercarnos a un valor aproximado que deben adquirir los parámetros del proceso. De esta forma, el Diseño de Experimentos ofrece metodologías aplicables y ajustables para acercarse a la región del funcionamiento óptimo del proceso en cuestión. Para la síntesis de NCs – Si por ablación láser pulsada se emplearon dos técnicas para el estudio de cráteres, dichas técnicas son: 1) Diseño Factorial General y 2) Método de Superficies de Respuesta, en ambos casos de debe hacer un tratamiento anticipado de los datos para acomodarlos en los bloques adecuados y ser procesados correctamente por el programa Minitab 18.

5.2.1.- Diseño Factorial General réplica experimental #1.

La tabla ANOVA de este diseño es la siguiente:

Fuente	GL	SC Ajust.	MC Ajust.	Valor F	Valor p
Modelo	79	59974.4	759.2	13.95	0.000
Lineal	13	51064.9	3928.1	71.20	0.000
Pulso	9	20665.8	2296.2	42.21	0.000
Foco	1	156.3	156.3	2.87	0.094
Energía	3	30242.8	10080.9	185.29	0.000
Interacción de 2 términos	39	5015.8	128.6	2.36	0.001
Pulso*Foco	9	890.5	98.9	1.84	0.077
Pulso*Energía	27	2703.8	100.1	1.84	0.019
Foco*Energía	3	1421.5	473.8	8.71	0.000
Interacción de 3 términos	27	3893.7	144.2	2.65	0.000
Pulso*Foco*Energía	27	3893.7	144.2	2.65	0.000
Error	80	4352.5	54.4		
Total	159	64326.9			

Tabla 5.1. ANOVA del Diseño Factorial General.

Como se describió en el Capítulo 3, la segunda columna de la tabla ANOVA contiene los grados de libertad, GL, de cada variable; las siguientes dos columnas son la suma de cuadrados y la media de cuadrados mismas que se explican también en el capítulo 3, las dos siguientes tienen los valores del estadístico de F y el valor p.

Dado que el nivel de confianza es de 95%, implica que el máximo valor de p debe ser de 0.05, por lo que el parámetro que supere dicho valor tiene un aporte nulo o indeterminado en el producto o resultado del proceso, por tanto, siendo que el foco tiene un valor de $p = 0.094$ es posible afirmar que, por sí solo, no repercute en las características de los NCs – Si, no obstante, la interacción Foco–Energía es significativa y sí determinará las propiedades de los NCs que se fabriquen, así como también la interacción de las 3 variables Pulso–Foco–Energía. Por otro lado, el valor $p = 0.77$ correspondiente al Pulso – Foco, tampoco influye en las propiedades finales.

Un posible modelo matemático obtenido a partir del análisis de Diseño Factorial General, deberá contener términos lineales de las 3 variables principales, foco, pulso y energía; además de factores cruzados entre Pulso–Energía y Foco–Energía, y el término correspondiente a la interacción de los 3 factores.

5.2.2.- Resultados FFG para la réplica experimental #1.

Las gráficas representativas son las siguientes:

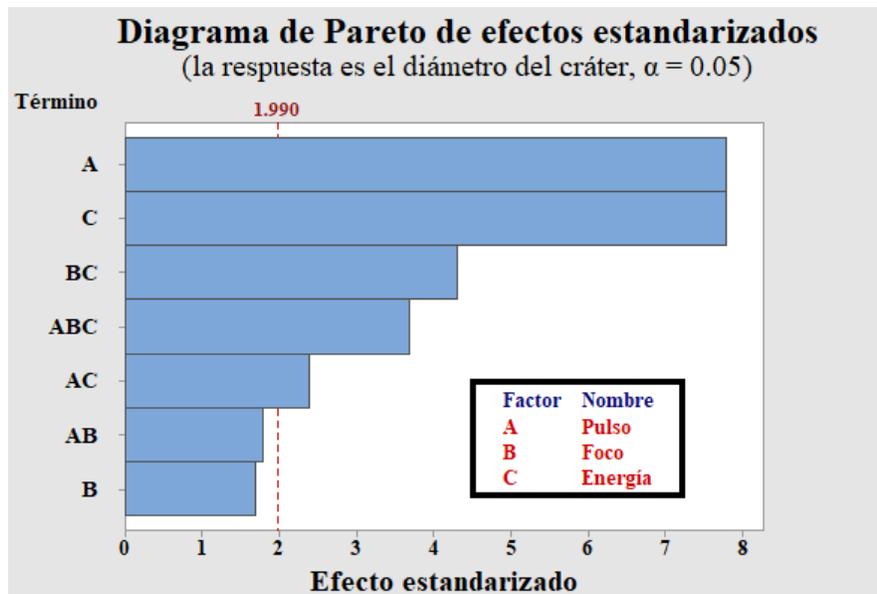


Fig. 5.9. Diagrama de Pareto réplica experimental #1.

Del Diagrama de Pareto es fácil visualizar cuáles son las variables significativas, éstas son: un término lineal del pulso, de la energía, un factor cruzado entre el foco y la energía, seguido del término de la interacción de las 3 variables y, en menor intensidad, la interacción entre el pulso y el energía.

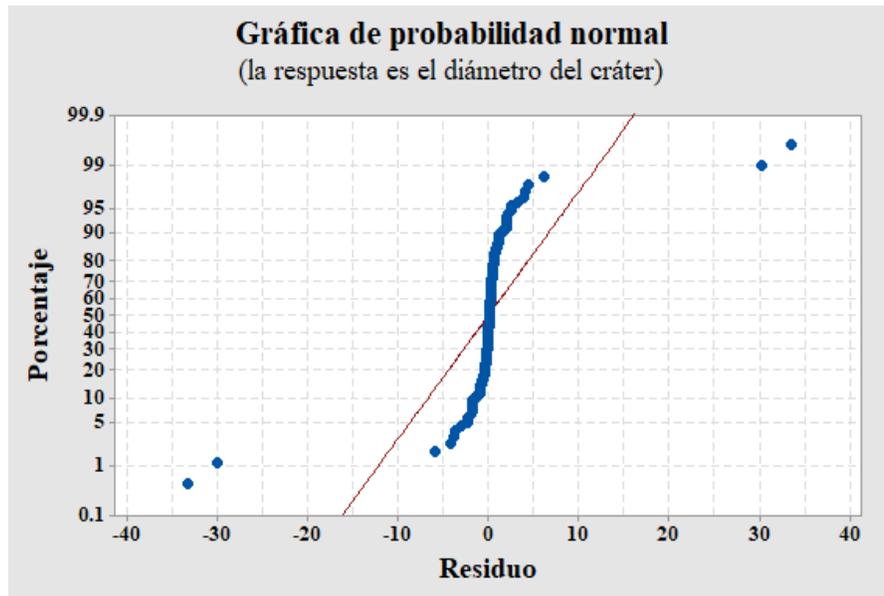


Fig. 5.10. Gráfica de Probabilidad Normal.

De la gráfica de probabilidad normal, solo se puede concluir que los datos recabados no siguen una distribución normal, ya que los residuales no se ajustan a la línea recta trazada.

De la interacción entre factores siempre hay una tendencia al aumento en el diámetro del cráter, hay una mayor remoción de materia; no obstante, esto no proporciona información sobre su tamaño solo se podría conjeturar que será mayor la cantidad NCs producidos. Resulta interesante apreciar que, hasta un valor aproximado de energía de 400 μ s existe una tendencia proporcional en el aumento del diámetro pero para energías mayores, tal como se observa para 450 μ s, el valor del diámetro se incrementa considerablemente.

La interacción Foco – Energía tiene pocas variaciones en la respuesta y es imprecisa, haría falta hacer más pruebas con más valores del foco para aproximar su comportamiento.

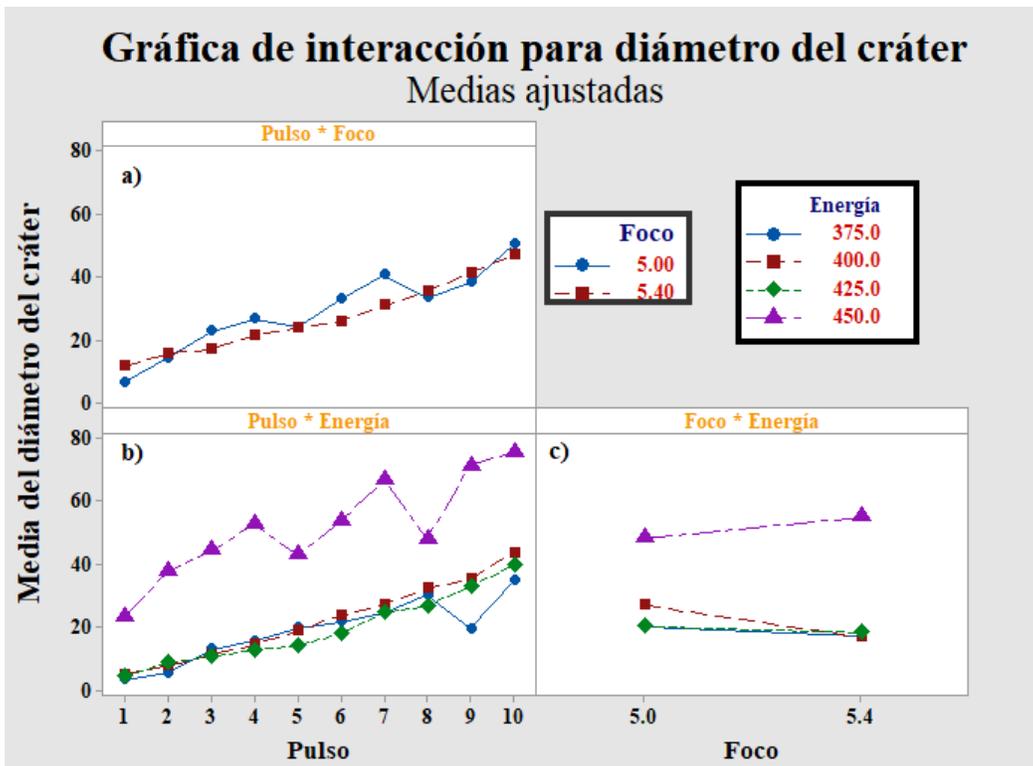


Fig. 5.11. Gráfica de interacción entre 2 factores. a) Interacción Pulso – Foco, b) Interacción Pulso – Energía y c) Interacción Foco – Energía.

Todas estas observaciones se reafirman con las gráficas de efectos principales, de igual manera, existe un incremento considerable del diámetro del cráter a partir de un valor crítico y, existe una aparente tendencia a disminuir sus dimensiones al pasar de $f = 5.0$ cm a $f = 5.4$ cm, sin embargo, esto puede ser parte del intervalo de incertidumbre en el que se encuentran los valores. También, la distancia focal y la alineación de los elementos ópticos pueden arrojar resultados favorables en el control de las dimensiones de los NCs.

