

Propiedades morfológicas y ópticas de nanopartículas de oro producidas o procesadas mediante técnicas láser

Memoria de tesis que presenta en la Facultad de Ciencias de la
Universidad Autónoma de Madrid para optar al grado de
Doctor en Ciencias Físicas

Vincenzo Resta

Dirigida por la Dra. Prof.ra Carmen N. Afonso Rodríguez



Instituto de Óptica "Daza de Valdés"

CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS

Madrid, Marzo 2007

*Ai miei genitori
e ad Alessandra*

Agradecimientos

Llegado al final de estos cuatro años de trabajo, de estancia en España, de estudio, de lejanía de Italia, de muchas cosas aprendidas y mucha gente conocida se advierte la exigencia de poner negro sobre blanco los nombres de los compañeros de viaje.

Antes de empezar este particular ejercicio de memoria no me puedo resistir en mencionar cuatro personas que han asistido a mi viaje desde un punto de observación muy particular, físicamente lejanos en estos años pero siempre siempre a mi lado. Estoy convencido que sin ellos esta tesis nunca habría empezado y seguramente no se habría acabado. La que fue mi novia y ahora es mi mujer, Alessandra, podría aparecer como co-autor de esta tesis y de mis artículos, y eso que tiene menos que ver ella con las ecuaciones de Maxwell que yo con un mejillón (es que soy alérgico!). Pero se ha tenido que aprender lo que es un plasmón y ha aguantado todo este tiempo de lejanía y soledad, proporcionándome un apoyo incondicionado independiente de sus tareas y sus necesidades, de su cansancio y sus problemas, hasta en los momentos en que habría tenido que exigir justo lo contrario. Me alegro infinitamente y cada día más de haber tropezado con ella hace ya muchos años. En este prólogo quedan por mencionar Fernando, Ada y Anna que son mis padres y mi hermana a los que les debo un millón de gracias por ayudarme a crecer con sus palabras y hasta con sus silencios. Gracias por aguantarme y, a los primeros dos, gracias también por la crucial “financiación” de la última parte de mi estancia!

Ahora bien, todo esto ha empezado y se ha acabado por Carmen quien me ha concedido estos tres años y medio de beca y ha dirigido mi trabajo de investigación. Ha sido una experiencia completa y formadora como pocas otras, trabajar con ella, bien sea sentado en un escritorio bien sea codo a codo en el laboratorio durante los largos días de utilización, mantenimiento y hasta reanimación del MOPO. Le quiero agradecer todos los esfuerzos (cuyo completo alcance conocemos solo ella y yo) hechos a lo largo de este tiempo para dirigir el trabajo, una parte del cual ocupa las páginas de este escrito. Y con esfuerzos no me refiero solo a los dedicados a la física y a la investigación si no también las energías (espero no mal-) gastadas en las conversaciones, y discusiones también, sobre todo aspecto de la vida en un centro de investigación. Y por todo ello reconozco que esta tesis ha ido mucho más allá de un simple trabajo de investigación y de una manera u otra esto se lo debo a Carmen.

Siguiendo en la parte “científica” de estos agradecimientos es imposible no mencionar a todos los demás miembros pasados y presentes del Grupo de Procesado por Láser pues cada uno ha participado de modo diferente a los días de trabajo, los de éxito y los de sombra, aportando ciencia, charlas o también solo una palabra a la hora del café. Pepe (José Gonzalo de los Reyes) en esta lista tiene que tener el primer lugar pues con él he empezado a “ablacionar” el oro y quien llegue al final de esta tesis se dará cuenta de lo que significa esto. Gracias a Jörn por todas las horas dedicadas a la puesta en marcha y mejora del sistema de irradiación con láser, a sus consejos y a su amabilidad. Gracias a Jan quien ha seguido desde muy pronto el trabajo de irradiación de NPs y siempre ha compartido, con una sonrisa, su ciencia y su experiencia conmigo. Estos dos chicos junto con el personal de mantenimiento de Lasing (mención especial a Valentín Guadaño) me han ayudado más de lo que se imaginan en mi acercamiento al MOPO. Gracias a Javier Solís y a las conversaciones que ha tenido conmigo sobre todo lo relacionado con la interacción entre radiación láser y nanopartículas. Y gracias también por su atención a todo lo no científico que le puede pasar a un becario. Gracias a Ángel quien ha compartido conmigo, con una disponibilidad extrema, largos ratos

en el laboratorio para el mantenimiento del sistema de PLD. Gracias a Rosalía y Miguel por su disponibilidad y cordialidad. Gracias a Concha Domingo por la provechosa colaboración sobre el efecto SERS y mis nanopartículas. Gracias a Milagros por su imprescindible ayuda en el manejo del elipsómetro y por su cariñosa paciencia. Gracias a Benito por su trabajo en el taller del Instituto y al personal del Instituto de óptica (Adelino, Eloy, Armando, Chari, Encarnitas, Sole y Mari Paz) quien siempre se ha prodigado para resolver cualquier tipo de problema.

Gracias a Ernesto Dieguez por haber estado disponible cada vez que los trámites de la Universidad lo hayan requerido.

Finalmente, pero no por importancia, quiero mencionar a todo aquel que de una manera u otra ha llenado las 8 (o más) horas que me he pasado a diario trabajando en el laboratorio o procesando datos, hablando de física o de chistes malos, y que se ha ido convirtiendo de colega de trabajo en compañero de fiesta y más. Por ello quiero y tengo que decir gracias a Ana quien, con su perfecto italiano, ha sido mi primer enlace con la realidad española (un verdadero imprinting!), una amiga ... Gracias a Héctor por ser un amigo de verdad y por haber derrochado horas y horas conmigo hablando de nuestras vidas, de música y también de nanopartículas. Gracias a Ainara (mi Antoñito!) quien, además de ser una persona excepcional, es una amiga sincera y me ha acompañado con gran disponibilidad en muchas tareas de laboratorio. Gracias a Noemí y Lucie (la pastorcilla) por las charlas serias y las divertidas y por todo su cariño. Gracias a Lourdes y Patricia por haber sido siempre tan agradables compañeras. A Mane y Oscar por su entusiasmo y su actitud hacia la vida. Gracias a Amelia y Raúl por haber sido mis primeras guías en el día a día en el laboratorio y, junto a Oli, Mónica y Jose, Rosana, Javier García, Jan y Esther, Mark y Heather, por haber aguantado mis primeros tropiezos con la lengua española. Gracias a tanta otra gente del Instituto de Óptica, y no, por la compañía de tantas horas muchas de las cuales alegres, dentro y fuera de los laboratorios. Alberto, Laura, Rafa, Requejo, Sergio y Sylvain por las amenas conversaciones en las comidas o a la hora del café; Andrés, Jesús y Xavi por mantener bien alto el listón del grupo; Casper por su peculiar ironía; David y Dani por todas las divertidas discusiones sobre los italianos, los españoles y el fútbol; David (warrior) por su volcánica simpatía; George por haberme aguantado tanto tiempo como compañero de despacho; Guillaume por su gran afabilidad; Isi por su estro y su vitalidad; Jeremie por sus magistrales juegos de rol; Marcial por ser siempre tan amable y pendiente de los demás y por su inigualable trabajo en los laboratorios; Sara por ser simplemente tan maja y pensar siempre en los demás; Victor e Isa por su especial “savoir faire”; Zhisong por su simpatía.

Gracias también a la peña de italianos Vincenzo, Luca y Michela que he encontrado aquí a Madrid. A Juanjo (el Gota), Oscar (el Mosca), Alin (el Ghimpu) y Pablo por haber seguido mis peregrinaciones en los pisos de Madrid y, los dos primeros, también en muchos otros rincones de España. Y gracias también a tanta otra parte de mi familia, abuelos (Lucia y Marco), tíos, tías y primos y otros amigos (Giovanni “lu raggiunieri” y Enrica “la mescia”) que han seguido desde Italia las peripecias de estas tesis y gracias también a los que se han quedado a mitad de camino, Saori y Piero.

Fuentes de Financiación

El trabajo de investigación que se recoge en esta memoria ha sido financiado en el marco de los siguientes proyectos:

> *Monodispersed inorganic nanoclusters as building blocks for functional materials* (Nano-agregados monodispersos inorgánicos como constituyentes elementales de materiales funcionales). Financiado por el 5º Programa Marco de la Unión Europea dentro del Programa de Redes Marie Curie. (HPRN-CT-2002-00328).

> *Multifunctional nanostructures integrated in waveguides for photonic components* (Nanoestructuras multifuncionales integradas en guía de onda para el desarrollo de componentes fotónicos). Financiado por Ministerio de Educación y Ciencia (TIC2002-03235).

Colaboraciones Externas

En el trabajo descrito en esta memoria se ha colaborado con científicos e instituciones externas al GPL - IO:

- Prof. Gustaf van Tendeloo y Dra. Emanuela Piscopiello en el Centro EMAT de la Universidad de Avers (Bélgica) – Microscopía Electrónica (TEM y HREM).
- Prof. Esko Kauppinen en el Grupo de Tecnología de Aerosoles del centro VTT de Espoo (Finlandia) – Suministro sustratos con cubos nanométricos de MgO [110].
- Prof. Peter Lievens en el Centro de “Cluster and Laser Spectroscopy” de la Universidad de Lovaina (Bélgica) – Suministro de láminas delgadas de MgO [110].
- Dr. Javier García López en el Centro Nacional de Aceleradores de Sevilla (Universidad de Sevilla y CSIC) – Espectroscopía de Retrodispersión Rutherford (RBS).

Lista de acrónimos

[X]: Contenido del Elemento X en at/cm^2

a- Al_2O_3 : Óxido de Aluminio amorfo

c-mica: Sustrato de mica recubierto en carbón

CSIC: Consejo Superior de Investigaciones Científicas

FFT: *Fast Fourier Transform* – Transformada Rápida de Fourier

FWHM: *Full Width Half Maximum* – Anchura a Mitad Altura

GPL-IO: Grupo de Procesado por Láser – Instituto de Óptica

HMO: *Heavy Metal Oxide* – Oxido de Metales Pesados

HREM: *High Resolution Electron Microscopy* – Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución

IR: Infrarrojo

MG: Maxwell-Garnett

NP: Nanopartícula

PLD: Depósito por Láser Pulsado

RBS: *Rutherford BackScattering* – Retrodispersión de Rutherford

SERS: *Surface Enhanced Raman Spectroscopy* – Espectroscopía Raman Intensificada por Superficie

SPR: Resonancia del Plasmón de Superficie

SY: *Sputtering Yield* – Rendimiento de Arranque

TEM: *Transmission Electron Microscopy* – Microscopía Electrónica de Transmisión

UV: Ultravioleta

Índice

	pág.
Capítulo 1 - Introducción	1
1.1 Contexto	1
1.2 Objetivo y Metodología	10
1.3 Estructura de la Memoria	12
Referencias	14
Capítulo 2 - Propiedades ópticas lineales de nanopartículas de metales nobles	22
2.1 Teoría de Mie y extensión de Rayleigh-Gans	23
2.2 Limitaciones de la Teoría de Mie	29
2.2.1 Transiciones intrabanda: Modelo de Drude	30
2.2.2 Transiciones interbanda	32
2.2.3 Dependencia de la constante dieléctrica con el tamaño de las nanopartículas	33
2.3 Teorías de Medio Efectivo	34
Referencias	39
Capítulo 3 - Técnicas experimentales	41
3.1 Sistema de Depósito por Láser Pulsado	42
3.1.1 Sistema experimental	43
3.1.2 Sustratos y Blancos	44
3.2 Sistema de irradiación con láser	47
3.3 Caracterización óptica	52
3.3.1 Espectroscopía de Reflectancia y Transmitancia	52
3.3.2 Elipsometría espectroscópica	56
3.4 Caracterización composicional	59
3.5 Caracterización morfológica y estructural.....	60
Referencias	64

