

**UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERÍA
FACULTAD DE CIENCIAS**

Sección de Posgrado y Segunda Especialización Profesional



***Tesis para Optar el Grado Académico de
Maestro en Ciencias con mención en Física***

**PROPIEDADES OPTICAS DE NANOCOMPUESTOS BASADOS EN PLATA,
PRODUCIDAS POR TECNICAS DC Y RF MAGNETRON SPUTTERING**

Presentado por:

Gelacio Albino Tafur Anzualdo

Asesor

Dr. Arturo Talledo Coronado

***LIMA - PERÚ
2011***

A mis padres, Silverio Tafur Cruz y Teodosia Anzualdo de Tafur

A mis hijos Claudia Ysaura, Lorena Natividad, Antonio Jesús, Diego Manuel, Valeria Camila, y Sebastián Enmanuel

A mis hermanos, Antonio, Irene, Alejandrina, María, Juana, Luz Mery y a mi sobrina Mery.

AGRADECIMIENTO

El presente trabajo experimental se ha realizado enteramente en el Laboratorio de Sputtering de la Facultad de Ciencias de la Universidad Nacional de Ingeniería, bajo la asesoría del señor profesor Dr. Arturo Talledo Coronado. A quien debo expresar mi mas sincero agradecimiento por haberme permitido participar en su grupo de trabajo, orientándome en cada momento y por su participación en la discusión de de cada uno de los puntos tratados en el presente trabajo.

Para la fabricación de los diferentes materiales y la realización de las diferentes evaluaciones y obtener los resultados, debo mi eterno agradecimiento a la Dra. Noemí Rodríguez , de la Facultad de Ingeniería Eléctrica y Electrónica, que igualmente labora en el laboratorio de Sputtering de la Facultad de Ciencias de la Universidad Nacional de Ingeniería, en cuyo laboratorio se realizaron las pruebas de espectroscopia visible UV hallándose los espectros de transmitancia y reflectancia de los materiales fabricados y consecuentemente la absortancia de los mismos. Al señor profesor Dr. Carsten Benndorf de la Universidad Hamburgo en cuyos laboratorios se realizaron la caracterización estructuralmente mediante las técnicas de XPS (X-ray photoelectron spectroscopy), DRX (X ray difraction), a la señorita Profesora Lic. Diana Vásquez Mazzotti por su incondicional apoyo en consultas hechas referidas al trabajo realizado.

Así mismo debo agradecer el apoyo económico de la Dra. Irene Tafur Anzualdo quien de manera desinteresada me brindó su decidido apoyo. Finalmente a mis Hijos Claudia Ysaura, Lorena Natividad, Antonio Jesús, Diego Manuel, Valeria Camila y mi nieto Sebastián Enmanuel , a quienes les quité ese valioso tiempo de no estar juntos en ciertos momentos, a todos ellos por su comprensión , sin los cuales no hubiera sido posible la culminación del presente trabajo.

RESUMEN

En esta tesis, reportamos la producción experimental de nanocompuestos plata-dieléctrico usando las técnicas dc y rf magnetron sputtering, así como, la evolución de la resonancia plasmónica en nanopartículas de plata dentro de los nanocompuestos, en función de las dimensiones de las nanopartículas.

Nuestros nanocompuestos están constituidos por la intercalación de capas dieléctricas (Teflón, TiO_2 o a-c) hechas usando rf magnetron sputtering con capas de nanocristales de plata hechos por dc magnetron sputtering. Obtuvimos nanopartículas de diferentes dimensiones cambiando la corriente dc del plasma durante la deposición.

La composición química y la estructura de los materiales fue analizada por espectroscopía fotoelectrónica de rayos X y difracción de rayos X, respectivamente. La espectrofotometría UV-visible en el rango 350-1200 nm fue utilizada para estudiar la evolución de la resonancia plasmónica. Los espectros de transmitancia $T(\lambda)$ y reflectancia $R(\lambda)$ fueron obtenidos experimentalmente y a partir de ellos se calculó el espectro de absorción. Hemos podido observar picos de absorción correspondientes a resonancia plasmónica dipolar, cuadrupolar y octupolar.

ABSTRACT

In this thesis, we report the experimental production of silver-dielectric nanocomposites by the rf and dc magnetron sputtering techniques, as well as, the evolution of the plasmon resonance in silver nanoparticles as a function of the size of silver particles in the nanocomposites.

Our nanocomposites are constituted by the intercalation of dielectric (Teflon, TiO_2 or a-C) layers made by rf magnetron sputtering with layers of silver nanocrystals made by dc magnetron sputtering. Silver nanoparticles of different size were obtained by changing the dc current of the plasma during deposition.

The chemical composition and structure of the materials were analyzed by x-ray photoelectron spectroscopy and x-ray diffraction, respectively. UV-Visible spectroscopy in the 350-1200 nm range was used to study the plasmon resonance evolution. Transmittance $T(\lambda)$ and Reflectance $R(\lambda)$ were carried out and then, absorbance spectra were calculated. Dipolar, quadrupolar and octupolar plasmon resonance were observed.

Tabla de Contenidos

	<i>Página</i>
Dedicatoria	II
Agradecimiento	III
Resumen	IV
Abstract	V
Tabla de Contenidos	VI
Índice	VI
Índice de Figuras	X
Índice de Tablas	XI
CAPITULO 1	1
1. Introducción	1
1.1 Importancia tecnológica.	1
1.2 Importancia de las nanopartículas de plata.	2
CAPITULO 2	5
2. Fundamento Teórico.	5
2.1 Introducción.	
2.2 Plasmones.	5
2.3 Electrodinámica para nanopartículas metálicas esféricas en un medio dieléctrico (Teoría de Mie).	10
2.3.1 Introducción.	10

2.3.2	Bases de la teoría de Mie para la dispersión por partículas.	11
2.3.3	Difracción de una onda plana por una esfera.	13
2.3.4	Radiación Total.	19
2.3.5	Espectros teóricos de Mie en función del tamaño de las nanopartículas.	24
2.4	Fundamentos de las técnicas para la elaboración de películas delgadas	27
2.4.1	Sputtering (bombardeo catódico).	28
2.4.2	DC sputtering.	32
2.4.3	RF sputtering.	32
2.4.4	Magnetron sputtering.	33
2.5	Fundamentos de las técnicas para la caracterización de los materiales.	34
2.5.1	Caracterización estructural (XRD).	34
2.5.2	Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS).	35
2.5.3	Espectroscopía UV visible.	36
CAPITULO 3		39
3	Trabajo experimental.	39
3.1	Producción de materiales	39
3.1.1	Descripción del equipo	39
3.1.2	Proceso de fabricación de las películas delgadas	43
3.1.3	Materiales para la deposición.	44
3.1.4	Proceso de obtención del vacío.	44
3.2	Tablas de condiciones de operación de equipo	48
3.3	Espectroscopía de fotoelectrones de rayos X.	53
3.4	Difracción de rayos X. (XRD).	55
3.5	Espectroscopía UV visible.	55

CAPITULO 4	57
4 Resultados experimentales y discusión.	57
4.1 Materiales producidos.	57
4.1.1 Nanocompuestos Teflón / Ag	57
4.1.2 Nanocompuestos TiO ₂ / Ag	58
4.1.3 Nanocompuestos a-c / Ag	58
4.2 Resultados experimentales sobre el sistema <i>Teflón – Ag</i> .	59
4.2.1 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)de: Teflón / Ag	59
4.2.2 Difracción de rayos X de <i>Teflón / Ag</i> .	62
4.2.3 Espectros de absorción óptica de nanocompuestos <i>Teflón / Ag</i>	64
4.3 Resultados experimentales sobre el sistema de TiO ₂ / Ag.	67
4.3.1 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) de TiO ₂ / Ag.	67
4.3.2 Difracción de rayos X de nanocompuestos TiO ₂ / Ag	71
4.3.3 Espectros de absorción de nanocompuestos TiO ₂ / Ag	73
4.4 Resultados experimentales sobre el sistema a-c/Ag.	75
4.4.1 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X de <i>a – c / Ag</i>	75
4.4.2 Difracción de rayos X de. <i>a – c / Ag</i> .	76
4.4.3 Espectros de absorción de <i>a-c / Ag</i> .	77
4.5 Otros resultados.	80
CAPITULO 5	81
5 Conclusiones y sugerencias para futuros trabajos	81
5.1 Conclusiones.	81
5.2 Sugerencias para futuros trabajos	82
6 Referencias bibliográficas.	83

7 Sitios web consultados.	83
Apéndice A	85

ÍNDICE DE FIGURAS

1.1 Nanoparticulas de 25 nm a 100 nm de diámetro.	4
2.1 Modelo de oscilaciones de plasmones.	10
2.2 La luz emitida por la fuente para producir ondas secundarias.	13
2.3 Onda electromagnética plana incidiendo sobre una partícula esférica.	14
2.4 Luz emergente de la fuente.	14
2.5 Esquema que muestra las coordenadas esféricas.	15
2.6 Líneas de fuerza de cuatro primeros modos de tipo eléctrico.	18
2.7 Esquema de la descomposición total de los espectros de extinción de Mie.	23
2.8 Sección transversal de absorción de un sistema de nanoparticulas.	25
2.9 Posición de los picos de resonancia y su anchura según la teoría de Mie para nanopartículas esféricas de plata.	26
2.10 Esquema general del proceso de deposición física de vapor.	27
2.11 Esquema de un equipo DC Magnetron Sputtering.	29
2.12 Esquema del equipo RF Magnetron Sputtering.	29
2.13 Cátodo de la unidad de Sputtering.	30
2.14 Fotografía de targets para el RF Magnetron Sputtering.	32
2.15 Fotografía de un Magnetron Sputtering.	33
2.16 Esquema para explicar el fenómeno de difracción de rayos X (XRD).	34
2.17 Superficie irradiada con una fuente de fotones de alta energía	35
2.18 Esquema general de los niveles electrónicos.	36
2.19 Espectro electromagnético.	37
2.20 Radiación electromagnética incidiendo sobre una muestra	38
2.21 Niveles energéticos de una muestra	38
3.1 Fotografía del equipo DC y RF.Magnetron Sputtering.	41

3.2	Fotografía interior de la cámara de vacío del sistema UNIVEX 300.	42
3.3	Disposición multicapa de nanocompuestos Teflón / Ag. TiO ₂ /Ag y a-C/Ag.	47
3.4	Representación esquemática de espectrómetro XPS	53
3.5	Espectrofotómetro UV visible Shimadzu modelo UV 1201.	56
4.1	Espectro XPS de una muestra de Teflón / Ag;	59
4.2	Difractograma de rayos X de una muestra de Teflón / Plata.	62
4.3	Espectros de absorción de Teflón y Teflón-Ag	64
4.4	Espectro XPS de una muestra de óxido de titanio/Ag;	67
4.5	Difractograma de rayos X de una muestra de óxido de titanio-Plata,	71
4.6	Espectros de absorción de TiO ₂ y TiO ₂ / Ag.	73
4.7	Espectro XPS de una muestra de a-c / Ag.	75
4.8	Difractograma de rayos X de una muestra de a-c / Ag.	76
4.9	Espectro de absorción de a-c y a-c / Ag.	77
4.10	Micrografía de alta resolución - HRTEM -teflón	80
4.11	Micrografía de alta resolución - HRTEM - plata.	80

ÍNDICE DE TABLAS.

2.1	Definición de Cantidades comúnmente usadas en las medidas experimentales de extinción.	28
3.2	Tablas de condiciones de operación de equipo.	48
4.1	Películas delgadas y nanocompuestos	58

1. INTRODUCCION.

1.1 IMPORTANCIA TECNOLÓGICA

En la actualidad el descubrimiento de nuevos materiales acapara la atención de los científicos. Uno de los grandes pasos que se ha dado en esta área, es el desarrollo de películas delgadas [1], de espesor menor que un micrómetro, base de la microelectrónica del futuro y de aplicación en la optoelectrónica.

Estas exhiben propiedades particulares, esto se debe a la existencia de una dimensión muy reducida con respecto a las otras, llegándose en ocasiones a sistemas en dos dimensiones, como el caso de electrones atrapados en una interfaz. Adicionalmente, las propiedades de las películas se ven influenciadas por su interacción con el substrato, i. e. por las propiedades de la interfaz. Finalmente, la razón área/volumen es particularmente elevada [10],[24], [25].

El grupo dirigido por el Dr. **Arturo Talledo Coronado**, docente de la Facultad de Ciencias de la Universidad Nacional de Ingeniería, desarrolla trabajos de investigación orientados a la caracterización física de estos materiales, tales como su estructura, propiedades ópticas, propiedades eléctricas propiedades termoeléctricas entre otros. La investigación que realiza está al nivel de desarrollo de esta nueva tecnología.

Luego de la elaboración de películas delgadas, el propósito es dar un paso adelante con miras a una próxima aplicación que es la caracterización para la fabricación de prototipos cuya importancia en la industria de las nanopartículas es muy diversa.

La elaboración de estas películas delgadas se desarrolla por técnicas de alto vacío **DC y RF Magnetron Sputering**, [5] que tiene como objetivo elevar la calidad y eficiencia de estas películas, en esta etapa nos proponemos específicamente la fabricación y caracterización estructural y óptica de los

materiales transparentes producidos, como el de Carbono amorfo (a-c), Óxido de Titanio (TiO_2) y Teflón. Seguidamente se producen nanocompuestos metal dieléctrico donde el metal estará constituido por nanopartículas de plata y el dieléctrico por películas delgadas de los materiales transparentes ya fabricados.

En la Universidad Nacional de Ingeniería desde 1993 se vienen desarrollando técnicas de alto vacío, para la producción de materiales de interés tecnológico en forma de recubrimientos. En particular, las técnicas **DC y RF magnetron sputtering**. Esta técnica es usada mundialmente en la tecnología moderna, especialmente en la microelectrónica, en la óptica y en muchos otros campos [2], [5] y [10].

En el Laboratorio de Sputtering de la Facultad de Ciencias de la Universidad Nacional de Ingeniería, se han producido recubrimientos de metales y de vidrios. Este trabajo comprende a los recubrimientos de vidrios por las técnicas de **DC y RF magnetron sputtering** [4], [5].

Los materiales fabricados se caracterizarán óptica y estructuralmente por las técnicas de DRX (X ray diffraction), XPS (X-ray photoelectron spectroscopy) y espectroscopia de transmisión UV visible.

1.2 IMPORTANCIA DE LAS NANOPARTÍCULAS DE PLATA.

Hace más de mil años los artesanos vitralistas sabían que al incorporar pequeñas cantidades de oro o plata durante la fabricación del vidrio podían producir las tonalidades rojas y amarillas en los vitrales [39]. Los científicos de hoy saben que pequeñas cantidades de nanopartículas permiten cambiar las propiedades de los materiales.

Podemos decir entonces que los primeros nanotecnólogos, aun sin saberlo ellos mismos, fueron artesanos que hace más de 1000 años ya trabajaban el vidrio y el decorado de la cerámica [40]. En efecto, usadas en vitrales y pinturas, las nanopartículas metálicas les confieren sus intensas y coloridas tonalidades, en las que nanopartículas de oro están presentes en los vidrios de color rojo y nanopartículas de plata en los amarillos.

Más recientemente, las propiedades ópticas de nanopartículas de diversos metales han provocado gran interés por su potencial uso como catalizadores, sensores, en dispositivos optoelectrónicos, etc. Su importancia creciente también se ilustra con su uso para diagnósticos médicos y en productos farmacéuticos diseñados para atacar específicamente ciertas enfermedades o destruir tumores malignos.

Como ya se dijo, las nanopartículas podrían ser esenciales para el desarrollo de la optoelectrónica, o sea, la combinación de la óptica con la electrónica para producir dispositivos que funcionen tanto con luz como con electricidad. Así, también se está estudiando ampliamente la síntesis de nanopartículas metálicas y/o semiconductoras en diversos materiales, ya que las primeras presentan propiedades ópticas no lineales muy importantes, y las segundas de fotoluminiscencia (capacidad que tienen para emitir luz cuando se les ilumina o cuando se les hace pasar una corriente eléctrica).

En ambos casos, las propiedades (en particular las ópticas) que presentan estas partículas dependen fundamentalmente del tamaño, la forma y la distribución espacial de las nanopartículas en la muestra (ver Figura.1.1). Finalmente, el objetivo de nuestra investigación es estudiar las propiedades ópticas que presentan estos materiales a la escala nanométrica, su dependencia con el tamaño y la forma, y la correlación que guardan con los parámetros asociados con métodos de preparación de nanopartículas.

Dentro del área de la nanotecnología, la preparación de nanopartículas metálicas cobró recientemente gran interés debido a las particularidades de sus propiedades geométricas, ópticas, magnéticas, eléctricas y catalíticas. Muchas de estas propiedades y sus posibles aplicaciones son fuertemente influenciadas por el tamaño y la forma de las mismas: esferas, barras, discos, prismas, etc. Es por eso que en los últimos tiempos se desarrollaron distintas técnicas de preparación de nanopartículas tendientes a controlar las características morfológicas del producto obtenido.

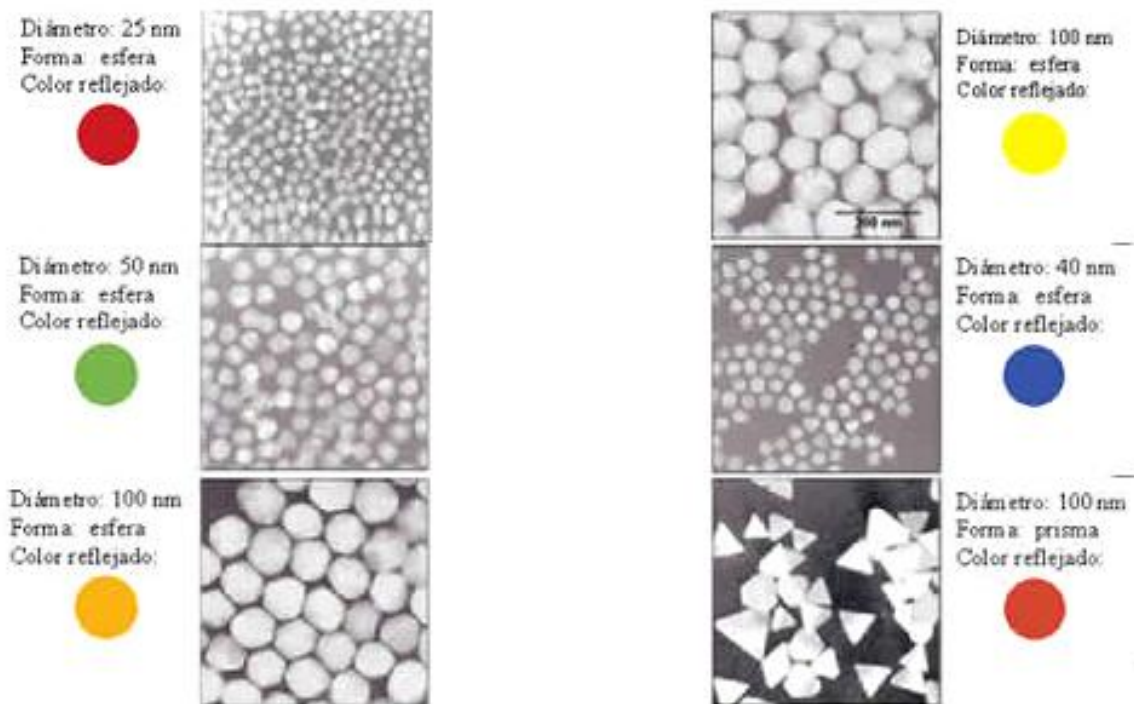


Figura 1.1 En esta figura observamos nanopartículas de formas esféricas y prismáticas, con tamaños que van de 25 nm a 100 nm de diámetro.

En este trabajo describimos la producción de nanopartículas de plata inmersos en varios materiales transparentes (dieléctricos) con varias formas y tamaños obtenidas mediante las técnicas dc y rf magnetron sputtering. Así mismo estudiamos algunas de las propiedades ópticas de nanopartículas de plata.

Una característica de los nanocompuestos metal-dieléctrico es el fenómeno de resonancia de plasmónica, que se manifiesta a través de un profundo pico de absorción en la región UV-visible. En el caso de los nanocompuestos que contienen nanopartículas de plata, este valle se presenta entre 417 y 480 nm, y depende de la forma y tamaño de las nanopartículas, así como del valor de la constante dieléctrica del material que las rodea.

2. FUNDAMENTO TEÓRICO

2.1 Introducción.

En este capítulo, en primer lugar describiremos las propiedades ópticas de los materiales dieléctricos a través de la permitividad dieléctrica de los materiales sólidos, seguidamente revisaremos los conceptos de plasmón y frecuencia plasmónica en metales y luego explicaremos el concepto de resonancia de plasmón basados en la teoría de de Mie [24] [28].

Así mismo describiremos las técnicas experimentales para la producción de materiales transparentes (películas delgadas) principalmente las técnicas de dc y rf magnetron sputtering, y finalmente resumiremos las técnicas experimentales de caracterización óptica y estructural por las técnicas de XPS (X-ray photoelectron spectroscopy), XRD (X ray diffraction) y espectroscopia de transmisión UV visible.

2.2 Plasmones

Los plasmones son oscilaciones colectivas de los electrones de conducción de un metal. Tal vez el modelo teórico más simple para estudiar a los metales es el propuesto por Drude. La teoría de Drude considera a los electrones de conducción de un metal como a un gas homogéneo de electrones inmerso en un potencial positivo uniforme impuesto por los iones inmóviles de la red cristalina. Lo interesante es que este modelo tan simple permite predecir de manera bastante aceptable la conductividad eléctrica y térmica de los metales, y además predice la existencia de plasmones.

A continuación se muestra el tratamiento de la conductividad alterna según la teoría de Drude, y se verá cómo la misma predice la existencia de los plasmones. Para calcular cómo se induce una corriente en un metal debido a un campo eléctrico variable, conviene escribir el campo de la siguiente manera:

$$\mathbf{E}(t) = \text{Re}(\mathbf{E}(\omega)e^{-i\omega t}) \quad (2.1)$$

La ecuación de movimiento para la cantidad de movimiento del electrón es:

$$\frac{d\mathbf{P}}{dt} = \frac{\mathbf{P}}{\tau} - e \mathbf{E} \quad (2.2)$$

Del cual buscamos una solución estacionaria de la forma siguiente:

$$\mathbf{P}(t) = \text{Re}(\mathbf{P}(\omega)e^{-i\omega t}) \quad (2.3)$$

Reemplazando las formas complejas de \mathbf{P} y \mathbf{E} en la ecuación (2), que debe cumplirse tanto para la parte real como imaginaria, se encuentra:

$$-i \omega \mathbf{P}(\omega) = -\frac{\mathbf{P}(\omega)}{\tau} - e \mathbf{E}(\omega) \quad (2.4)$$

La densidad de corriente no es más que $j = -nep/m$, donde n es la densidad volumétrica de electrones y m es la masa del electrón, sale inmediatamente que:

$$\mathbf{J}(\omega) = \frac{ne\mathbf{p}(\omega)}{m} = \frac{(ne^2/m)\mathbf{E}(\omega)}{1/\tau - i\omega} \quad (2.5)$$

Este resultado es comúnmente escrito como:

$$\mathbf{J}(\omega) = \sigma(\omega) \mathbf{E}(\omega) \quad (2.6)$$

Donde

$\sigma(\omega)$ es la conductividad de corriente alterna o la conductividad dependiente de la Frecuencia:

$$\sigma(\omega) = \frac{\sigma_0}{1 - i\omega\tau} \quad \sigma_0 = \frac{ne^2\tau}{m} \quad (2.7)$$

La aplicación más importante de este resultado es el estudio de la propagación de radiación electromagnética en un metal. Puede parecer que las suposiciones hechas por el modelo de Drude hacen a este resultado inaplicable para dicho caso, debido a que:

1) En una onda electromagnética, el campo eléctrico \mathbf{E} va acompañado por un campo magnético \mathbf{H} perpendicular de la misma magnitud, que no fue incluido en la ecuación de movimiento (2.2).

2) En una onda electromagnética, los campos no sólo varían en el tiempo sino también en el espacio, mientras que la ecuación de movimiento (2.2) fue deducida asumiendo una fuerza espacialmente uniforme.

La primera complicación puede ser ignorada porque incluir el efecto del campo magnético agrega un término adicional

$$-\frac{e\mathbf{P}(\omega)}{mc} \times \mathbf{H}$$

El cual es v/c veces más pequeño que el término con \mathbf{E} donde v es la velocidad promedio de los electrones. Incluso para una densidad de corriente tan grande como 1A/mm^2 , $v = j/ne$ es solamente 0.1cm/s . Entonces, el término magnético es típicamente 10^{-10} del término eléctrico y puede ser ignorado siempre. El segundo punto presenta cuestiones más serias. La ecuación de movimiento (2.2) se deduce asumiendo que en cualquier instante, la misma fuerza actúa sobre cada electrón, lo cual no es cierto si el campo varía con la posición. De todos modos, la densidad de corriente en un punto \mathbf{r} está totalmente determinada por lo que el campo ha hecho sobre cada electrón en el punto \mathbf{r} desde su última colisión. Esta colisión, en la gran mayoría de los casos, tiene lugar no más allá de unos cuantos caminos libres medios desde el punto \mathbf{r} . Entonces, si el campo no varía apreciablemente en distancias del orden del camino libre medio electrónico, $\mathbf{j}(\mathbf{r}, t)$ puede calcularse correctamente, considerando que el campo en todo el espacio está dado por su valor en el punto \mathbf{r} , $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t)$.

En consecuencia, el siguiente resultado

$$\mathbf{J}(\mathbf{r}, \omega) = \sigma(\omega)\mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega) \quad (2.8)$$

El cual es válido siempre y cuando la longitud de onda λ del campo sea grande en comparación con el camino libre medio electrónico l . Para metales, esto es usualmente válido en el rango visible (λ del orden de 10^3 nm)*. A continuación se asumirá que la longitud de onda es grande en comparación con el camino libre medio.