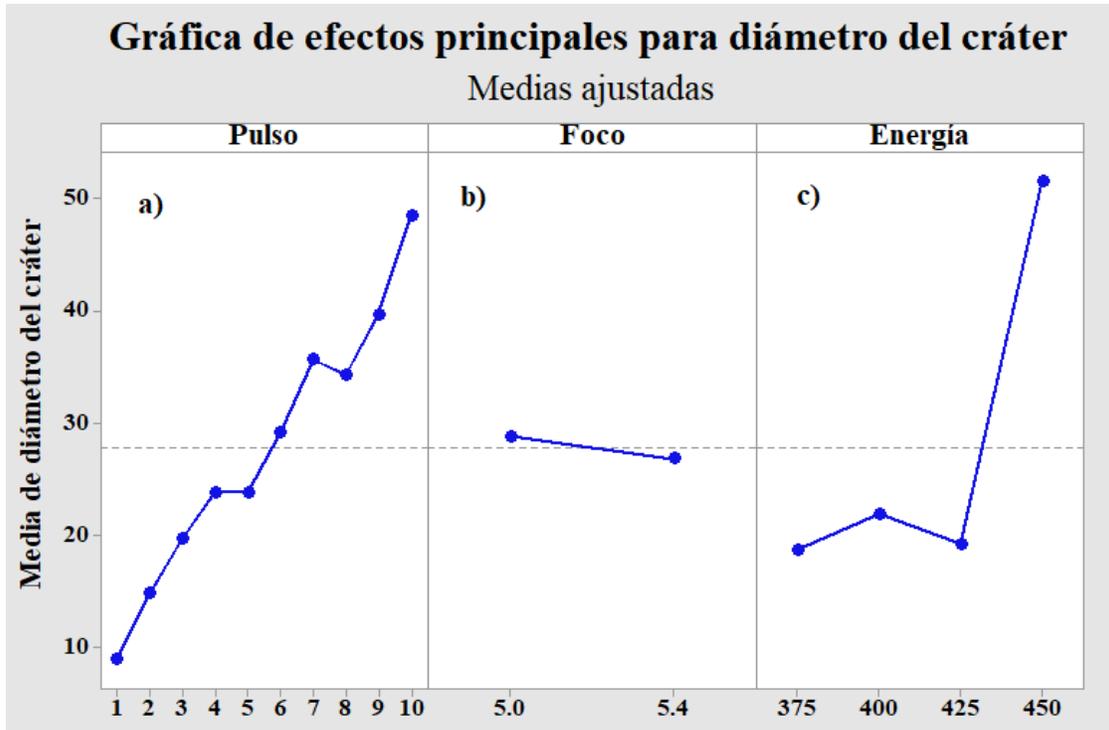


Fig. 5.12. Gráfica efectos principales. a) , b) y c)

Los diagramas de bigotes se muestran a continuación; según la gráfica 5.13, la línea correspondiente a la mediana del foco $f = 5.4$ cm y su límite máximo, tienen valores menores a los equivalentes para $f = 5.0$ cm, nuevamente, con estas observaciones, se concluye que los elementos ópticos podrían ser una herramienta efectiva para controlar las dimensiones de los NCs – Si.

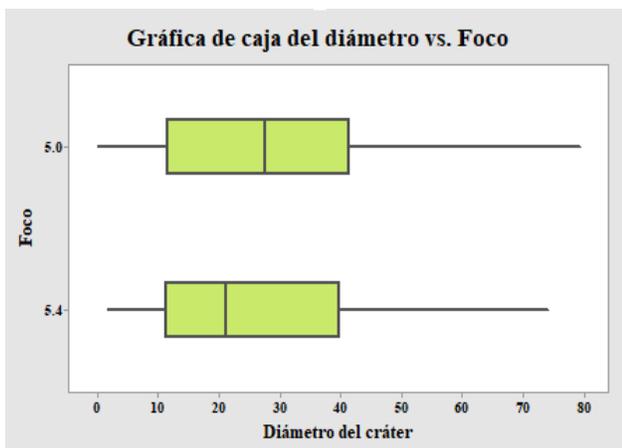


Fig. 5.13. Diagrama de Bigotes Diámetro vs Foco.

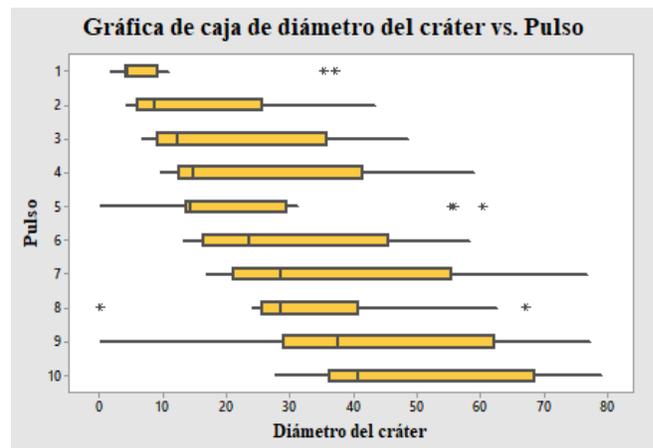


Fig. 5.14. Diagrama de Bigotes Diámetro vs Foco.

La Fig. 5.14 muestran los percentiles de la relación Pulso – Diámetro y la Fig. 5.15, los percentiles de la interacción Energía – Diámetro, otra vez, para el valor de energía 450 μ s, las medidas de los diámetros se incrementan considerablemente, podría existir un valor crítico entre 425 – 450 μ s, donde se presenta un mayor crecimiento del cráter.

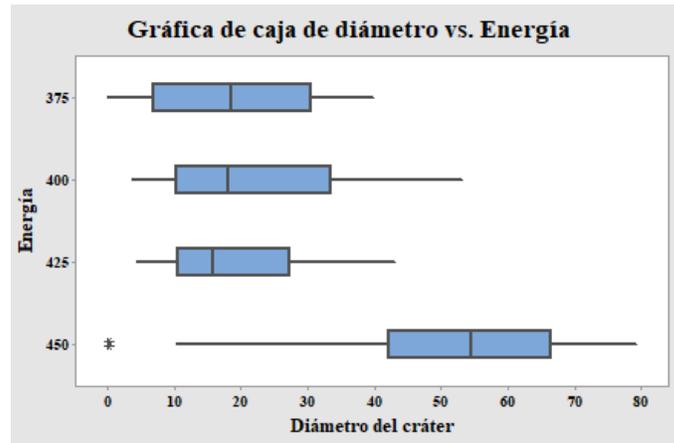


Fig. 5.15. Diagrama de Bigotes Energía vs Diámetro.

5.2.3.- Resultados FFG para la réplica experimental #2.

El ANOVA correspondiente a esta réplica se muestra en la tabla 5.2. La tabla ANOVA no proporciona elementos suficientes para descartar alguna variable en la respuesta del sistema. Del diagrama de Pareto (Fig. 5.16), los términos A (Pulso), C (Energía), AC (Pulso -Energía), BC (Foco – Energía) y ABC (Pulso – Foco – Energía) influyen de manera proporcional y significativa al diámetro del cráter coincidiendo con el diagrama de Pareto de la réplica experimental #1, no así el término B (foco) siendo la principal fuente de variabilidad en la respuesta en esta segunda réplica experimental a diferencia del desarrollo experimental #1. Para el caso del término cruzado AB, en ambas réplicas proporciona la menor fuente de variabilidad en el diámetro del cráter.

Fuente	GL	SC Ajust.	MC Ajust.	Valor F	Valor p
Modelo	79	45420.8	574.95	307.35	0.000
Lineal	13	35565.9	2735.84	1462.52	0.000
Pulso	9	20721.2	2302.84	1230.79	0.000
Foco	1	154.5	154.52	82.60	0.000
Energía	3	14690.2	4896.72	2617.68	0.000
Interacción de 2 términos	39	9066.3	232.47	124.27	0.000
Pulso*Foco	9	83.6	9.28	4.96	0.000
Pulso*Energía	27	465.4	17.24	9.21	0.000
Foco*Energía	3	8517.3	2839.10	1517.72	0.000
Interacción de 3 términos	27	788.7	29.21	15.62	0.000
Pulso*Foco*Energía	27	788.7	29.21	15.62	0.000
Error	80	149.7	1.87		
Total	159	45570.5			

Tabla 5.2. ANOVA del Diseño Factorial General.

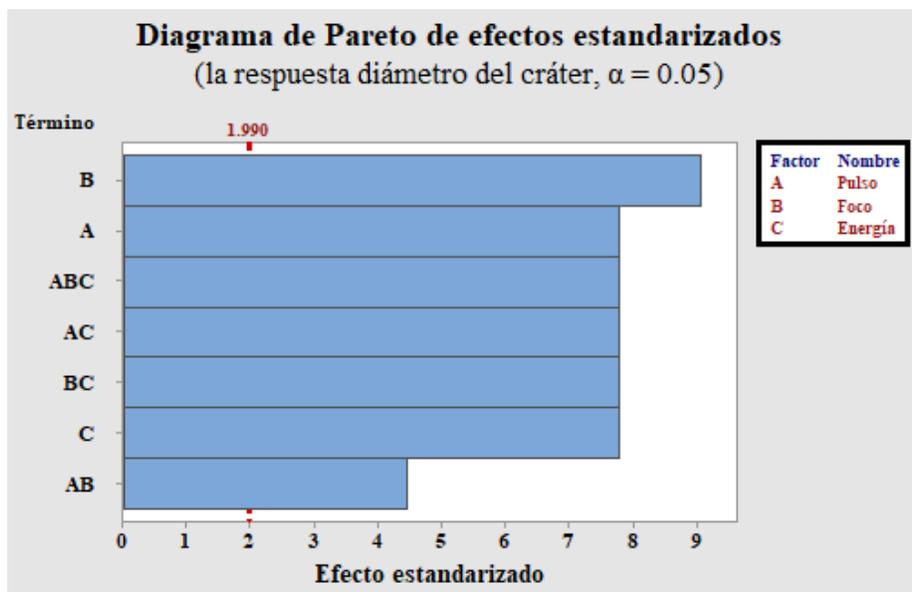


Fig. 5.16. Diagrama de Pareto réplica experimental #2.