Capítulo 4 - Nucleación y crecimiento de nanopartículas de Au	66
4.1 Nucleación y crecimiento.....	67
4.2 Producción de nanopartículas de Au en superficie	71
4.2.1 Propiedades morfológicas	72
4.2.2 Propiedades ópticas	76
4.2.3 Relación entre morfología y propiedades ópticas de las nanopartículas	77
4.3 Producción de nanopartículas de Au inmersas en α -Al ₂ O ₃	79
4.3.1 Influencia del recubrimiento de α -Al ₂ O ₃	79
4.3.2 Influencia de la fluencia del láser utilizada para producir el recubrimiento de α -Al ₂ O ₃	85
4.3.3 Influencia de la energía cinética de las especies en el plasma	91
4.3.4 Influencia de la posición del sustrato dentro del plasma	96
4.4 Influencia del tipo del sustrato	102
4.4.1 Influencia de la composición del sustrato	102
4.4.1.i Producción de láminas de HMO	103
4.4.1.ii Producción de nanopartículas de Au sobre HMO o cubiertas por HMO	106
4.4.2 Influencia de la estructura del sustrato	110
Referencias	118
Capítulo 5 - Irradiación con láser de nanopartículas de Au	125
5.1 Interacción de un pulso láser con nanopartículas metálicas	126
5.2 Muestras irradiadas	127
5.3 Influencia de la fluencia de irradiación	129
5.4 Influencia de la longitud de onda de irradiación	134
5.5 Análisis de los resultados en función de la fluencia y de la longitud de onda de irradiación	136
5.6 Influencia de la morfología inicial de las nanopartículas	141
5.7 Influencia del número de pulsos de irradiación	144
Referencias	147
Capítulo 6 - Conclusiones	150

Capítulo 1 - Introducción

1.1. Contexto

La importancia de los materiales nanocompuestos, entendidos como materiales formados por partículas con dimensiones entre 1 y 100 nm (nanopartículas – NPs)¹ inmersas en una matriz, se debe en parte a que las propiedades de las NPs son diferentes de las del material masivo correspondiente. En particular, para NPs menores que ≈ 20 nm, la reducción del tamaño lleva asociada un aumento considerable de la relación entre el número de átomos en la superficie y en el volumen. Ello conduce a una discretización de los niveles energéticos y por tanto a una modificación de la estructura electrónica del metal, lo que tiene consecuencias en sus propiedades ópticas, térmicas y eléctricas.

La producción y estudio de sistemas materiales basados en NPs metálicas o semiconductoras ha recibido un interés renovado en las dos últimas décadas. Ello se debe por un lado, al desarrollo de técnicas de síntesis por métodos tanto físicos como químicos, capaces de producir NPs con características morfológicas definidas^{2,3} y por otro, al desarrollo de técnicas de análisis con resolución sub-nanométrica como la microscopía electrónica de alta resolución (HREM)⁴ o atómica como la microscopía túnel de barrido,⁵ lo que ha permitido determinar con precisión la morfología de NPs cada vez más pequeñas. Este desarrollo de técnicas ha permitido además contrastar la extrapolación de las interpretaciones teóricas cuando las dimensiones características de las NPs son muy pequeñas, lo que a su vez ha conducido al desarrollo de modelos más complejos y completos y por tanto, a la disponibilidad de herramientas de cálculos más eficaces para la descripción de las propiedades electrónicas, ópticas y químicas de las NPs.^{6,7}

La aplicación práctica de las propiedades ópticas especiales de las NPs metálicas data de los tiempos de la época Romana, cuando se descubrió que la disolución de pequeñas cantidades de polvo de oro en la mezcla para la fabricación de vidrios, modificaba su color. De esta forma se conseguían vidrios de color rojo y de buena transparencia.⁸ Uno de los resultados más representativos de esta tecnología es la Copa de Licurgo (4^o siglo A.C., Fig. 1.1)⁹ que aparece de color verde a la luz del día (es decir en reflexión) y de color rojo si se observa en transmisión. Ello es consecuencia de la presencia de partículas coloidales de oro dispersas en el vidrio. A lo largo de los siglos XVI-XVII, varios autores (A. Clausius, J. Knuckel, A. Libavius, A. Neri)¹⁰ estudiaron de forma empírica la metodología para obtener vidrios con diferentes colores como púrpura (Púrpura de Cassio),¹¹ violeta, marrón o negro. No obstante, fue en 1802 cuando D.J.B. Richter desarrolló el primer estudio sistemático, descrito por Ostwald años más tarde,¹² relacionando el color de los vidrios y las dimensiones de las partículas de Au dispersas en ellos. En 1857 M. Faraday¹³ y en 1866 J.C.S. Fischer,¹⁴ demostraron que el Au en su estado elemental, y no sus óxidos, es el responsable de las propiedades ópticas especiales de las soluciones coloidales. El primer intento de formular una descripción teórica de estos resultados data de 1905 con el trabajo de Maxwell Garnett (MG) quien relacionó la dependencia del color con el tamaño de las NPs y su fracción volúmica dentro del vidrio.¹⁵



Fig. 1.1 – Copa de Licurgo.⁹

Finalmente, es G. Mie¹⁶ quien en 1908 elabora una descripción teórica completa de los fenómenos de absorción y dispersión por NPs metálicas en suspensión con dimensiones mucho menores que la longitud de onda de la radiación electromagnética con la que interaccionan. Asimismo Mie, con su estudiante de doctorado W. Steubing, consiguió medir cuantitativamente la intensidad de la radiación absorbida y dispersada, estableciendo que la dispersión es solo importante para NPs mayores que 50 nm.¹⁷ A pesar de que en sus artículos se habla todavía de “éter puro”, el aporte revolucionario de sus resultados fue el poner de

manifiesto que el origen de las propiedades ópticas especiales de las NPs metálicas (o de los sistemas que las contienen) reside en la presencia de una banda de absorción,¹⁸ llamada Resonancia del Plasmón de Superficie (SPR). La SPR resulta del confinamiento de la oscilación de los electrones de conducción dentro del volumen de la NP causada por el campo eléctrico asociado a la radiación electromagnética incidente. La excitación por el campo electromagnético genera la dispersión de la luz, la banda de absorción asociada a la SPR y un aumento del campo electromagnético local en las proximidades de la NP. La longitud de onda y la intensidad de la SPR dependen del material, forma y tamaño de las NPs, así como de la distancia relativa entre ellas y de las propiedades ópticas del medio que las rodea.¹⁹ Solo el Au, Ag y Cu y los metales alcalinos, se caracterizan por una SPR en el espectro del visible y por tanto son los únicos que generan colores. Por el contrario, los metales de transición se caracterizan en general por una SPR en el ultravioleta (UV). Como ejemplo, se presentan en la Fig. 1.2 imágenes de soluciones de NPs de metales nobles tomadas de la ref. 20 cuyos colores dependen de la morfología de las NPs en suspensión.

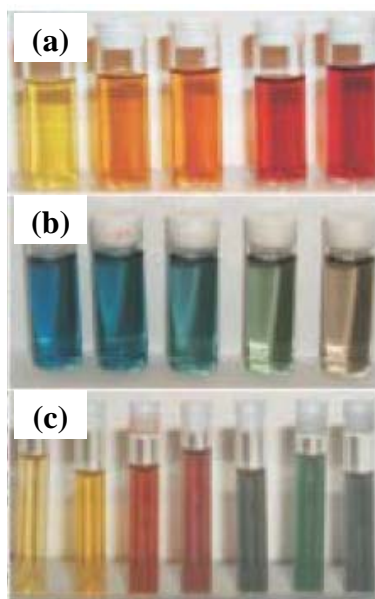


Fig. 1.2 – Imágenes de soluciones coloidales de NPs metálicas, tomadas de la ref. 20: (a) NPs de aleaciones Au-Ag en función de la concentración de Au; (b) NPs alargadas de Au en función de su relación de aspecto; y (c) NPs de Ag prismáticas en función del tamaño.

Existen muchas aplicaciones propuestas para las NPs en ámbitos tan dispares como las tecnologías químicas, la medicina, la biología o las tecnologías de la información. Así, es bien conocida la utilización de las NPs metálicas de Au como catalizadores aun cuando el material masivo esté entre los metales más inertes.²¹ Entre las aplicaciones médicas que han aparecido en los últimos años destacan el desarrollo de dispositivos inteligentes de liberación controlada

de fármacos (*drug delivery*)²² o la realización de curas innovadoras basadas en técnicas de detección de células para el tratamiento local de tumores (*cancer targeting*) a través del calentamiento de NPs metálicas (Au,²³ Fe,²⁴ etc.) inducido por pulsos láser.

No obstante, el mayor volumen de aplicaciones utiliza las propiedades especiales asociadas a la SPR de las NPs metálicas. En las ciencias medio ambientales y biológicas, las NPs de Au son de interés para el desarrollo de sensores de gases.²⁵ Se han publicado resultados en los que se detecta metanol,²⁶ tolueno y NO₂²⁷ y CO²⁸ a través de cambios en las características de la SPR o de la variación de la densidad de portadores de carga como consecuencia de reacciones en la superficie de las NPs debidas a la exposición a los gases. Alternativamente, las NPs metálicas se pueden usar como “sustratos” que, una vez funcionalizados, se convierten en sensores químico-biológicos.^{2,29} Por ejemplo, si se adhieren moléculas de oligonucleótidos a NPs de Au, se produce un fenómeno de hibridación que deforma y compacta las NPs cuando una secuencia genética se acopla a la del oligonucleótido, induciendo una variación en la respuesta óptica del sistema NPs+oligonucleótido+gen que se traduce en un cambio de color. Este tipo de sensor se ha propuesto para la detección de genes relacionados con enfermedades específicas.³⁰

Una de las aplicaciones que están recabando mayor interés es la utilización de sistemas de NPs metálicas como sustrato para Espectroscopía Raman Intensificada por Superficie (*Surface-Enhanced Raman Scattering* – SERS).^{31,32} Este fenómeno se observó a principios de la década de los 70 para moléculas depositadas sobre láminas de oro con una superficie rugosa. La utilización de NPs de Au en lugar de capas continuas aumenta la energía vibracional de la molécula adsorbida en varios órdenes de magnitud dando lugar al aumento de la señal Raman. Este aumento tiene dos posibles causas. Por un lado, se ha observado que depende de la naturaleza de las moléculas aun cuando éstas estén depositadas en el mismo tipo de sustrato y por tanto, el aumento debe depender del tipo de enlace químico entre la molécula y las NPs.³³ Por otro lado, el aumento de la señal Raman se relaciona con el aumento de la intensidad del campo local en el entorno de una partícula iluminada con luz próxima a la longitud de onda de la SPR.³² Puesto que se observa que el aumento de la señal Raman es mayor si el “sustrato” contiene una densidad elevada de NPs o NPs cerca del umbral de percolación, el aumento de la señal Raman suele relacionarse con la aparición de interacciones multipolares entre las NPs. La espectroscopia SERS se presenta como una alternativa a otras técnicas de bio-detección de moléculas individuales³⁴ para la detección por ejemplo de células cancerosas.³⁵ Existen estudios preliminares sobre una amplia gama de

moléculas como aminoácidos (por ejemplo, tiramina)^{36,i} y en general moléculas orgánicas (por ejemplo rodamina B³⁷ y 6G) e inorgánicas.³⁸