Las ecuaciones de Maxwell en presencia de una densidad de corriente \mathbf{j} se escriben:

$$\nabla \cdot \mathbf{D} = 0 \quad (2.9a)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{B} = 0 \quad (2.9b)$$

$$\nabla \times \mathbf{E} + \frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} = 0 \quad (2.9c)$$

$$\nabla \times \mathbf{H} - \frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} = \frac{4\pi}{c} \mathbf{J} \quad (2.9d)$$

Se busca una solución con una dependencia temporal $e^{-i\omega t}$. En un metal se puede escribir \mathbf{j} en términos de \mathbf{E} según (6), lo cual combinado con las ecuaciones de Maxwell da como resultado:

$$\begin{aligned} \nabla \times (\nabla \times \mathbf{E}) &= -\nabla^2 \mathbf{E} = \frac{i\omega}{c} \nabla \times \mathbf{H} = \frac{i\omega}{c} \left(\frac{4\pi\sigma}{c} \mathbf{E} - \frac{i\omega}{c} \mathbf{E} \right) \\ -\nabla^2 \mathbf{E} &= \frac{\omega^2}{c^2} = \frac{i\omega}{c} \left(1 + \frac{4\pi i\sigma}{c} \right) \mathbf{E} \end{aligned} \quad (2.10)$$

Esta es la forma usual de una ecuación de onda:

$$-\nabla^2 \mathbf{E} = \frac{\omega^2}{c^2} \varepsilon(\omega) \mathbf{E} \quad (2.11)$$

con una constante dieléctrica compleja dada por:

$$\varepsilon(\omega) = 1 + \frac{4\pi i\sigma}{c} \quad (2.12)$$

Para frecuencias suficientemente altas tales que $\omega\tau \gg 1$, la combinación de (2.12) y (2.7) da como resultado en una primera aproximación:

$$\varepsilon(\omega) = 1 + \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \quad (2.13)$$

donde ω_p se conoce como la frecuencia de plasma y está dada por:

$$\omega_p^2 = \frac{4\pi n e^2}{m} \quad (2.14)$$

Una consecuencia importante de (2.13) es que el gas de electrones puede sostener oscilaciones de densidad de carga. Es decir una perturbación en la cual la densidad de carga eléctrica tiene una dependencia temporal $e^{-i\omega t}$. De la ecuación de continuidad.

$$\nabla \cdot \mathbf{J} = -\frac{\partial \rho}{\partial t} \Rightarrow \nabla \cdot \mathbf{J}(\omega) = i\omega \rho(\omega) \quad (2.15)$$

y de la Ley de Gauss:

$$\nabla \cdot \mathbf{E}(\omega) = 4\pi \rho(\omega) \quad (2.16)$$

Teniendo en cuenta la ecuación (8):

$$i\omega \rho(\omega) = 4\pi \sigma(\omega) \rho(\omega) \quad (2.17)$$

Esto tiene una solución y es:

$$1 + \frac{4\pi i \sigma(\omega)}{\omega} = 0 \quad (2.18)$$

La ecuación (2.18) es precisamente la condición que se encontró anteriormente para la propagación de radiación. En este caso muestra la condición que la frecuencia debe cumplir para que una onda de densidad de carga se propague.

La naturaleza de estas oscilaciones de densidad de carga, conocidas como oscilaciones de plasma o plasmones, puede entenderse en términos de un modelo muy simple. Imagínese que todo el gas de electrones es desplazado una distancia d con respecto a los iones positivos fijos. La carga superficial producida da lugar a un campo eléctrico de magnitud $4\pi \rho^*$, donde ρ^* es la carga por unidad de área en cada extremo (ver figura 2.1).

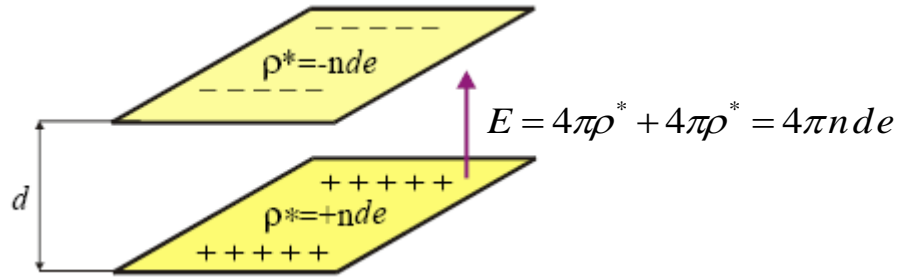


Figura 2.1: modelo para la comprensión de las oscilaciones de plasma o plasmones.

Entonces, el gas de (N) electrones como un todo obedecerá la ecuación de movimiento:

$$Nm\dot{d} = -Ne|4\pi\rho^*| = -Ne(4\pi ed) = -4\pi ne^2 Nd \quad (2.19)$$

Que da como resultado una oscilación a la frecuencia de plasma.

2.3 ELECTRODINAMICA PARA NANOPARTÍCULAS METÁLICAS ESFÉRICAS EN UN MEDIO DIELECTRICO. (Teoría de Mie).

2.3.1 INTRODUCCION.

La Teoría de Mie, también llamada teoría de **Lorenz-Mie** o teoría de **Lorenz-Mie-Debye**, es una solución completamente analítica a las ecuaciones de Maxwell para la dispersión de la radiación electromagnética por partículas esféricas. La solución es nombrada en honor a su creador el físico alemán **Gustav Mie**. Sin embargo, el físico danés **Ludvig Lorenz** y otros desarrollaron independientemente la teoría de la onda electromagnética plana dispersa por una esfera dieléctrica.

Esta teoría describe la interacción de una onda plana con un dieléctrico esférico. La teoría de Mie se basa en las ecuaciones de Maxwell, a partir de las cuales se puede obtener la ecuación de onda vectorial en coordenadas esféricas. Haciendo uso de la separación de variables, se puede expresar la solución de los campos eléctrico y magnético de la onda incidente en forma de funciones

matemáticas. Para el campo de dispersión a mucha distancia de la esfera, la dispersión y la sección de extinción se pueden determinar en función de una serie infinita que contiene asociados los polinomios de **Legendre** y las funciones esféricas de **Bessel**.

2.3.2 Bases de la teoría de Mie para la dispersión por partículas.

La teoría de Rayleigh solamente es válida para partículas de radios inferiores a 0.03λ . Para partículas de mayor tamaño las hipótesis de Rayleigh no se cumplen, y la dispersión se caracteriza porque:

- a) Existe una dependencia muy compleja de la intensidad de la luz dispersada con relación al ángulo de observación. Esta dependencia aumenta con el tamaño relativo de las partículas respecto a la longitud de onda de la radiación incidente.
- b) Existe un aumento de la dispersión hacia delante conforme aumenta el tamaño de las partículas.
- c) La dependencia de la dispersión respecto a la longitud de onda es pequeña, y disminuye conforme aumenta el tamaño de las partículas.

Mie, en 1908 desarrolló una teoría para estudiar la dispersión en disoluciones coloidales. Su aplicación a la óptica de la atmósfera no tuvo lugar hasta los años 30. La teoría de Mie es muy compleja y excede con mucho los objetivos de esta sección. Sólo se exponen aquí algunos fundamentos físicos de la misma y los resultados más significativos que proporciona cuando se aplica a la física de agrupaciones metálicas de geometría esférica.

Las bases físicas de la teoría de Mie pueden considerarse como una extensión de los conceptos expuestos en la teoría de Rayleigh. Ambas estudian la interacción de una onda electromagnética con cargas eléctrica, pero, mientras que una molécula de gas puede asimilarse a un dipolo, en el caso de una partícula formada por varias moléculas (clusters) hay que considerar un conjunto de multipolos que originan ondas parciales. Además, debido a que el tamaño de las partículas es comparable a la longitud de onda de la radiación incidente, se originan diferencias de fase, espaciales y temporales, entre dichas ondas parciales. De esta forma, cuando éstas se superponen para formar la onda

secundaria dispersada, aparecen interferencias debidas a estas diferencias de fase. Estas interferencias dependen de la longitud de onda de la radiación incidente, del tamaño y del índice de refracción de la partícula y de la posición angular del observador.

La mayoría de los conceptos que aparecen en la dispersión de **Mie** tienen su equivalente en los ya definidos para la dispersión de Rayleigh. A cada partícula se le asocia una sección eficaz angular de dispersión, que indica el flujo de energía dispersada por unidad de radiación incidente. En particular, son de gran importancia las componentes polarizadas en las direcciones perpendicular y paralela al plano de observación. A partir de la sección eficaz angular de dispersión se determina el coeficiente angular de volumen. A su vez, el flujo de energía total dispersada en todas las direcciones por una partícula viene dado por la sección eficaz total de dispersión.

La teoría de Mie se aplica de forma rigurosa sólo a esferas isótropas. Si asumimos que la partícula es esférica, la relación entre el tamaño de la partícula y la longitud de onda se expresa por el parámetro de tamaño $x = |k|R$, que es el factor fundamental que interviene en la dispersión de Mie. Asumir que las partículas son esféricas e isótropas solamente es válido para las agrupaciones de partículas metálicas. El estudio de la dispersión para agrupaciones de partículas no esféricas es mucho más complejo.

En la dispersión de Mie también es de gran importancia el índice de refracción relativo. Si la absorción es despreciable, el índice de refracción se expresa mediante un número real, $n(\lambda)$. Cuando la absorción adquiere relevancia, el índice de refracción se expresa mediante un número complejo $n(\lambda) = n_r(\lambda) + ik(\lambda)$, donde la parte imaginaria es idéntica al índice de absorción del material.

Desde el punto de vista matemático, las características angulares de la dispersión de Mie se expresan mediante dos funciones de distribución de intensidades $\Delta I_{abs}(z)$ y $\Delta I_{sca}(z)$ que corresponden a las intensidades de luz polarizada en las direcciones perpendicular y paralela al plano de observación.

Estas funciones constituyen el fundamento de la teoría de Mie y se expresan en función de

- parámetro de tamaño $x = |k|R = 2\pi R/\lambda$
- índice de refracción complejo $n(\lambda) = n_r(\lambda) + ik(\lambda)$
- ángulo de incidencia de la onda primaria (φ).

2.3.3 Difracción de una onda plana por una esfera.

Todos los medios, salvo el vacío son heterogéneos, por tanto todos los medios pueden dispersar luz. La figura 2.2 ilustra este hecho, expliquemos esto muy brevemente. Una onda plana periódica que incide en un cuerpo material de cierto tipo da lugar a una oscilación forzada sincrónica de cargas libres sujetos al campo aplicado.

Estos movimientos limitados crean su vez un campo secundario, tanto dentro como fuera del cuerpo.

El campo resultante en cualquier punto es la suma vectorial de los campos primarios y secundarios.

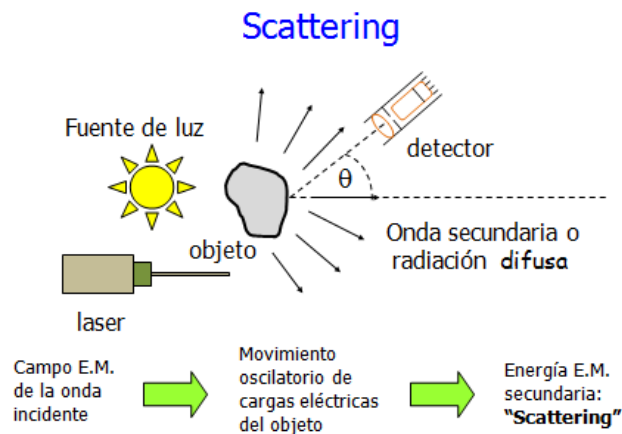


Figura. 2.2 La luz emitida por la fuente es dispersada por el objeto, produciéndose ondas secundarias o radiación difusa que es registrada por el detector.

La física de la interacción de una onda electromagnética con una esfera es sumamente complicada, sin embargo, Mie encuentra una solución analítica

relativamente sencilla desde el punto de vista matemático. Vamos a suponer una esfera de radio R , constante de propagación k_1 y debe sumergirse en un medio finito, homogéneo k_2 . Una onda plana, cuyo vector campo eléctrico es linealmente polarizada en la dirección X , se propaga en la dirección del eje z positivo.

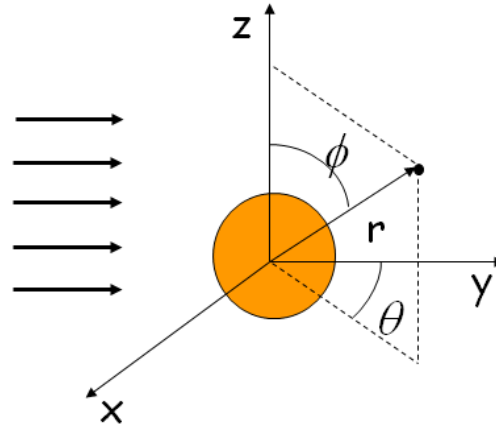


Figura. 2.3 Una onda electromagnética plana incidiendo sobre una partícula esférica, esta absorberá y dispersará, produciéndose así la extinción de la onda electromagnética plana

Extinción

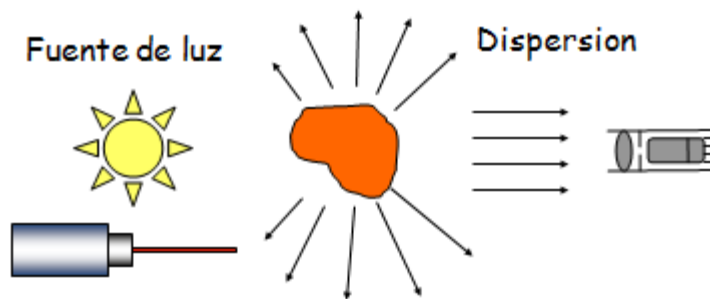


Figura. 2.4 La luz emergente de la fuente es absorbida y dispersada para luego extinguirse

$$\text{Extinción} = \text{absorción} + \text{scattering}$$

Los campos eléctricos y magnéticos dentro de la partícula y en el medio, satisfacen las ecuaciones de Maxwell, con las condiciones de contorno en la interface entre la partícula y el medio, el campo electromagnético en un medio lineal, isotrópico y homogéneo esta dado por:

$$\begin{aligned} \nabla^2 \vec{E} + k^2 \vec{E} &= \mathbf{0} \\ \vec{\nabla} \cdot \vec{E} &= 0 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \nabla^2 \vec{H} + k^2 \vec{H} &= \mathbf{0} \\ \vec{\nabla} \cdot \vec{H} &= 0 \end{aligned} \quad (2.20)$$

$$\vec{\nabla} \times \vec{E} = i\omega\mu\vec{H}$$

$$\vec{\nabla} \times \vec{H} = -i\omega\varepsilon\vec{E}$$

Junto con las ecuaciones para \vec{M} , \vec{N} y \vec{L} descritas mediante:

$$\vec{M} = \vec{\nabla} \times (\vec{r}\psi), \vec{L} = \vec{\nabla}\psi \text{ y } \vec{N} = \frac{1}{k}(\vec{\nabla} \times \vec{M}) \quad (2.21)$$

Donde \vec{M} , \vec{N} y \vec{L} son funciones vectoriales introducidas formalmente para resolver la ecuación de onda y la condición de divergencia. Así mismo en (2.20) y (2.21) $|\mathbf{k}|$ denota al vector de onda y ψ una función potencial escalar. Tanto \vec{E} como \vec{H} son el flujo de ondas parciales. La configuración de $L = 0$ significa despreciar las excitaciones de plasmones longitudinales. El potencial Ψ de Mie satisface la ecuación de onda escalar, dado por:

$$\nabla^2 \Psi + k^2 \Psi = 0 \quad (2.22)$$

Con:

$$\nabla^2 = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \quad (2.23)$$

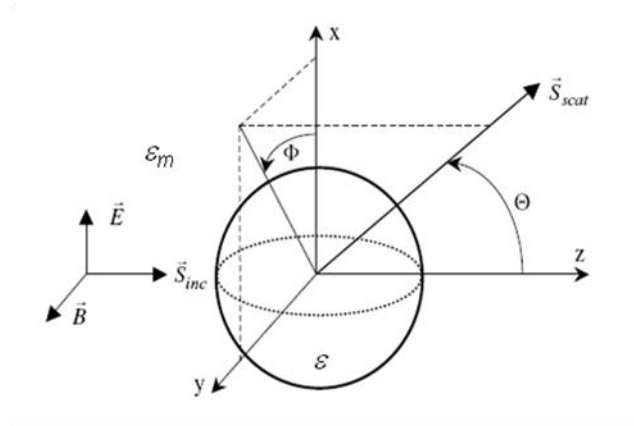


Figura. 2.5 Esquema que muestra las coordenadas esféricas

Haciendo uso de separación de variables nos conduce a una solución de la forma

$$\Psi = R(r)\Theta(\theta)\Phi(\phi) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l \left[A_l^m \cos(m\phi) P_l^m \cos(\theta) z_n(kr) + A_l^m \sin(m\phi) P_l^m \cos(\theta) z_n(kr) \right] \quad (2.24)$$

Donde los P_l^m son los polinomios esféricos de Legendre y $Z_n(kr)$ son las funciones de Bessel para $r < R$, y de Hankel cuando $r > R$. Los vectores de campo incidentes \mathbf{E} y \mathbf{H} , vienen dados por:

$$\mathbf{E}_i = \alpha_x \mathbf{E}_0 \exp(ik_2 z - i\omega t) = \mathbf{E}_0 \exp(-i\omega t) \sum_{n=1}^{\infty} i^n \frac{2n+1}{n(n+1)} \left(m_{01n}^{(1)} - i n_{e1n}^{(1)} \right) \quad (2.25)$$

$$\mathbf{H}_i = \alpha_y \frac{k_2}{\mu_2 \omega} \mathbf{E}_0 \exp(ik_2 z - i\omega t) = -\frac{k_2 \mathbf{E}_0}{\mu_2 \omega} \exp(-i\omega t) \sum_{n=1}^{\infty} i^n \frac{2n+1}{n(n+1)} \left(m_{e1n}^{(1)} + i n_{01n}^{(1)} \right) \quad (2.26)$$

El campo secundario inducido debe ser construido en dos partes, la que se aplicará al interior de la esfera y el otro válido en todos los puntos externos con la regularidad necesaria en el infinito. Estas dos partes se conoce como ondas de transmisión y reflexión, cuando la longitud de onda es mucho más pequeña que el radio de la esfera, es decir , válida cuando $R > a$, y cuando $R < a$.

Cuando $R > a$, se tiene:

$$\mathbf{E}_r = \mathbf{E}_0 \exp(-i\omega t) \sum_{n=1}^{\infty} i^n \frac{2n+1}{n(n+1)} \left(a_n^r m_{01n}^{(3)} - i b_n^r n_{e1n}^{(3)} \right) \quad (2.27)$$

$$\mathbf{H}_r = -\frac{k_2 \mathbf{E}_0}{\mu_2 \omega} \exp(-i\omega t) \sum_{n=1}^{\infty} i^n \frac{2n+1}{n(n+1)} \left(b_n^r m_{e1n}^{(3)} + i a_n^r n_{01n}^{(3)} \right) \quad (2.28)$$

Cuando $R < a$, se tienen

$$\mathbf{E}_t = \mathbf{E}_0 \exp(-i\omega t) \sum_{n=1}^{\infty} i^n \frac{2n+1}{n(n+1)} \left(a_n^t m_{01n}^{(1)} - i b_n^t n_{e1n}^{(1)} \right) \quad (2.29)$$

$$\mathbf{H}_t = -\frac{k_1 \mathbf{E}_0}{\mu_1 \omega} \exp(-i\omega t) \sum_{n=1}^{\infty} i^n \frac{2n+1}{n(n+1)} \left(b_n^t m_{e1n}^{(1)} + i a_n^t n_{01n}^{(1)} \right) \quad (2.30)$$

Las condiciones de frontera cuando $R = a$, son:

$$\mathbf{i}_1 \times (\mathbf{E}_i + \mathbf{E}_r) = \mathbf{i}_1 \times \mathbf{E}_t \quad (2.31a)$$

$$\mathbf{i}_1 \times (\mathbf{H}_i + \mathbf{H}_r) = \mathbf{i}_1 \times \mathbf{H}_t \quad (2.31b)$$

Esta situación conduce a dos ecuaciones homogéneas para los coeficientes de expansión, cuando

$$\mathbf{k}_1 = N\mathbf{k}_2, \quad \rho = k_2 a, \quad k_1 a = N\rho \quad (2.32)$$

Y si la conductividad o la capacidad inductiva de la esfera es grande relativa al medio, y si al mismo tiempo el radio a no es muy pequeño, entonces $|N\rho| \gg 1$, en este caso los coeficientes, quedan expresados como:

$$a_n^r \approx i \exp(i\gamma_n) \operatorname{sen} \gamma_n \quad (2.33a)$$

$$b_n^r \approx i \exp(i\gamma'_n) \operatorname{sen} \gamma'_n \quad (2.33b)$$

$$\tan \gamma_n = \frac{j_n(\rho)}{n_n(\rho)}, \quad \tan \gamma'_n = \frac{[\rho j_n(\rho)]'}{[\rho n_n(\rho)]'} \quad (2.33c)$$

En resumen, hemos encontrado que la onda primaria provoca ciertas oscilaciones parciales en la esfera, pero no son los modos naturales, estas oscilaciones parciales y sus campos asociados, sin embargo, son de tipo eléctrico y magnético. Los coeficientes a_n son las amplitudes de las oscilaciones del tipo magnético, mientras que los coeficientes b_n son las amplitudes de las oscilaciones eléctricas. Siempre que la frecuencia impuesta ω se aproxime a una frecuencia (natural) característica ω_{ns} de las oscilaciones libres, los fenómenos de resonancia se producirán.

En la fig. 2.6 se muestran las líneas de campo eléctrico y magnético, de los cuatro primeros modos normales

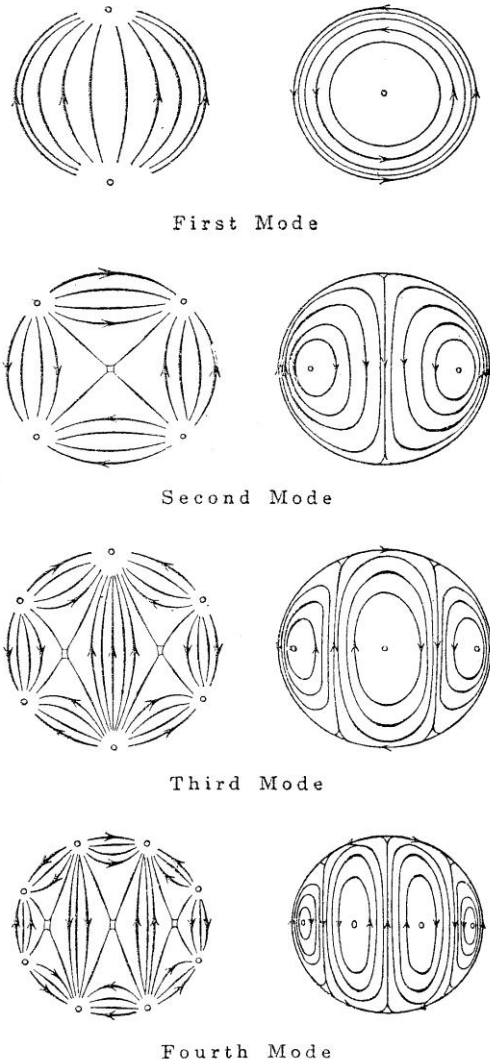


Figura. 2.6 Líneas de fuerza correspondientes a los cuatro primeros modos de tipo eléctrico. En la columna izquierda están representadas las líneas de fuerza eléctrica, y los de la columna derecha son las líneas de fuerza magnética respectivamente [15].

La onda incidente está linealmente polarizada con su vector campo eléctrico paralelo al eje-x. A distancias muy grandes de la esfera la componente radial del campo secundario se desvanece como $1/R^2$, mientras que las componentes tangenciales $E_{r\theta}$ y $E_{r\phi}$ disminuyen según $1/R$. En esta zona el campo de radiación es transversal a la dirección de propagación. Por otra parte, los componentes de $E_{r\theta}$ y $E_{r\phi}$ son perpendiculares entre sí y difieren, en general, en fase.

2.3.4 Radiación Total.

El campo total resultante en cualquier punto alrededor de la esfera, es La suma de los campos primarios y secundarios, es decir los campos en el interior y fuera de la esfera están dados por:

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_i + \mathbf{E}_r, \quad \mathbf{H} = \mathbf{H}_i + \mathbf{H}_r \quad (2.34)$$

La componente radial compleja del vector de Poyting, es:

$$S_R^* = \frac{1}{2}(E_\theta \tilde{H}_\phi - E_\phi \tilde{H}_\theta) \quad (2.35)$$

El cual puede resolverse en virtud de las ecuaciones dadas para \mathbf{E} y \mathbf{H} .

$$S_R^* = \frac{1}{2}(E_{i\theta} \tilde{H}_{i\phi} - E_{i\phi} \tilde{H}_{i\theta}) + \frac{1}{2}(E_{r\theta} \tilde{H}_{r\phi} - E_{r\phi} \tilde{H}_{r\theta}) + \frac{1}{2}(E_{i\theta} \tilde{H}_{r\phi} + E_{r\theta} \tilde{H}_{i\phi} - E_{i\phi} \tilde{H}_{r\theta} - E_{r\phi} \tilde{H}_{i\theta}) \quad (2.36)$$

Consideremos la esfera de difracción como una superficie esférica concéntrica de radio R . La parte real de S_R^* integrada sobre la esfera es igual al flujo neto de energía a través de la superficie. Para simplificar las cosas vamos a asumir que el medio (2) es un dieléctrico perfecto, donde $k_2 = \omega\sqrt{\epsilon_2\mu_2}$

Si la esfera de difracción es no conductora, el flujo neto a través de cualquier superficie que encierra a la esfera debe ser cero. Sin embargo, si la energía es convertida en calor dentro de la esfera, el flujo neto es igual a la cantidad que absorbe.

$$W_a = -Re \int_0^\pi \int_0^{2\pi} S_R^* R^2 \sin \theta \, d\phi \, d\theta$$

En la ecuación W_a viene a ser la energía total absorbida por la esfera. El primer término de la ecuación para S_R^* (2.36) mide el flujo de energía de la onda incidente. Cuando se integra sobre una superficie cerrada de este, siempre da cero, puesto que $\sigma = 0$. El segundo término, es el flujo de salida de la energía secundaria o dispersa de la esfera de difracción, luego la energía dispersa total es entonces:

$$W_s = \frac{1}{2} Re \int_0^\pi \int_0^{2\pi} (E_{r\theta} \tilde{H}_{r\phi} - E_{r\phi} \tilde{H}_{r\theta}) R^2 \sin \theta \, d\theta \, d\phi$$

Para mantener el balance de energía del tercer término de S_R^* debe ser igual en magnitud a la suma de la energía absorbida y dispersada.

$$W_t = W_a + W_s = -\frac{1}{2} R e \int_0^\pi \int_0^{2\pi} (E_{i\theta} \tilde{H}_{r\theta} + E_{r\theta} \tilde{H}_{i\theta} - E_{i\theta} \tilde{H}_{r\theta} - E_{r\theta} \tilde{H}_{i\theta}) R^2 \text{sen } \theta \, d\theta \, d\phi$$

W_t mide por lo tanto, la energía total derivada de la onda primaria y la energía disipada en forma de calor por la radiación difusa. Para calcular W_t y W_s hacemos que R crezca bastante para introducir los valores asintóticos. Entonces:

$$j_n(\rho) \approx \frac{1}{\rho} \cos\left(\rho - \frac{n+1}{2}\pi\right), \quad h_n^1(\rho) \approx \frac{1}{\rho} (-i)^{n+1} \exp(i\rho) \quad (2.37)$$

Introduciendo en las ecuaciones para $m_{01n\epsilon}^{(1)}$ y $n_{01n\epsilon}^{(1)}$ se tienen:

$$\int_0^\pi \left(\frac{dP_n^1}{d\theta} \frac{dP_m^1}{d\theta} + \frac{1}{\text{sen}^2 \theta} P_n^1 P_m^1 \right) \text{sen } \theta \, d\theta = 0, \quad \text{si } n \neq m \quad (2.38)$$

$$\int_0^\pi \left(\frac{dP_n^1}{d\theta} \frac{dP_m^1}{d\theta} + \frac{1}{\text{sen}^2 \theta} P_n^1 P_m^1 \right) \text{sen } \theta \, d\theta = \frac{1}{2n+1} \frac{(n+1)!}{(n-1)!} n(n+1), \quad \text{si } n = m \quad (2.39)$$

Y la relación

$$\int_0^\pi \left(\frac{dP_m^1}{\text{sen } \theta} \frac{dP_n^1}{d\theta} + \frac{P_n^1}{\text{sen } \theta} \frac{dP_m^1}{d\theta} \right) \text{sen } \theta \, d\theta = 0 \quad (2.40)$$

Hoy es común expresar las propiedades ópticas en términos de las secciones transversales de absorción σ_{abs} y de dispersión σ_{sca} . Estos están relacionados con la pérdida de intensidad $\Delta I(\mathbf{z})$ de un haz paralelo de la luz incidente debido a la absorción (generación de calor) o dispersión elástica (cambios en la dirección de propagación).