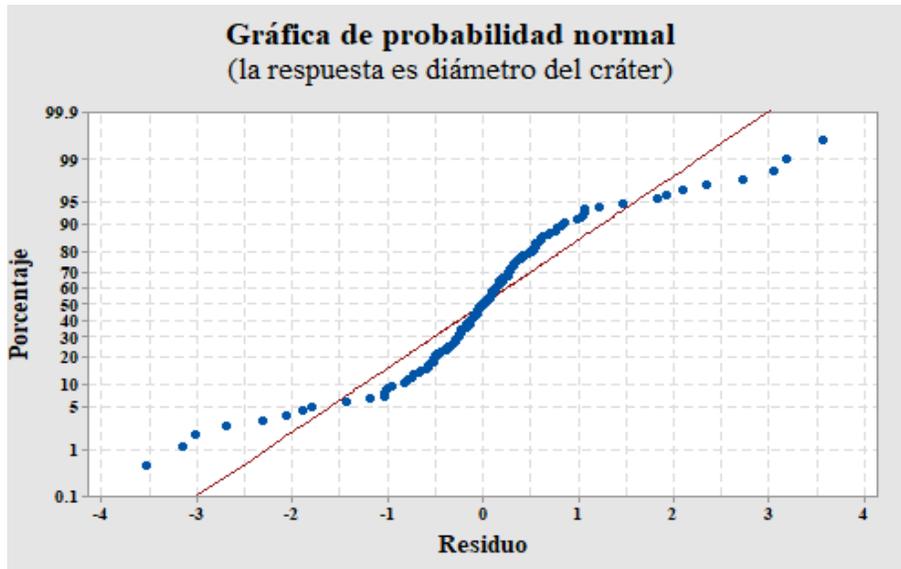


Fig. 5.17. Gráfica de Probabilidad Normal réplica experimental #2.

De la Fig. 5.17, se concluye que la respuesta del sistema (que es el diámetro del cráter) no se comporta bajo una distribución normal dadas las variables de entrada de Pulso, Energía y Foco.

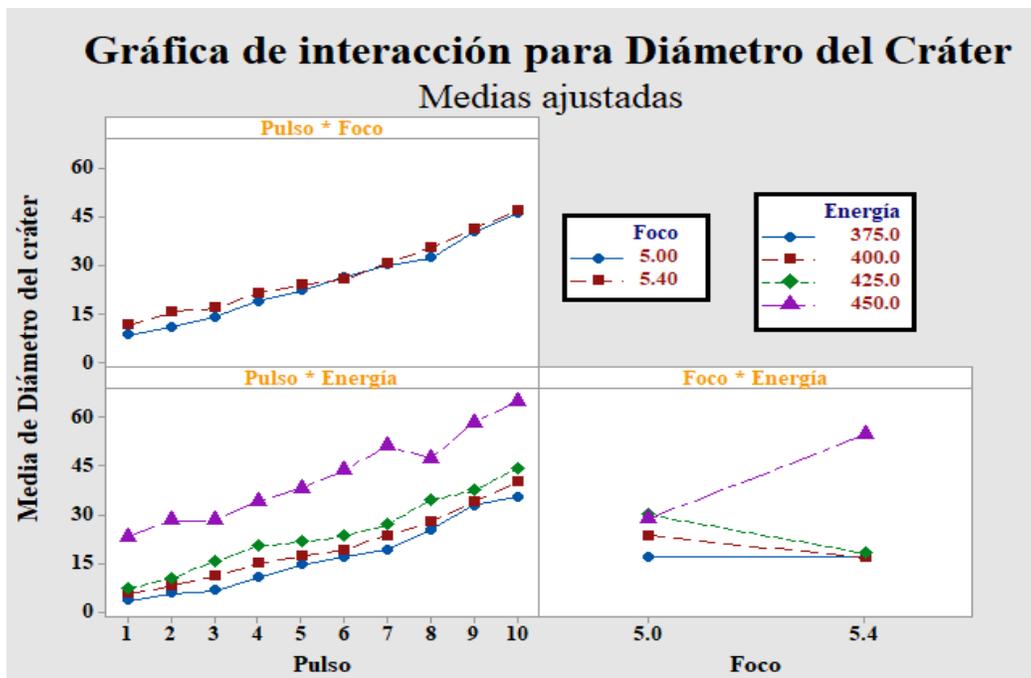


Fig. 5.18. Gráfica de interacción entre 2 factores. a) Interacción Pulso – Foco, b) Interacción Pulso – Energía y c) Interacción Foco – Energía.

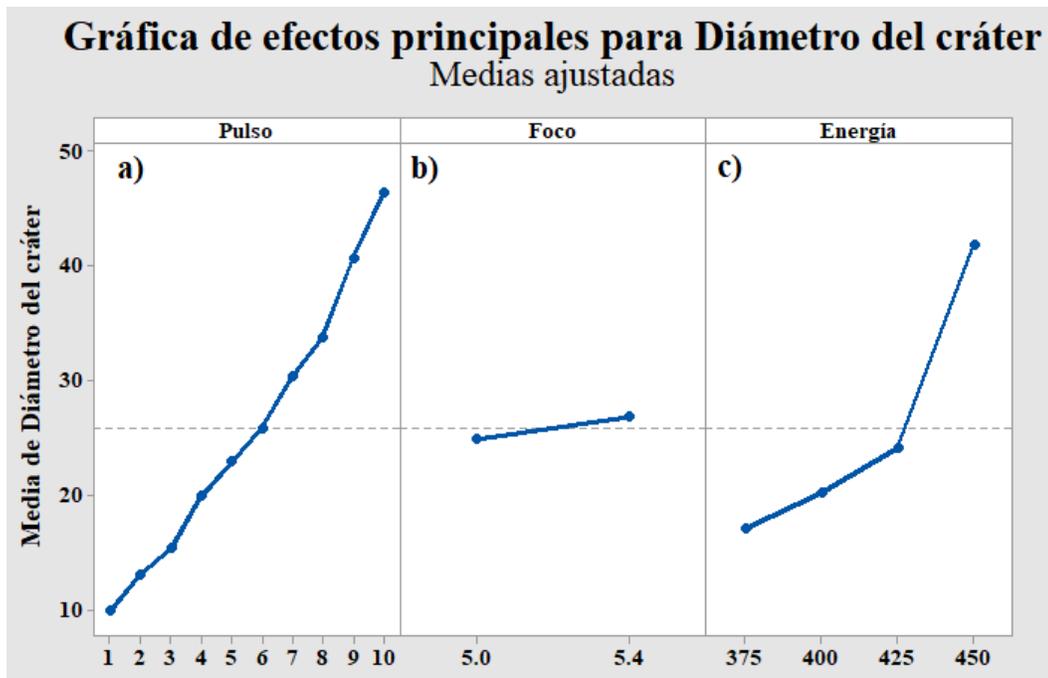


Fig. 5.19. Gráfica efectos principales. a) , b) y c)

De las gráficas de interacción entre factores y efectos principales (Figs. 5.18 y 5.19) se concluye que la interacción Foco – Energía parece reducir las dimensiones del cráter para ciertos valores correlacionados de estas variables. Además, la razón de cambio del diámetro parece aumentar para cierto valor crítico de la energía. La diferencia respecto a los resultados de la réplica experimental #1 es que, el Foco aparece como una variable que modifica considerablemente el comportamiento del sistema que, en este caso, es el diámetro del cráter. A continuación se exponen los diagramas de cajas para la réplica experimental #2.

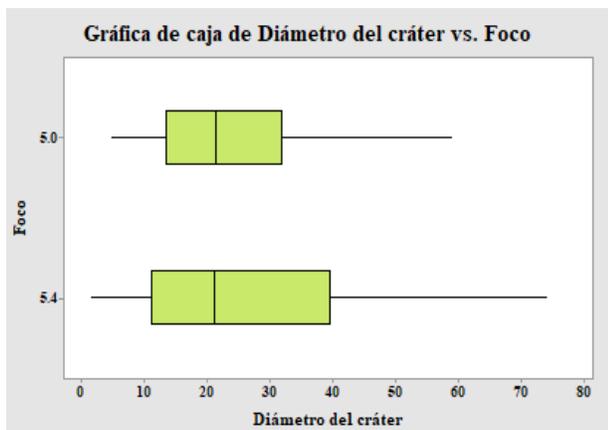


Fig. 5.20. Diagrama de Bigotes Diámetro vs Foco.

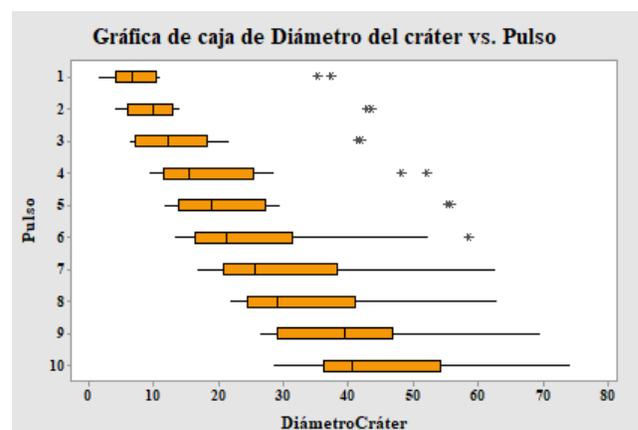


Fig. 5.21. Diagrama de Bigotes Diámetro vs Foco.

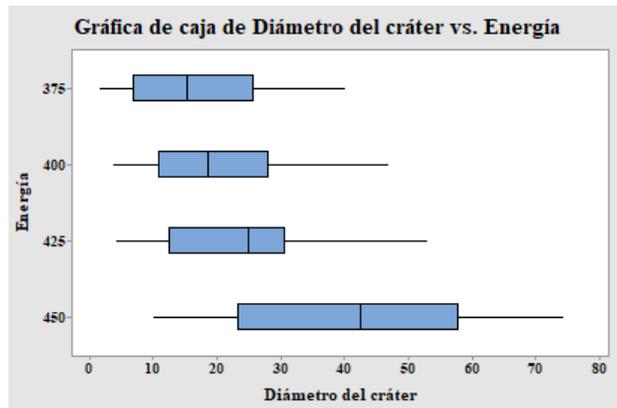


Fig. 5.22. Diagrama de Bigotes Energía vs Diámetro.

5.2.4.- Método de Superficies de Respuesta réplica experimental #1

La tabla ANOVA (Ver Tabla 5.3) de este diseño permite concluir que, al igual que en el Diseño Factorial General, la variable de foco por sí sola no es significativa en los productos del proceso ya que su valor rebasa el valor $p = 0.05$. Este método también arroja las aportaciones cuadráticas de los factores siendo el más representativo el término cuadrático de la energía; se descarta la contribución cuadrática del factor de pulso. Al igual que en el diseño anterior, la interacción Pulso – Energía no influye en las características finales de los NCs; contrariamente a la interacciones Foco – Energía y Pulso – Energía cuya contribución sí debe ser considerada.