Por último, además de tener una respuesta óptica lineal especial asociada a la SPR, las NPs metálicas tienen también una elevada susceptibilidad óptica no-lineal de tercer orden ($\chi^{(3)}$) en el entorno de la SPR.³⁹ Ello hace que los sistemas con NPs metálicas sean candidatos potenciales para la realización de nuevos dispositivos de almacenamiento de datos,^{40,41,42} o de conmutación totalmente ópticos y ultrarrápidos con tiempo de respuesta de unos pocos picosegundos.^{43,44,45,46} La dependencia del índice de refracción con la intensidad de la radiación incidente da lugar a efectos no-lineales de tipo Kerr como el auto-enfoque o la auto-modulación de fase en el espacio de frecuencias.⁴⁷ El primer fenómeno se debe a que los haces láser tienen una distribución transversal de intensidades que no es uniforme lo que produce un cambio en el índice de refracción del material que puede afectar a la forma y estructura del haz. El segundo fenómeno se relaciona con el hecho de que las distintas componentes temporales de un mismo pulso láser “ven” un índice de refracción que es función de la intensidad y, por tanto, se propagan con una velocidad de fase distinta. Este efecto se puede utilizar para diseñar dispositivos en los cuales un haz de luz de direccionamiento puede modificar el desfase del haz que transporta la información. Un posible dispositivo de este tipo estaría constituido por un interferómetro de tipo Mach-Zender,^{48,49} en el que uno de los brazos es un material no-lineal. En este brazo se produce un cambio de fase que depende de la intensidad de la luz que se propaga en él. En consecuencia, la radiación experimenta fenómenos de interferencia constructiva o destructiva a la salida del interferómetro, dependiendo de la diferencia de fase entre los dos brazos. Se conseguiría así un conmutador totalmente óptico ultrarrápido, miniaturizable y con una longitud de conmutación muy corta, a diferencia de dispositivos análogos propuestos en fibra óptica que, al estar basados en fibras de SiO₂ y por tanto tener una susceptibilidad no-lineal de tercer orden muy pequeña, requieren longitudes de conmutación de centenas de metros.⁵⁰

En todas las aplicaciones descritas, la respuesta del sistema de NPs metálicas depende del tipo de metal, del sustrato o de la matriz en que están inmersas las NPs, pero sobre todo depende de las características morfológicas o estructurales del sistema en la escala nanométrica tales como la forma y el tamaño de las NPs o su separación. Por todo ello es

ⁱ Durante este trabajo de tesis se ha colaborado a mejorar el conocimiento de este aumento tanto en la señal SERS, como en la Absorción Infrarroja Intensificada por Superficie (*Surface-Enhanced InfraRed Absorption Spectroscopy* – SEIRA). Los resultados han dado lugar a la publicación ref. n. 36, y no se han incluido en esta memoria al no estar directamente relacionados con el objetivo de esta tesis.

esencial controlar la morfología de las NPs y su distribución de manera que se pueda definir de manera unívoca la respuesta óptica del sistema. En la literatura científica de las dos últimas décadas se puede encontrar una amplia gama de aproximaciones diferentes para producir sistemas de NPs con morfología controlada, que podemos agrupar en dos grandes bloques. El primer bloque se refiere a técnicas en las que el control se ejerce a través de los parámetros y procedimientos de síntesis o producción, mientras que en el segundo bloque el control se consigue a través de un tratamiento o procesado posterior a la producción.

Dentro del primer bloque destacan las técnicas de producción de tipo químico o físico que permiten generalmente producir NPs en solución líquida, sobre una superficie o en una matriz sólida, respectivamente. Los primeros métodos utilizados para producir NPs metálicas han sido métodos de química-húmeda por precipitación y estabilización. Un ejemplo de ellos es la reducción de cloruro de oro (AuCl) en citrato sódico ($C_6H_5Na_3O_7/C_6H_5O_{7.3}Na$).⁵¹ En este caso, la morfología de las NPs depende del tipo de reactivo y estabilizador utilizados, su concentración y temperatura, así como su orden de adición. A partir de estos primeros experimentos, las técnicas han ido evolucionando gracias al empleo de estabilizadores más eficientes como tioles, disulfuros, etc.⁵² La producción de NPs a partir de una solución líquida también se puede llevar a cabo por electrólisis aplicando una corriente eléctrica alterna entre dos electrodos inmersos en una solución electrolítica.⁵³ Todas estas técnicas permiten seleccionar de manera precisa las características de las NPs pero implican la utilización de pasos sucesivos para depositar las NPs sobre una superficie como la inmersión (*dip-coating*) o la centrifugación (*spin-coating*), que no garantizan que la morfología de las NPs se mantenga constante. Así pues, estos métodos que pueden resultar muy útiles en la producción de biosensores o sistemas de liberación de fármacos, son menos eficientes para la producción de sistemas ópticos de conmutación, de almacenamiento de datos o sensores SERS.

Dentro de las técnicas de tipo químico que permiten producir NPs directamente en superficie o dentro de medios sólidos destaca por un lado el depósito electroquímico que se ha utilizado para producir NPs de Au en los poros de membranas de alúmina o polímeros.⁵⁴ El tamaño y forma de las NPs queda determinado por la estructura de la membrana elegida que actúa como plantilla. Otra técnica, que podríamos considerar mixta, es la litografía por haz de electrones que permite producir NPs sobre un sustrato con un control óptimo de las dimensiones, formas, patrones y distancia relativa.⁵⁵ El proceso se inicia recubriendo el sustrato con una resina conductora sensible a los electrones (generalmente poly methyl metacrilato – PMMA). A continuación se proyecta un haz de electrones a través de un patrón

y se aplica un tratamiento químico para eliminar la parte de resina expuesta o la no expuesta (positiva y negativa, respectivamente). A continuación se evapora el metal sobre el sustrato y, finalmente, se elimina el resto de la resina con disolventes. A pesar de la posibilidad de producir patrones de NPs con formas bien definidas, la técnica tiene como desventajas su elevado coste, que el grado de miniaturización es limitado (típicamente el límite es de ~ 100 nm aun cuando con condiciones especiales se puede llegar a ~ 20 nm)⁵⁶ y que la extensión/tamaño de las muestras es muy pequeña ($\sim \mu\text{m}^2$).

Las técnicas de tipo físico tienen la ventaja de producir NPs sobre una superficie o dentro de una matriz sólida en áreas grandes ($\sim \text{cm}^2$). Entre ellas, la técnica de implantación iónica^{57,58} se utiliza para incorporar el metal en una matriz y suele requerir un recocido posterior para facilitar la formación de las NPs metálicas. Las técnicas más versátiles son sin duda las técnicas de depósito de láminas delgadas que permiten producir no solo NPs en superficie sino también nanocompuestos en los que el metal y la matriz se producen en la misma secuencia.⁵⁹ En todas ellas, el proceso de depósito tiene lugar en una atmósfera controlada (bien en vacío o en presencia de gases) y se puede conseguir materiales de alta pureza o con una estequiometría compleja. Entre estas técnicas, las más habituales son la evaporación por haz de electrones,^{60,61} la pulverización catódica,^{62,63} y la ablación con láser.^{59,64} En la primera, el bombardeo con electrones produce la evaporación del blanco y por tanto su eficiencia depende de la temperatura de evaporación del metal. Asimismo, si la matriz a producir es compleja o un óxido, la composición del depósito no reproduce la del material de partida, ya que cada elemento resorbe a una temperatura diferente. Además, no se puede trabajar en presiones de gases. Todo ello reduce drásticamente la gama de materiales que se pueden producir como matrices. La técnica de pulverización catódica funciona bien en atmósferas reactivas pero, al depender el rendimiento de arranque del blanco del elemento a arrancar, la composición de las láminas suele diferir ligeramente de la de los blancos cuando éstos son multi-componentes.⁶⁵ Con el empleo de campos magnéticos para acelerar las especies eyectadas del blanco, se puede alcanzar velocidades de depósito elevadas.⁶⁶ Para la pulverización catódica de materiales aislantes es necesario además polarizar el blanco con una tensión de radio-frecuencia que evite la acumulación de carga positiva ocasionada por el bombardeo. En todos los casos, hay que utilizar blancos con una geometría bien definida, bien refrigerados y con aislamiento adecuado para las altas tensiones.

La técnica de depósito por láser pulsado (PLD) es muy sencilla desde el punto de vista experimental ya que se puede utilizar un blanco con casi cualquier geometría, que no necesita

polarizarse o refrigerarse. El PLD puede operar en casi cualquier atmósfera y la composición de las láminas reproduce bastante bien la del blanco, características éstas que la hacen muy eficiente para producir materiales con estequiometría compleja, como es el caso de materiales óxidos de interés en óptica. En la configuración de depósito alternado, es decir, utilizando un sistema porta-blancos múltiple controlado por ordenador, el PLD permite producir configuraciones multicapas y por tanto facilita la producción de NPs encima de láminas o de NPs inmersas en una matriz compleja, ambas producidas *in-situ*. Las características del depósito se pueden controlar a través de un gran número de parámetros tales como la densidad de energía del láser (energía por unidad de superficie, que a partir de ahora denominaremos fluencia), el número de pulsos láser sobre el blanco, la presión en la cámara durante el proceso, la configuración geométrica entre blanco y sustrato, etc. Una de las características únicas del PLD es su carácter pulsado y la direccionalidad de la expansión del plasma generado por ablación láser. Mientras que la primera favorece la velocidad instantánea de depósito elevada que caracteriza al PLD (de hasta 10^4 nm/s), la segunda hace que la distribución de material en el sustrato no sea homogénea.⁶⁷ Uno de los retos para el desarrollo del PLD a gran escala ha sido encontrar soluciones para conseguir muestras homogéneas en áreas mayores que $\sim \text{cm}^2$.^{68,69}

El Grupo de Procesado por Láser del Instituto de Óptica (GPL-IO) ha investigado durante más de 10 años la potencialidad del PLD para la producción de sistemas nanocompuestos por NPs metálicas (Au,⁷⁰ Fe,⁷¹ Bi,⁷² Ag,⁷³ Cu⁷⁴, Co⁷⁵) inmersas fundamentalmente en una matriz de Al₂O₃ amorfo (a-Al₂O₃). En la literatura se ha publicado además resultados sobre NPs de distinta naturaleza producidas por PLD (Au,⁷⁶ Si,⁷⁷ Co,⁷⁸ Ni,⁷⁹ Pt,⁸⁰ Ge,⁸¹ CdTe⁸²) inmersas en matrices tales como Al₂O₃, TiO₂, ZnO, etc. En los trabajos del GPL-IO se ha estudiado fundamentalmente la relación entre el número de pulsos utilizado para la ablación con láser del metal y las características morfológicas o propiedades ópticas de las láminas nanocompuestas resultantes. En algunos casos, se han producido NPs inmersas en a-Al₂O₃ usando distinta fluencia de ablación para el metal (Au o Bi) o el recubrimiento.⁸³ Los resultados sugieren que la fluencia juega un papel esencial tanto en las propiedades de las NPs como las del nanocompuesto, pero hasta la fecha, no se ha realizado un estudio sistemático sobre el efecto separado de la fluencia y del recubrimiento de las NPs en su morfología y propiedades ópticas.