A raíz de la ley de Lambert – Beer, tenemos las funciones de distribución de intensidades $\Delta I_{abs}(\mathbf{z})$ y $\Delta I_{sca}(\mathbf{z})$ que corresponden a las intensidades de luz polarizada en las direcciones perpendicular y paralela al plano de observación, definidos mediante

$$\Delta I_{abs}(\mathbf{z}) = I_0 (1 - e^{-\# \sigma_{abs}}) \quad (\text{Absorción pura}) \quad (2.41 \text{ a})$$

$$\Delta I_{sca}(\mathbf{z}) = I_0 (1 - e^{-\# \sigma_{sca}}) \quad (\text{Dispersión exclusiva de partículas}) \quad (2.41 \text{ b})$$

Sin embargo en la práctica, ambos, absorción y dispersión contribuyen, y la sección transversal de extinción viene dado por:

$$\sigma_{ext} = \sigma_{abs} + \sigma_{sca} \quad (2.42)$$

La sección transversal de extinción está relacionada con la constante de extinción mediante:

$$\# \sigma_{ext} = \gamma_e$$

Aquí # viene a ser la densidad del grupo de partículas (clusters), las cantidades que describen las propiedades ópticas son compilados en la tabla 2.1. Según la notación de Bohren y Huffman, las secciones transversales de extinción, dispersión y absorción se calculan a partir de la teoría de Mie, mediante la expansión en serie de los campos que participan como ondas parciales de diferente simetrías esférica.

Así, las secciones transversales de extinción, dispersión y absorción están dadas mediante:

$$\sigma_{ext} = \frac{2\pi}{|k|^2} \sum_{L=1}^{\infty} (2L+1) \Re(a_L + b_L),$$

$$\sigma_{sca} = \frac{2\pi}{|k|^2} \sum_{L=1}^{\infty} (2L+1) (|a_L|^2 + |b_L|^2)$$
(2.43)

$$\sigma_{abs} = \sigma_{ext} - \sigma_{sca} \quad (2.44)$$

Con:

$$\mathbf{a}_L = \frac{m\psi_L(mx)\psi'_L(x) - \psi'_L(mx)\psi_L(x)}{m\psi_L(mx)\eta'_L(x) - \psi'_L(mx)\eta_L(x)} \quad (2.45a)$$

$$\mathbf{b}_L = \frac{\psi_L(mx)\psi'_L(x) - m\psi'_L(mx)\psi_L(x)}{\psi_L(mx)\eta'_L(x) - m\psi'_L(mx)\eta_L(x)} \quad (2.45b)$$

$$\begin{aligned} \psi_L(mx) &= zJ_L(z) \\ \eta_L(x) &= zJ_L(z) - izY_L(z) \end{aligned} \quad (2.46)$$

Aquí $m = n/n_m$, donde n denota el índice de refracción complejo de la partícula y n_m el índice de refracción real alrededor del medio. k , es el vector de onda y $x = |k|R = 2\pi R/\lambda$, es el parámetro de tamaño. $\psi_L(z)$ y $\eta_L(z)$ son funciones cilíndricas de Riccati – Bessel. Las primas indican la diferenciación con respecto a los argumentos entre paréntesis.

El índice L de la sumatoria da el orden de las ondas parciales, descrito por las funciones armónicas esféricas de los vectores de campo eléctrico y magnético debido a las excitaciones de los multipolos que constituyen las agrupaciones esféricas. La primera onda parcial ($L = 1$) está asociada a un dipolo, la segunda ($L = 2$) a un cuadrupolo, la tercera ($L = 3$) a un octupolo y así sucesivamente. Las amplitudes de las L -ésimas ondas parciales eléctricas y magnéticas están dadas, por las funciones complejas a_L y b_L , respectivamente.

Lejos de los grupos de partículas, las ondas son idénticas a las ondas procedentes de multipolos de puntos equivalentes. Las excitaciones eléctrico-multipolar son los modos de superficie - Plasmón polaritón, mientras que el multipolos magnético se deben a las corrientes de Foucault.

Cabe destacar que la multipolos magnéticos se debe también a las excitaciones electrónicas por lo tanto dependen de la función dieléctrica, la susceptibilidad magnética se toma como la unidad.

Para obtener las secciones transversales (2.43), se calculan mediante los coeficientes a_L y b_L , por medio de las relaciones de recurrencia de las funciones de Bessel. La contribución de los diferentes multipolos está ilustrada en la Fig. 2.7; el cual se muestra esquemáticamente que la extinción total de partículas esféricas de Mie se descompone en varios multipolos componentes.

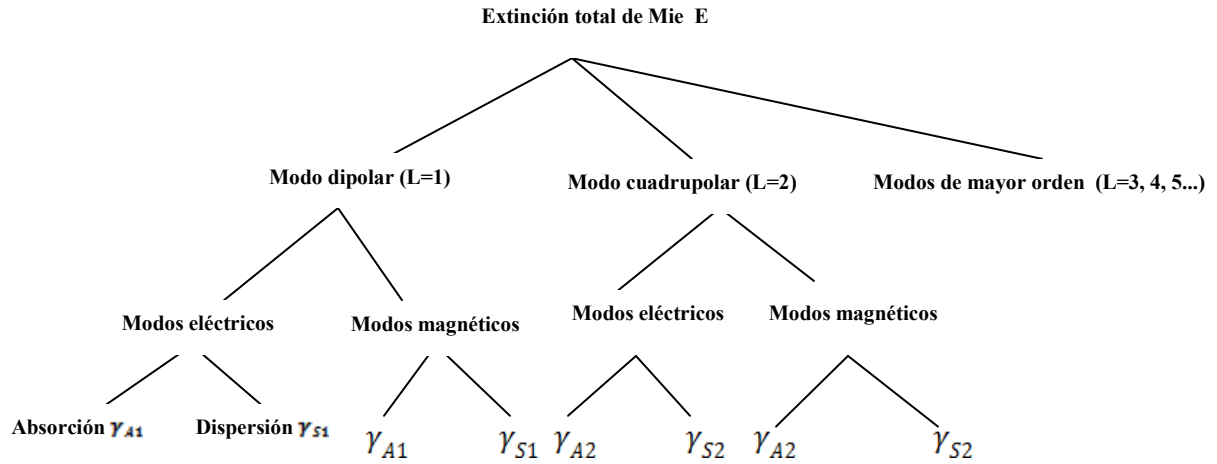


Figura.2.7 Esquema de la descomposición total de los espectros de extinción de Mie, en dipolar, cuadrupolar y modos superiores de excitaciones electrónicas. Cada contribución multipolar de modos eléctricos y magnéticos, de plasmones y corrientes de Foucault contribuyen a la absorción y a las pérdidas por dispersión

Para cada orden multipolar hay ondas parciales eléctricas y magnéticas, debido a polaritón Plasmón y corrientes de Foucault, respectivamente. Según Mie, estos modos son definidos por las condiciones que los campos magnéticos y eléctricos radiales H_R y E_R se anulan en la superficie del grupo de partículas esféricas (cluster). Cada una contribuya a la absorción (A) y a las pérdidas por dispersión (S). La sección transversal de extinción (2.43) debido a la absorción bipolar viene dado por:

$$\sigma_{ext}(\omega) = 9 \frac{\omega}{c} \varepsilon_m^{3/2} V_0 \frac{\varepsilon_2(\omega)}{[\varepsilon_1(\omega) + 2\varepsilon_m(\omega)]^2 + \varepsilon_2(\omega)^2} \quad (2.47)$$

Aquí V_0 es el volumen de la partícula ε_m es la función de inclusión del medio dieléctrico y $\varepsilon(\omega)$ es la función dieléctrica del material particulado.

$$\sigma_{ext}(\omega) = \sigma_0 \frac{1}{[\omega - \omega_1]^2 + (\Gamma/2)^2} \quad (2.48)$$

En el modelo de Drude, es decir, sin considerar la influencia de los electrones de órbitas internas y usando la ec. 2.13 se puede obtener una expresión para la posición de la resonancia plasmónica bipolar:

$$\omega_1 = \frac{\omega_p}{\sqrt{1 + 2\varepsilon_m}} \quad (2.49)$$

Por tanto ω_1 puede ser calculada a partir de la frecuencia de plasma del metal correspondiente y la permitividad relativa del medio ε_m en el rango de frecuencia ω apropiado.

Para completar, añadimos la posición para órdenes multipolares mayores siempre limitándonos al modelo de Drude.

$$\omega_L = \frac{\omega_p}{\sqrt{1 + \frac{L+1}{L} \varepsilon_m}} \quad (2.50)$$

2.3.5 Espectros teóricos de Mie en función del tamaño de las nanopartículas

Las ecuaciones 2.49 y 2.50 son sólo aplicables a nanopartículas metálicas de metales sencillos cuyo comportamiento se explica bastante bien con el modelo de Drude. En general, la teoría de Mie no da fórmulas concretas para la posición de las resonancias plasmónicas. Sin embargo proporciona un método de trabajo para calcular teóricamente los coeficientes de absorción y de extinción y por lo tanto los correspondientes espectros en función del tamaño de las partículas, la permitividad dieléctrica del medio y del material de las nanopartículas.

De la ecuación 2.43 puede comprenderse que los espectros de absorción óptica por nanopartículas están constituidos por superposición de espectros dipolares, cuadrupolares, octupolares y de orden superior.

Los términos a_L y b_L de la ecuación 2.43 son proporcionales a $(\mathbf{k} | R)^{2L+1}$, por lo tanto los coeficientes de absorción dipolar, cuadrupolar y octupolar son respectivamente proporcionales a R^3 / λ , R^5 / λ^3 , R^7 / λ^5 respectivamente. Esto se traduce en espectros teóricos como los calculados por T. Inagaki et al [29] para clusters de sodio entre 20 y 100 nm que reproducimos en la figura (2.8).

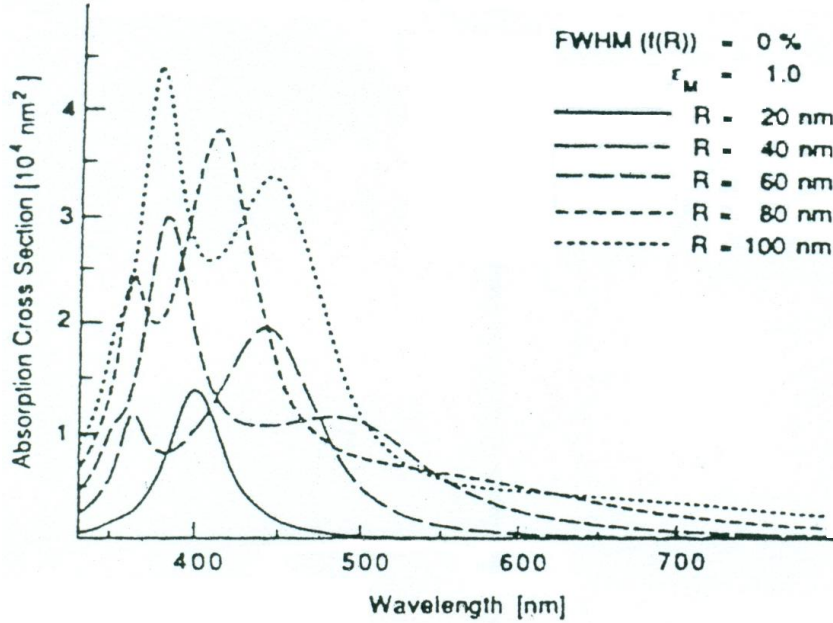


Figura. 2.8 Sección transversal de absorción como una función de la longitud de onda para un sistema de nanopartículas de R= 20 nm, 40 nm, 60 nm, 80 nm y 100 nm. Fuente [24] pag. 44.

En esta tesis describiremos experimentos que, para nanopartículas de 20 nm, nos permiten observar sólo picos correspondientes a resonancia dipolar, para nanopartículas de 40 a 60 nm, se observan resonancia dipolar y cuadrupolar y para nanopartículas de 80 a 100 nm se observa también resonancia plasmónica octupolar.

Con la teoría de Mie también se puede calcular la influencia de la dispersión de los valores del radio respecto al radio medio en el ancho de línea. La ec. 2.43 conduce a 2.47. En esta ecuación puede verse la dependencia del coeficiente de absorción respecto de la permitividad dieléctrica ($\epsilon_1 + i \epsilon_2$) de las nanopartículas. A su vez esta permitividad eléctrica depende del tamaño de las nanopartículas. Hay varios modelos para expresar esta dependencia. Uno de los resultados más sencillos es:

$$\epsilon(\omega, R) = \epsilon_{bulk}(\omega) + \omega_p^2 \left(\frac{1}{\omega^2 + \Gamma_\infty^2} - \frac{1}{\omega^2 + \Gamma(R)^2} \right) + i \frac{\omega_p^2}{\omega} \left(\frac{\Gamma(R)}{\omega^2 + \Gamma(R)^2} - \frac{\Gamma_\infty}{\omega^2 + \Gamma_\infty^2} \right), \quad (2.51)$$

donde

$$\Gamma_{\infty} = \frac{V_F}{\ell_{\infty}} \quad \text{y} \quad \Gamma(R) = \Gamma_{\infty} + A \frac{V_F}{R}.$$

Usando esta función dieléctrica dependiente del tamaño de las nanopartículas, Berger et al [23], han analizado los espectros dipolares de nanopartículas de plata en vacío y en matrices de vidrio y óxido de titanio. Los resultados están mostrados en la figura 2.9.

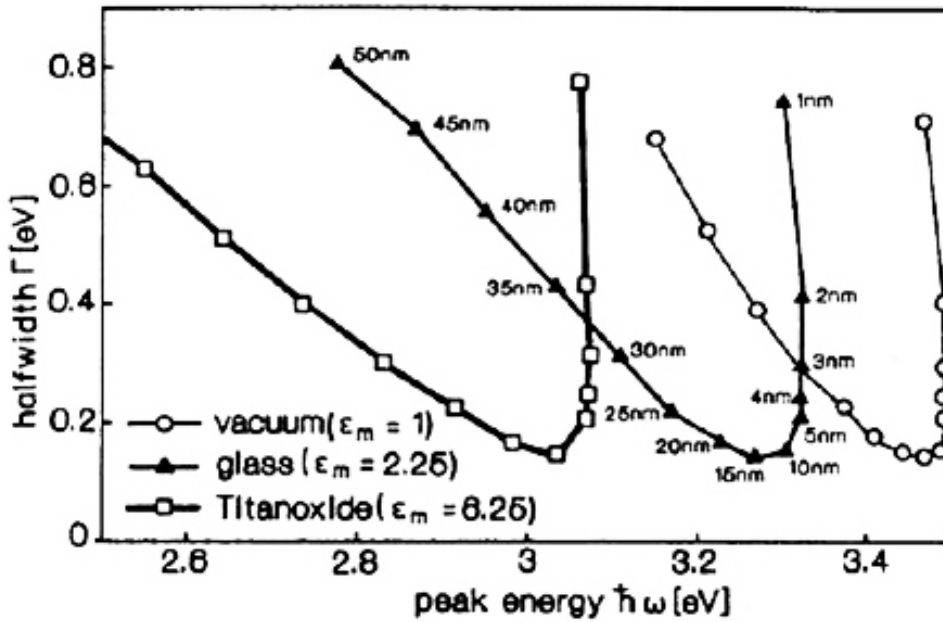


Figura. 2.9 Gráfico que da la posición de los picos de resonancia y su anchura según la teoría de Mie para nanopartículas esféricas de plata de diferente diámetro inmersas en diferentes materiales dieléctricos (Fuente: A. Berger, J. K. Berg, and H. Hofmeister. Z Physik D 20, (1991), P. 309.)

La figura 2.9 muestra algunos resultados experimentales de la posición de los picos de resonancia dipolar y su anchura para nanopartículas esféricas de plata de diferente diámetro inmersas en 3 diferentes medios dieléctricos [24].

2.4 Fundamentos de las técnicas para la elaboración de películas delgadas

Las técnicas de elaboración de películas delgadas utilizadas en el laboratorio se basan en la deposición física o química a partir de la fase vapor (physical vapour deposition o PVD y chemical vapour deposition o CVD). En ambos casos, las técnicas están basadas en la formación de un vapor del material a ser depositado, con objeto de que el vapor se condense sobre la superficie del sustrato formando una película delgada. Generalmente el proceso se realiza en vacío o en atmósfera controlada para evitar la interacción del vapor con la atmósfera del aire.

En las técnicas físicas (PVD) se parte de un material sólido que se convierte en vapor mediante calentamiento (evaporación) o bombardeo con iones energéticos (bombardeo catódico o sputtering). El material en forma de vapor termina condensándose sobre la superficie del sustrato en forma de capa delgada.

En las técnicas químicas (CVD) se parte directamente de gases (a veces en forma líquida que pasan a estado de vapor) los cuales mediante reacción química dan un producto nuevo que se condensa en forma de película delgada sobre el sustrato.

Otras técnicas de preparación incluyen la oxidación térmica a altas temperaturas y la oxidación anódica

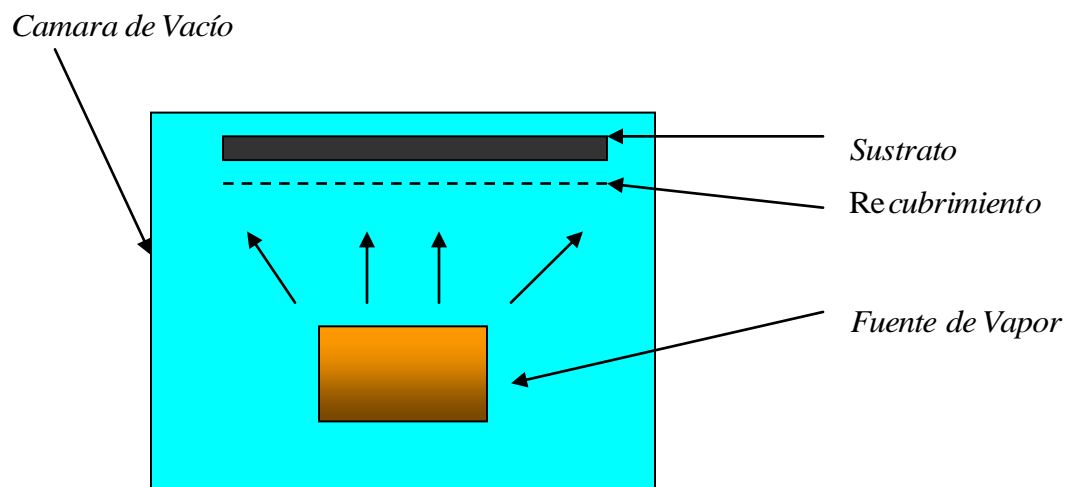


Figura.2.10 Esquema general del proceso de deposición física de vapor.

2.4.1 Sputtering (bombardeo catódico)

El proceso de sputtering consiste en la extracción de átomos de la superficie de un electrodo debido al intercambio de momento con iones que bombardean los átomos de la superficie. Con esta definición está claro que el proceso de sputtering es básicamente un proceso de ataque, frecuentemente utilizado para la limpieza de superficies y la delineación de pistas. Sin embargo, como en el proceso de sputtering se produce vapor del material del electrodo, es también un método utilizado en la deposición de películas, similar a la evaporación. Con el término deposición por sputtering se enmarcan una gran cantidad de procesos, pero todos tienen en común el empleo de un blanco del material que va a ser depositado como cátodo en la descarga luminosa. El material es transportado desde el blanco hasta el sustrato donde se forma la película, de esta manera se depositan películas de metales puros o aleaciones utilizando descargas de gases nobles. Es también posible depositar materiales compuestos por sputtering utilizando blancos elementales con gases reactivos. Así se depositan óxidos y nitruros de metales en atmósferas reactivas de oxígeno y nitrógeno, respectivamente.

La técnica del Sputtering es uno de los métodos para la deposición de películas delgadas que más se usa en la actualidad. Su popularidad deriva de la sencillez de su proceso físico, de la versatilidad de la técnica, de la flexibilidad y de las posibilidades de personalización que ésta ofrece. Su uso está ampliamente extendido a las industrias de semiconductores de medios de grabación, de autos, cristales; así como otras más específicas, como por ejemplo en la fabricación de sensores o sistemas ópticos. Por otro lado, materiales que, debido a su alto punto de fusión, se evaporan con dificultad o no se evaporan mediante otras técnicas, pueden ser depositados con facilidad gracias al Sputtering, la propia naturaleza del proceso Sputtering permite el uso de iones que dirige tanto la química como la estructura de las películas

Uno de los principales inconvenientes del Sputtering es que, en ciertas configuraciones, como el Magnetron Sputtering, el material del blanco se aprovecha poco. Considerando sólo la técnica por Sputtering, estudios detallados

han sido reportados para películas de TiO_2 hechas por RF Magnetrón Sputtering, DC Magnetrón Sputtering y Sputtering de haz iónico. Todas estas películas fueron efectuadas en plasmas de $\text{Ar} + \text{O}_2$.

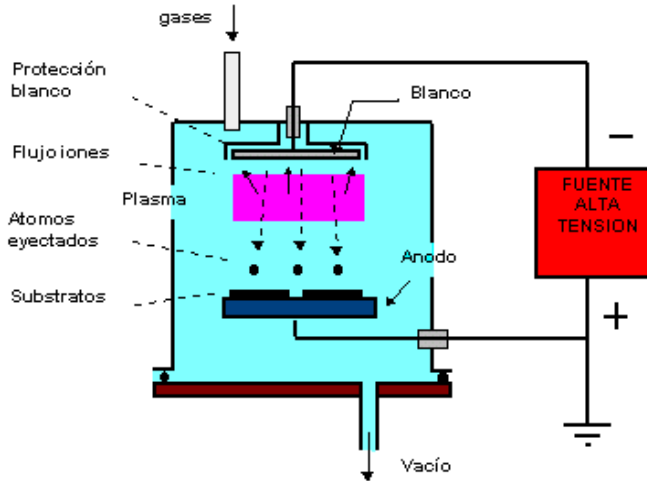


Figura. 2.11 Esquema de un equipo DC. Magnetrón Sputtering

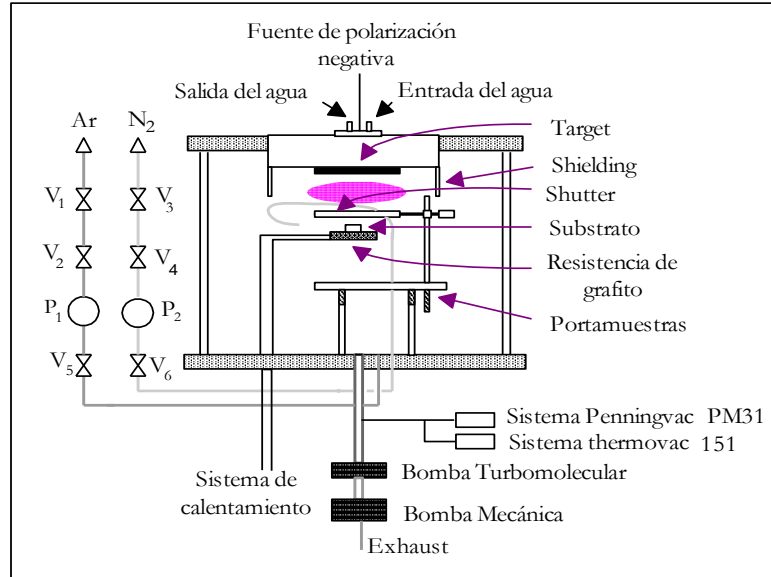


Figura .2.12 Esquema del equipo RF. Magnetrón Sputtering

El calor producido sobre el cátodo que corresponde entre el 70% y 80% de la energía primaria debe ser removida por refrigeración mediante un flujo de agua a

través del cuerpo metálico del cátodo (ver fig. 2.5). Desde que el alto voltaje es aplicado sobre el cátodo es necesario que este sea refrigerado con agua a través de dos tuberías de plástico.