El modelo matemático de esta herramienta estadística deberá contener términos lineales del pulso y la energía, un término cuadrático de la energía y términos cruzados entre el Pulso – Energía y Foco – Energía. El Método de Superficies de Respuesta ofrece además una posible ecuación o fórmula matemática para la predicción del cráter, ésta es:

$$d = 2392 + 1.46 C - 288.2 A - 8.316 B + 0.1896 C^2 + 0.005838 B^2 - 0.814 AC + 0.01118 BC + 0.721 AB \quad (\text{ec. 5.1})$$

donde A es el foco, B la energía y C es el factor del pulso.

El diagrama de Pareto (Ver Fig. 5.23) permite confirmar lo explicado anteriormente, los factores que afectan de manera significativa el diámetro del cráter son: el número de pulsos, la energía, una aportación cuadrática de la energía y la interacción Foco – Energía.

Las gráficas 5.24, 5.25 y 5.26 son las superficies de respuesta que muestran el comportamiento del diámetro del cráter cuando existe interacción entre 2 de los tres factores involucrados en el proceso.

Las curvas de nivel de las superficies se exponen en las gráficas 5.27, 5.28 y 5.29, éstas muestran las diferentes regiones que son favorables para la obtención de un diámetro de cráter óptimo.

Fuente	GL	SC Ajust.	MC Ajust.	Valor F	Valor p
Modelo	8	48126.2	6015.8	56.07	0.000
Lineal	3	38577.7	12859.2	119.86	0.000
Pulso	1	20020.4	20020.4	186.60	0.000
Foco	1	156.3	156.3	1.46	0.229
Energía	1	18401.0	18401.0	171.51	0.000
Cuadrado	2	8504.0	4252.0	39.63	0.000
Pulso*Pulso	1	9.1	9.1	0.08	0.771
Energía*Energía	1	8494.9	8494.9	79.18	0.000
Interacción de 2 términos	3	1044.5	348.2	3.25	0.024
Pulso*Foco	1	22.9	22.9	0.21	0.644
Pulso*Energía	1	349.1	349.1	3.25	0.073
Foco*Energía	1	672.5	672.5	6.27	0.013
Error	151	16200.7	107.3		
Falta de ajuste	71	11848.2	166.9	3.07	0.000
Error puro	80	4352.5	54.4		
Total	159	64326.9			

Tabla 5.3. ANOVA del Método de Superficies de Respuesta.

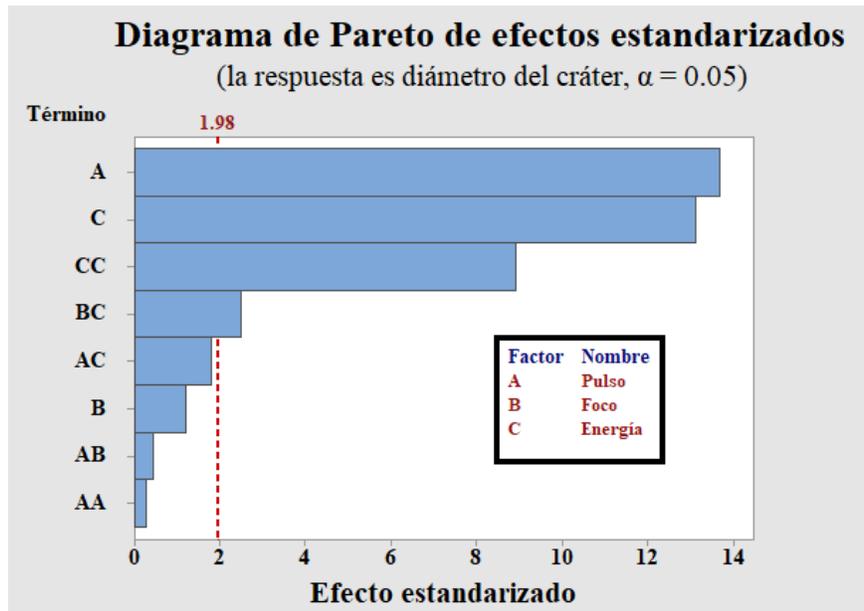


Fig. 5.23. Diagrama de Pareto.

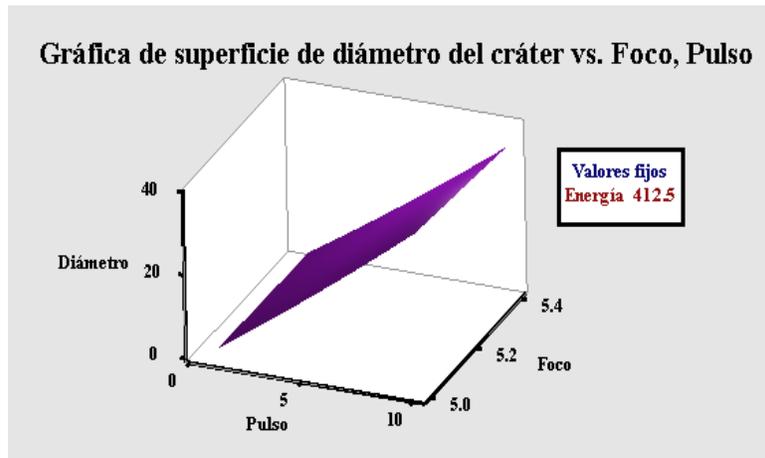


Fig. 5.24. Gráfica de Superficies de la respuesta (diámetro) vs Interacción Foco – Pulso a un valor fijo de energía de 412.5 μs .

La interacción Pulso – Foco (Fig. 5.24) tiene una relación proporcional con el diámetro del cráter, considerando esto, manejando valores altos de dicha interacción se podrían obtener una mayor cantidad de NCs durante la síntesis.

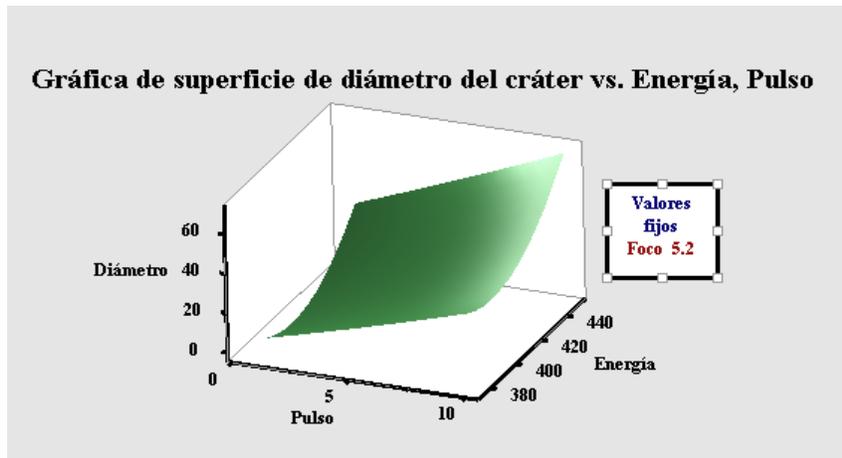


Fig. 5.25. Gráfica de Superficies de la respuesta (diámetro) vs Interacción Energía – Pulso a un valor fijo del foco de 5.2 cm.

La interacción Pulso – Energía presenta valores de inflexión en la respuesta del sistema, estos valores críticos representan el mínimo diámetro que se pueden lograr. Este resultado puede significar una menor cantidad de NCs – Si sintentizados o bien, NCs – Si diferentes en estructura debido al ambiente termodinámico generado por la pluma de plasma.

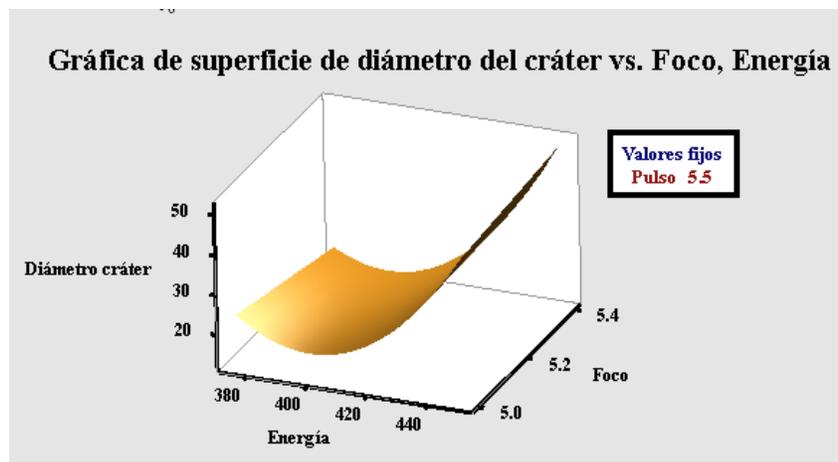


Fig. 5.26. Gráfica de Superficies de la respuesta (diámetro) vs Interacción Energía – Foco a un valor fijo del pulso de 5.5.

La interacción Energía – Foco también presenta puntos críticos donde el diámetro disminuye, posterior a esos valores, sucede el aumento de los dimensiones del cráter. El rango de valores donde suceden los mínimos de la respuesta del sistema podrían significar menor generación de NCs – Si, o bien, cambios en su estructura y/o dimensiones y, por tanto, cambios en sus propiedades fotoluminiscentes.

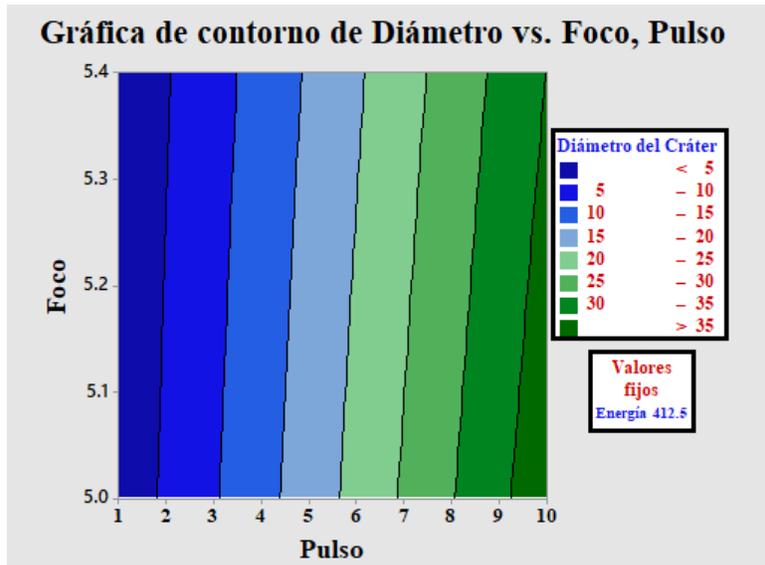


Fig. 5.27. Gráfica de curvas de nivel del Diámetro vs Interacción Pulso – Foco a un valor fijo del energía de 412.5 μ s.