Asimismo, la mayoría de los trabajos publicados sobre la producción de nanocompuestos por PLD utilizan superficies o matrices convencionales (Si, SiO₂, a-Al₂O₃)

en lugar de explotar la potencialidad del PLD para la producción de matrices complejas. Algunas de estas matrices son de gran interés para aplicaciones ópticas por su elevado n (parte real del índice de refracción) como es el caso de los óxidos de metales pesados (HMO).⁸⁴ Estos vidrios tienen además el valor añadido de tener una respuesta óptica no-lineal de tercer orden elevada que, “sumada” a la de las NPs, podría generar materiales de gran interés para el desarrollo de conmutadores totalmente ópticos ultrarrápidos.

La dispersión de tamaños y formas de las NPs producidas por PLD es muy reducida para NPs pequeñas (< 3 nm), aumentando ambas a medida que aumentan las dimensiones promedio. Es por tanto importante determinar los parámetros del PLD o encontrar procedimientos alternativos que permitan reducir esta dispersión al aumentar el tamaño promedio de las NPs, es decir por encima del umbral de coalescencia. Una forma *ex-situ* de conseguirlo consiste en recocer o irradiar con láser las muestras después de su producción. En el primer caso, tanto las NPs como el medio que las rodea o el sustrato que las soporta, sufren el mismo tratamiento térmico.⁸⁵ En el segundo caso,^{86,87} se suele aprovechar que la absorción del sistema de NPs es elevado en el entorno de la SPR o hacia el UV, para calentar localmente el metal.^{86,87} El proceso se basa en la transferencia de energía de los fotones de la radiación incidente a los electrones libres del metal que se relajan transfiriendo finalmente la energía a su red cristalina.⁸⁸ Los primeros experimentos de irradiación con láser de NPs se llevaron a cabo a principio de la década de los 90 utilizando un láser continuo con una longitud de onda cercana a la de la SPR. Los resultados mostraban la aglomeración (coagulación y coalescencia) de las NPs como consecuencia de un aumento de las fuerzas de atracción entre ellas inducido por la polarización de los electrones libres.^{89,90} No obstante, es difícil conseguir fluencias de irradiación suficientemente elevadas con un láser continuo y, al mismo tiempo, conseguir que el medio que rodea las NPs se mantenga “frío”. La utilización de pulsos láser de anchura temporal de decenas de ns o inferiores soluciona en parte estos problemas ya que la diferente duración de los procesos de excitación en los metales y los dieléctricos (el medio que rodea las NPs) hace que la radiación interaccione selectivamente con las NPs sin afectar sustancialmente al sustrato o la matriz, a excepción de un calentamiento ligero cuando las NPs se enfrían transfiriendo su energía y que tiene lugar a tiempos más largos.^{91,92}

Los resultados publicados en la literatura irradiando NPs con pulsos láser más cortos que decenas de ns varían según la configuración del sistema de NPs. Mientras que en el caso de NPs inmersas en líquidos se consigue reducir sus dimensiones⁹³ o fragmentarlas,⁹⁴ en el

caso de NPs producidas sobre un sustrato, el efecto habitualmente observado es la conversión de NPs con formas irregulares en esferas, aunque la fragmentación no se excluye completamente.^{95,96,97,98,99} En la mayoría de los trabajos publicados en los que se irradian NPs de Au sobre un sustrato,^{100,101,102,103} se ha utilizado una única longitud de onda mucho menor (248 nm y 355 nm) que la de la SPR (generalmente próxima a 530 nm).¹⁰⁴ A estas longitudes de onda, la absorción está dominada por transiciones interbanda más que por la absorción resonante asociada a la SPR. Asimismo, la mayoría de los trabajos utilizan una única fluencia de irradiación y a veces varios pulsos láser. Por todo ello, no existen suficientes resultados que permitan entender el papel de la fluencia y de la longitud de onda de irradiación en los cambios morfológicos inducidos, y por tanto no está claro cuales son los mecanismos que controlan la transformación.¹⁰⁵

1.2. Objetivo y Metodología

El objetivo del trabajo presentado en esta memoria de tesis es determinar las condiciones experimentales que permitan controlar o modificar la morfología de NPs de Au con el fin de conseguir por un lado, sistemas de NPs inmersas o en superficie con una dispersión reducida de tamaños y formas, y por otro lado, evaluar el impacto de estas características morfológicas en las propiedades ópticas. Para ello se han seguido dos caminos diferentes y complementarios utilizando en ambos casos técnicas láser. Por un lado, se ha estudiado el proceso de producción de NPs de Au por PLD y la influencia de diferentes parámetros de depósito en su morfología y respuesta óptica. Por otro lado, se han irradiado con láser sistemas de NPs de Au producidas en superficies por PLD y se ha estudiado la influencia de la fluencia y longitud de onda del láser en las transformaciones inducidas en muestras que contienen NPs con formas irregulares y distinto grado de coalescencia.

El estudio de las NPs de Au producidas por PLD se inicia con el análisis de la relación entre el número de átomos de Au depositado sobre los sustratos utilizados y la morfología y respuesta óptica de las NPs. Se han producido dos tipos de muestras. En el primer tipo, muestras “on”, las NPs están en la superficie y sin cubrir. En el segundo tipo, muestras “in”, las NPs están cubiertas por un óxido y por tanto inmersas en esa matriz. En las muestras “on”, se ha estudiado en una primera fase el proceso de nucleación del Au en función de la posición relativa entre el sustrato y el eje de expansión del plasma lo que ha permitido además

identificar las condiciones en las que se pueden producir depósitos homogéneos en un área superior al cm^2 . En una segunda fase, se ha estudiado las condiciones de nucleación del Au sobre diversas superficies que incluyen materiales amorfos tales como $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, vidrios convencionales y HMO y materiales cristalinos como el MgO [110]. De esta forma se ha podido analizar el papel de la energía superficial, los defectos en superficie o la estructura del sustrato en los procesos de nucleación y crecimiento. Los vidrios HMO como matriz representan una innovación en sí mismos ya que no existen precedentes en la literatura sobre la producción de nanocompuestos utilizando este tipo de matriz. En las muestras “in” se ha podido determinar el efecto del recubrimiento en la morfología de las NPs en función de parámetros relativos al recubrimiento tales como la fluencia de ablación y presión en la cámara de producción. En todos los casos, el papel de los parámetros del láser se ha analizado a través de su efecto en la dinámica de expansión del plasma del material producido por ablación.

El estudio de las transformaciones inducidas en NPs metálicas por irradiación con láser representa un tema nuevo dentro de la línea de investigación del GPL-IO. Por ello, la primera parte del trabajo ha consistido en el diseño y puesta a punto de un sistema experimental versátil que permita irradiar muestras con pulsos de unos pocos nanosegundos con diferentes longitudes de onda y fluencias, y que permita diagnosticar *in-situ* el nivel de transformación inducido. Esto último se ha conseguido incorporando un sistema para la medida del espectro de transmisión antes y después de la irradiación. Los experimentos se han llevado a cabo en muestras con NPs de Au producidas en superficie por PLD (sin cubrir), utilizando un pulso único a distintas longitudes de onda en el intervalo 470 - 650 nm y fluencias comprendidas entre el umbral de transformación y el de ablación de las NPs. Asimismo, se ha realizado algunos experimentos a longitud de onda y fluencia fijas en función del número de pulsos acumulados sobre las muestras. Desde el punto de vista de las muestras, se han seleccionado 2 muestras teniendo NPs con distinta morfología con el fin de analizar si el proceso de transformación inducido por la irradiación depende de la morfología inicial de las NPs.

En todos los casos, los espectros de extinción se han analizado en el marco de la teoría de Mie, de su extensión por Rayleigh-Gans y de las teorías de medio efectivo. Se ha utilizado los datos morfológicos elaborados a partir de imágenes obtenidas por microscopía electrónica de transmisión (TEM) y del número de átomos de metal determinado mediante espectroscopia de retrodispersión de Rutherford (RBS) como parámetros de entrada. Los resultados de este análisis han permitido extraer conclusiones importantes tanto de los mecanismos de

nucleación y crecimiento de las NPs de Au por PLD, como de la morfología final de las NPs transformadas por irradiación con láser y de la relación entre las características de la SPR y la morfología de las NPs.

1.3. Estructura de la Memoria

Esta memoria se organiza en 6 capítulos, incluyendo esta introducción. En el **Capítulo 2** se describe de manera resumida los aspectos esenciales de la interacción entre la radiación electromagnética y las NPs metálicas rodeadas por un medio dieléctrico. En la primera parte, se introduce la teoría de Mie para NPs esféricas y la extensión por Rayleigh-Gans a NPs elipsoidales. En la segunda parte se presentan las correcciones de estos modelos teniendo en cuenta los efectos asociados a las dimensiones nanométricas de las NPs y a las características de los materiales que constituyen las NPs y los medios que las rodean. El capítulo termina describiendo la aproximación de medio efectivo de MG que proporciona una herramienta sencilla para simular la respuesta óptica de sistemas nanocompuestos.

En el **Capítulo 3** se describen las técnicas experimentales utilizadas a lo largo del trabajo. Se presenta en primer lugar el sistema de PLD utilizado para producir las muestras, destacando los cambios introducidos para mejorar la homogeneidad y reproducibilidad de las muestras. Entre ellos destaca la determinación de la posición óptima de un sustrato rotatorio respecto al eje del plasma. A continuación se presenta el sistema diseñado e implementado para los experimentos de irradiación con láser, describiendo los componentes principales para el control de los parámetros del proceso de irradiación, así como el sistema para la medida *in-situ* de la variación de la respuesta óptica de las áreas irradiadas. Por último, se resumen las características de las técnicas de caracterización óptica, morfológica y estructural utilizadas a lo largo del trabajo.

En el **Capítulo 4** se presenta el conjunto de resultados experimentales relativos a la producción de NPs por PLD y al control de la morfología durante su producción. Se ha estudiado la influencia de parámetros relacionados con el láser (número de pulsos láser y fluencia) y la estructura de la muestra (NPs sin cubrir o inmersas en una matriz), así como el tipo de sustrato/matriz utilizado. La primera parte del capítulo estudia la relación entre la cantidad de metal depositado y la morfología y respuesta óptica de NPs sobre un sustrato, producidas con un número variable de pulsos en el blanco de Au. En esta serie de muestras se

ha producido previamente, también por PLD *in-situ*, una lámina de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ que actúa como superficie de nucleación para las NPs. A continuación se presentan los resultados obtenidos en muestras idénticas a las de la serie anterior pero cubiertas con una capa de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ producida también por PLD *in-situ* y utilizando distintas condiciones. Entre ellas destacan la fluencia láser utilizada para la ablación del blanco de Al_2O_3 , la presencia de un gas inerte en la cámara de depósito o la posición del sustrato con respecto al eje del plasma. En ciertas condiciones se consigue producir NPs con una dispersión de tamaños y formas significativamente reducida con respecto a la del caso de NPs sin cubrir. El capítulo termina mostrando la influencia que tiene el tipo de sustrato en la morfología y propiedades ópticas, y por tanto discutiendo el impacto del sustrato en los procesos de nucleación y crecimiento de las NPs. Para ello se han utilizado como sustratos nuevos, vidrios HMO producidos por PLD *in-situ* y MgO mono-cristalino.