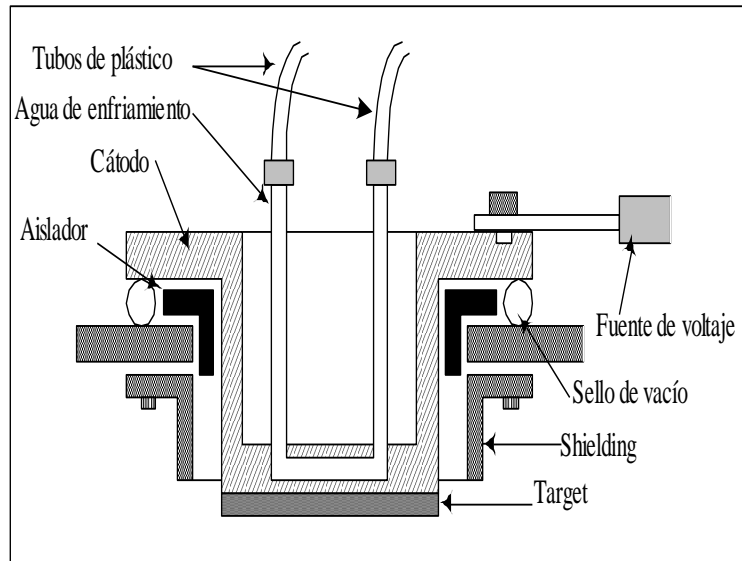


Figura. 2.13 Cátodo de la unidad de Sputtering

Los elementos básicos con los que cuenta la técnica del Sputtering son los siguientes:

- Una cámara de vacío, un target (cátodo) y substrato (ánodo).
- Un campo eléctrico dentro de la cámara que acelera a los electrones, los cuales colisionan con átomos de argón produciendo iones de argón (Ar^+) y más electrones, y un plasma característico color púrpura/azul.
- Partículas cargadas que son aceleradas por el campo eléctrico, es decir, los electrones cerca del ánodo y los iones de argón (Ar^+) cerca del cátodo.

Cuando un ión se aproxima al target, puede experimentar lo siguiente:

- a.- Colisiones elásticas y ser reflejadas.
- b.- Colisiones inelásticas y serán depositadas dentro del target.
- c.- Una re-condensación estructural en el material del target.
- d.- Poner en marcha unas series de colisiones entre átomos del target principal para la ejecución de uno de estos blancos, este proceso es conocido como sputtering

Por tanto el proceso de sputtering esencialmente involucra una capa adherente de un átomo o molécula fuera de la superficie del target. Bajo condiciones adecuadas, se podrá depositar capas adherentes y condensar sobre la superficie del sustrato, donde necesariamente serán consideradas los siguientes aspectos:

Interacciones ión-superficie.- El análisis y el diseño de los procesos de sputtering es un conocimiento de lo que pasa cuando los iones colisionan con las superficies del target. Cada proceso depende del tipo de iones (masa, carga), la naturaleza de la superficie, de los átomos involucrados, y, lo más importante, de la energía del ión. Muchas de estas interacciones han sido desarrolladas ampliamente, usadas procesando láminas delgadas, deposición y técnicas de caracterización física. El flujo de iones, tiempos y energías deben ser precisamente controladas para el rendimiento de niveles de impurificación deseada.

Rendimiento de sputtering.- Cuando el ión impactado establece un tren de colisiones en el target (blanco) principal para la ejecución de un átomo matriz, se incluye previamente la introducción de un parámetro fundamental de la función de la transferencia de energía. El rendimiento de sputtering es definido como el número de átomos o moléculas ejecutadas de una superficie del target por un ión incidente y es una medida de la eficiencia del sputter.

Los procesos de sputtering son los siguientes:

(1) DC, (2) RF, (3) magnetrón, (4) reactivo. En este trabajo de investigación el equipo utilizado, realiza los 4 procesos en elaborar materiales transparentes, tales como Carbono amorfo (a-C), Óxido de Titanio (TiO_2) y Teflón.

Los targets (blancos), todos prácticamente de materiales importantes son comerciales para el uso en estos procesos de sputtering. En general, los targets de metal y de aleación son fabricados por fundición cada uno en el vacío o bajo atmósferas protectoras, seguidos por procesos termomecánicos. Los targets elementales y metales tienden a tener una pureza de 99.99 % o mejor, mientras

que los no metales son generalmente menos puros, con una pureza típica limitada 99.9 %. Los targets están disponibles en diferentes formas (Ej., discos, toroides, placas, etc.) y tamaños.



Figura. 2.14 Fotografía de targets para el RF. Magnetron Sputtering utilizado en la elaboración de películas delgadas de la Facultad de Ciencias UNI.

2.4.2 DC sputtering:

También conocido como Sputtering diodo o catódico, el DC Sputtering [5], es el más sencillo de todos. Está constituido por un par de electrodos planos (cátodo y ánodo). En la cara del cátodo que da al plasma se coloca el blanco metálico que se va a evaporar y en el ánodo los substratos. A una presión de 1 Torr (0.133 bar) se aplica 1000 voltios a los electrodos, a través de unas resistencias (1 a 10 K Ω), para producir el plasma. Los iones de Ar de este plasma son acelerados contra el cátodo, el material se evapora y deposita sobre el substrato para formar láminas delgadas.

2.4.3 RF sputtering.

En el proceso de RF Sputtering [5] se utiliza un blanco que sea aislante (pero este no permite mantener la descarga entre los electrodos, porque se polariza) y se sustituye la fuente DC por una RF. Este proceso fue observado por Robertson y Clapp en 1933. Este proceso requiere de un sistema de ajuste entre las

impedancias de la fuente de potencia (50Ω) y de la descarga (1 a $10 \text{ K}\Omega$). La presión para mantener el plasma es del orden de 1 m Torr, porque el campo eléctrico en RF aumenta la posibilidad de las colisiones entre los electrones secundarios y las moléculas del gas. El área del blanco es mucho más pequeña que la del ánodo (y como está conectado a tierra, que la de toda la cámara). Esta configuración induce un bias DC negativo en el blanco, que provoca que los iones positivos del gas vayan a esa zona, produciéndose el Sputtering.

2.4.4 Magnetrón sputtering.

El proceso de Sputtering con magnetrones permite trabajar con presiones suficientemente bajas (10^{-4} a 10^{-3} mbar, siendo $1 \text{ mbar} = 100 \text{ Pa}$), para que los átomos evaporados lleguen sin choques con el gas hasta el sustrato. Hay dos sistemas de Sputtering con magnetrones: cilíndrico y planar. Consiste en un imán permanente dentro del cátodo que produce un campo muy grande (más de 100 Gauss). El plasma se concentra en esta zona, pero debido a las líneas de campo, no ataca uniformemente la superficie del cátodo.

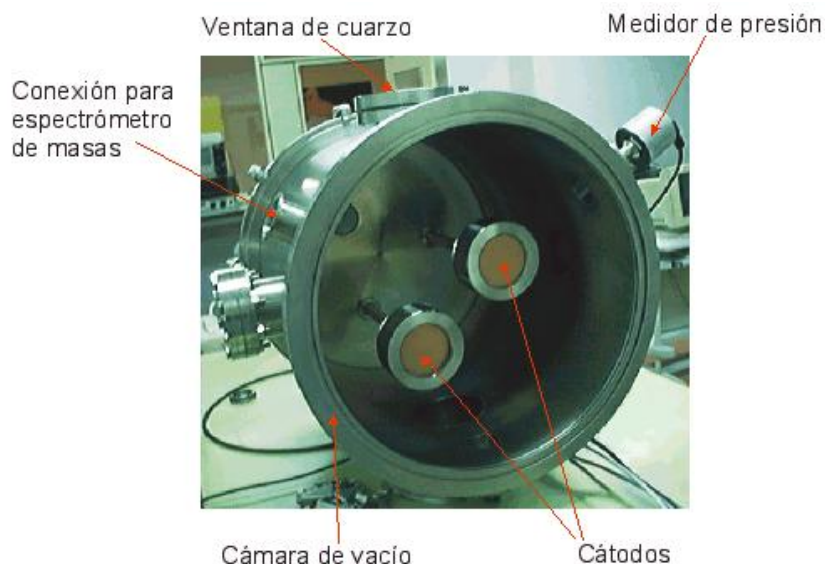


Figura. 2.15 Fotografía de un Magnetrón Sputtering

2.5 Fundamentos de las técnicas para la caracterización de los materiales

2.5.1 Caracterización estructural (XRD)

En el fenómeno de difracción de rayos X, una onda electromagnética monocromática plana de $\lambda \approx 10^{-10} m$ incide sobre un cristal y es dispersado (re-emitido) en todas direcciones, pero sólo es observable en las direcciones de interferencia constructiva. La condición para que se produzcan las interferencias constructivas depende de cada material y fueron establecidas por von Laue:

donde \mathbf{k} y \mathbf{k}_0 son los vectores de onda incidente y dispersada, respectivamente y \mathbf{a} , \mathbf{b} , y \mathbf{c} son los ejes cristalinicos del material estudiado.

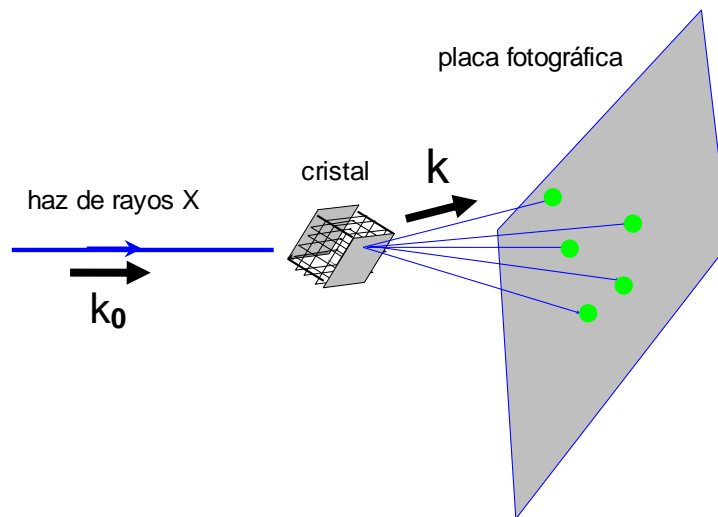


Fig.2.16 Esquema para explicar el fenómeno de difracción de rayos X (XRD)

La condición de Laue es equivalente a la bien conocida ley de Bragg.

$$2d \sin \theta = n \lambda$$

Donde λ es la longitud de onda de los rayos x incidentes y d es la distancia entre 2 planos cristalinos adyacentes de una familia de planos paralelos que constituyen el cristal.

2.5.2 Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS)

Los rayos-X son muy útiles para caracterizar los sólidos y sus estructuras. En los fenómenos de difracción (interacción elástica), no hay transferencia de energía entre los átomos y la radiación sino un simple cambio de dirección de la radiación electromagnética incidente. Sin embargo, los rayos-X también son absorbidos por la materia (interacción inelástica) que producen consecuencias como transiciones electrónicas de los niveles internos de los átomos.

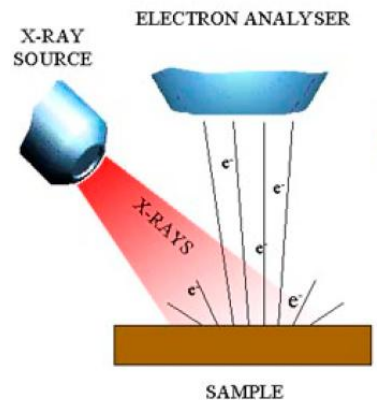


Figura 2.17 Principio de funcionamiento de un equipo XPS: Superficie irradiada con una fuente de fotones de alta energía que provoca la emisión de electrones.

Un material puede responder de diversas formas a la absorción de rayos-X lo que origina un conjunto de técnicas relacionadas pero que pueden dar información complementaria. La espectroscopia fotoelectrónica es una técnica de ionización en las que la muestra se irradia (Fig. 2.17) con una radiación electromagnética de suficiente frecuencia como para arrancar un electrón del átomo o molécula. La energía sobrante se convierte en energía cinética del electrón (Fig. 2.18):

$$h\nu = EE + E_c$$

Se utiliza un haz monocromático de suficiente energía como para ionizar los electrones de interés y el espectrómetro mide la energía cinética de los electrones ionizados. A partir de ν y de E_C , se determina la energía EE , que corresponde a la energía de enlace del orbital del que hemos arrancado el electrón (Fig. 2.18). Si la energía de los fotones utilizados es suficientemente grande, podemos arrancar electrones de los niveles internos. En caso contrario, únicamente arrancaremos electrones de los niveles de valencia.

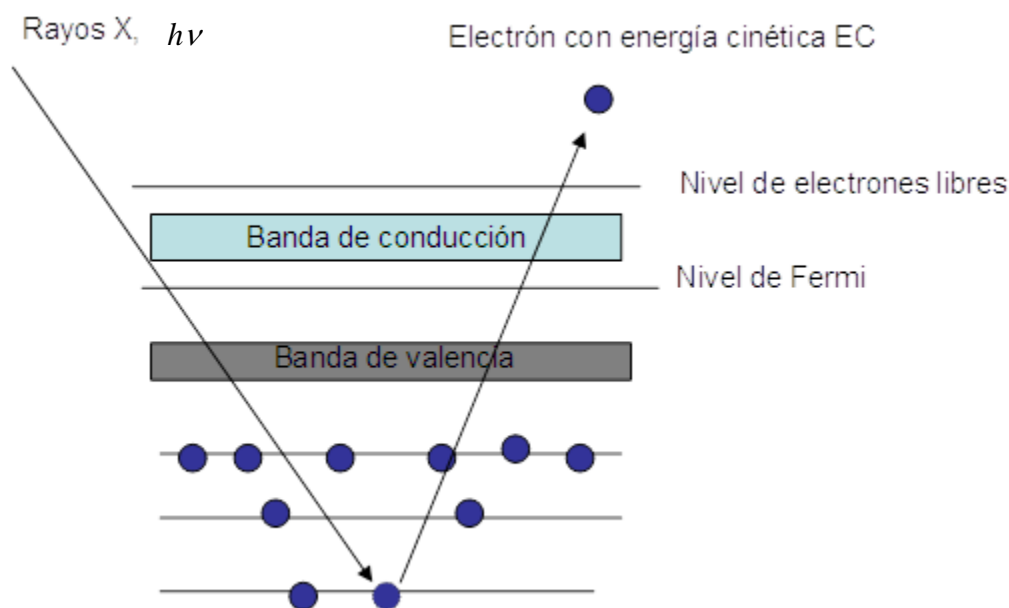


Figura. 2.18 Esquema general de los niveles electrónicos.

2.5.3 Espectroscopia UV visible.

Radiación electromagnética es la propagación de energía a través del espacio sin soporte de materia, es decir, a través de ondas producidas por la oscilación o aceleración de una carga eléctrica (dualidad onda-partícula). Su naturaleza ondulatoria se caracteriza por su frecuencia (ν) y su longitud de onda (λ) y su naturaleza corpuscular lo determinan los fotones con energía (E) $E = h\nu$ donde h es la constante de Planck.

La radiación electromagnética se puede ordenar en un espectro que se extiende desde ondas de frecuencias muy elevadas (longitudes de onda pequeñas; rayos gamma) hasta frecuencias muy bajas (longitudes de onda altas; ondas de radio). La luz UV-visible es sólo una pequeña parte del espectro electromagnético, visible (780-380nm); UV (380-200nm).

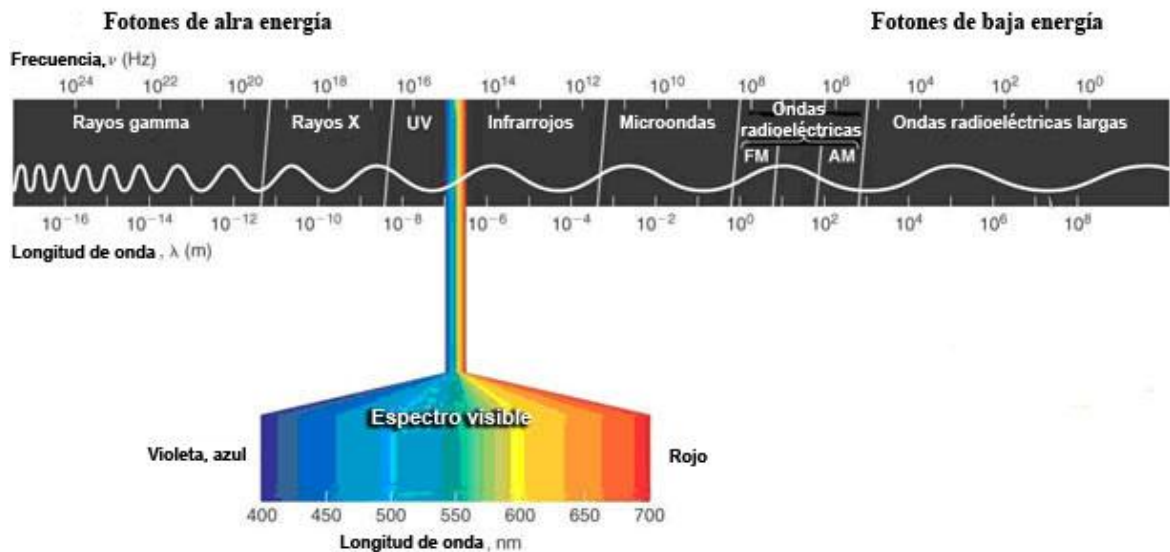


Figura.2.19 Espectro electromagnético.

Esta radiación puede ser emitida por sustancias bajo condiciones de gran excitación, como por ejemplo, altas temperaturas o descargas eléctricas. La radiación electromagnética al incidir sobre la materia puede sufrir los siguientes procesos: Absorción, transmisión, reflexión refracción y dispersión.

Para que la radiación electromagnética incidente, interactúe con la materia tiene que tener una longitud de onda (λ) del mismo tamaño o menor que las dimensiones del cuerpo irradiado. Es por ello que la radiación de la región del ultravioleta (1-400 nm aprox.) nos permite obtener información de las transiciones electrónicas de las moléculas.

La espectroscopia UV-Visible se basa en el análisis de la cantidad de radiación electromagnética (en el rango de longitudes de onda del ultravioleta y visible) que puede absorber o transmitir una muestra en función de la cantidad de sustancia presente.

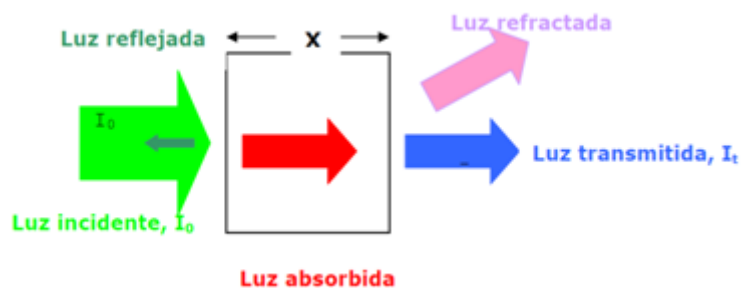


Figura. 2.20 Radiación electromagnética incidiendo sobre una muestra

Todas las técnicas de absorción suponen que cuando una radiación incide sobre una muestra se produce una absorción parcial de esta radiación, lo que hace que se produzca una transición entre los niveles energéticos de la sustancia: átomo, molécula o ión, X , pasando esta al estado excitado, X^* , el resto de radiación es transmitida.

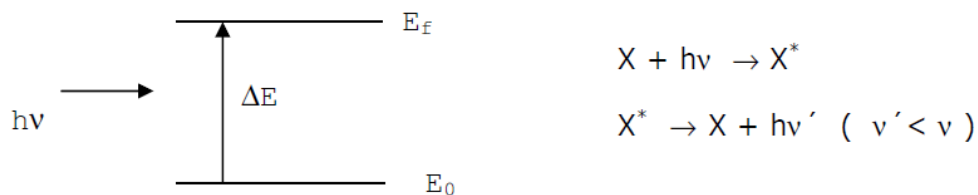


Figura. 2.21 Niveles energéticos de una muestra

$\Delta E = h\nu = E_f - E_0$ es característico de cada sustancia.

3. TRABAJO EXPERIMENTAL

El trabajo experimental de esta tesis consta de las siguientes partes:

1. Producción de materiales
2. Análisis químico por espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)
3. Análisis estructural por difracción de rayos X
4. Espectrofotometría UV visible

3.1 PRODUCCIÓN DE MATERIALES

En esta sección describimos la técnica experimental usada para la producción de las películas delgadas de carbono amorfo (a-C), de óxido de titanio (TiO₂), de Teflón así como la producción de nanocompuestos de (a-C)-plata, óxido de titanio-plata y Teflón-plata, mediante las técnicas de alto vacío **dc y rf magnetron Sputtering** . Primeramente describiremos las partes del equipo y sus funciones, y todo el proceso de la fabricación de los materiales transparentes y nanocompuestos antes citados.

3.1.1 Descripción del equipo de vacío

En esta sección vamos a hacer una descripción de todas las funciones de operatividad del equipo en la fabricación de las películas delgadas que son objeto de estudio en el presente trabajo.

3.1.1A Disposición general del equipo.

El equipo RF magnetron sputtering usado para el presente trabajo, está básicamente constituido por los siguientes elementos:

- Cámara de vacío de acero inoxidable de 30 cm de diámetro por 30 cm de altura.

- 2 cátodos circulares con sistema de imanes (magnetron) en los que se pueden colocar dos blancos según el material a ser depositado, eléctricamente aislados de la cámara de vacío.
- Sistema de refrigeración, constituidos por dos mangueras, conectadas al cátodo, siendo aisladas de este.
- Sistema de bombas para producir vacío hasta 10^{-6} mbar.
- Botella de argón, el transporte de este gas inerte es usado para suministrar la presión requerida para el proceso de sputtering en la cámara de vacío.
- Botella de oxígeno para cuando se requiera hacer sputtering reactivo, por ejemplo, para hacer películas de óxido de titanio.
- Ventiladores destinados al enfriamiento de la cámara de vacío y las bombas de vacío.
- Substrato de vidrio, el cual será recubierto con el material a depositar.
- Sistema de calentamiento del substrato compuesto por una resistencia de grafito.
- Placa de acero inoxidable con movimiento horizontal, provisto de una ventana, controlado desde el exterior, aproximadamente 3.0 mm por encima del substrato.

Las figuras 3.1 y 3.2 muestran fotografías donde se puede apreciar respectivamente el exterior y el interior de la cámara de vacío. En estas dos figuras se pueden apreciar las partes del sistema descritas.



Figura.3.1 Fotografía del equipo DC y RF. Magnetron Sputtering de la Facultad de Ciencias de la UNI utilizado en la elaboración de películas delgadas y nanocompuestos metal dieléctrico de esta tesis.

Leyenda

- 01 Cámara de vacío
- 02 Manómetro marca COMBIVAC CM 31
- 03 Generador de potencia Cesar RF Power Generator- Marca Dressler.
- 04 Generador de potencia DC
- 05 Llave- ingreso de Argón
- 06 Llave- ingreso de Oxígeno
- 07 Llave - ingreso de aire del exterior
- 08 Interruptor de la Bomba mecánica
- 09 Fuente DC para atemperar el sustrato.
- 10 Fuente de poder para bomba turbomolecular, marca Turotronik NT ISI/361

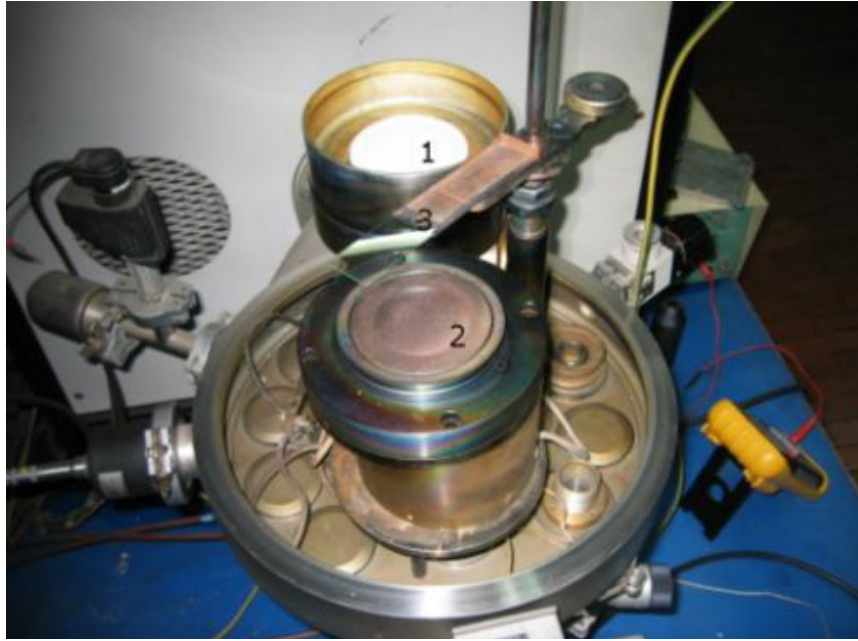


Figura 3.2: Imagen fotográfica del interior de la cámara de vacío del sistema UNIVEX 300 mostrando los los dos cátodos (1), (2) y el portamuestras (3).

3.1.1B Instrumentos de medición y sus funciones

Las medidas de presión de la cámara se hicieron con el vacuómetro térmico o Pirani y el de ionización o Penning, controlados por el instrumento comercial COMBIVAC CM 31, que mide la presión del vacío dentro de la cámara, en el rango de 1000 a 10^{-10} milibar.

Para medir la temperatura del sustrato durante la deposición se utilizó una termocupla cobre constantan.

3.1.1C Detalles técnicos y funciones

Bomba mecánica

Bomba mecánica (Trivac B, S4B), su función es producir un primer vacío en la cámara, con presiones del orden de 10^{-3} mbar.

Bomba turbo-molecular.

Bomba turbomolecular (turbovac 151), su función es producir alto vacío en la cámara, con presiones del orden de 10^{-10} mbar.

Fuente de alimentación.

Línea de tensión de 220 V, 60 Hz Adicionalmente se cuenta con una fuente DC de 13 Volt y 1.0 A , para calentar el sustrato cuando sea necesario.

Fuente de poder 1.

Generador de potencia, CESAR RF POWER GENERATOR, marca DRESSLER. Su función es mantener el plasma.

Fuente de poder 2.

Generador de potencia, DC, marca DRESSLER. Su función es alimentar el plasma.

3.1.2 Proceso de fabricación de las películas delgadas

3.1.2A Limpieza de la cámara de vacío.

Limpiar cuidadosamente todos los óxidos y polvos extraños de los componentes metálicos al interior de la cámara. Las empaquetaduras, los contactos, la refrigeración deben mantenerse en buen estado, para garantizar el vacío requerido.

3.1.2B Limpieza de los sustratos.