La Fig. 5.27 muestra los valores correlacionados de las variables Pulso – Foco que dan origen a diferentes tamaños de cráteres. Cada zona representa las curvas de contorno de la Fig. 5.24. De la misma manera, la Fig. 5.28 son las curvas de nivel de la correspondiente superficie de respuesta que rige el comportamiento de las variables Foco – Energía

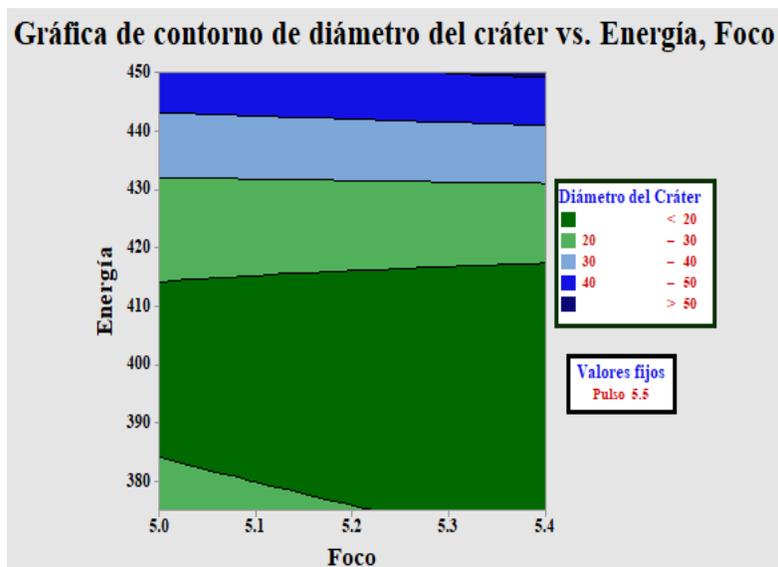


Fig. 5.28. Gráfica de curvas de nivel del Diámetro vs Interacción Energía – Pulso a un valor fijo del foco f = 5.2 cm.

Finalmente, la Fig. 5.29 muestra las zonas que dan origen a los diversos tamaños de cráteres cuando interactúa las variables Pulso – Energía.

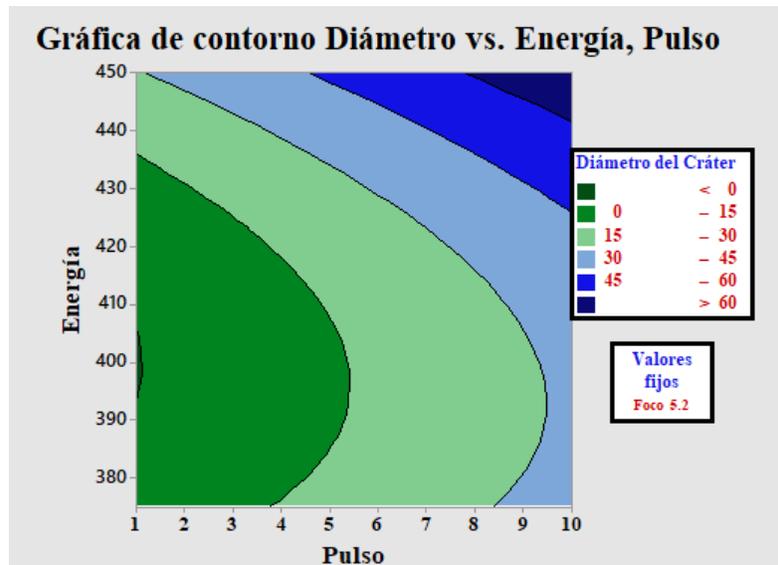


Fig. 5.29. Gráfica de curvas de nivel del Diámetro vs Interacción Energía – Foco a un valor fijo de pulsos de 5.5.

El MSR también realiza aproximaciones a los máximos y mínimo de la variable de respuesta estos resultados se exhiben en la Fig. 5.30 y en la Tabla 5.4.

Optimización de la respuesta (diámetro del cráter)		
Valor	Máximo	Mínimo
Pulso	10	1
Foco	5.4	5.4
Energía	450	396.212

Tabla 5.4. Parámetros para la obtención del máximo y mínimo del diámetro

De la Tabla 5.4 se aprecia que la optimización del foco de la lente es una variable que determina las características de los productos y la encontramos tanto para la obtención del diámetro máximo como el mínimo.

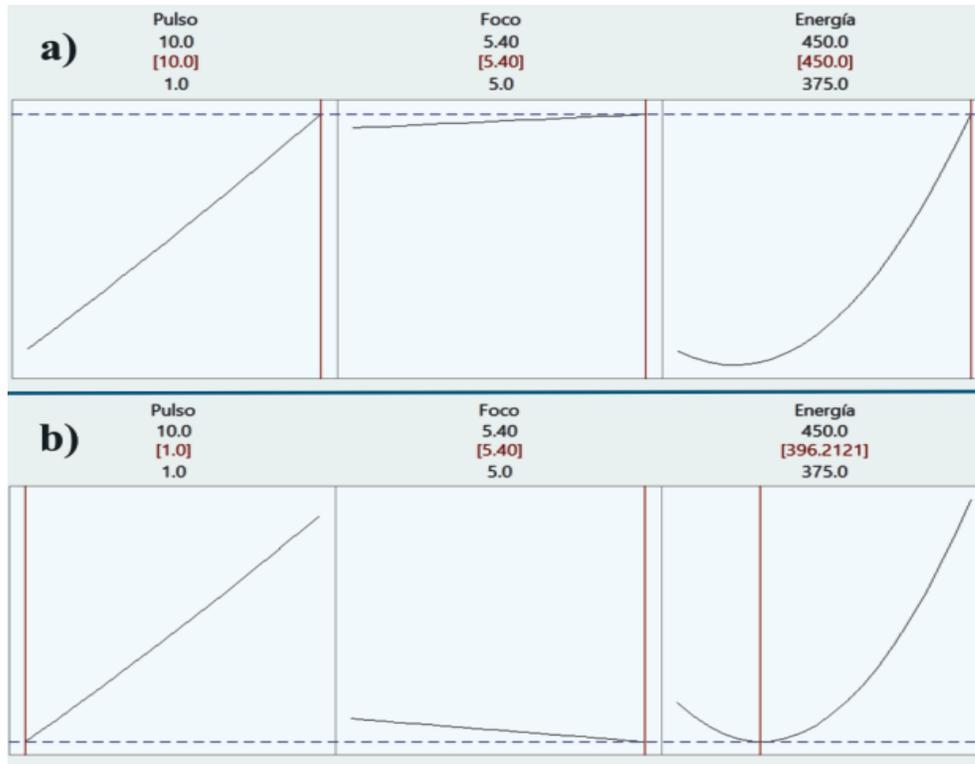


Fig. 5.30. Gráficas optimización del cráter. a)Valores para diámetro máximo y b)Valores para diámetro mínimo.

5.2.5.- Método de Superficies de Respuesta réplica experimental #2

La ecuación que modela el Método de Superficies de Respuesta para la réplica experimental #2 es:

$$d = 2392 + 1.46C - 288.2A - 8.316B + 0.1896C^2 + 0.005838B^2 - 0.814AC + 0.01118BC + 0.721AB \quad (\text{ec. 5.1})$$

que es igual a la obtenido con la réplica #1. El ANOVA de la réplica experimental #2 se expone en la Tabla 5.5.

De la tabla ANOVA, se tiene que el foco, por sí solo, no influye en el comportamiento final del factor de respuesta al igual que los términos cruzados entre el Pulso – Foco y el Pulso – Energía. Existen dos términos cuadráticos a considerar en el modelo matemático que son del pulso y la energía, además del término cruzado Foco – Energía. Estas observaciones son confirmadas por el diagrama de Pareto (Ver Fig. 5.31). Las gráficas de superficies de Diámetro vs Foco – Pulso, Diámetro vs Energía – Foco y Diámetro vs Pulso – Foco corresponden a las Figs. 5.32, 5.33 y 5.34, respectivamente.

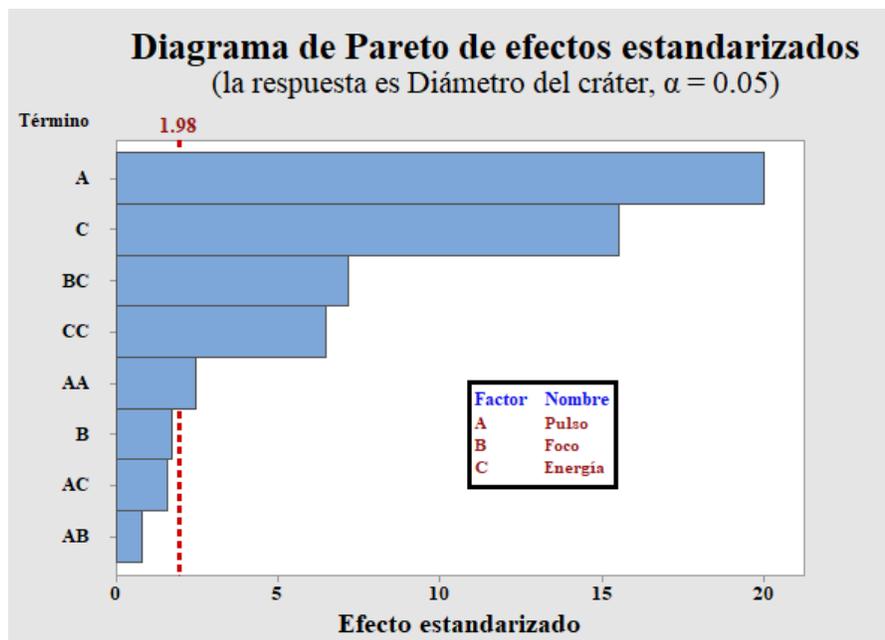


Fig. 5.31. Diagrama de Pareto.

Fuente	GL	SC Ajust.	MC Ajust.	Valor F	Valor p
Modelo	8	37920.8	4740.1	93.57	0.000
Lineal	3	32721.7	10907.2	215.30	0.000
Pulso	1	20339.6	20339.6	401.50	0.000
Foco	1	154.5	154.5	3.05	0.083
Energía	1	12227.5	12227.5	241.37	0.000
Cuadrado	2	2433.9	1217.0	24.02	0.000
Pulso*Pulso	1	303.6	303.6	5.99	0.016
Energía*Energía	1	2130.4	2130.4	42.05	0.000
Interacción de 2 términos	3	2765.2	921.7	18.19	0.000
Pulso*Foco	1	35.0	35.0	0.69	0.407
Pulso*Energía	1	128.8	128.8	2.54	0.113
Foco*Energía	1	2601.5	2601.5	51.35	0.000
Error	151	7649.6	50.7		
Falta de ajuste	71	7500.0	105.6	56.47	0.000
Error puro	80	149.7	1.9		
Total	159	45570.5			

Tabla 5.5. ANOVA del Método de Superficies de Respuesta.