El **Capítulo 5** se inicia con una introducción a los procesos que subyacen al irradiar un material con láser y se presenta a continuación los resultados obtenidos al irradiar NPs de Au sobre una superficie con un único pulso láser de duración 5 ns y con distintas fluencias o longitudes de onda. También se ha analizado la influencia de la morfología inicial de las NPs en las transformaciones inducidas. Los resultados muestran que para un cierto intervalo de fluencias, la irradiación con láser convierte las NPs irregulares iniciales en esferas con una dispersión de tamaño reducida e independientemente de la longitud de onda o del tamaño/forma inicial de las NPs. Los resultados se discuten en base a la respuesta térmica del sistema.

En el **Capítulo 6** se presenta tanto la conclusión general de esta tesis como un conjunto de conclusiones específicas relativas a las técnicas o materiales utilizados y a los mecanismos que controlan los procesos estudiados.

Referencias

- ¹ S. Eustis, M.A. El-Sayed; *Why gold nanoparticles are more precious than pretty gold: Noble metal surface plasmon resonance and its enhancement for the radiative and non radiative properties of nanocrystals of different shapes*; Chem. Soc. Rev. 35, 209-217 (2006).
- ² M.-C. Daniel, D. Astruc; *Gold nanoparticles: assembly, supramolecular chemistry, quantum-size related properties and applications toward biology, catalysis and nanotechnology*; Chem. Rev. 104, 293-346 (2004).
- ³ Z. Zhong, K.B. Male J.H.T. Luong; *More recent progress in the preparation of Au nanostructures, properties and applications*; Anal. Letters 36, nº 15, 3097-3118 (2003).
- ⁴ L. Reimer; *Transmission Electron Microscopy*; Springer-Verlag, Berlín (1985)
- ⁵ G.J. Chen; *Introduction to Scanning Tunneling Microscopy*; Oxford U.P., New York (1993).
- ⁶ C.F. Bohren, D.R. Huffman; *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*; Wiley, New York (1983).
- ⁷ U. Kreibig, M. Vollmer; *Optical properties of metal clusters*; Springer-Verlag (1994).
- ⁸ W. Caseri; *Nanocomposites of polymers and metals or semiconductors: Historical background and optical properties*; Macromol Rapid Commun. 21, 705-722 (2000).
- ⁹ <http://www.thebritishmuseum.ac.uk>.
- ¹⁰ G. Savage; *Glass and glassware*; Octopus Books, London (1975).
- ¹¹ A. Cornejo; *Z. Chem Ind. Kolloide* 12, 1 (1913).
- ¹² W. Ostwald; *Z. Chem. Ind. Kolloide* 4, 5 (1909).
- ¹³ M. Faraday; *Experimental Relations of Gold (and Other Metals) to Light*; Philos. Trans. R. Soc. London A 147, 145-181 (1857).
- ¹⁴ J. Fischer; *Dingl. Polytech. J.* 182, 31 (1866).
- ¹⁵ J.C. Maxwell Garnett; *Philos. Trans. R. Soc. London A* 205, 237 (1906).
- ¹⁶ G. Mie; *Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metallosungen*; Ann. Phys. 25, 377-445 (1908).
- ¹⁷ W. Steubing; *Über die optischen Eigenschaften kolloidaler Goldlösungen*; Ann. Phys. 331, 329-371 (1908).
- ¹⁸ R. Gans; *Über die Form ultramikroskopischer Silberteilchen*; Ann. Phys. 352, 270-284 (1915).

- ¹⁹ L. Gunnarsson, T. Rindzevicius, J. Prikulis, B. Kasemo, M. Käll, S. Zou, G.C. Schatz; *Confined plasmons in nanofabricated single silver particle pairs: experimental observations of strong interparticle interactions*; J. Phys. Chem. B 109, 1079-1087 (2005).
- ²⁰ L.M. Liz-Marzán; *Nanometals: formation and colors*; MaterialsToday February, 26-31 (2004).
- ²¹ M.B. Cortie, E. van der Lingen; *Catalytic gold nano-particles*; Materials Forum 26, 1-14 (2002).
- ²² J. Qin, Y.S. Jo, J.E. Ihm, D.K. Kim, M. Muhammed; *Thermosensitive Nanospheres with a Gold Layer Revealed as Low-Cytotoxic Drug Vehicles*; Langmuir 21, 9346-9351 (2005).
- ²³ C.M. Pitsillides, E.K. Joe, X. Wei, R.R. Anderson, C.P. Lin; *Selective Cell Targeting with Light-Absorbing Microparticles and Nanoparticles*; Biophys. J. 84, 4023–4032 (2003).
- ²⁴ R. Weissleder, K. Kelly, E.Y. Sun, T. Shtatland, L. Josephson; *Cell-specific targeting of nanoparticles by multivalent attachment of small molecules*; Nature Biotechnology 23, 1418-1423 (2005).
- ²⁵ L. Mädler, S. E. Pratsinis, T. Sahn, A. Gurlo, N. Barsan, U. Weimar; *Flame Made Nanoparticles for Gas Sensors*; Nanotech 2005, nº 2, 258-261 (2005); Chemie Ingenieur Technik 76, 1375 (2004).
- ²⁶ A. Singh, M. Chaudhari, M. Sastry; *Construction of conductive multilayer films of biogenic triangular gold nanoparticles and their application in chemical vapour sensing*; Nanotechnology 17, 2399–2405 (2006).
- ²⁷ M.D. Hanwell, S.Y. Heriot, T.H. Richardson, N. Cowlama, I.M. Ross; *Gas and vapour sensing characteristics of Langmuir-Schaeffer thiol encapsulated gold nanoparticle thin films*; Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 284–285, 379–383 (2006).
- ²⁸ M.E. Franke, T.J. Koplín, U.Simon; *Metal and Metal Oxide Nanoparticles in Chemiresistors: Does the Nanoscale Matter?*; small 2, 36 – 50 (2006).
- ²⁹ F.E. Osterloh, H. Hiramatsu, R. Porter, T. Guo; *Alkanethiol-Induced Structural Rearrangements in Silica-Gold Core-Shell Type Nanoparticle Clusters—An Opportunity for Chemical Sensor Engineering*; Langmuir 20, 5553 (2004)
- ³⁰ N.L.Rosi, C.A. Mirkin; *Nanostructures in Biodiagnostics*; Chem. Rev. 105, 1547-1562 (2005).
- ³¹ M. Fleischmann, P.J. Hendra, A.J. McQuillan; *Raman spectra of pyridine adsorbed at a silver electrode*; Chem. Phys. Lett. 26, 163-166 (1974).

- ³² M. Moskovits; *Surface roughness and the enhanced intensity of Raman scattering by molecules adsorbed on metals*; J. Chem. Phys. 69, 4159-4161 (1978).
- ³³ M. Moskovits; *Surface-enhanced spectroscopy*; Rev. Mod. Phys. 57, 783-826 (1997).
- ³⁴ G. Wei, L. Wang, Z. Liu, Y. Song, L. Sun, T. Yang, Z. Li; *DNA-Network-Templated Self-Assembly of Silver Nanoparticles and Their Application in Surface-Enhanced Raman Scattering*; Phys. Chem. B 109, 23941-23947 (2005).
- ³⁵ J.H. Kim, J.S. Kim, H. Choi, S.M. Lee, B.H. Jun, K.N. Yu, E. Kuk, Y.K. Kim, D.H. Jeong, M.H. Cho, Y.S.N. Lee; *Nanoparticle probes with surface enhanced Raman spectroscopic tags for cellular cancer targeting*; Anal. Chem 78, 6967-6973 (2006).
- ³⁶ C. Domingo, V. Resta, S. Sanchez-Cortes, J.V. García-Ramos, J. Gonzalo; *Pulsed Laser Deposited Au nanoparticles as substrates for Surface-enhanced Vibrational Spectroscopy*; J. Phys. Chem C (sent February 2007).
- ³⁷ J. Zhang, X. Li, X. Sun, Y. Li ; *Surface Enhanced Raman Scattering Effects of Silver Colloids with Different Shapes*; J. Phys. Chem. B 109, 12544-12548 (2005).
- ³⁸ S.J. Henley, J.D. Carey, S.R.P. Silva; *Laser-nanostructured Ag films as substrates for surface-enhanced Raman spectroscopy*; Appl. Phys. Lett. 88, 081904 1-3 (2006).
- ³⁹ R. del Coso, J. Solis; *Relation between nonlinear refractive index and third-order susceptibility in absorbing media*; J. Opt. Soc. Am. B 21, 640-644 (2004).
- ⁴⁰ D. Tsoukalas, P. Dimitrakis, S. Kolliopoulou, P. Normand; *Recent advances in nanoparticles memories* ; Mat. Sci.Eng. B 124-125, 93-101 (2005).
- ⁴¹ G. Schmid, B. Corain; *Nanoparticulated Gold: Syntheses, Structures, Electronics and Reactivities (Microreview)*; Eur. J. Inorg. Chem. 17, 3081-3098 (2003).
- ⁴² H. Ditlbacher, J.R. Krenn, B. Lamprecht, A. Leitner, F.R. Aussenegg; *Spectrally coded optical data storage by metal nanoparticles*; Opt. Lett. 25, 563-565 (2000).
- ⁴³ Y. Takeda, O.A. Plaskin, J. Lu, N. Kishimoto; *Optical switching performance of metal nanoparticles fabricated by negative ion implantation*; Nucl. Instr. And Meth. In Phys. Res. B 242, 194-197 (2006).
- ⁴⁴ R. del Coso, J.Requejo-Isidro, J. Solis, J. Gonzalo, C.N. Afonso; *Third order nonlinear optical suceptibility of Cu:Al₂O₃ nanocomposites: from spherical nanoparticles to the percolation threshold*; J. Appl. Phys. 95, 2755- (2004).