Los sustratos son láminas portaobjetos de vidrio de 76 x 26 x 1 mm, los mismos que se limpian previamente con algodón humedecido en una solución con detergente para retirar los residuos de polvos y grasas, luego enjuagar con abundante agua, posteriormente enjuagar con agua destilada, finalmente humedecer el algodón en benceno para retirar del sustrato todo vestigio de grasa y otros residuos.

3.1.2C Ubicación de las muestras.

Los sustratos se ubican horizontalmente en el portamuestras, instalado al interior de la cámara de vacío, protegidos por el plato giratorio por encima del blanco, al lado izquierdo.

3.1.3 Materiales para la deposición.

Los materiales para la deposición son los blancos (target) de grafito para producir películas de carbono amorfo (a-C), de titanio para producir películas delgadas de óxido de titanio (sputtering reactivo) y Teflón para producir películas delgadas de Teflón. En todos los casos las dimensiones de los targets son de 75 mm de diámetro por 3 mm de espesor.

3.1.4 Proceso de obtención del vacío

3.1.4A Primer vacío.

Funcionando sólo la bomba mecánica se obtiene en aproximadamente minutos una presión de 5×10^{-2} mbar

3.1.4B Alto vacío.

Cuando la presión en la cámara sea de 5×10^{-2} *mbar*, se enciende la bomba turbomolecular (fuente TURBOTRONIK NT ISI/361). En esta etapa debe encenderse la luz del indicador NORMAL, dejando luego que continúe la evacuación de la cámara durante cuatro horas aproximadamente ó más. Esta bomba cuenta con cuatro indicadores **LED, FAIL, NORMAL, ACCEL y POWER**. El LED de POWER se enciende cuando conectamos el switch de CONTROL. El LED de ACCEL se acciona cuando se enciende la bomba turbomolecular, y si todo está bien, se enciende la luz de NORMAL. Cuando se detecte alguna falla con el equipo se enciende la luz del LED FAIL.

3.1.4C Pre-Sputtering

Luego de más de cuatro horas, se tiene un vacío de 3×10^{-5} *mbar* aproximadamente, dándose inicio prácticamente a la deposición. Se enciende la fuente para atemperar los substratos durante 10 minutos con un voltaje de 10 Voltios y una corriente de 1 Ampere.

El substrato debe moverse a los dos extremos de la cámara. Se conecta el generador de potencia, CESAR RF POWER GENERATOR marca DRESSLER o el DC POWER GENERATOR. Para obtener el plasma se enciende el generador RF con la llave, seguidamente se abre la llave de Argón hasta una presión de 1.1×10^{-2} *mbar* y se presiona el botón ON, se observa el plasma de color rosado y comienza a bajar la presión hasta 6.0×10^{-3} *mbar*, manteniendo las muestras fuera de la zona de PRE-SPUTTERING. Luego se hace un PRE-SPUTTERING de 2 minutos de los materiales a ser depositados. En la pantalla del generador de potencia RF se observa varios números, aproximadamente $570 V_{BIAS}$ y $200 W_F$ este último dato es muy importante que este en $0 W_R$, para que se observe el plasma sino es así debe existir un problema con el equipo, el cual comienza a emitir un ruido.

Si es así se apaga el generador de potencia RF con el botón OFF y cerrar la llave de Argón, esperar a que llegue de nuevo al vacío para volver a trabajar.

Si no existe el problema, se continúa trabajando; después de realizar el PRE_SPUTTERING., apagando el generador de potencia y cerrando inmediatamente el argón, todo ello durante 10 minutos aproximadamente.

3.1.4D Deposition de los materiales dieléctricos y producción de nanocompuestos de plata.

En esta sección describiremos de manera sucinta la producción de nanocompuestos metal dieléctrico donde el metal estará constituido por nanopartículas de plata y el dieléctrico por películas delgadas de carbono amorfo (a-C), titanio y Teflón. Para la deposición de los materiales sobre los sustratos, previamente se realiza un PRE-SPUTTERING, cuando la presión en la cámara alcance el valor de $5,8 \times 10^{-6}$ mb se abre la llave del argón hasta alcanzar una presión de $5,5 \times 10^{-3}$ mb para luego girar las porta muestras hacia la derecha o a la izquierda para depositar los materiales durante el tiempo requerido, la disposición de las películas delgadas y de los nanocompuestos meta-dieléctrico es como se indican en las figuras 3.3 a,b y c, todas ellas producidas bajo condiciones controladas, que se detallan a continuación.

Para producir las películas delgadas de Teflón, óxido de titanio y carbono amorfo se usó la fuente de radio frecuencia (rf magnetron sputtering). Para producir las películas delgadas de óxido de titanio, además del gas inerte argón, se introdujo en la cámara el gas reactivo oxígeno en aproximadamente un 10% de la presión total.

Para producir las nanopartículas de plata se uso la fuente de corriente continua (dc magnetron sputtering)

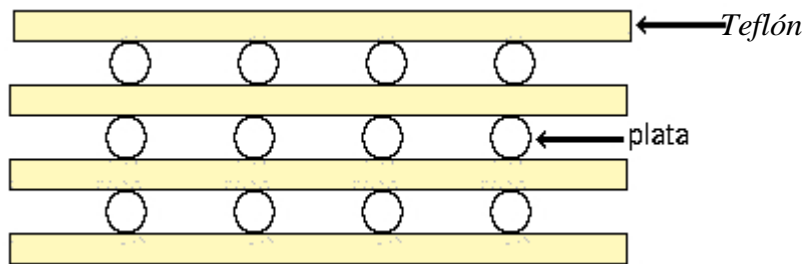


Figura 3.3a Disposición multicapa de nanocompuestos Teflón-Ag. Producidos por técnica DC- RF Sputtering

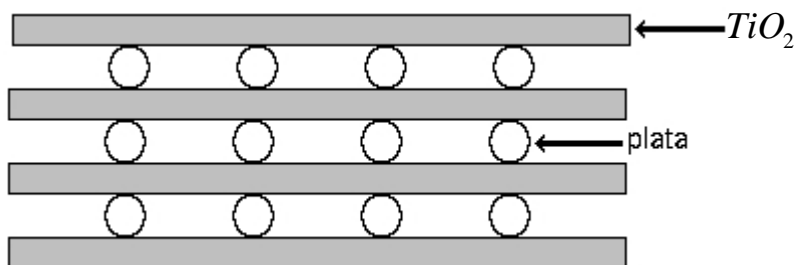


Figura 3.3b Disposición multicapa de nanocompuestos TiO₂-Ag producidos por técnica DC – RF Sputtering

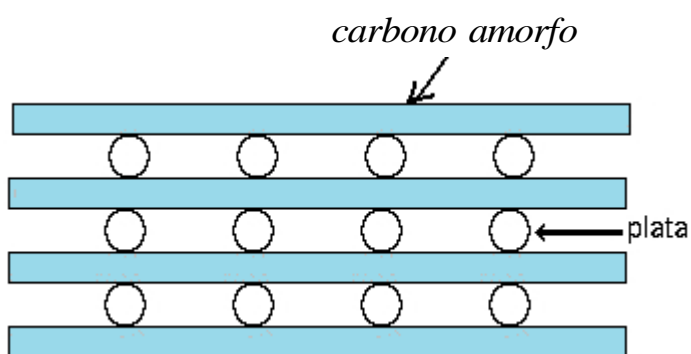


Figura 3.3c Disposición multicapa de nanocompuestos (a-c) -Ag. producidos por técnica DC – RF Sputtering

3.2 Tablas de condiciones de operación de equipo

Tabla 3.1.1A Condiciones de operación para la deposición de película delgada de Teflón

Fecha: 20 - 08 - 08		Muestras: Teflón			
Condiciones de operación					
RF	60 W	DC		Presión (mb)	Fuente DC 31V; 2.3 A; T=120 ° C
				Taget:	$P_{Ar} = 2.0 \times 10^{-3}$
				Teflon	
Pre - sputtering			2.00 minutos	$P_{Ar} = 1.3 \times 10^{-3}$ mb	
Material depositado			Tiempo		
Teflón			2h:30 minutos		

Tabla 3.1.1B Condiciones de operación para la deposición de nanocompuesto de Teflón-Plata

Fecha: 01 - 08 - 08		Muestras: Teflón - Plata			
Condiciones de operación					
RF	40 W	DC	200 W	Presión (mb)	$P_{Teflón} = 1.2 \times 10^{-2}$
			628 V		Fuente DC 31V; 2.3 A; T=100 ° C
			400 mA		$P_{Ag} = 1.7 \times 10^{-2}$
Pre - sputtering			2.00 minutos	$P_{Ar} = 1.2 \times 10^{-2}$ mb	
Material depositado			Tiempo		
Teflón			10 minutos		
Plata (Ag)			2 segundos		
Teflón			10 minutos		
Plata (Ag)			2 segundos		
Teflón			10 minutos		
Plata (Ag)			2 segundos		
Teflón			10 minutos		

Tabla 3.1.1C Condiciones de operación para la deposición de nanocompuesto Teflón-Plata

Fecha: 04 - 08 - 08		Muestras: Teflón - Plata			
Condiciones de operación					
RF	40 W	DC	200 W	Presión (mb)	$P_{Teflón} = 1.2 \times 10^{-2}$
			600 V		Fuente DC 31V; 2.3 A; T=100 ° C
			200 mA		$P_{Ag} = 1.7 \times 10^{-2}$
Pre - sputtering			2.00 minutos	$P_{Ar} = 1.2 \times 10^{-2}$ mb	
Material depositado			Tiempo		
Teflón			10 minutos		
Plata (Ag)			2 segundos		
Teflón			10 minutos		
Plata (Ag)			2 segundos		
Teflón			10 minutos		
Plata (Ag)			2 segundos		

Teflón	10 minutos
--------	------------

Tabla 3.1.1 D Condiciones de operación para la deposición de nanocompuesto Teflón-Plata

Fecha: 05 - 08 - 08			Muestras: Teflón - Plata A		
Condiciones de operación					
RF	40 W	DC	200 W	Presión (mb)	$P_{\text{Teflón}} = 1.2 \times 10^{-2}$
			600 V		Fuente DC 31V; 2.3 A; T=100 ° C
			100 mA		$P_{\text{Ag}} = 1.7 \times 10^{-2}$
Pre - sputtering			2.00 minutos	$P_{\text{Ar}} = 1.2 \times 10^{-2}$ mb	
Material depositado			Tiempo		
Teflón			10 minutos		
Plata (Ag)			2 segundos		
Teflón			10 minutos		
Plata (Ag)			2 segundos		
Teflón			10 minutos		
Plata (Ag)			2 segundos		
Teflón			10 minutos		

Tabla 3.1.1E Condiciones de operación para la deposición de nanocompuesto Teflón-Plata

Fecha: 07 - 08 - 08			Muestras: Teflón - Plata		
Condiciones de operación					
RF	40 W	DC	200 W	Presión (mb)	$P_{\text{Teflón}} = 1.2 \times 10^{-2}$
			600 V		Fuente DC 31V; 2.3 A; T=100 ° C
			300 mA		$P_{\text{Ag}} = 1.7 \times 10^{-2}$
Pre - sputtering			2.00 minutos	$P_{\text{Ar}} = 1.6 \times 10^{-3}$ mb	
Material depositado			Tiempo		
Teflón			10 minutos		
Plata (Ag)			2 segundos		
Teflón			10 minutos		
Plata (Ag)			2 segundos		
Teflón			10 minutos		
Plata (Ag)			2 segundos		
Teflón			10 minutos		

Tabla 3.1.2A Condiciones de operación para la deposición de película delgada de Óxido de titanio

Fecha: 20 - 08 - 08			Muestras: Óxido de titanio BC		
Condiciones de operación					
RF	200 W	DC		Presión (mb)	$P_{O_2} = 6.0 \times 10^{-4}$
					Fuente DC 31V; 2.3 A; T=120 ° C
					$P_{Ar} = 2.0 \times 10^{-3}$
			Target: titanio		
Pre - sputtering				2.00 minutos	$P_{Ar} = 1.3 \times 10^{-3}$ mb
Material depositado				Tiempo	
Óxido de titanio (TiO ₂)				12 minutos	

Tabla 3.1.2B Condiciones de operación para la deposición de nanocompuesto Óxido de titanio-Plata

Fecha: 21 - 08 - 08			Muestras: Oxido de titanio - Plata A		
Condiciones de operación					
RF	200 W	DC	200 W	Presión (mb)	$P_{O_2} = 6,0 \times 10^{-4}$ mb
			750 V		Fuente DC 31V; 2.3 A; T=220 ° C
			100 mA		$P_{Ar} = 1.3 \times 10^{-3}$ mb
			Targets: titanio y plata		
Pre - sputtering				2.00 minutos	$P_{Ar} = 1.2 \times 10^{-2}$ mb
Material depositado				Tiempo	
Óxido de titanio (TiO ₂)				3 minutos	
Plata (Ag)				2 segundos	
Óxido de titanio (TiO ₂)				3 minutos	
Plata (Ag)				2 segundos	
Óxido de titanio (TiO ₂)				3 minutos	
Plata (Ag)				2 segundos	
Óxido de titanio (TiO ₂)				3 minutos	

Tabla 3.1.2C Condiciones de operación para la deposición de nanocompuesto Óxido de titanio-Plata

Fecha: 22 - 08 - 08			Muestras: Oxido de titanio - Plata ABC		
Condiciones de operación					
RF	200 W	DC	200 W	Presión (mb)	$P_{O_2} = 6,0 \times 10^{-4}$ mb
			750 V		Fuente DC 31V; 2.3 A; T=236 ° C
			200 mA		$P_{Ar} = 1.3 \times 10^{-3}$ mb
			Targets: Titanio y plata		
Pre - sputtering				2.00 minutos	$P_{Ar} = 1.2 \times 10^{-2}$ mb
Material depositado				Tiempo	
Óxido de titanio (TiO ₂)				3 minutos	
Plata (Ag)				2 segundos	
Óxido de titanio (TiO ₂)				3 minutos	
Plata (Ag)				2 segundos	
Óxido de titanio (TiO ₂)				3 minutos	
Plata (Ag)				2 segundos	
Óxido de titanio (TiO ₂)				3 minutos	

Tabla 3.1.2D Condiciones de operación para la deposición de nanocompuesto Óxido de titanio-Plata

Fecha: 23 - 08 - 08		Muestras: Óxido de titanio - Plata		ABC	
Condiciones de operación					
RF	200 W	DC	200 W	Presión (mb)	$P_{O_2} = 6,4 \times 10^{-4}$ mb
			750 V		Fuente DC 31V; 2.3 A; T=220 ° C
			300 mA		$P_{Ar} = 1.3 \times 10^{-3}$ mb
Targets: titanio y plata					
Pre - sputtering			2.00 minutos	$P_{Ar} = 1.1 \times 10^{-3}$ mb	
Materiales depositados			Tiempo		
Óxido de titanio (TiO ₂)			3 minutos		
Plata (Ag)			2 segundos		
Óxido de titanio (TiO ₂)			3 minutos		
Plata (Ag)			2 segundos		
Óxido de titanio (TiO ₂)			3 minutos		
Plata (Ag)			2 segundos		
Óxido de titanio (TiO ₂)			3 minutos		

Tabla 3.1.2E Condiciones de operación para la deposición de nanocompuesto Óxido de titanio-Plata

Fecha: 25 - 08 - 08		Muestras: Óxido de titanio - Plata		ABC	
Condiciones de operación					
RF	200 W	DC	300 W	Presión (mb)	$P_{O_2} = 6,0 \times 10^{-4}$ mb
			750 V		Fuente DC 31V; 2.3 A; T=236 ° C
			400 mA		$P_{Ar} = 1.3 \times 10^{-3}$ mb
Targets: titanio y plata					
Pre - sputtering			2.00 minutos	$P_{Ar} = 1.0 \times 10^{-3}$ mb	
Materiales depositados			Tiempo		
Óxido de titanio (TiO ₂)			3 minuto		
Plata (Ag)			2 segundos		
Óxido de titanio (TiO ₂)			3 minutos		
Plata (Ag)			2 segundos		
Óxido de titanio (TiO ₂)			3 minutos		
Plata (Ag)			2 segundos		
Óxido de titanio (TiO ₂)			3 minutos		

Tabla 3.1.3A Condiciones de operación para la deposición de película delgada de Carbono amorfo.

Fecha: 12 - 08 - 08			Muestras: Carbono amorfo		A B
Condiciones de operación					
RF	200 W	DC		Presión (mb) Target : grafito	$P_G = 1,1 \times 10^{-3}$ mb
					Fuente DC 31V; 2.3 A; T=205 ° C
					$P_{Ag} = 1.3 \times 10^{-3}$ mb
Pre - sputtering				2.00 minutos	$P_{Ar} = 1.2 \times 10^{-2}$ mb
Deposición de material				Tiempo	
Carbono amorfo				6 minutos	

Tabla 3.1.3B Condiciones de operación para la deposición de nanocompuesto Carbono amorfo -Plata

Fecha: 14 - 08 - 08			Muestras: Carbono amorfo - Plata		A B
Condiciones de operación					
RF	200 W	DC	200 W	Presión (mb) Targets: grafito y plata	$P_G = 1,9 \times 10^{-3}$ mb
			600 V		Fuente DC 31V; 2.3 A; T=205 ° C
			100 mA		$P_{Ag} = 1.2 \times 10^{-2}$ mb
Pre - sputtering				2.00 minutos	$P_{Ar} = 1.9 \times 10^{-3}$ mb
Materiales depositados				Tiempo	
Carbono amorfo				90 segundos	
Plata (Ag)				2 segundos	
Carbono amorfo				90 segundos	
Plata (Ag)				2 segundos	
Carbono amorfo				90 segundos	
Plata (Ag)				2 segundos	
Carbono amorfo				90 segundos	

Tabla 3.1.3C Condiciones de operación para la deposición de nanocompuesto Carbono amorfo -Plata

Fecha: 14 - 08 - 08			Muestras: Carbono amorfo - Plata		BC
Condiciones de operación					
RF	200 W	DC	200 W	Presión (mb) Targets: grafito y plata	$P_G = 1.6 \times 10^{-3}$
			600 V		Fuente DC 31V; 2.3 A; T=100 ° C
			200 mA		$P_{Ag} = 1.1 \times 10^{-2}$
Pre - sputtering				2.00 minutos	$P_{Ar} = 1.6 \times 10^{-3}$ mb
Materiales depositados				Tiempo	
Carbono amorfo				90 segundos	
Plata (Ag)				3 segundos	
Carbono amorfo				90 segundos	
Plata (Ag)				3 segundos	
Carbono amorfo				90 segundos	
Plata (Ag)				3 segundos	
Carbono amorfo				90 segundos	

Tabla 3.1.3D Condiciones de operación para la deposición de nanocompuesto carbono amorfo/plata

Fecha: 15 - 08 - 08			Muestras: Carbono amorfo - Plata		A B
Condiciones de operación					
RF	200 W	DC	200 W	Presión (mb)	$P_T = 1,3 \times 10^{-3}$ mb
			600 V		Fuente DC 31V; 2.3 A; T=205 ° C
			300 mA	Targets: grafito y plata	$P_{Ag} = 1.2 \times 10^{-3}$ mb
Pre - sputtering				2.00 minutos	$P_{Ar} = 1.2 \times 10^{-3}$ mb
Materiales depositados					Tiempo
Carbono amorfo					90 segundos
Plata (Ag)					2 segundos
Carbono amorfo					90 segundos
Plata (Ag)					2 segundos
Carbono amorfo					90 segundos
Plata (Ag)					2 segundos
Carbono amorfo					90 segundos

3.3 Espectroscopia de fotoelectrones de rayos X.

Nuestras películas delgadas de teflón fueron analizadas en el Laboratorio de Físico Química de la Universidad de Hamburgo, Alemania, utilizando el sistema ESCALAB 5 con fuente de radiación de fotones X de aluminio K_{α} de 1486,6 eV y un analizador hemisférico. En el espectrómetro la medida del ángulo que forma el haz de rayos X y el detector es de $54,7^{\circ}$.

El diagrama esquemático del aparato que se muestra en la figura 3.1, indica la relación de la mayoría de los componentes, que son: el analizador de energía del electrón, la fuente de rayos X y el cañón de iones.

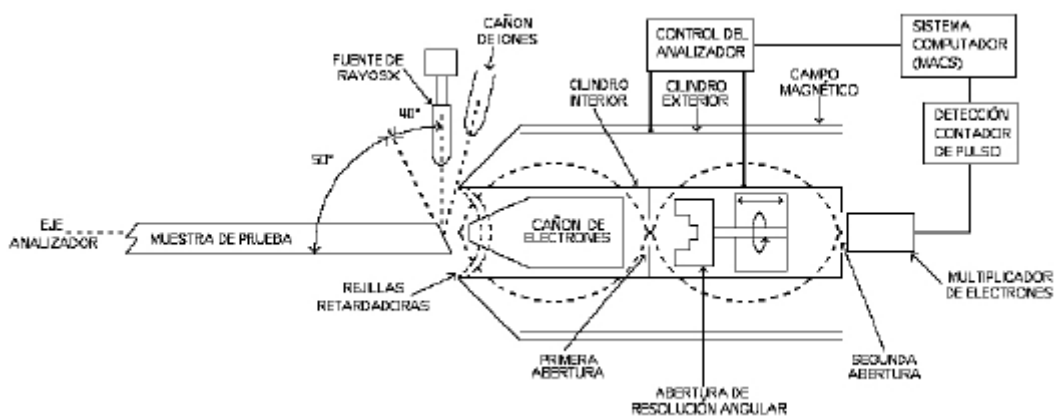


Figura 3.4: Representación esquemática de un espectrómetro XPS.

El analizador de energía del electrón de precisión es un modelo 25-260, consta de un espejo cilíndrico tipo analizador de doble paso (CMA) con una rejilla retardadora de entrada de una etapa. La fuente de rayos X es una fuente físico-electrónico estándar montada con pestañas que puede ser configurada con un ánodo de magnesio o aluminio. La fuente utilizada es de 600 Watts (10 kV - 60 mA).

Las muestras fueron montadas en un ángulo de 50° con respecto al eje del analizador, la fuente de rayos X es localizada perpendicular a este eje y el haz de iones es casi normal a la superficie de la muestra.

En el sistema, la distribución de energía, la resolución de la energía y el tamaño del área de análisis están en función del analizador, que fue operado en el modo retardado. Esto da una función de distribución de energía con intensidad proporcional a E^{-1} . Las rejillas retardadoras son usadas para explorar el espectro mientras el CMA es operado con una energía de paso constante [6]. Con esto se obtiene una resolución constante (ΔE) a través de todo el espectro de energía. El tamaño del área de análisis y la resolución de energía se definen por el tamaño de la abertura circular en la etapa de salida del CMA. Los espectros fueron obtenidos utilizando la abertura más grande, con la ventaja de una intensidad de señal máxima, un área de análisis circular de aproximadamente 5 mm de diámetro, y la resolución de energía del 2% del paso de energía.

Para grabar y almacenar los datos se utilizó un Sistema de Computación Analítico de técnica múltiple PHI. El escaneado estrecho de líneas fuertes es suficientemente ancho para rodear los picos de interés y fueron obtenidos con un paso de energía de 25 eV. Para la calibración del instrumento se utilizaron las líneas 4f de oro 2p y 3p de cobre. Los picos deben ocurrir exactamente en la posición correcta en el espectro.

Aún no hay un acuerdo sobre los valores exactos de alguna línea estándar de energía, pero el punto recomendado para oro y cobre puro (sobre una escala de energía de enlace) se muestra en la tabla 3.7.

Para una investigación típica del ESCA donde la composición de la superficie

es desconocida, una medición de escaneo extensa debe ser obtenida primero para identificar los elementos presentes. Una vez que la composición elemental ha sido determinada, escaneamos detallada y estrechamente los picos seleccionados, que pueden ser usados para una figura más exhaustiva de la composición química.

Los resultados de las muestras estudiadas son mostrados en el siguiente capítulo, sección 4.2.

3.4 Difracción de rayos X. (XRD).

El equipo utilizado es el Difractómetro X-Pert de Phillips de la Universidad de Hamburgo, Alemania. Los rayos X utilizados provienen de la transición k_{α} del cobre con una longitud de onda de 1,5418 Å. Se utilizó la configuración $\theta - 2\theta$.

3.5 Espectroscopia UV visible.

Con la ayuda del espectrofotómetro UV visible modelo UV 1240 de SHIMADZU (Fig. 3.5a). El cual permite el registro de espectros en el rango de longitudes de onda de de 200 a 1200 nm. La fuente de luz es una lámpara halógena de tungsteno de 20 W.

La luz proveniente de la fuente es enfocada por un lente sobre la apertura de entrada del monocromador, donde es convertida en radiación con longitudes de onda discretas enfocadas secuencialmente mediante un sistema mecánico sobre la apertura de salida del monocromador. La radiación monocromática emergente ingresa al compartimiento que contiene la muestra y es enfocada perpendicularmente sobre ella. La luz transmitida es enfocada sobre el detector.

Un esquema del funcionamiento de un espectrómetro simple se muestra en la Figura 3.5b.



Figura 3.5a. Fotografía del espectrofotómetro UV visible Shimadzu modelo UV 1240.

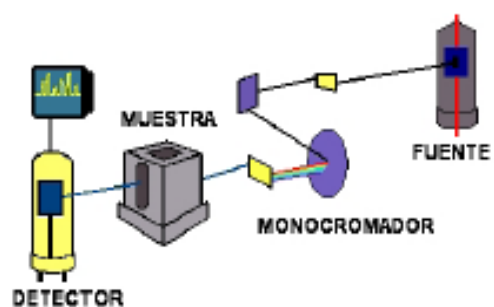


Figura 3.5b. Esquema básico de funcionamiento del espectrofotómetro Shimadzu 1240[9].

Se obtuvieron espectros de reflectancia (R), transmitancia $T(\lambda)$ casi normal (5°), y usando la relación $A(\lambda) = 1 - R(\lambda) - T(\lambda)$ obtuvimos los espectro de absorptancia.

4. RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIÓN

En este capítulo presentamos nuestros resultados experimentales y hacemos una breve discusión de los mismos. Los resultados experimentales que presentamos aquí son difractogramas de rayos X, espectros XPS (X-ray photoelectron spectroscopy) y espectros de absorción óptica en el rango de 350 a 1200 nm.

Las muestras analizadas fueron películas delgadas de teflón, de óxido de titanio y de carbono amorfo, así como nanocompuestos teflón-plata, óxido de titanio-plata y carbono amorfo-plata producidos por las técnicas dc y rf magnetron sputtering.

Los difractogramas de rayos X y los espectros XPS nos sirven para comprender la estructura y la composición química de los materiales producidos, tanto de las películas delgadas como de las nanopartículas inmersas en ellas.