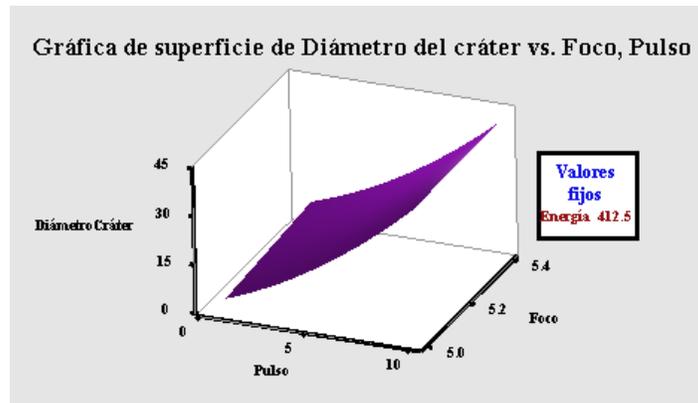


Fig. 5.32. Gráfica de Superficies de la respuesta (diámetro) vs Interacción Foco – Pulso a un valor fijo de energía de 412.5 μ s.

El comportamiento de la interacción Foco – Pulso es análogo al de la réplica experimental #1, la Fig. 5.32 presenta una suave curvatura pero el incremento en el diámetro del cráter es proporcional.

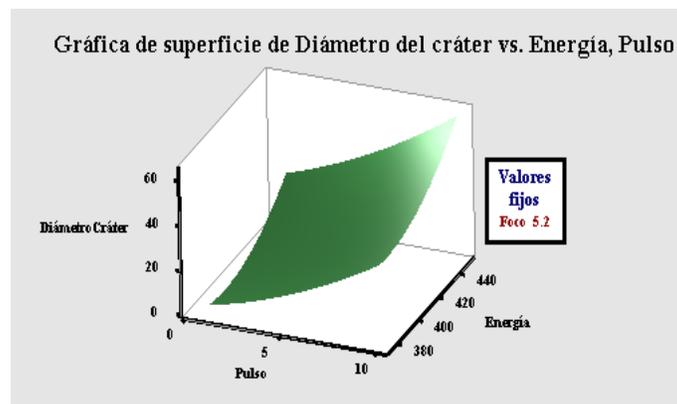


Fig. 5.33. Gráfica de Superficies de la respuesta (diámetro) vs Interacción Energía – Pulso a un valor fijo del foco de 5.2 cm.

Las Figs. 5.33 y 5.34 muestran comportamiento regidos por funciones continuas y suaves; en el caso de la Fig. 5.33 la interacción Energía – Pulso muestra una respuesta siempre en aumento en la medida del diámetro del cráter; mientras que la Fig. 5.34 exhibe una región donde el diámetro del cráter parece disminuir.

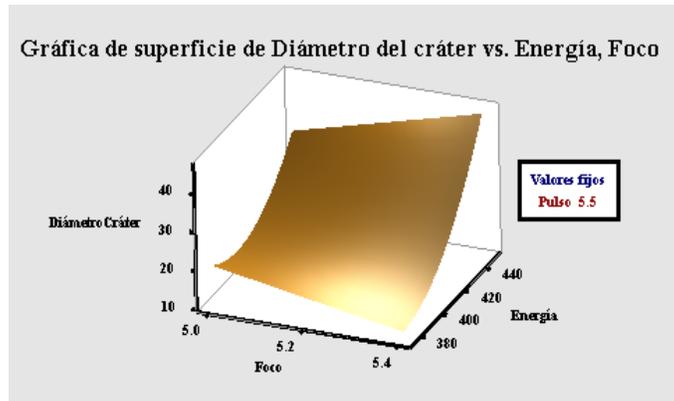


Fig. 5.34. Gráfica de Superficies de la respuesta (diámetro) vs Interacción Energía – Foco a un valor fijo del pulso de 5.5.

Las Figs. 5.35, 5.36 y 5.37, son las gráficas de contornos para la réplica #2, presentando las zonas con las condiciones necesarias bajo las cuales se obtienen cráteres de cierto diámetro.

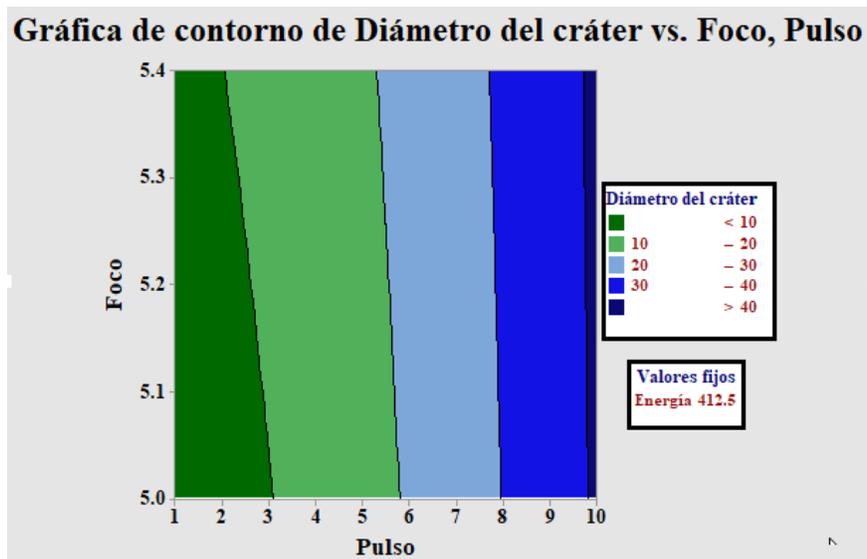


Fig. 5.35. Gráfica de curvas de nivel del Diámetro vs Interacción Pulso – Foco a un valor fijo del energía de 412.5 μ s.

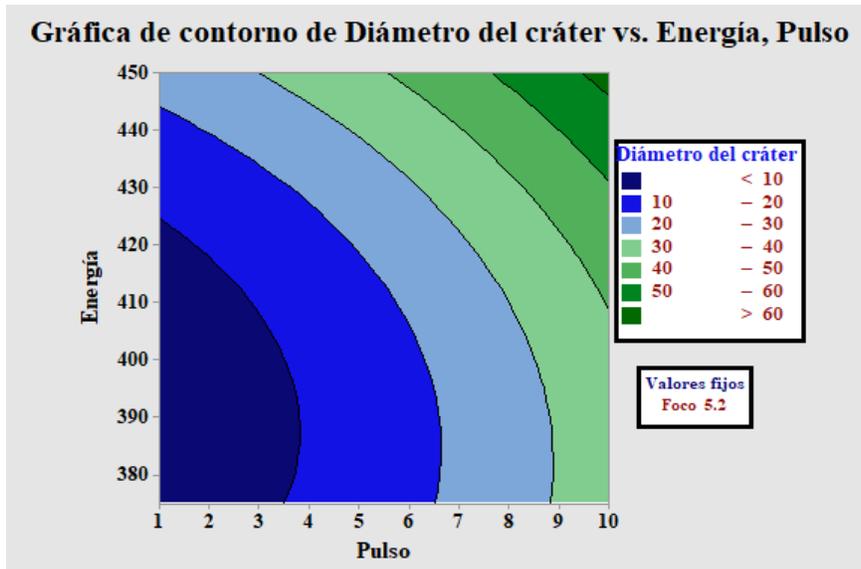


Fig. 5.36. Gráfica de curvas de nivel del Diámetro vs Interacción Energía – Pulso a un valor fijo del foco $f = 5.2$ cm.

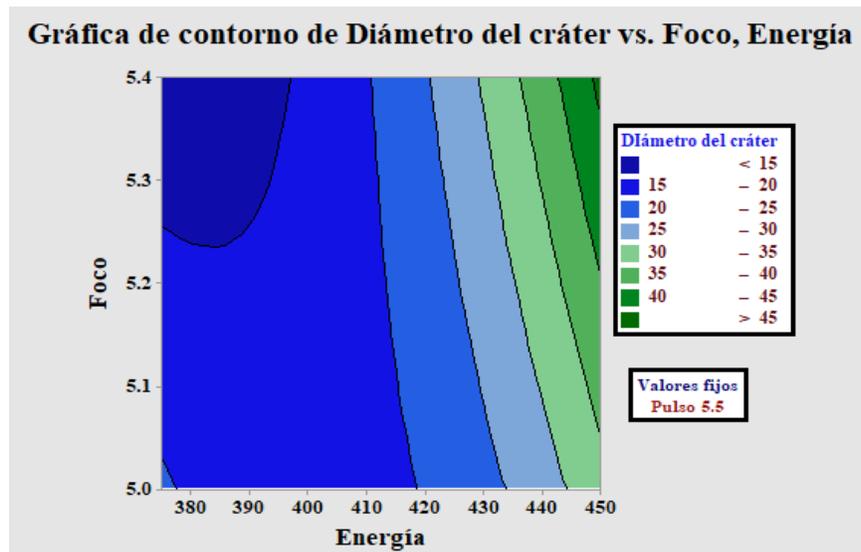


Fig. 5.37. Gráfica de curvas de nivel del Diámetro vs Interacción Energía – Foco a un valor fijo de pulsos de 5.5.

Los valores para la energía, número de pulso y foco para la obtención de los diámetros máximo y mínimo están en la Tablas 5.7.

Optimización de la respuesta (diámetro del cráter)		
Valor	Máximo	Mínimo
Pulso	10	1
Foco	5.4	5.4
Energía	450	378.03

Tabla 5.6. Parámetros para la obtención del máximo y mínimo del diámetro.