- ⁴⁵ Y. Hamanaka, A. Nakamura, S. Omi, N. Del Fatti, F. Vallée, C. Flytzanis; *Ultrafast response of nonlinear refractive index of silver nanocrystals embedded in glass*; Appl. Phys. Lett. 75, 1712-1714 (1999).
- ⁴⁶ P. Chakraborty; *Metal nanoclusters in glasses as non-linear photonic materials*; J. Mat. Sci. 33, 2235-2249 (1998).
- ⁴⁷ R.W. Boyd; *Nonlinear Optics*; Academic Press (1992).
- ⁴⁸ G. I. Stegeman; *Introduction to nonlinear optics: a selected overview*; Proc. NATO ASI (Cargèse, 1997).
- ⁴⁹ P. Mazzoldi, G. W. Arnold, G. Battaglin, R. Bertoni, F. Gonella; *Peculiarities and application perspectives of metal-ion implants in glasses*; Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B 91, 478-492 (1994).
- ⁵⁰ G.I. Stegeman, E.M. Wright; *All-optical waveguide switching*; Optical and Quantum Electronics 22, 95-122 (1990).
- ⁵¹ J. Turkevich, P. Cooper Stevenson, J. Hillier; *A study of the nucleation and growth processes in the synthesis of colloidal gold*; Discuss. Faraday Soc., 11, 55-75 (1951).
- ⁵² E. Hutter, J.H. Fendler; *Exploitation of Localized Surface Plasmon Resonance*; Adv. Mater. 16, 1685-1706 (2004).
- ⁵³ Y.-Y. Yu, S.-S. Chang, C.-L. Lee, C.R. Chris Wang; *Gold Nanorods: Electrochemical Synthesis and Optical Properties*; J. Phys. Chem. B 101, 6661-6664 (1997).
- ⁵⁴ J. Pérez-Juste, I. Pastoriza-Santos, L.M. Liz-Marzán, P. Mulvaney; *Gold nanorods: Síntesis, characterization and applications*; Coord Chem. Rev. 249, 1870-1901 (2005).
- ⁵⁵ W. Rechberger, A. Hohenau, A. Leitner, J.R. Krenn, B. Lamprecht, F.R. Aussenegg; *Optical properties of two interacting gold nanoparticles*; Optics Communications 220, 137-141 (2003).
- ⁵⁶ P.M. Mendes, S. Jacke, K. Critchey, J. Plaza, Y. Chen, K. Nikitin, R.E. Palmer, J.A. Preece, S.D. Evans, D. Fitzmaurice; *Gold nanoparticle patterning of silicon wafers using chemical e-beam lithography*; Langmuir 24, 3766-3768 (2004).
- ⁵⁷ G.O. Amolo, J.D. Comins, S.R. Naidoo, S.H. Connell, M.J. Witcomb, T.E. Derry; *Effects of Ag⁺ and Au³⁺ ion implantation of lithium niobate*; Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B 250, 233-237 (2006).

- ⁵⁸ N. Kishimoto, O.A. Plaksin, K. Masuo, N. Okubo, N. Umeda, Y. Takeda; *Electronic excitation effects on nanoparticle formation in insulators under heavy-ion implantation*; Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B 242, 186–189 (2006).
- ⁵⁹ D.B. Chrisey, G.K. Hubler; *Pulsed Laser Deposition of Thin Films*; John Wiley & Sons Inc. (1994).
- ⁶⁰ K.-W. Park, J.-H. Choi, Y.-E. Sung; *Structural, Chemical, and Electronic Properties of Pt/Ni Thin Film Electrodes for Methanol Electrooxidation*; J. Phys. Chem. B 107, 5851-5856 (2003).
- ⁶¹ T. Wenzel, J. Bosbach, F. Stietz, F. Träger; *In situ determination of the shape of supported silver clusters during growth*; Surf. Sci. 432, 257–264 (1999).
- ⁶² S.H. Cho, S. Lee, D.Y. Kub, T.S. Lee, B. Cheong, W.M. Kim, K.S. Lee; *Growth behavior and optical properties of metal-nanoparticle dispersed dielectric thin films formed by alternating sputtering*; Thin Solid Films 447–448, 68–73 (2004).
- ⁶³ A. Chandra, B.M. Clemens; *Monodisperse nanoparticles via metal induced crystallization*; J. Appl. Phys. 96, 6776-6781 (2004).
- ⁶⁴ M. Ohring; *Materials science of thin films: deposition and structure*; Academic press (2002).
- ⁶⁵ D. Bäuerle; *Laser processing and chemistry*; Springer-Verlag 3rd Edition (2000).
- ⁶⁶ J.M. Albella (editor); *Láminas delgadas y recubrimientos – Preparación, propiedades y aplicaciones*; CSIC, Madrid (2003).
- ⁶⁷ M. Störmer, H.-U. Krebs; *Structure of laser deposited metallic alloys*; J. Appl. Phys. 78, 7080-7087 (1995).
- ⁶⁸ K. Develos-Bagarinao, H. Yamasaki, J.C. Nie, Y. Nakagawa; *Thickness dependence of J_c for YBCO thin films prepared by large-area pulsed laser deposition on CeO₂-buffered sapphire substrates*; Supercond. Sci. Technol. 18 (2005) 667–674
- ⁶⁹ N. Pryds, B. Toftmann, J.B. Bilde-Sørensen, J. Schou, S. Linderoth; *Thickness determination of large-area films of yttria-stabilized zirconia produced by pulsed laser deposition*; Appl. Surf. Sci. 252, 4882–4885 (2006).
- ⁷⁰ J. Gonzalo, A. Perea, D. Babonneau, C.N. Afonso, N. Beer, J.-P. Barnes, A.K. Petford-Long, D.E. Hole, P.D. Townsend; *Competing processes during the production of metal nanoparticles by pulsed laser deposition*; Phys. Rev. 71, 125420 pp1-8 (2005).

- ⁷¹ N.M. Dempsey, L. Ranno, D. Givord, J. Gonzalo, R. Serna, G.T. Fei, R.C. Doole, A.K. Petford-Long; *Magnetic behaviour of Fe nanocrystals embedded in an oxide host produced by Pulsed Laser Deposition*; J. Appl. Phys. 90, 6268–6274 (2001).
- ⁷² J.P. Barnes, A.K. Petford-Long, A. Suarez-Garcia, R. Serna; *Evidence for shallow implantation during the growth of bismuth nanocrystals by pulsed laser deposition*; J. Appl. Phys. 93, 6396– (2003).
- ⁷³ J.P. Barnes, A.K. Petford-Long, R.C. Doole, R. Serna, J. Gonzalo, A. Suarez, C.N. Afonso, D. Hole; *Structural studies of Ag nanocrystals embedded in amorphous Al₂O₃ grown by pulsed laser deposition*; Nanotechnology 13, 465–470 (2002).
- ⁷⁴ R. Serna, C.N. Afonso, J.M. Ballesteros, A. Naudon, D. Babonneau, A.K. Petford-Long; *Size, shape anisotropy and distribution of Cu nanocrystals prepared by pulsed laser deposition*; Appl. Surf. Sci. 138-139, 1-5 (1999).
- ⁷⁵ A.N. Dobrynin, D.N. Ievlev, K. Temst, P. Lievens, J. Margueritat, J. Gonzalo, C.N. Afonso, S.Q. Zhou, A. Vantomme, E. Piscopiello, G. Van Tendeloo; *Critical size for exchange bias in ferromagnetic-antiferromagnetic particles*; Appl. Phys. Lett. 87, 012501 1-3 (2005).
- ⁷⁶ A.Tiwari, A. Chugh, C. Jin, J. Narayan; *Role of self-assembled gold nanodots in improving the electrical and optical characteristics of zinc oxide films*; J. Nanoscience and Nanotechnology 3, 368- 371 (2003).
- ⁷⁷ Y. Zhu, P.Ong; *Thin films of silicon nanoparticles embedded in Al₂O₃ matrices*; Surf. Rev. and Lett. 8, 559-564 (2001).
- ⁷⁸ V. Dureuil, C. Ricolleau, M. Gandais, C. Grigis, J.P. Lacharme, A. Naudon; *Growth and morphology of cobalt nanoparticles on alumina*; J. Crystal Growth 233, 737-748 (2001).
- ⁷⁹ D. Kumar, J. Narayan, T.K. Nath, A.K. Sharma, A. Kvit, C. Jin; *Tunable magnetic properties of metal ceramic composite thin films*; Solid State Comm. 119, 62-66 (2001).
- ⁸⁰ J. W.Yoon, T. Sasaki, N. Koshizaki; *Photoelectrochemical behavior of Pt/TiO₂ nanocomposite thin films prepared by pulsed laser deposition*; Appl. Surf. Sci. 197, 684-687 (2002).
- ⁸¹ Y. Zhu, P.Ong; *Preparation and photoluminescence of thin films of Ge nanoparticles embedded in Al₂O₃ matrices*; J. Phys. Cond. Matt. 13, 4075- 4080 (2001).

- ⁸² S. Ohtsuka, K. Tsunetomo, T. Koyama, S. Tanaka; *Ultrafast nonlinear optical effect in CdTe-doped glasses fabricated by the laser evaporation method*; Opt. Materials 2, 209-215 (1993).
- ⁸³ R Serna, A Suárez-García, CN Afonso, D Babonneau; *Optical evidence for reactive processes when embedding Cu nanoparticles in Al₂O₃ by pulsed laser deposition*; Nanotechnology 17 4588–4593 (2006).
- ⁸⁴ Memoria de tesis doctoral de Óscar Sanz González; *Síntesis y propiedades ópticas de vidrios de óxidos de metales pesados en lámina delgada obtenidos mediante depósito por láser pulsado*; Instituto de Óptica, CSIC (2005).
- ⁸⁵ R. Kofman, P. Cheyssac, A. Aouaj, Y. Lereah, G. Deutscher, T. Ben-David, J.M. Penisson, A. Bourret; *Surface melting enhanced by curvature effects*; Surf. Sci. 303, 231-246 (1994).
- ⁸⁶ Y. Takeuchi, T. Ida, K. Kimura; *Colloidal stability of Au NPs in 2propanol under laser irradiation*; J. Phys. Chem. B 101, 1322-1327 (1997).
- ⁸⁷ S. Link, C. Burda, M.B. Mohamed, B. Nikoobakht, M.A. El-Sayed; *Laser Photothermal Melting and Fragmentation of Gold Nanorods: Energy and Laser Pulse-Width Dependence*; J. Phys. Chem. A 103, 1165-1170 (1999).
- ⁸⁸ S. Link, M. A. El-Sayed; *Shape and size dependence of radiative, non-radiative and photothermal properties of gold nanocrystals*; Int. Rev. Phys. Chem. 19, nº 3, 409-453 (2000).
- ⁸⁹ H. Eckstein, U. Kreibig; *Light induced aggregation of metal clusters*; Z. Phys. D 26, 239-241 (1993).
- ⁹⁰ N. Satoh, H. Hasegawa, K. Tsujii, K. Kimura; *Photoinduced Coagulation of Au Nanocolloids*; J. Phys. Chem. 98, 2143-2147 (1994).
- ⁹¹ I.W. Boyd; *Laser processing of thin films and microstructures: oxidation, deposition and etching of insulators*; Springer-Verlag (1987).
- ⁹² M. von Allmen, A. Blatter; *Laser-Beam Interactions with Materials – Physical Principles and Applications*; Springer (1994).
- ⁹³ H. Kurita, A. Takami, S. Koda; *Size reduction of gold particles in aqueous solution by pulsed laser irradiation*; Appl. Phys. Lett. 72, 789-791 (1998).
- ⁹⁴ F. Mafuné; *Structure diagram of gold nanoparticles in solution under irradiation of UV pulse laser*; Chem. Phys. Lett. 397, 133-137 (2004).