Los espectros ópticos de absorción son utilizados para analizar la evolución de la resonancia plasmónica en las nanopartículas de plata inmersas en las películas delgadas respectivas. Nuestros resultados son interpretados en base a la teoría de Mie como está expuesta en libro de Kreibig y Vollmer y comparados con cálculos teóricos por Inagaki et al, así como con resultados experimentales por Berg y Berger et al et a [12], [23] y [24]

4.1 MATERIALES PRODUCIDOS

4.1.1 Nanocompuestos Teflon / Ag

En primer lugar se han producido películas delgadas de teflón sobre substratos de vidrio, las dimensiones de los substratos son de $71 \times 26 \times 1 \text{ mm}^3$, con tiempo de deposición de 2h: 30 minutos. Así mismo Se han producido nanocompuestos de Teflón-plata con tiempo de deposición de 10 minutos para el teflón y de 2 segundos para la plata. Sobre estas muestras se han realizado análisis XRD, XPS y absorción óptica.

4.1.2 Nanocompuestos TiO₂ / Ag

Se han producido películas delgadas de Óxido de Titanio sobre substratos de vidrio, las dimensiones de los substratos son de $71 \times 26 \times 1 \text{ mm}^3$. El tiempo de deposición fue de 12 y 45 minutos. Seguidamente se han producido nanocompuestos de óxido de titanio-plata, con tiempo de deposición 12 minutos de rf magnetron sputtering para el óxido de titanio y de 2 segundos dc magnetron sputtering para la plata. Sobre estas muestras se han realizado medidas de sus propiedades estructurales y ópticas.

4.1.3 Nanocompuestos a-C / Ag.

Se han producido películas delgadas de carbono amorfo (a-C) sobre substratos de vidrio, las dimensiones de los substratos son de $71 \times 26 \times 1 \text{ mm}^3$, con tiempo de deposición de 6 minutos. Igualmente se han producido nanocompuestos de carbono amorfo-plata, con tiempo de deposición de 90 segundos de rf magnetron sputtering para el grafito y 2 segundos dc magnetron sputtering para la plata. Sobre estas muestras se han realizado medidas de sus propiedades estructurales y ópticas.

Material	Substrato (vidrio)	Tiempo de deposición	Medidas realizadas
Teflón	$71 \times 26 \times 1 \text{ mm}^3$	2h:30min	absortancia óptica
Teflón- Ag	$71 \times 26 \times 1 \text{ mm}^3$	10 min rf - 2 seg dc. 100, 200, 300 y 400 mA	XPS, XRD y absortancia óptica
a-C	$71 \times 26 \times 1 \text{ mm}^3$	6 min	absortancia óptica
a-C/Ag	$71 \times 26 \times 1 \text{ mm}^3$	90 seg.rf – 2 seg dc. 100, 200, 300 mA	XPS, XRD y absortancia óptica
TiO ₂	$71 \times 26 \times 1 \text{ mm}^3$	45 min	absortancia óptica
TiO ₂ /Ag	$71 \times 26 \times 1 \text{ mm}^3$	12 min – 2 seg dc. 100, 200, 300 y 400 mA	XPS, XRD y absortancia óptica

4.2 Resultados experimentales sobre el sistema *Teflon Ag* .

En esta sección mostramos los diferentes espectros XPS, difractogramas de de rayos X y los espectros de absorción óptica de los nanocompuestos de *Teflon / Ag* .

En esta tesis cuando decimos películas delgadas de Teflón nos referimos a películas obtenidas por rf magnetron sputtering de un target de Teflón “bulk”, aunque estrictamente hablando hay una diferencia importante en los enlaces químicos de ambos materiales (Teflon bulk y películas delgadas de Teflón) como se mostrará por espectroscopía XPS.

4.2.1 Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS) de nanocompuestos Teflón / Ag

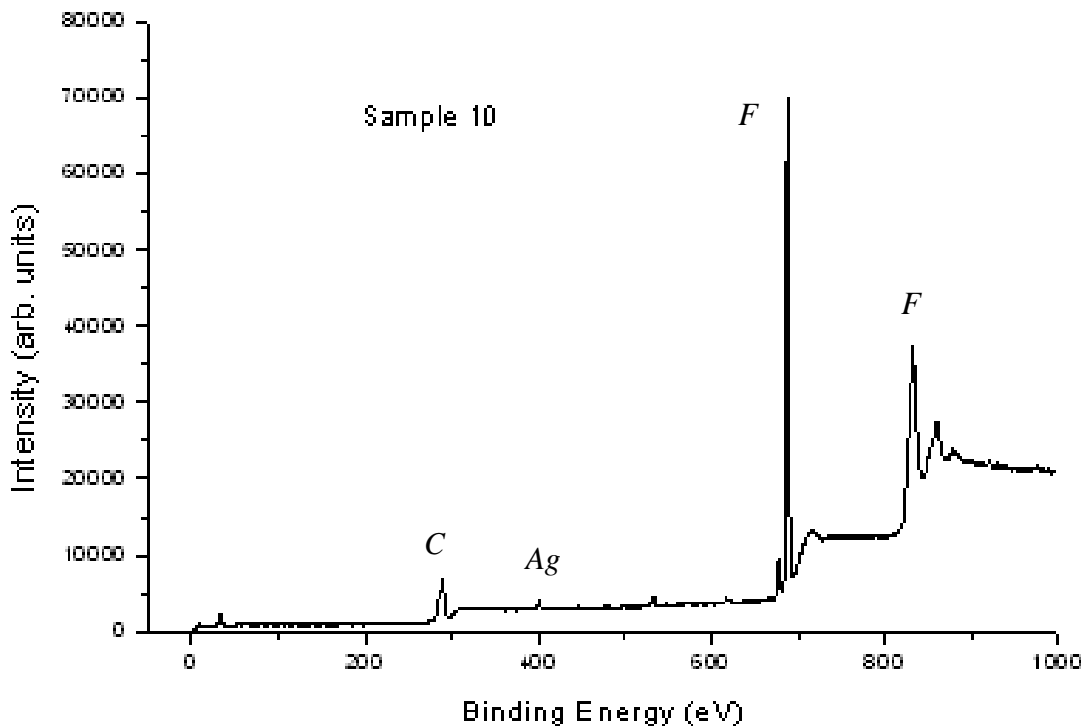


Figura. 4.1a Espectro XPS de una muestra de nanocompuestos Teflón / Ag en el rango de 0 a 1000 eV.

Como ya se ha dicho, la espectroscopía XPS consiste en bombardear un material con fotones de rayos X, lo cual produce extracción de electrones de

los átomos del material. El análisis de la energía cinética de los electrones extraídos revela la energía de enlace de los electrones y por lo tanto qué tipo de compuestos están formando los diferentes elementos químicos dentro del material. En la figura 4.1a se muestra un espectro completo de las energías de enlace de los electrones de una muestra de nanocompuestos Teflón/plata en un rango de 0 a 1000 eV. Teflón es el nombre comercial de un compuesto conocido técnicamente como tetrafluoretileno.

En este espectro se identifican con claridad tres zonas: La primera zona de 250 a 350 eV correspondiente a electrones que provienen de átomos de carbono; la segunda zona, de 650 a 750 eV, que corresponde a electrones que provienen de átomos de flúor y la tercera zona, entre 850 y 950 eV correspondiente a electrones Auger del flúor, es decir, electrones de valencia que salen de un átomo al exterior de la muestra en un proceso que implica la caída de otro electrón a niveles más profundos.

La zona de electrones provenientes de átomos de plata está entre 350 y 400 eV, sin embargo en el espectro de la figura 4.1a no es notorio. No obstante, en la figura 4.1d estudiaremos esta zona con algún detenimiento.

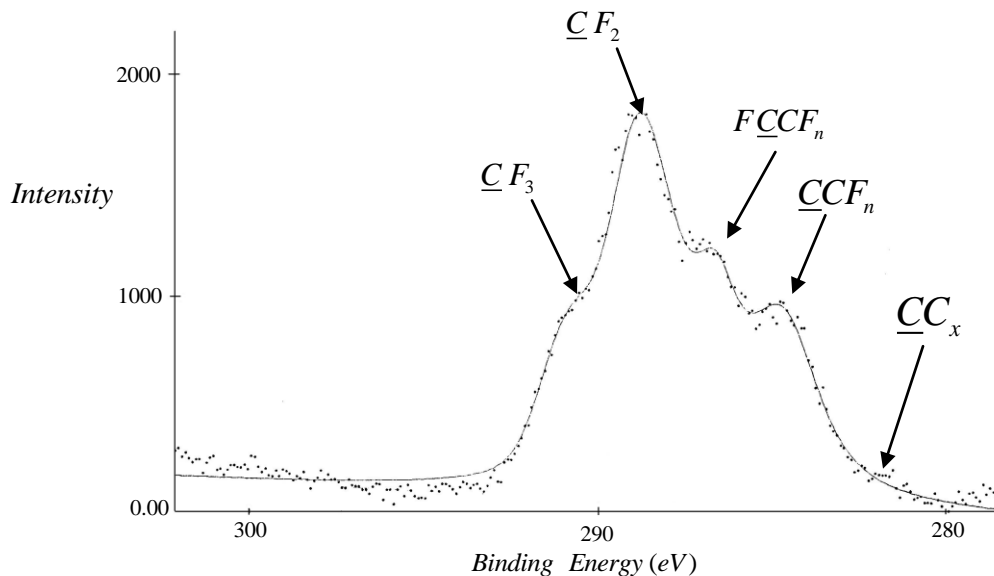


Figura 4.1b Espectro XPS de una muestra de nanocompuestos Teflón / plata en el rango limitado de 280 a 300 eV.

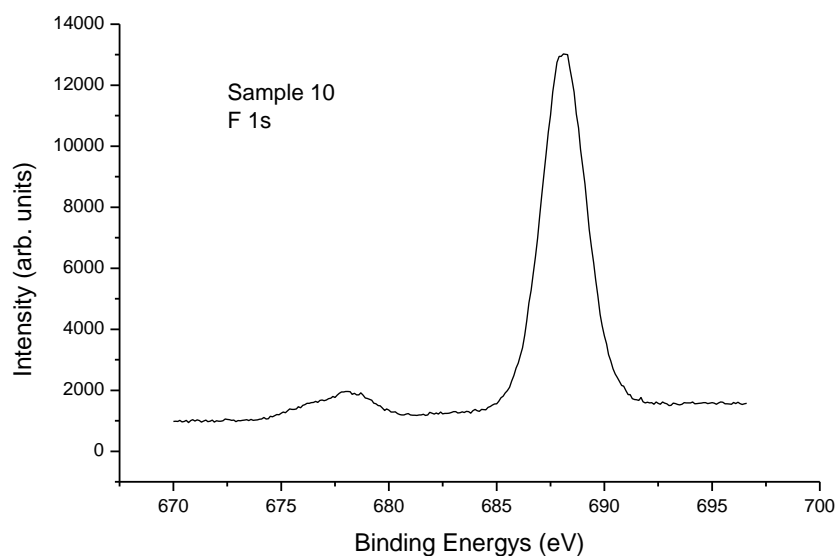


Figura. 4.1 c Espectro XPS de una muestra de Teflón/plata, en el rango limitado de 670 a 700 eV.

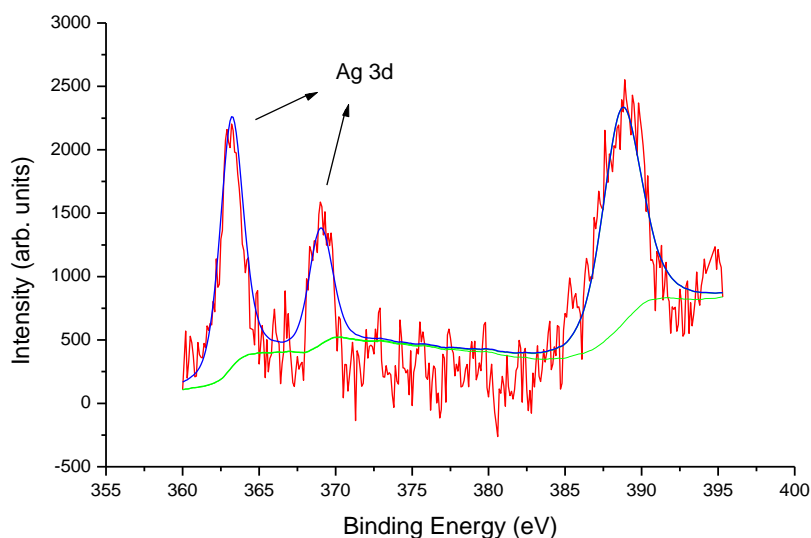


Figura. 4.1d Espectro XPS una muestra de Teflón / plata, en el rango limitado de de 360 a 395 eV.

El espectro restringido de la figura 4.1b corresponde a las energías de enlace de electrones 1s provenientes de átomos de carbono. En la deconvolución de esta banda puede identificarse hasta 5 picos situados en los valores de energía de enlace: 291,6; 289,7; 287,0; 284,8 y 282,4 eV. Estos valores coinciden exactamente con los obtenidos para una película de Teflón

en un trabajo previo en nuestro laboratorio [9]. Estos picos pueden ser asignados a átomos de carbón enlazados con flúor en la forma $\underline{\text{C}}\text{F}_3$, $\underline{\text{C}}\text{F}_2$, $\underline{\text{F}}\underline{\text{C}}\underline{\text{C}}\text{F}_n$, $\underline{\text{C}}\underline{\text{C}}\text{F}_n$ y $\underline{\text{C}}\underline{\text{C}}_x$ respectivamente.

En la figura 4.1c se muestra el espectro XPS restringido al intervalo de energías de enlace entre 670 y 700 eV, se observa un pico a 688.2 eV, el cual corresponde al nivel electrónico 1s del flúor. Otra vez, de acuerdo con el trabajo previo en nuestro laboratorio sobre películas de teflón.

En la figura 4.1d se observan dos picos, uno a 363.2 eV y el otro a 369 eV, estos corresponden al nivel electrónico 3d de la plata, aunque son demasiado pequeños que se confunden con el ruido.

4.2.2 Difracción de rayos X *Teflon – Ag*

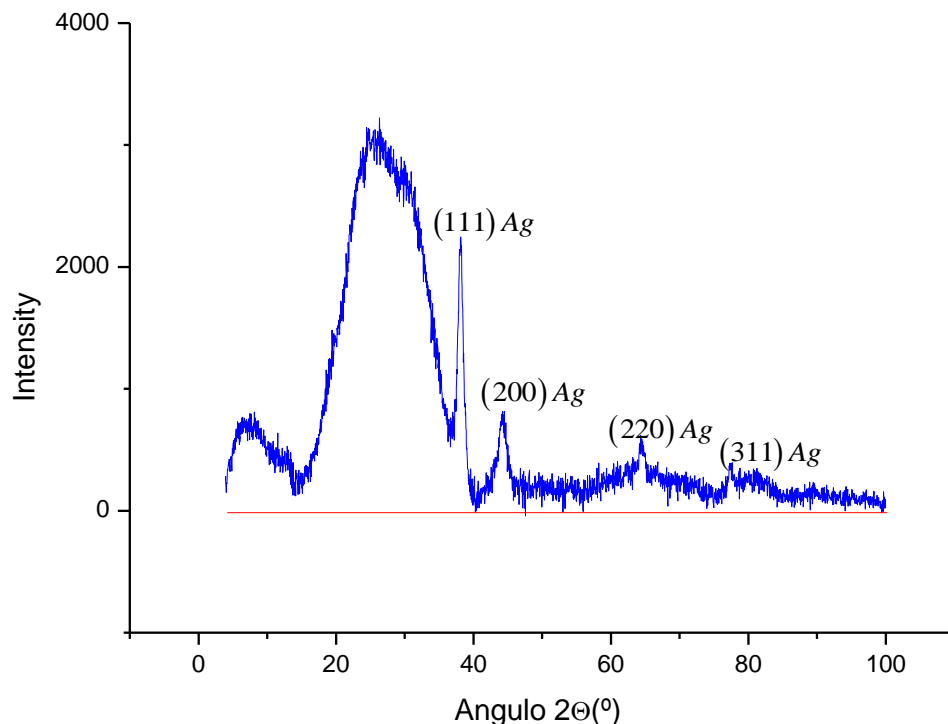


Figura. 4.2a Difractograma de rayos X de una muestra de Teflón / plata, con tiempos de deposición de 10 minutos de Teflón y 2 segundos de plata, con corriente $I = 400 \text{ mA}$

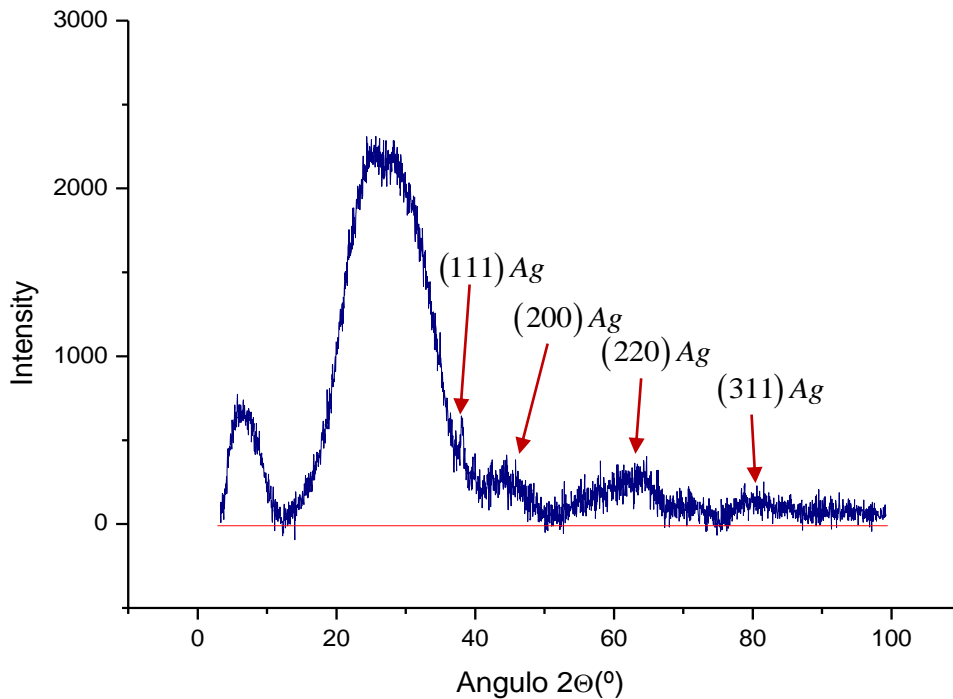


Figura. 4.2b Difractograma de rayos X de una muestra de Teflón/plata, con tiempos de deposición de 10 minutos de Teflón y 2 segundos de plata. La corriente fue $I = 400$ mA

En la figura 4.2a se muestra un difractograma de una muestra de nanocompuestos (Teflón/Ag). Se observa en primer lugar una ancha banda de dispersión (scattering) en el rango comprendido entre $2\theta = 28^\circ$ y $2\theta = 38^\circ$. Esta banda puede ser atribuida a la dispersión (scattering) producido por el vidrio del sustrato, de acuerdo con similar espectro en texto de C. Kittel [21].

La característica principal de este difractograma es la presencia de pequeños, pero claramente definidos, picos de difracción alrededor de $2\theta = 38,2^\circ$; $44,4^\circ$; $64,6^\circ$ y $77,6^\circ$ correspondientes, respectivamente, a las familias de planos [111], [200], [220] y [311] de nanopartículas de plata. Estos picos están de acuerdo con la estructura fcc con $a = 4,08 \text{ \AA}$ de plata metálica [21].

No se observan picos de difracción que se puedan atribuir al teflón, por lo que podemos afirmar que el tetra flúor etileno detectado por XPS está en estado amorfo. No se observan en este difractograma tampoco picos de

difracción atribuibles a otros compuestos de plata carbono o plata flúor, por lo que podemos afirmar que nuestros nanocompuestos están formados por nanopartículas de plata inmersas en tetra flúor etileno de carbono sin que haya alguna reacción química entre ambos materiales.

El difractograma de la figura 4.2b corresponde a nanocompuestos teflón plata producidos en exactamente las mismas condiciones pero con $I = 100$ mA. En este difractograma la intensidad de los picos de difracción es mucho menor y la anchura mucho mayor. Lo que nos permite decir que las dimensiones de las nanopartículas son ahora mucho menores.

4.2.3 Absortancia óptica de nanocompuestos Teflón – Ag.

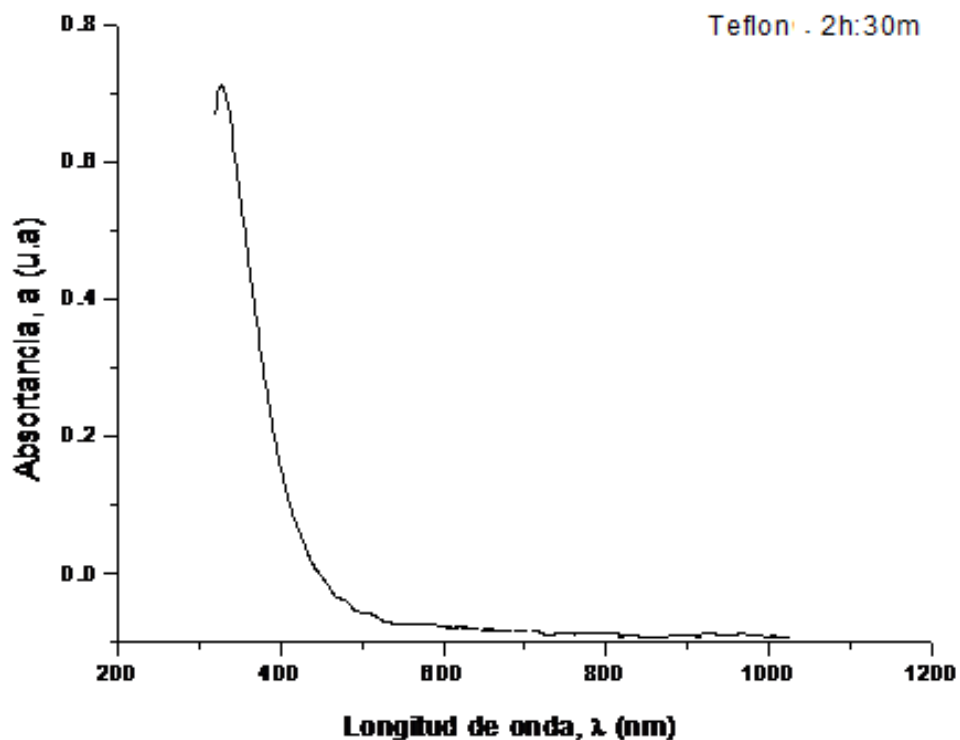


Figura. 4.3 a Espectro de absorción de una película delgada de Teflón frente a la longitud de onda en el rango de 200 a 1200 nm.

Recordemos en primer lugar que los espectros de absorción óptica en el rango de longitudes de onda de 350 a 1200 nm mostrados en esa tesis han sido elaborados a partir de los espectros experimentales de transmitancia y reflectancia los cuales se muestran en el apéndice.

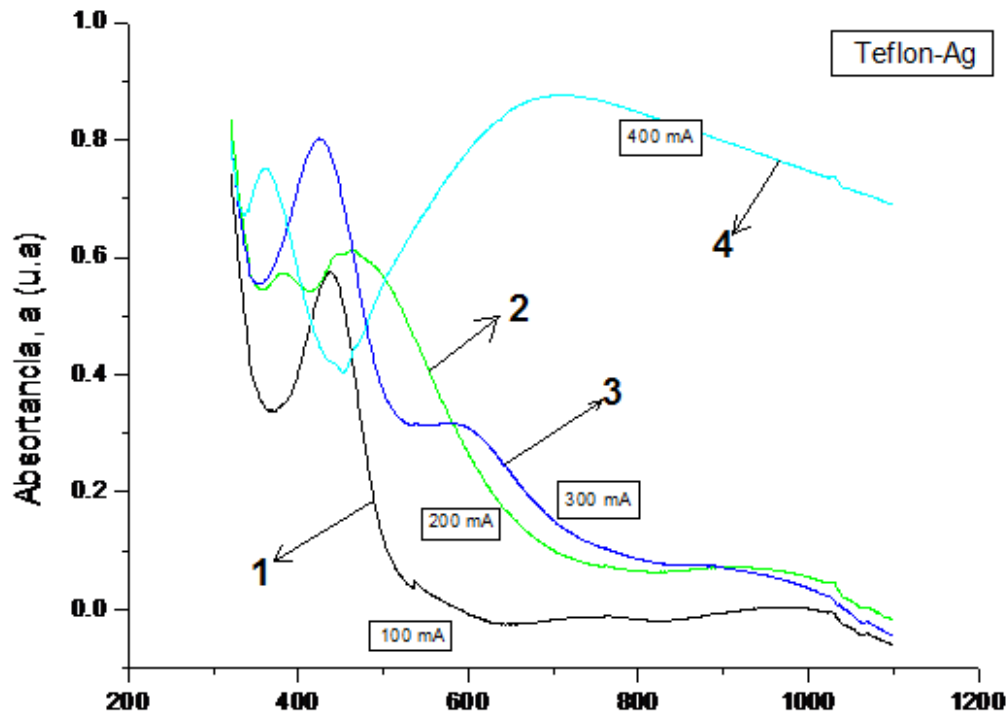


Figura.4.3 b Espectros de absorción óptica de cuatro muestras de nanocompuestos teflón /plata preparadas en iguales condiciones excepto por la corriente del plasma.

En la figura 4.3a se puede observar el espectro de absorción óptica de una película delgada de Teflón, sin plata. Puede observarse que la absorción es nula en todo el rango visible a partir de 400 nm. Es un dieléctrico transparente en este rango. La absorción empieza a aumentar a partir de 400 nm hacia el ultravioleta, lo cual permite estimar un band gap óptico de 3,1 eV.

La figura 4.3b muestra cuatro espectros de absorción óptica de nanocompuestos Teflón / plata correspondientes a cuatro muestras preparadas en la misma forma, con todos los parámetros iguales, excepto por el valor de la corriente en el plasma durante la deposición de las nanopartículas de plata. Como se indica, las corrientes de deposición fueron 100, 200, 300 y 400 mA, lo cual supone diferentes radios promedios de las nanopartículas.

La evolución de los picos de resonancia plasmónica de nanocompuestos es una función del tamaño de las nanopartículas de plata y son explicados en base a la teoría de Mie, más específicamente, basándonos en la ecs. (2.43) y (2.50) y en los cálculos teóricos realizados por T. Inagaki et al. [24] resumidos en la fig. (2.15) del libro de Kreibig – Volmer [24].