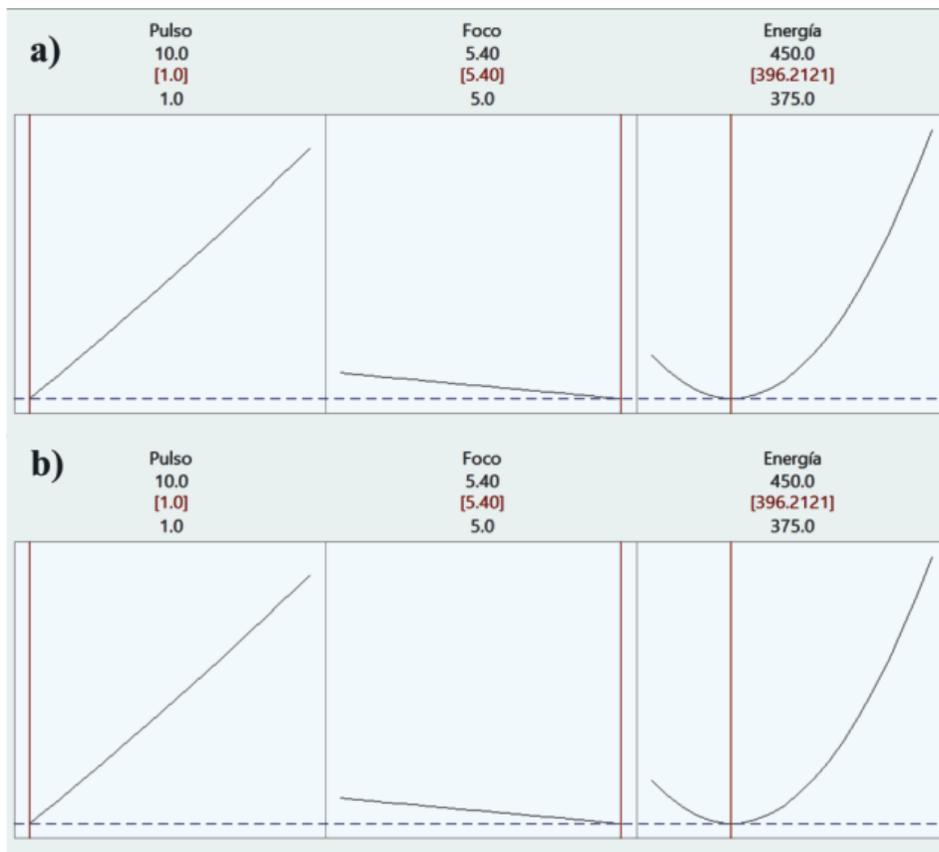


Fig. 5.38. Gráficas para la optimización del diámetro del cráter. a) Valores para el diámetro máximo y b) Valores para el diámetro mínimo.

Resumiendo:

- Se lograron sintetizar NCs – Si fotoluminiscentes con emisiones en $\lambda_{\text{emi}}=350$ nm, $\lambda_{\text{emi}}=430$ nm y $\lambda_{\text{emi}}=530$ nm.

- Se ha podido determinar cuáles son los términos que mayor aportación tienen en los productos de la síntesis por ablación láser.
- El Método de Superficies de Respuesta brinda una mejor aproximación al comportamiento de la respuesta del sistema, principalmente cuando éste depende de más de 2 variables y propone un modelo matemático.
- El empleo y buen manejo de elementos óptico pueden determinar las características de los productos de la síntesis.
- La relación Foco – Energía puede determinar las propiedades estructurales de los NCs – Si.
- Existe un valor crítico de la energía para el cuál la razón de cambio del diámetro del cráter aumenta.

CONCLUSIONES

Durante la realización de este trabajo de tesis se concluye lo siguiente:

- Se han podido demostrar las propiedades fotoluminiscentes de los NCs – Si sintetizados por Ablación Láser Pulsado.
- Se confirmó su emisión característica en $\lambda_{\text{emi}} = 350$ nm predominante en todos los espectros de emisión graficados.
- Se observa fotoluminiscencia en la longitud de onda correspondiente al color azul de intensidad considerable también presente en todos los espectros de emisión obtenidos.
- En las muestras obtenidas realizando la ablación por número de pulsos con un total de 2000, se consiguió apreciar un corrimiento hacia la emisión de la longitud de onda de 550 nm que corresponde al verde.
- Se comprueba que los NCs – Si son capaces de emitir en el UV – Vis, pudiendo ser aprovechadas estas propiedades en la aplicación de dispositivos optoelectrónicos alcanzando una mayor eficiencia y efectividad.
- Es posible afirmar la existencia de, por lo menos, dos longitud de onda de excitación una en $\lambda_{\text{exc}} = 290$ nm responsable de la emisión ultravioleta y otra en el intervalo de 300 – 360 nm que permite la emisión en el visible.
- Del análisis de los espectros de emisión se concluye que fue posible fabricar con la técnica de ablación láser, NCs – Si menores a los 10 nm. De esta manera, se comprueba, la presencia del efecto cuántico y/o de los efectos de superficie en los NCs que son los responsables de su fotoluminiscencia.

- Las técnicas estadísticas de Diseño de Experimentos permiten acercarnos a los valores óptimos para el mejoramiento de la producción de NCs – Si de las características deseadas.
- El método de Superficies de Respuesta ha permitido determinar las interacciones que más influyen en la síntesis de los NCs – Si, debido a que proporciona las gráficas necesarias para la ubicación de la región óptima, brinda una posible ecuación para modelar la variable de respuesta, las curvas de contorno y realiza una optimización para localización los puntos críticos, tales como el máximo y el mínimo del diámetro del cráter. Además, da pauta a la realización de más pruebas considerando otras variables para refinar el modelo matemático y los parámetros óptimos a implementarse en la ablación láser para asegurar la generación de NCs con las características adecuadas.

Se pretende seguir estudiando las propiedades de los NCs – Si bajo esta técnica de síntesis aplicando el Diseño de Experimentos pero considerando otras variables tales como la longitud de onda del láser, otros valores de energía, distancia focal de las lentes empleadas, líquido y el espesor de la capa laminar del líquido sobre la muestra. La respuesta del sistema a estudiar seguirá siendo el diámetro del cráter pero también la profundidad producida en colaboración con compañeros del Laboratorio de Óptica de Microondas del ICAT mediante el empleo de la técnica de nanoespectroscopía y formación de imágenes. Con estos resultados se harán estimaciones de la densidad de material removido y aproximaciones a la cantidad NCs producidos. Así mismo, se ampliarán los materiales semiconductores a investigar, no solo será Silicio (Si) también Germanio (Ge) y Óxido de Zinc (ZnO) ; una vez producidos los nanocristales de semiconductores, NCs – Sc, serán separados por tamaños y analizados mediante Espectroscopía Óptica, Raman y Microscopía Electrónica.

Posteriormente, se llevará cabo la caracterización óptica de las muestras de NCs – Sc, mediante la obtención y análisis de sus espectros de absorbanza, excitación y emisión. El objetivo de dicha caracterización es identificar cuál de los materiales y bajo qué condiciones se logra la emisión en el visible en las longitudes de onda correspondientes a los colores azul, verde y rojo. Esto último con el propósito final de ser aplicado en el prototipo de algún dispositivo optoelectrónico, específicamente, en una configuración tipo MISIM de la cuál se medirá la respuesta electro y fotoluminiscente.

En cuanto a la parte teórica del tema, se desea hacer un desarrollo matemático sobre las propiedades ópticas y eléctricas de los NCs – Si, aproximar el cambio en el valor de su banda prohibida, estimación de los tamaños obtenidos por ablación láser, su forma y la intensidad de su luminiscencia.

APÉNDICE A

LOCALIZACIÓN Y DESLOCALIZACIÓN DE UNA FUNCIÓN DE ONDA

Sea un electrón moviéndose en una red unidimensional, formada por una cadena lineal con energías por sitio ϵ_j y probabilidades de salto a vecinos más cercanos de un sitio a otro de la cadena $v_{j,j\pm 1} = v_{j\pm 1,j}$

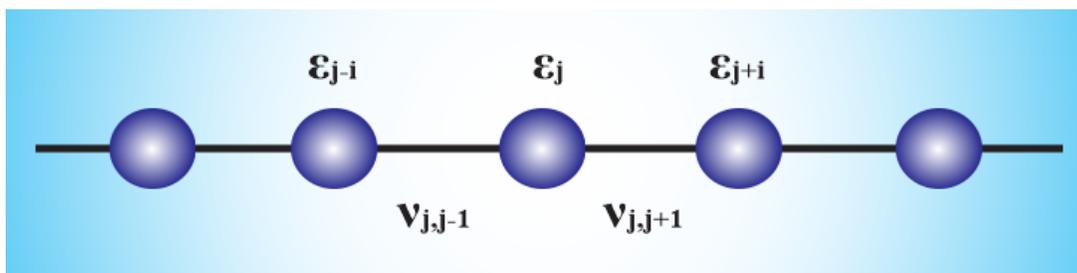


Fig. A.1. Red unidimensional de electrones^[1].

De la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo:

$$\hat{H} \psi = E \psi \quad (\text{ec. A.1})$$

Donde \hat{H} es el hamiltoniano que describe al electrón con energía E en la red, y ψ es la función de onda, que se representa como:

$$\psi = \sum_{j=1}^N \langle \phi_j | i \rangle \quad (\text{ec. A.2})$$

donde ϕ_j es la amplitud de la función de onda en la posición j -ésima. Reemplazando la función de onda en el hamiltoniano, se obtiene la ecuación dinámica para el electrón en la cadena:

$$z_j \phi_j + v_{j-1} \phi_{j-1} + v_{j+1} \phi_{j+1} = 0 \quad \text{donde } z_j \text{ es función de la frecuencia.} \quad (\text{ec. A.3})$$

La caracterización de los estados cuánticos del sistema es descrita por el llamado exponente de Lyapunov, $\lambda(E)$, definido como:

$$\lambda(E) = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N \ln \left| \frac{\phi_{j+1}}{\phi_j} \right| \quad (\text{ec. A.4})$$

El cociente $\left| \frac{\phi_{j+1}}{\phi_j} \right|$ se calcula de forma recursiva a partir de la ecuación dinámica del electrón antes expuesta teniendo los parámetros de la energía E , z_j y $v_{j,j\pm 1}$.

Los valores que adquiere el exponente de Lyapunov permiten clasificar a los estados cuánticos como extendidos o localizados, es decir, caracteriza el grado de localización de la función de onda ψ como:

Si $\lambda(E) \rightarrow 0$, función de onda extendida o deslocalizada.

Si $\lambda(E) > 0$, función localizada.

Si $\lambda(E) \rightarrow 0$, entonces las amplitudes ϕ_j de la función de onda son distintos de cero en todos los puntos de la cadena, lo cual implica que existe una probabilidad distinta de cero de hallar al electrón en cualquier sitio de la red.

Si $\lambda(E) > 0$, la función de onda está localizada en una pequeña región de la cadena, por lo que las amplitudes ϕ_j de la función de onda son distintas de cero sólo en algunos puntos de la cadena.

Análogamente, es posible emplear otro parámetro para determinar el grado de localización de la función de onda, este parámetro es la longitud de localización, se representa como Λ y es el inverso del exponente de Lyapunov:

$$\Lambda(E) = \frac{1}{\lambda(E)} \quad (\text{ec. A.5})$$

Si la función de onda es extendida, la longitud de onda tiende a infinito, $\Lambda(E) \rightarrow \infty$. Si la función de onda es localizada, $\lambda(E) > 0$ y la longitud de onda es finita.