- ⁹⁵ M. Kawasaki, M. Hori; *Laser-Induced Conversion of Noble Metal-Island Films to Dense Monolayers of Spherical Nanoparticles*; J. Phys. Chem. B 107, 6760-6765 (2003).
- ⁹⁶ F. Sun, W. Cai, Y. Li, G. Duan, W.T. Nichols, C. Liang, N. Koshizaki, Q. Fang, I.W. Boyd; *Laser morphological manipulation of gold nanoparticles periodically arranged on solid supports*; Appl. Phys. B, 81, 765 (2005).
- ⁹⁷ D.-Q. Yang, M. Meunier, E. Sacher; *Excimer laser manipulation and patterning of gold nanoparticles on the SiO₂/Si surface*; J. Appl. Phys. 95, 5023-5026 (2004).
- ⁹⁸ S. Inasawa, M. Sugiyama, Y. Yamaguchi; *Laser-Induced Shape Transformation of Gold Nanoparticles below the Melting Point: The Effect of Surface Melting*; J. Phys. Chem. B 109, 3104-3111 (2005).
- ⁹⁹ A. Plech, V. Kotaidis, M. Wulff, C. Dahmen, G. von Plessen; *Light-induced structural phase behaviour of metal nanoparticle materials*; Journal of Physics: Conference Series 21 (2005) 50–55.
- ¹⁰⁰ F. Sun, W. Cai, Y. Li, G. Duan, W.T. Nichols, C. Liang, N. Koshizaki, Q. Fang, I.W. Boyd; *Laser morphological manipulation of gold nanoparticles periodically arranged on solid supports*; Appl. Phys. B, 81, 765 (2005).
- ¹⁰¹ D.-Q. Yang, M. Meunier, E. Sacher; *Excimer laser manipulation and patterning of gold nanoparticles on the SiO₂/Si surface*; J. Appl. Phys. 95, 5023-5026 (2004).
- ¹⁰² S. Inasawa, M. Sugiyama, Y. Yamaguchi; *Laser-Induced Shape Transformation of Gold Nanoparticles below the Melting Point: The Effect of Surface Melting*; J. Phys. Chem. B 109, 3104-3111 (2005).
- ¹⁰³ F. Stietz; *Laser manipulation of the size and shape of supported nanoparticles*; Appl. Phys. A 72, 381-394 (2001).
- ¹⁰⁴ M. Liz-Marzan; *Tailoring Surface Plasmons through the Morphology and Assembly of Metal Nanoparticles*; Langmuir 22, 32-41 (2006).
- ¹⁰⁵ S. Link, M. A. El-Sayed; *Optical properties and ultrafast dynamics of metallic nanocrystals*; Annu. Rev. Phys. Chem. 54, 331-366 (2003).

Capítulo 2 - Propiedades ópticas lineales de nanopartículas de metales nobles

El análisis de la respuesta óptica de los nanocompuestos metal-dieléctrico es imprescindible para desarrollar muchas de sus aplicaciones y representa una forma eficaz de caracterizarlos por su carácter no-invasivo. Asimismo, si se consigue establecer una relación unívoca entre la respuesta óptica y la morfología de las NPs, aquella podría utilizarse como método de análisis estructural sencillo y rápido. Este capítulo tiene como objetivo resumir las teorías y modelos básicos que permiten simular la interacción de la radiación electromagnética con NPs metálicas inmersas en un medio dieléctrico. Se inicia describiendo la teoría de Mie para partículas esféricas y la extensión de Rayleigh-Gans a partículas elipsoidales. A continuación se discute la importancia en las simulaciones de la dependencia de la constante dieléctrica del metal con el tamaño de las NPs. Finalmente, se describen las teorías de medio efectivo que permiten calcular las constantes ópticas de un material nanocompuesto a partir de la morfología, estructura y propiedades ópticas de los materiales que los constituyen.

2.1 Teoría de Mie y extensión de Rayleigh-Gans

El trabajo de Mie¹ (1908) proporciona una descripción teórica del proceso de dispersión de la radiación electromagnética por NPs metálicas en función de su tamaño, de las propiedades del material del que están constituidas y del medio que las rodea. Su aproximación consiste en la resolución de las ecuaciones de Maxwell en el caso particular de un sistema con simetría esférica y por tanto los resultados se aplican al caso de un conjunto de esferas todas con el mismo diámetro y la misma composición, distribuidas de manera aleatoria y suficientemente separadas de forma que se pueden despreciar las interacciones entre ellas. Con esta hipótesis de sistema diluido, se puede obtener la cantidad total de energía dispersada como el producto de la energía dispersada por cada partícula individual multiplicada por el número total de partículas.^{1,2}

Una vez obtenidas las expresiones correctas para el campo electromagnético incidente $\left(\vec{E}_i, \vec{H}_i\right)$ y el campo electromagnético dispersado $\left(\vec{E}_s, \vec{H}_s\right)$ por una partícula esférica, la cantidad neta de energía absorbida por la partícula se calcula, como la integral de superficie de la componente del vector de Poynting total en la dirección normal a la superficie de la partícula:³

$$\Phi_{abs} = -\int_A \vec{S} \cdot \hat{e}_r dA = -\int_A (\vec{S}_i - \vec{S}_{sca} + \vec{S}_{ext}) \cdot \hat{e}_r dA = \Phi_i - \Phi_{sca} + \Phi_{ext} \quad (2.1)$$

donde Φ_{abs} es positiva si la partícula absorbe energía. En la ecuación (2.1) se ha indicado con Φ_i , Φ_{sca} y Φ_{ext} , respectivamente, la integral de superficie del vector de Poynting asociada al:

$$\begin{aligned} 1) \text{ campo incidente} & \quad \vec{S}_i = \frac{1}{2} \text{Re} \left(\vec{E}_i \times \vec{H}_i^* \right) \\ 2) \text{ campo dispersado} & \quad \vec{S}_{sca} = \frac{1}{2} \text{Re} \left(\vec{E}_s \times \vec{H}_s^* \right) \\ 3) \text{ interacción entre los dos campos} & \quad \vec{S}_{ext} = \frac{1}{2} \text{Re} \left(\vec{E}_i \times \vec{H}_s^* + \vec{E}_s \times \vec{H}_i^* \right) \end{aligned} \quad (2.2)$$

Si el medio que rodea la partícula no es absorbente, $\Phi_i = 0$ y, en consecuencia, la ecuación (2.1) se reduce a:

$$\Phi_{ext} = \Phi_{abs} + \Phi_{sca} \quad (2.3)$$

Normalizando respecto a la irradiancia I (potencia incidente por unida de área) y en aproximación de campo lejano, se obtienen las secciones eficaces de extinción (C_{ext}), de dispersión (C_{sca}) y absorción (C_{abs}):

$$C_{abs} = C_{ext} - C_{sca} = -\frac{\int_A \vec{S}_{ext} \cdot \hat{e}_r dA}{I} - \frac{\int_A \vec{S}_{sca} \cdot \hat{e}_r dA}{I} \quad \text{con} \quad \begin{aligned} C_{ext} &= \frac{2\pi}{k^2} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) \text{Re}\{a_n + b_n\} \\ C_{sca} &= \frac{2\pi}{k^2} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) (|a_n|^2 + |b_n|^2) \end{aligned} \quad (2.4)$$

donde a_n y b_n son los coeficientes de dispersión.

Si las partículas son mucho más pequeñas que la longitud de onda de la radiación electromagnética incidente (diámetro $2r \ll \lambda$), la mayoría de los términos de los desarrollos en serie en la ecuación (2.4) se pueden despreciar. En el caso específico de NPs con diámetro < 20 nm, solo el primer término (*aproximación dipolar*) contribuye significativamente a las secciones eficaces:

$$\begin{aligned} C_{ext} &= 4\pi r^2 \frac{2\pi n_d r}{\lambda} \text{Im} \left\{ \frac{\tilde{n}_m^2 - n_d^2}{\tilde{n}_m^2 + 2n_d^2} \right\} + \frac{8}{3} \pi r^2 \left(\frac{2\pi n_d r}{\lambda} \right)^4 \text{Re} \left\{ \left(\frac{\tilde{n}_m^2 - n_d^2}{\tilde{n}_m^2 + 2n_d^2} \right)^2 \right\} \\ C_{sca} &= \frac{8}{3} \pi r^2 \left(\frac{2\pi n_d r}{\lambda} \right)^4 \left| \frac{\tilde{n}_m^2 - n_d^2}{\tilde{n}_m^2 + 2n_d^2} \right|^2 \end{aligned} \quad (2.5)$$

donde n_d es el índice de refracción del medio que rodea la NP (si el material es dieléctrico, la parte imaginaria es nula),⁴ $\tilde{n}_m = n_m + ik_m$ es el índice de refracción complejo del metal.

En la Fig. 2.1 se representan las secciones eficaces de extinción y dispersión calculadas para una NP esférica de Au con un diámetro de 20 nm e inmersa en aire (a) y en a-Al₂O₃ (b). Se ha utilizado las constantes ópticas del Au masivo⁵ y los valores publicados por el GPL-IO para la matriz a-Al₂O₃.⁶ La comparación de las dos secciones eficaces muestra que la sección eficaz de extinción es aproximadamente dos órdenes mayor que la sección eficaz de dispersión en ambos casos, por lo que se puede concluir que esta última es despreciable para NPs de Au con diámetro ≤ 20 nm. Por tanto, la sección eficaz de absorción coincide aproximadamente con la de extinción. Remarcar, además, que al aumentar el índice de refracción ($n(\text{a-Al}_2\text{O}_3) > n(\text{aire})$) aumenta la amplitud del dipolo inducido y las secciones eficaces aumentan considerablemente.

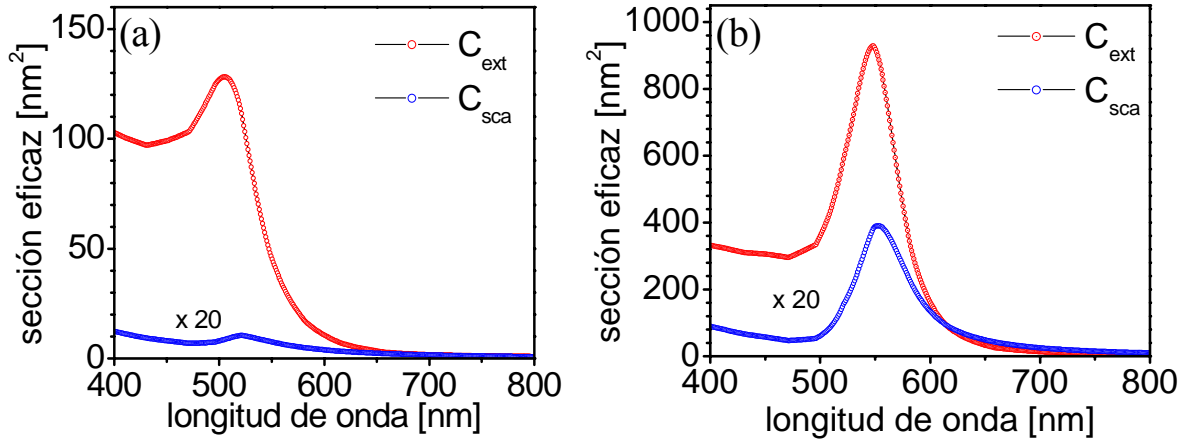


Fig. 2.1 – Sección eficaz de extinción C_{ext} y de dispersión C_{sca} (multiplicada por un factor 20) en función de la longitud de onda calculadas para una NP esférica de Au con diámetro $d = 9$ nm inmersa en (a) aire y (b) a- Al_2O_3 (b).