Este análisis concuerda con los resultados experimentales de K.J. Berg [30] publicados en el libro de Kreibig y Volmer. La concordancia también es buena con los resultados de F Homilius et al por un lado A. Heilmann por otro lado. En la muestra con nanopartículas depositadas en el plasma con $I = 100$ mA se observa un solo pico de resonancia de plasmón en $\lambda = 419$ nm. Este pico puede ser asignado a una resonancia dipolar de nanopartículas con radio promedio $R = 20$ nm.

En la muestra con nanopartículas depositadas en el plasma con $I = 200$ mA se observa la aparición de un pequeño pico de resonancia en $\lambda = 390$ nm y un pico más ancho en $\lambda = 450$ nm. Estos corresponden respectivamente a una resonancia cuadrupolar y a una resonancia dipolar desplazada hacia el rojo respecto a la muestra anterior. Podríamos decir por comparación a las referencias citadas que este espectro corresponde a nanopartículas con radio promedio $R = 40$ nm.

En la muestra con nanopartículas producidas en un plasma con $I = 300$ mA se observa el desplazamiento hacia el rojo de los dos picos de resonancia de la muestra anterior. Este comportamiento podría asignarse a un sistema de nanopartículas de plata con $R = 60$ nm.

En la muestra con nanopartículas de plata producidas en un plasma con $I = 400$ mA. se observa la aparición de un nuevo pico hacia el ultravioleta ($\lambda = 350$ nm) y una banda muy ancha de absorción con máximo en $\lambda = 680$ nm.

Este espectro puede ser explicado como la aparición de un pico de resonancia octupolar y una superposición de las resonancias dipolar y cuadrupolar que se han desplazados hacia el rojo del espectro. Este comportamiento podría asignarse a un sistema de nanopartículas de plata con $R = 80$ nm.

En resumen, y en concordancia con la ec. 2.50 y la Fig. 2.8 tenemos que:

Espectro 1: Se observa una resonancia dipolar.

Espectro 2: Observamos una resonancia cuadrupolar débil y una dipolar notable.

Espectro 3: Corresponde a una resonancia cuadrupolar intensa y una dipolar débil.

Espectro 4: Corresponde a una resonancia octupolar y dipolar traslapado con cuadrupolar.

Estos resultados deberían compararse con un espectro teórico obtenido a partir de las ecuaciones (2.43) y (2.45) siendo $m = n/n_m$ donde n es el índice de refracción complejo de la plata (ver referencia 1) y n_m es el índice de refracción para las películas de Teflón ($n_m = 1,56$). O en la ecuación (2.47), $\epsilon_m = 2,43$ (ver referencia 9).

4.3 Resultados experimentales sobre el sistema de TiO_2 / Ag .

En esta sección mostramos espectros XPS, difractogramas de rayos X y espectros de absorción óptica de los nanocompuestos TiO_2 / Ag .

4.3.1 Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS) de TiO_2 / Ag

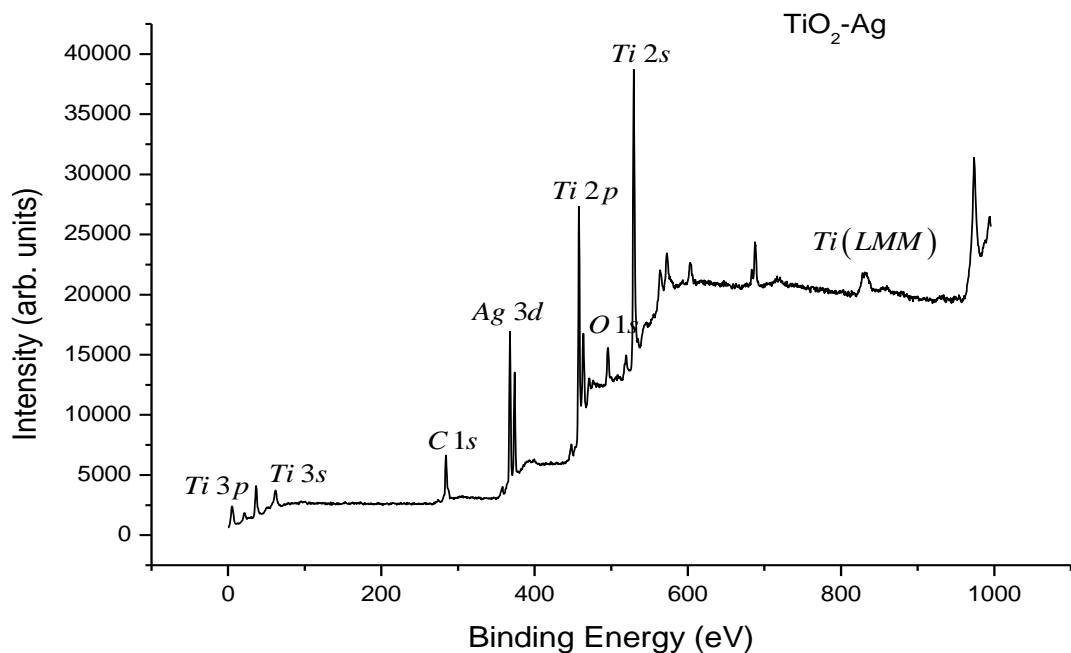


Figura. 4.4 a Espectro XPS general de una muestra de nanocompuestos óxido de titanio /Ag; en el rango de 0 a 1000 eV

En la figura 4.4a se muestra un espectro XPS completo entre 0 y 1000 eV para una muestra de nanocompuestos TiO_2 / Ag. Con ayuda del manual del instrumento [6] podemos identificar los picos correspondientes a electrones provenientes de átomos de titanio, de oxígeno y de plata. Así, tenemos unos picos cerca a 30 eV y otro cerca a 60 eV, correspondientes a electrones $\text{Ti}(3p)$ y $\text{Ti}(3s)$ respectivamente. Tenemos también un doblete alrededor de 460 eV correspondiente a electrones $\text{Ti}(2p)$. Otro pico observado nítidamente está en 560 eV y se atribuye a electrones $\text{Ti}(2s)$. En la región comprendida entre 800 y 900 eV se observa el espectro característico Auger $\text{Ti}(\text{LMM})$.

Otros picos importantes en el espectro de la figura 4.4a son un doblete entre 360 y 370 eV atribuidos a electrones 3d de la plata y un pico alrededor de 530 eV atribuido a electrones 1s del oxígeno. En las figuras 4.4b, 4.4c y 4.4d mostramos detalles de los picos $\text{Ti}(2p)$, $\text{O}(1s)$ y $\text{Ag}(3d)$.

En la figura 4.4b se muestra en detalle el doblete alrededor de 460 eV, más exactamente, las posiciones de los dos picos son 458.1 y 463.6. Esta es la evidencia más clara de que nuestra muestra está constituida por óxido de titanio. El titanio metálico muestra este doblete en 453,8 y 460 eV.

La figura 4.4c muestra el detalle del doblete $\text{Ag}(3d)$. Los picos están exactamente en 368,1 y 374 eV correspondientes según el manual del instrumento a plata metálica.

En la figura 4.4d mostramos el detalle del pico $\text{O}(1s)$ simplemente como evidencia de la existencia de oxígeno.

Hemos creído conveniente mostrar en la figura 4.4e el detalle del pico $\text{C}(1s)$, que en este caso es sólo una impureza superficial, para contrastar con el pico $\text{C}(1s)$ del espectro de Teflón donde sí muestra una estructura característica del tetrafluoretileno.

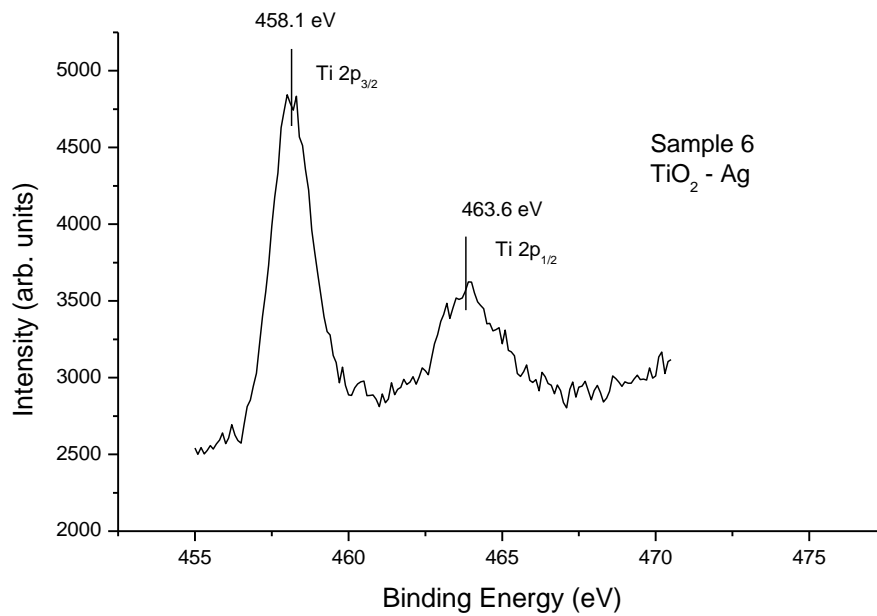


Figura. 4.4 b Espectro XPS de una muestra de Óxido de titanio-Ag; en el rango de 455 a 470 eV

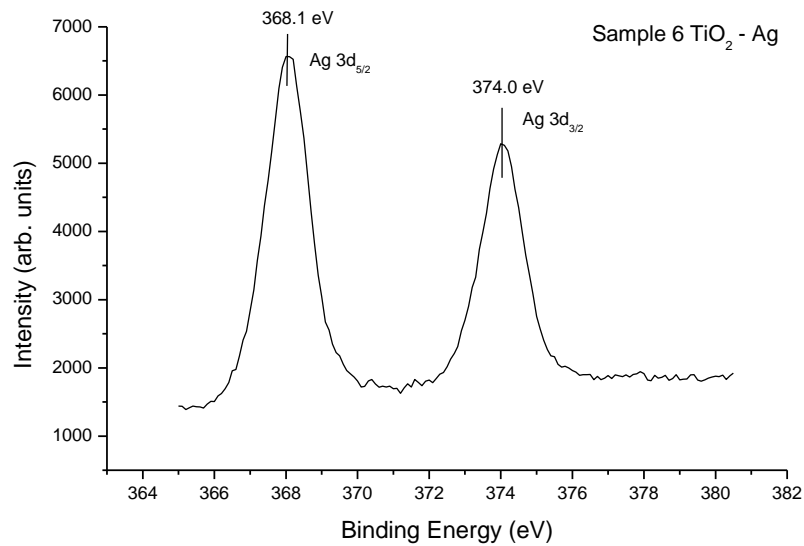


Figura. 4.4c Espectro XPS de una muestra de Óxido de titanio-Ag; en el rango de 365 a 380 eV

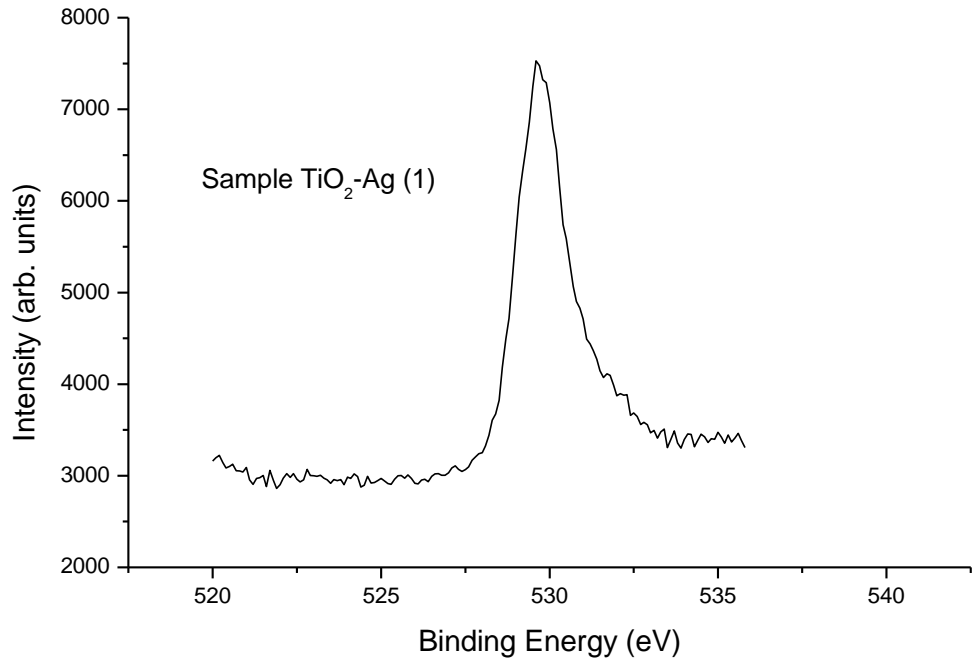


Figura. 4.4d Espectro XPS de una muestra de Óxido de titanio-Ag; en el rango de 520 a 535 eV.

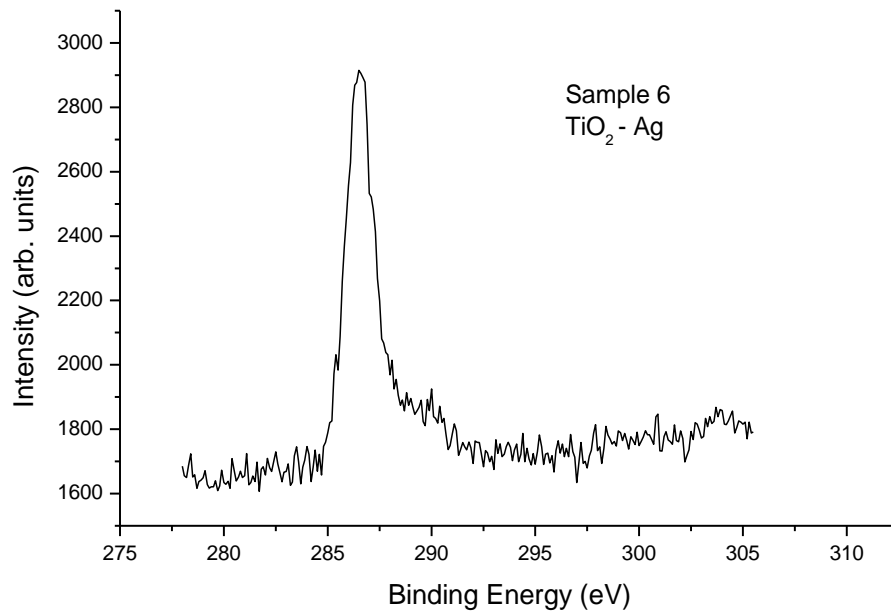


Figura. 4.4e Espectro XPS de una muestra de Óxido de titanio-Ag; en el rango de 280 a 305 eV.

4.3.2 Difracción de rayos X de nanocompuestos TiO_2/Ag .

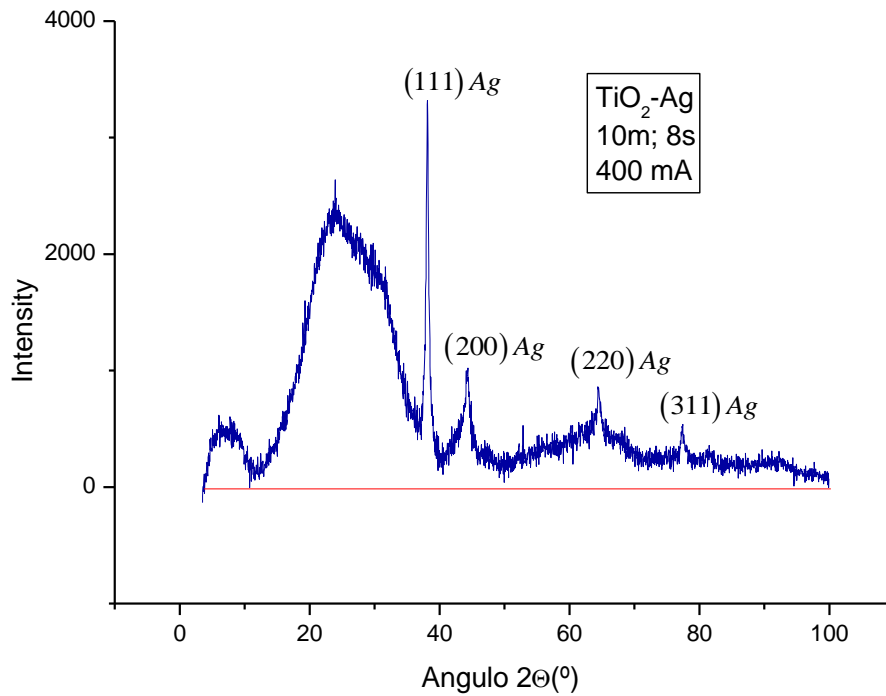


Figura. 4.5a Difractograma de rayos X de una muestra de nanocompuestos óxido de titanio/plata. Los tiempos de deposición son de 12 minutos para el Óxido de titanio y 8 segundos para la plata y la corriente del plasma durante la deposición de plata $I = 400\text{mA}$.

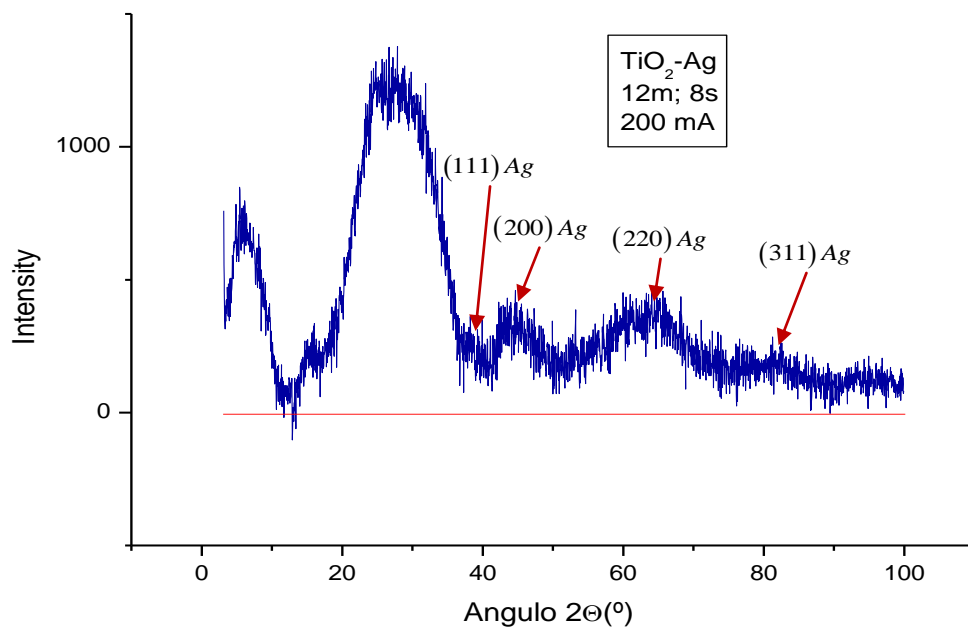


Figura. 4.5b Difractograma de rayos X de una muestra de nanocompuestos óxido de titanio/plata. Los tiempos de deposición son de 12 minutos para el Óxido de titanio y 8 segundos para la plata y la corriente del plasma durante la deposición de plata $I = 200\text{mA}$.

En la figura 4.5a se muestra un difractograma de una muestra de nanocompuestos (TiO_2/Ag). Aquí de forma similar para el caso de Teflon-plata hay una ancha banda de dispersión (scattering) en el rango comprendido entre $2\theta = 12^\circ$ y $2\theta = 36^\circ$. Esta banda es atribuida a la dispersión (scattering) producido por el vidrio del sustrato [21].

La característica principal de este difractograma es la presencia de pequeños, pero claramente definidos, picos de difracción alrededor de $2\theta = 38,2^\circ$; $44,4^\circ$; $64,6^\circ$ y $77,6^\circ$ correspondientes, respectivamente, a las familias de planos [111], [200], [220] y [311] de nanopartículas de plata. Estos picos están de acuerdo con la estructura fcc con $a = 4,08 \text{ \AA}$ de plata metálica [21].

El difractograma de la figura 4.5b corresponde a nanocompuestos TiO_2 / plata producidos en exactamente las mismas condiciones pero con $I = 200 \text{ mA}$. En este difractograma la intensidad de los picos de difracción es mucho menor y la anchura mucho mayor. Lo que nos permite decir que las dimensiones de las nanopartículas son ahora mucho menores, como lo señalado en el punto (4.2.2).

En ninguno de los dos difactogamas hay picos de difracción atribuibles al óxido de titanio.

De la observación de la espectroscopía XPS y la difracción de rayos X de nuestros nanocompuestos TiO_2 / Ag, puede afirmarse que estos nanocompuestos están constituidos por nanocristales de plata inmersos en una matriz amorfa de óxido de titanio, sin que haya reacción química de la plata con el titanio o con el oxígeno.

4.3.2 Espectros de absorción óptica de nanocompuestos TiO₂/Ag

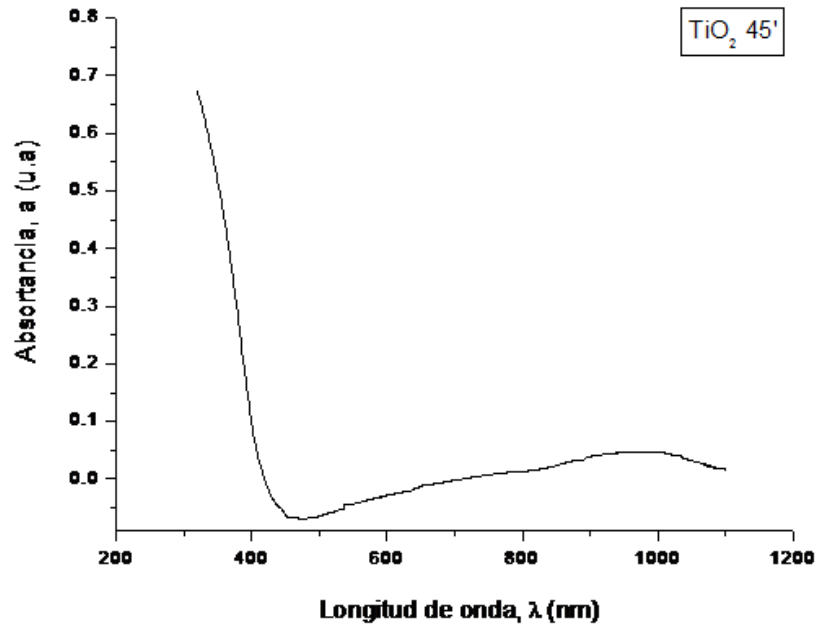


Figura. 4.6 a Espectro de absorción óptica de una película delgada de Óxido de titanio en el rango de longitudes de onda de 350 a 1200 nm..

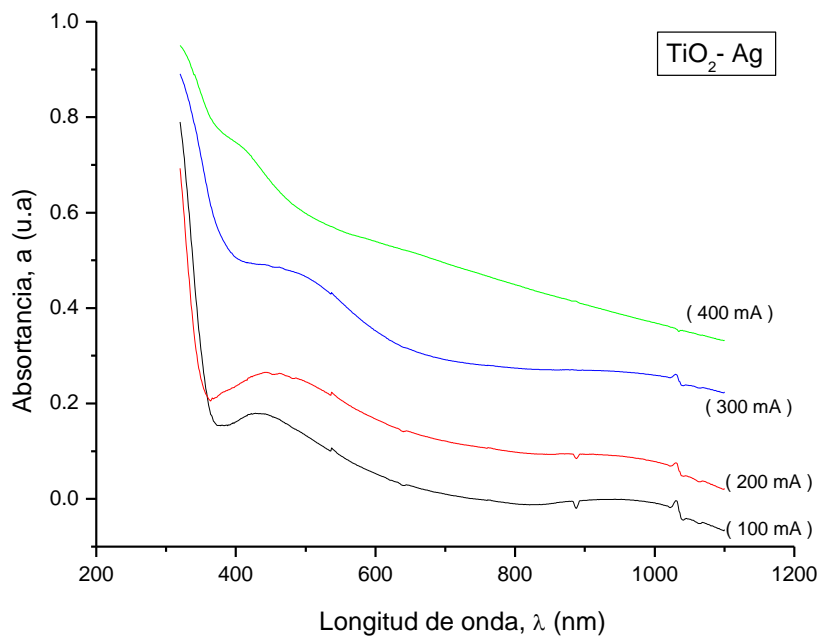


Figura. 4.6 b Espectros de absorción óptica en el rango de longitud de onda 350 a 1200 nm de cuatro muestras de nanocompuestos de óxido de titanio / plata preparados en las mismas condiciones, excepto por los valores de corriente de plasma que varía entre 100 y 400 mA.

En la figura 4.6a se puede observar el espectro de absorción óptica de una película delgada de óxido de titanio, el cual no presenta absorción óptica en prácticamente todo el rango considerado. De este espectro podemos estimar que el gap óptico está alrededor de 370 nm, es decir, 3,35 eV.

La figura 4.6b muestra cuatro espectros de absorción óptica de nano compuestos TiO_2 / Ag correspondientes a cuatro muestras preparadas en la misma forma y con los mismos parámetros, excepto, por el valor de la corriente de plasma durante la deposición de las nano partículas de plata. Los tiempos de deposición fueron 100 mA, 200 mA, 300 mA y 400 mA respectivamente.

La interpretación es similar a los espectros mostrados en la figura 4.3b, con la diferencia de que ahora los picos tienen mayor ancho y menor altura, lo cual significa que en este caso la dispersión respecto al radio promedio es mayor. También puede observarse que en los tres primeros espectros (100 mA, 200 mA, y 300 mA) se observa un solo pico ensanchado de resonancia plasmónica que se desplaza hacia el infrarrojo. Este pico puede atribuirse a la resonancia dipolar.

En el espectro correspondiente a la corriente de deposición de 400 mA aparece un nuevo pico en $\lambda = 410 \text{ nm}$ que puede ser atribuido a resonancia cuadrupolar de plasmón.

Concluimos que las nanopartículas de estas muestras están en el rango de radio promedio $R = 20 \text{ nm}$ a $R = 80 \text{ nm}$ y la dispersión en el tamaño de los radios de las nanopartículas es mayor que en el caso de la figura 4.3b.