Al estudiar sistemas con un número finito de estados N , se dice que un estado será extendido si la longitud de localización $\Lambda \geq N$, entonces usando estas relaciones se llega a:

$$\Lambda(E) = \frac{1}{\lambda(E)} \geq N \quad (\text{ec. A. 6})$$

Por lo tanto, se dice que un estado es extendido o deslocalizado si cumple la condición:

$$\lambda(E) \leq \frac{1}{N} \quad (\text{ec. A. 7})$$

Por el contrario, para los estados localizados, $\lambda(E) \geq 0$, la longitud de localización es finita y menor que el largo de la cadena N , es decir, $\lambda < N$.

APÉNDICE B

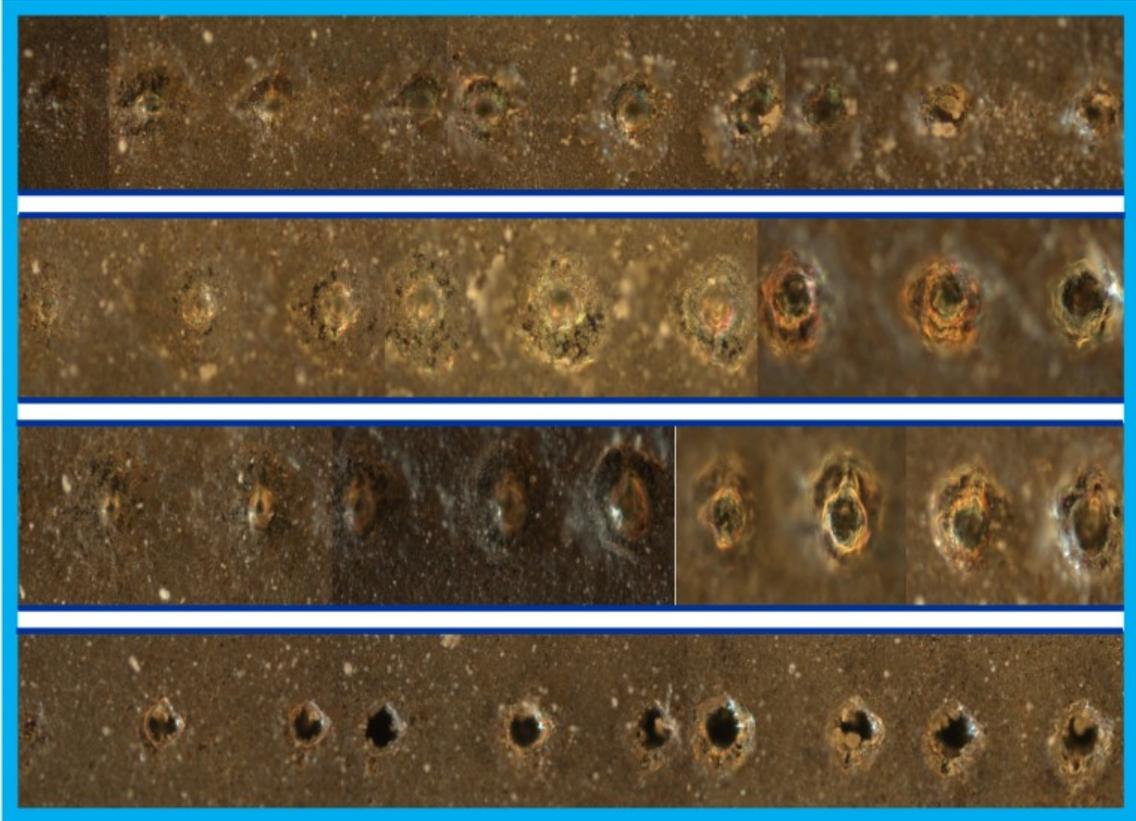


Fig. B.1. Evolución de cráteres. Bloque 1, $f = 5.0$ cm, objetivo 20x, de 1 a 10 pulsos.

FILA 1: Energía 375 μ s

FILA 2: Energía 400 μ s

FILA 3: Energía 425 μ s

FILA 4: Energía 450 μ s

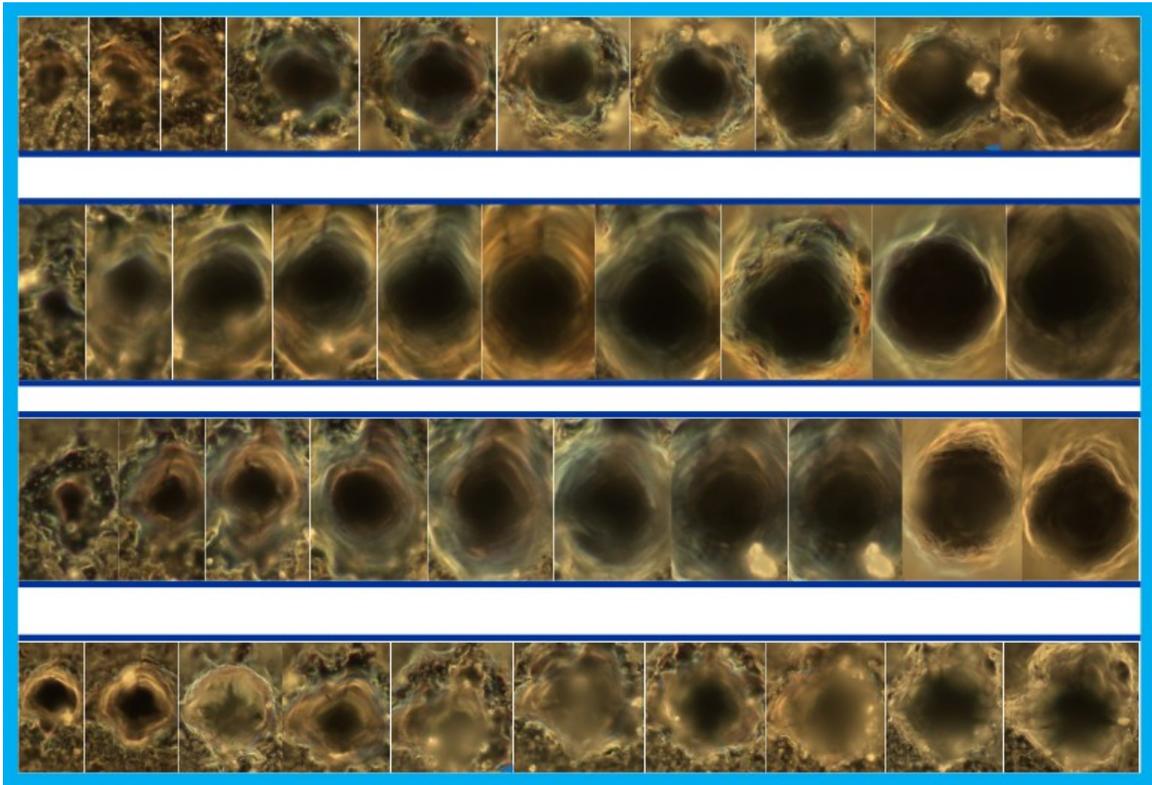


Fig. B.2. Evolución de cráteres. Bloque 2, $f = 5.0$ cm, objetivo 100x, de 1 a 10 pulsos.

FILA 1: Energía 375 μ s

FILA 2: Energía 400 μ s

FILA 3: Energía 425 μ s

FILA 4: Energía 450 μ s

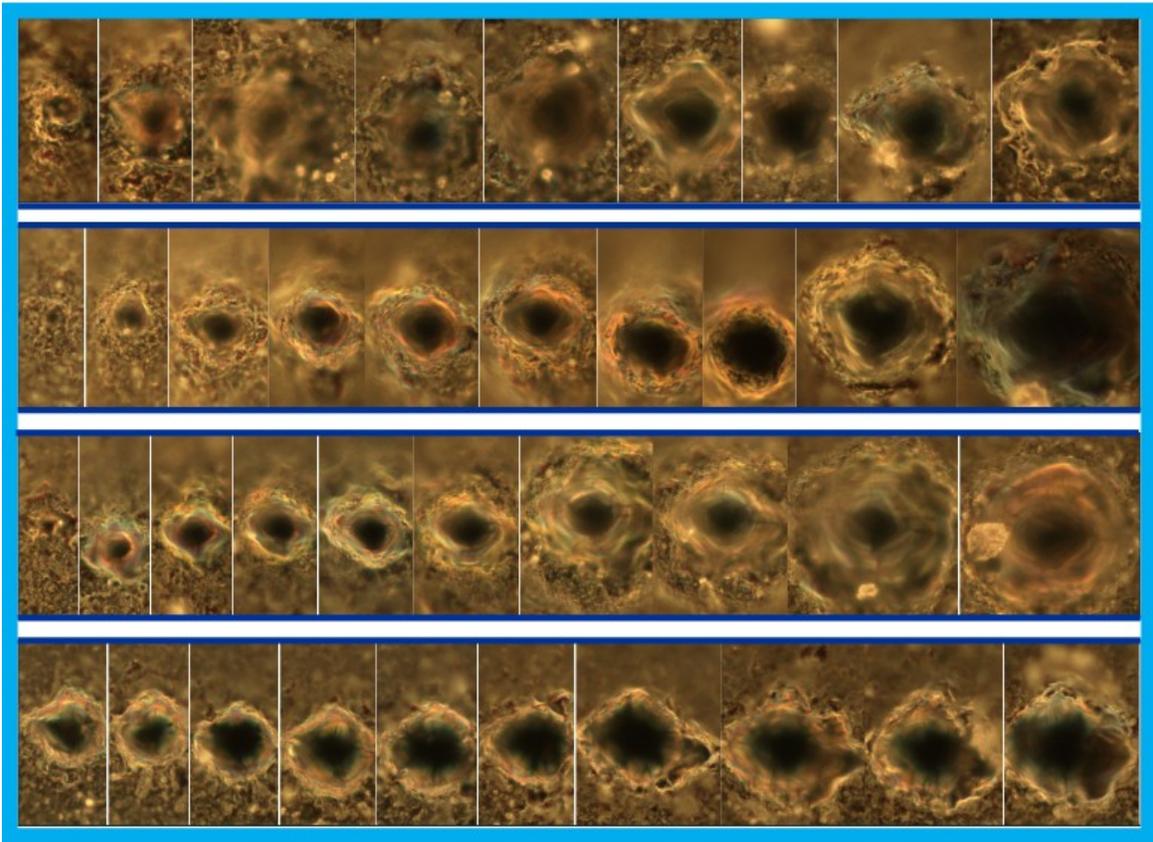


Fig. B.3. Evolución de cráteres. Bloque 3, $f = 5.4$ cm, objetivo 50x, de 1 a 10 pulsos.

FILA 1: Energía 375 μ s

FILA 2: Energía 400 μ s

FILA 3: Energía 425 μ s

FILA 4: Energía 450 μ s