Estos resultados deberían compararse con un espectro teórico obtenido a partir de las ecuaciones (2.43) y (2.45) siendo $m = n/n_m$ donde n es el índice de refracción complejo de la plata (ver referencia 1) y n_m es el índice de refracción para las películas de óxido de titanio ($n_m = 2.4$). O en la ecuación (2.47), $\varepsilon_m \approx 6$ (ver referencia [30]).

4.4 Resultados experimentales sobre el sistema a-C/Ag.

En esta sección mostramos espectros XPS, un difractograma de rayos X y espectros de absorción óptica de nanocompuestos carbono amorfo plata (a-C/Ag)

4.4.1 Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS) de nanocompuestos a-C / Ag.

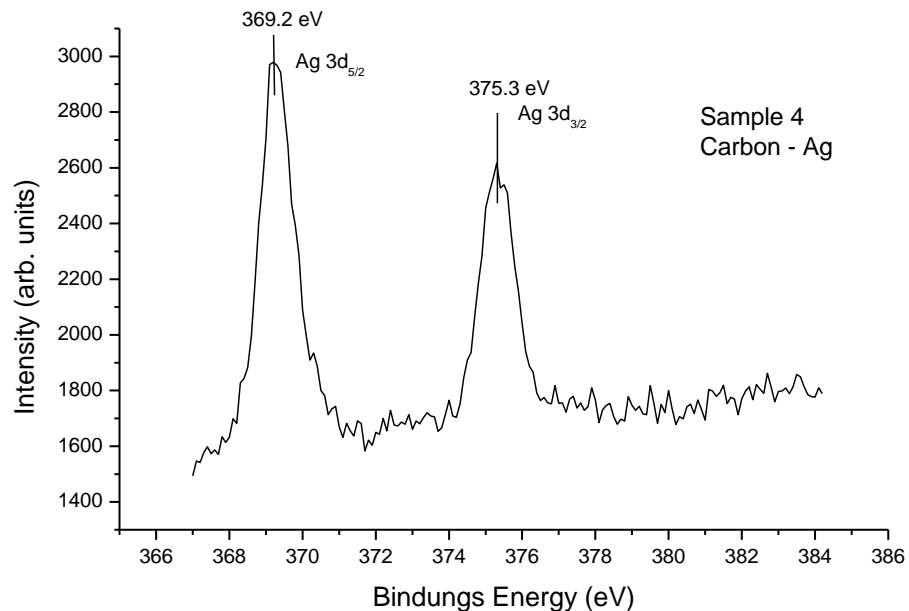


Figura. 4.7 a Espectro XPS restringido de una muestra de aC / Ag; en el rango de 365 a 384 eV

En la figura 4.7a se muestra un barrido de valores de energía de los electrones en un rango de 280 y 305 eV; en ella se identifican dos picos, uno a 368.1 eV y el otro a 374.0 eV, correspondientes a los niveles electrónicos $3d_{5/2}$ y $3d_{3/2}$ de la plata. En este espectro se observa claramente la presencia de plata lo que permite afirmar que se encuentra en las mismas condiciones estructurales como en los casos anteriores figura 4.2c , figura 4.5c .

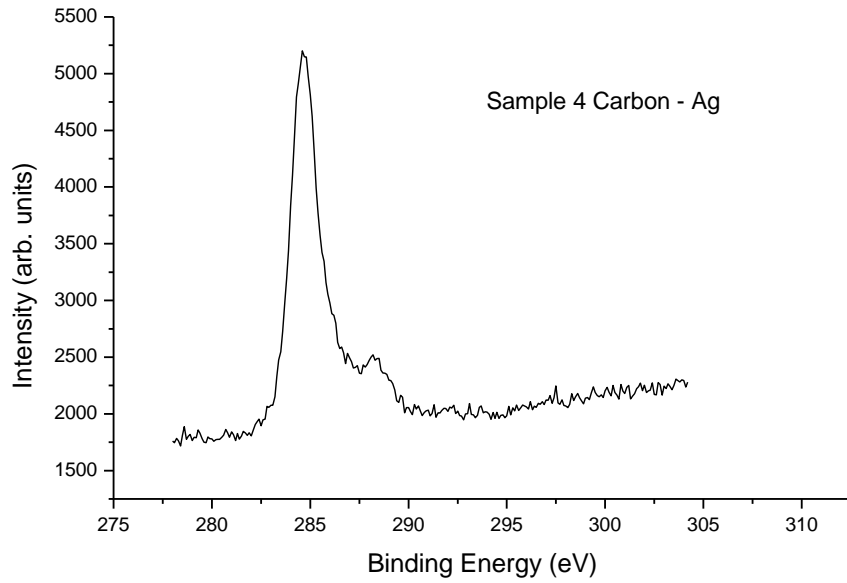


Figura. 4.7 b Espectro XPS de a-C / Ag; en el rango de 280 a 305 eV

En la figura 4.7 b se muestra un barrido de valores de energía de los electrones en un rango de 280 y 305 eV, en ella se identifica un pico, a 284.62 eV, correspondiente al nivel electrónico 1s del carbono.

No hay evidencias de compuestos formados por plata y carbono.

4.4.1 Difracción de rayos X de a-C/Ag.

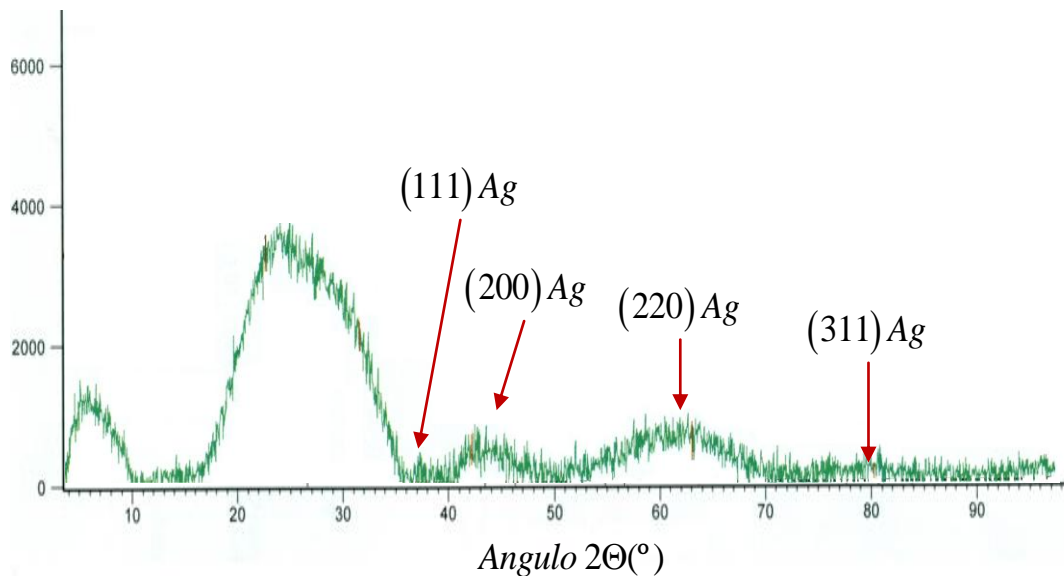


Figura. 4.8 Difractograma de rayos X de una muestra de a-C / Ag, con tiempos de deposición de 90 segundos de Grafito y 2 segundos para la plata.

En la figura 4.8 se muestra un difractograma de una muestra de nanocompuestos (a-C) /Ag). Aquí se observan tres protuberancias poco definidas y otro casi imperceptible cuyos picos incipientes se encuentran en $2\theta = 38^\circ$, $2\theta = 44^\circ$, $2\theta = 65^\circ$ y $2\theta = 82^\circ$ correspondientes respectivamente a las familias de planos [111],[200], [220] y [311]de nanopartículas de plata.

No se observan picos de difracción atribuibles a grafito por lo que podemos decir que los nanocompuestos (a-c)/Ag están formados por nanopartículas de plata inmersas en una matriz de carbono amorfo.

4.4.2 Espectro de absorción óptica de nanocompuestos (a-C)/Ag.

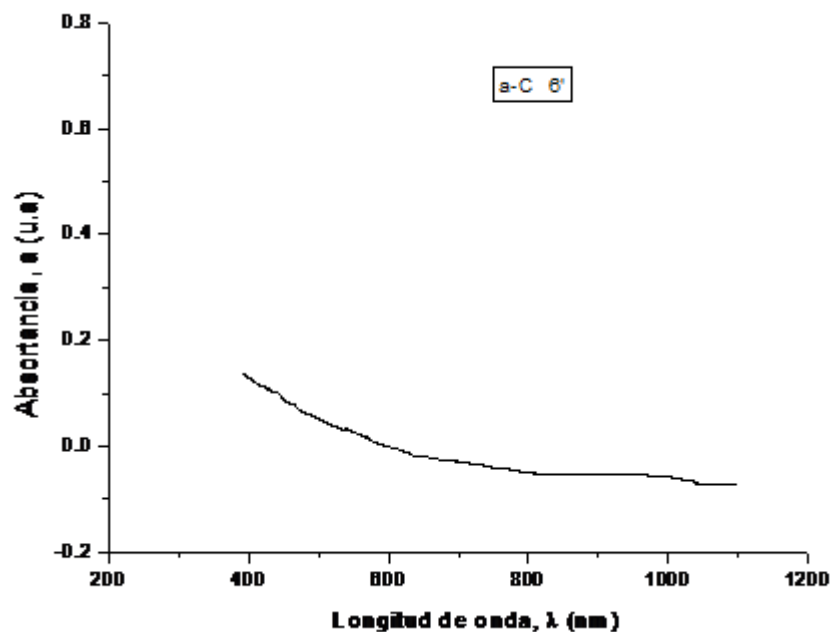


Figura.4.9 a Espectro de absorción óptica de una película delgada de carbono amorfo frente a la longitud de onda en el rango de 200 a 1200 nm..

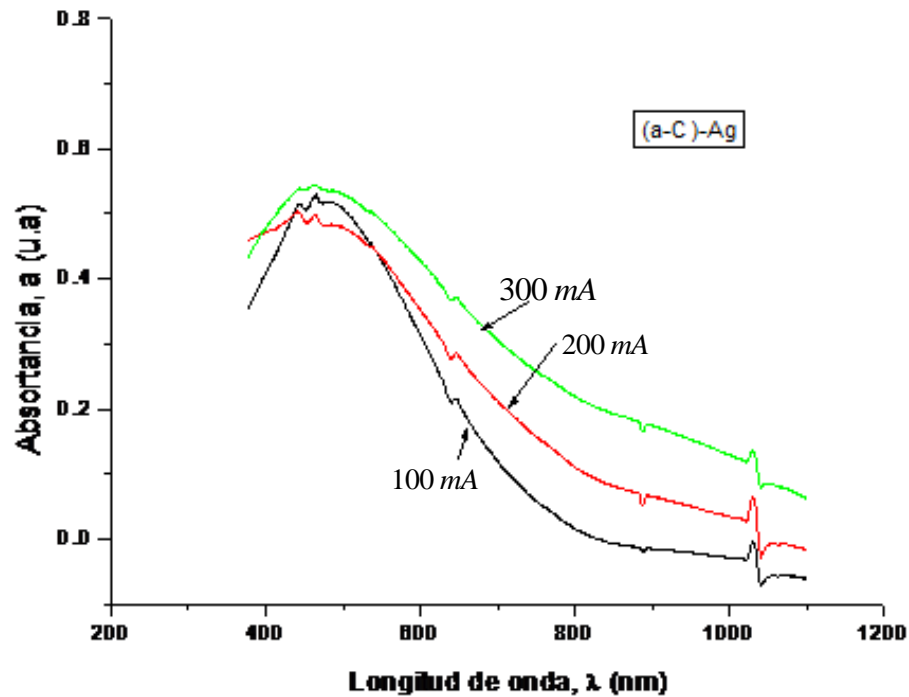


Figura.4.9 b Espectro de absorción óptica de tres muestras de nanocompuesto a-C/Ag preparados en las mismas condiciones excepto por los valores de corriente de deposición de las nanopartículas de plata.

En la figura 4.9a se muestra un espectro de absorción óptica de una película delgada de carbono amorfo en el rango de 350 a 1200 nm. Observamos que la absorción es prácticamente nula en el rango de 650 a 1200 nm. Cuando disminuye la longitud de onda de 650 a 350 nm se observa un leve aumento de la absorción, de acuerdo con las características de un semiconductor de band gap óptico 1,9 eV.

La figura 4.9b muestra tres espectros de absorción óptica de nanocompuestos carbono amorfo-plata correspondientes a tres muestras preparadas en la misma forma, con todos los parámetros iguales, excepto por el valor de la corriente en el plasma durante la deposición de las nanopartículas de plata. Como se indica, las corrientes de deposición fueron 100, 200 y 300 mA, lo cual supone diferentes radios promedios de las nanopartículas.

No se observan picos de absorción óptica atribuibles a resonancia plasmónica sino una ancha banda de absorción muy intensa en el rango de 350 a 650 nm y menos intensa en el rango de 650 a 1200 nm. Esta diferencia cualitativa de comportamiento con respecto a los materiales de las dos matrices anteriores (TiO_2 y Teflón) puede explicarse por la diferencia en la resistividad eléctrica de los materiales, mientras que el Teflón y el óxido de titanio son dos materiales altamente aislantes (resistividades eléctricas del orden de 10^{12} y 10^6 ohm-m respectivamente), el carbono amorfo es un semiconductor (resistividad del orden de 10^{-5} ohm-m). La relativamente alta conductividad eléctrica del carbono amorfo hace que los electrones ya no estén confinados a una nanopartícula de plata, sino que le es posible moverse por mayores distancias dentro del material nanocompuesto.

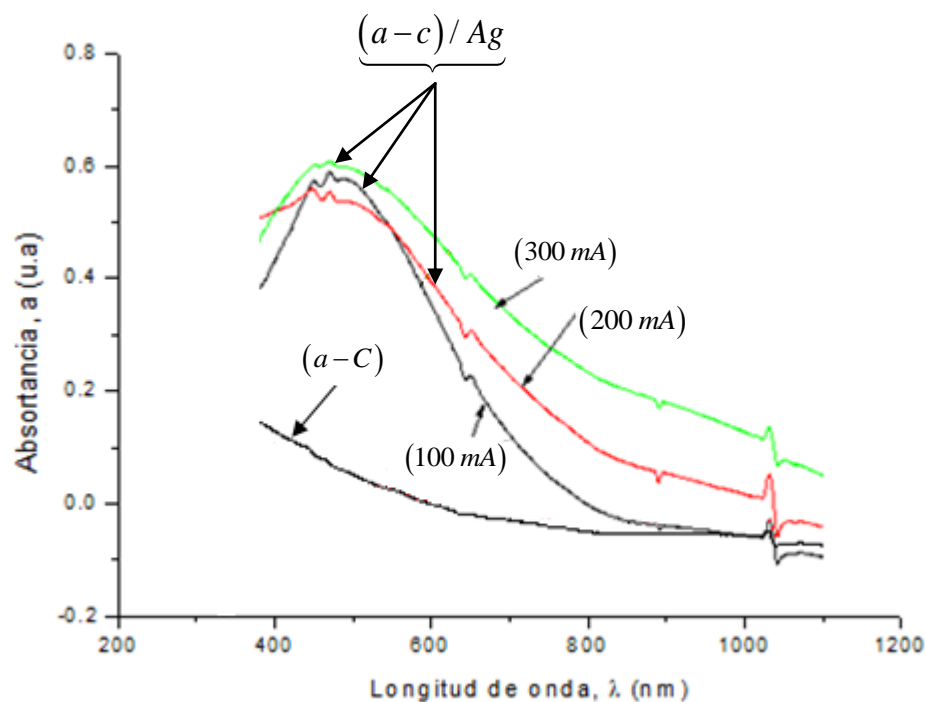


Figura.4.9 c Espectro de absorción óptica de una muestra multicapa a-C y tres muestras de nanocompuestos a-C/Ag.

En la figura 4.9c se muestran para comparar juntos los espectros de las figuras 4.9 a y 4.9b.

4.5 OTROS RESULTADOS

En esta tesis nuestras muestras no han sido observadas por microscopía electrónica, sin embargo, creemos conveniente reproducir las imágenes de las muestras preparadas en nuestro laboratorio en un trabajo anterior [9].

Las micrografías mostradas en las figuras 4.10 y 4.11 corresponden a muestras de nanocompuestos Teflón / plata observadas por un microscopio electrónico de alta resolución. En este caso las películas de Teflón fueron producidas por rf magnetron sputtering y las nanopartículas de plata por dc magnetron sputtering con $I = 100$ mA durante 2 segundos. En la micrografía de la figura 4.10 se puede apreciar que el radio promedio de las nanopartículas es de aproximadamente 20 nm y en la micrografía de la figura 4.11 se pueden observar las familias de planos cristalinos [111], [200] de la plata.

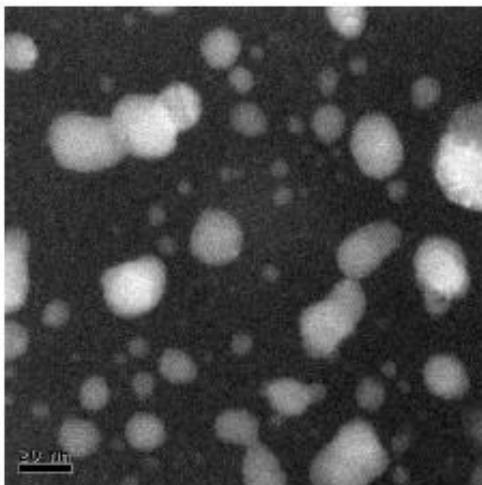


Figura.4.10 Micrografía de alta resolución - HRTEM - permite observar nanopartículas de plata inmersas en teflón [9]

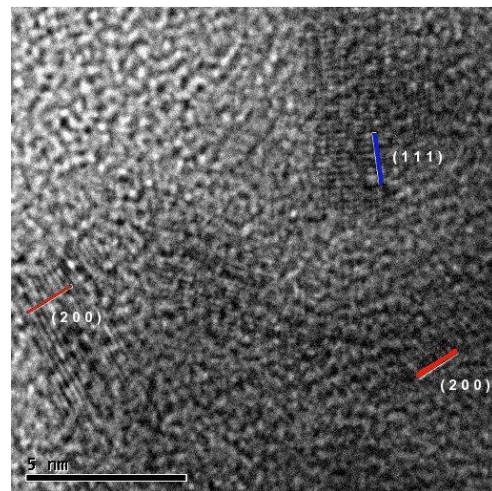


Figura.4.11 Micrografía de alta resolución - HRTEM - permite observar los planos cristalinos de nanopartículas de plata [9]

5 CONCLUSIONES Y SUGERENCIAS PARA FUTUROS TRABAJOS

5.1 CONCLUSIONES

- 5.1.1** Con el uso de las técnicas dc y rf magnetron sputtering hemos producido a nivel experimental películas delgadas de carbono amorfo (a-C), óxido de titanio (TiO_2) y Teflón (tetrafluoretileno). Así mismo, hemos producido materiales nanocompuestos: carbono amorfo-plata, óxido de titanio-plata y teflón -plata. El tamaño de las nanopartículas fue variado cambiando el valor de la corriente del plasma dc entre 100 mA para las nanopartículas de aproximadamente 20 nm hasta 400 mA para nanopartículas de aproximadamente 80 nm.
- 5.1.2** Haciendo uso de la técnica X-ray photoelectron spectroscopy, hemos estudiado la composición química de los materiales producidos. Mediante la técnica de difracción de rayos X se ha investigado la estructura cristalina de los materiales producidos. De estos estudios se desprende que nuestros nanocompuestos están constituidos por nanocristales de plata inmersas en matrices amorfas de Teflón, óxido de titanio y carbono, respectivamente.
- 5.1.3** Hemos realizado, con todos los materiales producidos, experimentos de transmitancia y reflectancia óptica en el rango 350-1200 nm, de los cuales hemos obtenido los respectivos espectros de absorción.
- 5.1.4** Los espectros de absorción óptica han sido interpretados en términos de la teoría de Mie y de los conceptos de resonancia plasmónica en nanopartículas: En los nanocompuestos teflón-plata hemos logrado identificar picos de absorción por resonancia plasmónica del orden dipolar, cuadrupolar y octupolar. En los nanocompuestos óxido de titanio-plata sólo hemos logrado

identificar resonancias plasmónicas de orden dipolar y cuadrupolar. En los nanocompuestos carbono amorfo-plata, se observa una amplia banda de absorción en el rango de absorción plasmónica, pero no se ha logrado individualizar las diferentes contribuciones multipolares. Las diferencias entre los espectros ópticos de los tres tipos de nanocompuestos producidos es explicable cualitativamente por la diferencia en los valores de la resistividad eléctrica de las matrices.

5.2 SUGERENCIAS PARA TRABAJOS FUTUROS

- 5.2.1 Es conveniente hacer un estudio detallado de las propiedades eléctricas de las películas delgadas que funcionan como material matriz, así como de los materiales nanocompuestos mismos, para precisar mejor la dependencia entre la resistividad eléctrica y la evolución de los picos de resonancia plasmónica.
- 5.2.2 Conviene también hacer un estudio sistemático de los nanocompuestos por microscopía electrónica de alta resolución para precisar mejor la relación entre el tamaño de las nanopartículas y las características de los picos de resonancia plasmónica.
- 5.2.3 Nuestros resultados experimentales muestran claramente que la resonancia plasmónica en nanopartículas es claramente un problema de confinamiento cuántico y deberíamos desarrollar una explicación cuántica alternativa a la teoría de Mie.

6 REFERENCIA BIBLIOGRAFICA:

- [1] Milton Ohring. The Materials Science of Thin Films., Academic Press Inc., 1991.
- [2] Brian Chapman. Glow Discharge Processes, John Wiley and Sons, 1980.
- [3] L. B. Freund and S. Suresh. Thin Film Materials. Cambridge University Press, 2003.
- [4] Pere Molera Solá. Recubrimientos de Metales., Alfaomega, Marcombo, Barcelona, 1999.
- [5] Arturo Talledo C. Tecnología de Alto Vacío. ANR, Lima, 2004.
- [6] Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy, Perkin Elmer 1992
- [7] Manual del Usuario del Espectrómetro UV 1201 SHIMATZU.
- [8] J. C. Manifacier, J. Gaslot, and J. P. Fillard. Journal of Physics E: Scientific Instruments, (1976), Vol. 9, P. 1002-1004.
- [9] Diana G. Vásquez V. tesis de licenciatura. Películas delgadas de teflón y nanocompuestos metal dieléctrico producidos por técnicas dc y rf magnetron sputtering UNI-FC. Lima 2008.
- [10] D.K. Owen and R. C. Wendt. J. Appl. Polym. SCR. 13, (1969), P. 1741.
- [11] C. J. Von Oss et al. Adv. Colloid Interface Sci. 28, (1987), P. 35.
- [12] B. Berge and J. Peseux. Eur. Phys. J. E3, (2000), P. 150-163.
- [13] Frieder Mugele et al. J. Physics: Condes. Matter 17, (2005), P. 705-774.
- [14] W. J. J. Welters and L. G. Fokkink. Langmuir 14, (1998), P. 1535.
- [15] Julius Adams Stratton: Electromagnetic theory; McGraw – Hill book company, Inc. 1941.
- [16] Ulrich Schürmann et al. Nanotechnology 16, (2005), P. 1078-1082.
- [17] Pivin et al. Eur. Phys. J. D. 20, (2002), P. 251-260.
- [18] V. P. Drachev et al. JETP Letters 68 8, (25 Oct 1998), P. 651-656.
- [19] A. D. Zamkovets, S. M. Kachan, and A. N. Ponyavina. Physics and Chemistry of Solid State 4 4, (2003), P. 627-631.
- [20] A. D. Zamkovets et al. Journal of Applied Spectroscopy 70 4, (2003), P. 593-598.
- [21] Charles Kittel. Introduction to Solid State Physics, John Wiley and Sons , 8th edition, 2005.
- [2 2] M. Al. Omar. Elementary Solid State Physics. Addison-Wesley, 1975.
- [23] A. Berger, J. K. Berg, and H. Hofmeister. Z Physik D 20, (1991), P. 309.
- [24] Uwe Kreibig And Michael Volmler. Optical Properties of Metal Clusters. Springer Series in Materials Science, 1993

- [25] H.A Mcleod, Thin films second Edition, Adam Hilger, Bristol. Pgs. 238-241.
- [26] G.Tafur. A. Informe de suficiencia. Elaboración de filtros ópticos de película delgada de óxido de titanio, producidos por técnica rf magnetron sputtering. UNI-FC. Lima, 2009.
- [27] Fernando D. Stefani. Técnicas basadas en resonancia de plasmónes superficiales. Detección y estudio de reacciones de hibridación de ADN en superficies. Universidad nacional de General San Martín – Comisión Nacional de Energía Atómica – Instituto de Tecnología – República Argentina 2001.
- [28] Gloria Frontini. Identificación de Propiedades con Mediciones de Dispersión de luz. Universidad Nacional Mar del Plata. Argentina 2008.
- [29] T. Igakaki, L. C. Emerson, E.T. Arakawa. Williams. Phys. Rev. B13, 2305 (1976) (según libro de Uwe – Kreibitz, pag. 44)
- [30]. Journal of the Korean Physical Society, Vol 49, No. 5 November 2006, pp 2168-217

7 SITIOS WEB CONSULTADOS.

- [31] <http://medicine.st-andrews.ac.uk/supplemental/acr1/2.gif>
- [32] <http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/f/f3/GraphiteUSGOV.jpg>
- [33] http://es.wikipedia.org/wiki/Imagen:Graphit_gitter.png
- [34] <http://es.wikipedia.org/wiki/Arg%C3%A9ntico>
- [35] <http://www.oviedo.es/personales/carbon/grafito%20y%20fibras/grafito.htm>
- [36] http://en.wikipedia.org/wiki/Diamond-like_carbon
- [37] <http://www.oviedo.es/personales/carbon/grafito%20y%20fibras/grafito.htm>
- [38] <http://www.uv.es/jagular/curioso/teflon.html>
- [39] <http://www.revista.unam.mx/vol.6/num7/art65/art65-2.htm>
- [40] <http://www.fing.edu.uy/if/cursos/podm/Propiedades%20Opticas%20de%20Metales.pdf>
- [41] http://www.psa.es/webesp/projects/solarsafewater/documents/curso/dia_14/9.%20Juan%20Rodriguez.pdf
- [42] http://www2.ubu.es/4sij/DesarrolloDelSimposium/PresentacionesOrales/com42_miguelmonge/miguelmonge.pdf
- [43] <http://www.historiaclasica.com/2009/01/los-romanos-y-la-nanotecnologia.html>