Por tanto, la sección eficaz de absorción C_{abs} de una NP se puede expresar como el primer término de la ecuación (2.5):

$$C_{abs} = \pi r^2 \left[4 \frac{2\pi}{\lambda} n_d r \text{Im} \left(\frac{\epsilon_m - \epsilon_d}{\epsilon_m + 2\epsilon_d} \right) \right] = \frac{24\pi^2 r^3}{\lambda} \frac{\epsilon_{2m} \epsilon_d^{3/2}}{(\epsilon_{1m} + 2\epsilon_d)^2 + \epsilon_{2m}^2} \quad (2.6)$$

donde $\epsilon_d = n_d^2$ es la constante dieléctrica de la matriz y $\epsilon_m(\omega) = \epsilon_{1m}(\omega) + i\epsilon_{2m}(\omega)^i$ es la constante dieléctrica del metal. El coeficiente de absorción de un conjunto de NPs esféricas con densidad volúmica N se puede escribir como:

$$\alpha = C_{abs} N = \frac{\omega}{c} V \frac{9\epsilon_{2m} \epsilon_d^{3/2}}{(\epsilon_{1m} + 2\epsilon_d)^2 + \epsilon_{2m}^2} N \quad (2.7)$$

donde $\omega = \frac{2\pi}{\lambda} c$ y $V = \frac{4}{3} \pi r^3$ es el volumen de una NP.

Cuando el denominador de la ecuación (2.7) se minimiza:

$$\epsilon_{1m}(\omega_r) = -2\epsilon_d \quad (2.8)$$

se observa una resonancia en el espectro de absorción, la SPR, que indica que la frecuencia de la radiación electromagnética incidente coincide con la frecuencia de la oscilación dipolar colectiva de los electrones libres en la superficie de la NP. La ecuación (2.7) pone de manifiesto que el tamaño de las NPs solo afecta a la amplitud de la SPR a través de la fracción volúmica (NV) ,⁷ mientras que la posición y ancho de banda (ecuación (2.8)) dependen solo de las propiedades ópticas del metal y del medio que rodea las NPs.

ⁱ La parte real e imaginaria de la constante dieléctrica de un material dependen de las constantes ópticas según las relaciones: $\epsilon_1(\omega) = \text{Re}(\epsilon(\omega)) = n^2(\omega) - k^2(\omega)$ y $\epsilon_2(\omega) = \text{Im}(\epsilon(\omega)) = 2n(\omega)k(\omega)$.

En la Fig. 2.2a se presenta la sección eficaz de absorción calculada para una NP esférica de Au en función de su diámetro e inmersa en tres medios diferentes: aire, a-SiO₂ (óxido de silicio amorfo)⁸ y a-Al₂O₃.^{6,ii} Se observa que la sección eficaz de absorción tiende a cero en el infrarrojo (IR) cercano independientemente del tamaño de la NP y de la matriz, mientras que aumenta considerablemente en el UV. La evolución de la posición del máximo de la sección eficaz de absorción, de su amplitud y de su ancho de banda (*full width half maximum* – FWHM) al variar el diámetro de la NP se presenta en la Fig. 2.2b. Se observa que al aumentar el diámetro de la NP aumenta la amplitud de la sección eficaz de absorción mientras que la posición del máximo y el ancho de banda se mantienen constantes. Asimismo, al aumentar el índice de refracción de la matriz (Fig. 2.2c)ⁱⁱⁱ el máximo se desplaza hacia el rojo, la amplitud aumenta y el ancho de banda se reduce.

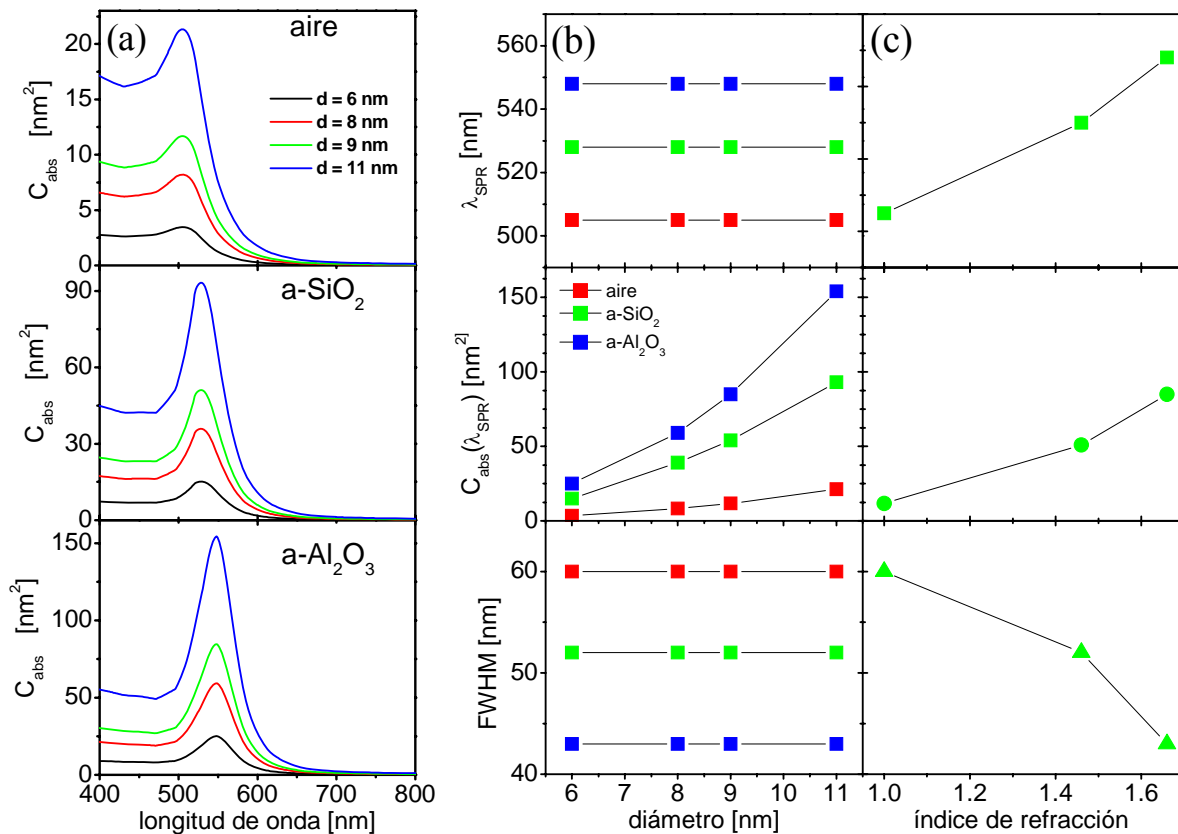


Fig. 2.2 – (a) Sección eficaz de absorción en función de la longitud de onda, calculada para una NP esférica de Au con diámetros diferentes e inmersa en aire, a-SiO₂ y a-Al₂O₃. Evolución de la posición del máximo, de la amplitud y del ancho de banda de la sección eficaz de absorción para una NP esférica de Au inmersa (b) en medios diferentes en función del diámetro y (c) para un diámetro fijo (d=9 nm) en función del índice de refracción del medio.

ⁱⁱ Para el cálculo se ha utilizado las constantes ópticas del Au en función de la longitud de onda, tomadas de la ref. 5; las constantes ópticas del SiO₂ en función de la longitud de onda, tomadas de las ref. 8; las constantes ópticas del a-Al₂O₃ en función de la longitud de onda tomadas de la ref. 6.

ⁱⁱⁱ En la Fig. 2.2c, se ha utilizado el valor correspondiente a 630 nm del índice de refracción de los 3 medios para facilitar la comparación de los resultados.

A Gans se debe la extensión de la teoría de Mie al caso en que las NPs no sean esféricas.⁹ El punto de partida consiste en considerar la interacción de la radiación electromagnética incidente con un volumen infinitesimal de la NP independientemente de la interacción con el resto de la NP. La sección eficaz de absorción se obtiene integrando a todo el volumen de la NP. Siguiendo este procedimiento, la sección eficaz de absorción asociada a un esferoide prolato (dos ejes iguales entre ellos y menores que el tercero ($a = c < b$, véase Fig. 2.3) está definida por:

$$C_{abs} = \frac{2}{3\lambda} \pi V \varepsilon_d^{3/2} \sum_{j=a}^c \frac{\left(\frac{1}{P_j}\right) \varepsilon_{2m}}{\left[\varepsilon_{1m} + \frac{1-P_j}{P_j} \varepsilon_d\right]^2 + \varepsilon_{2m}^2} \quad (2.9)$$

donde P_j son los factores de depolarización a lo largo del eje j del esferoide:

$$P_b = \frac{1-e^2}{e^2} \left[\frac{1}{2e} \ln\left(\frac{1+e}{1-e}\right) - 1 \right] \quad \text{con} \quad e = \left[1 - \left(\frac{a}{b}\right)^2 \right]^{1/2} \quad (2.10)$$

$$P_a = P_c = \frac{1-P_b}{2}$$

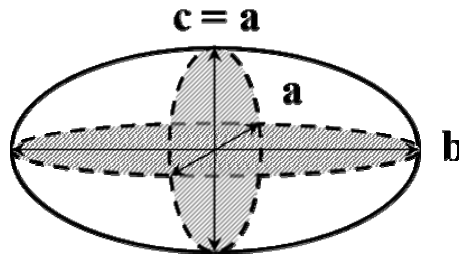


Fig. 2.3 - Esferoide de rotación de tipo prolato. Dos de sus ejes son iguales entre sí ($c=a$) y menores que el tercero (b).

La ecuación (2.9) pone de manifiesto que la sección eficaz de absorción tiene dos máximos al cumplirse la condición:

$$\varepsilon_{1m} = \frac{P_j - 1}{P_j} \varepsilon_d \quad \text{siendo} \quad j = a, b \quad (2.11)$$

La resonancia relacionada a la oscilación de los electrones a lo largo del eje mayor (b) se denomina *modo longitudinal* u *oscilación (1,1)*. La resonancia relacionada con la oscilación de los electrones a lo largo de cualquiera de las direcciones perpendiculares al eje mayor (a, c) se denomina *modo transversal* u *oscilación (1,0)*.

En la Fig. 2.4a, se presenta la sección eficaz de absorción calculada para una NP elipsoidal de Au inmersa en $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ en función de su relación de aspecto, R , definida como el

cociente entre el eje mayor, b , y el eje menor, $a = c$: $R = b/a$. Los cálculos se han hecho utilizando un valor constante para los ejes menores ($a = c = 9$ nm) y variando el eje mayor entre 9 nm y 36 nm. Para NPs “casi esféricas” ($1 < R \leq 1.24$), se distingue una única banda de absorción muy similar a la que se obtenía utilizando la teoría de Mie en la Fig. 2.2. Este resultado demuestra la coherencia de la extensión de Rayleigh-Gans, ya que cuando la diferencia entre ejes es pequeña, los efectos de las oscilaciones a lo largo de los ejes de diferentes tamaños se suman y convolucionan en una única resonancia. Para $R > 1.24$ se distinguen dos resonancias una de las cuales es similar al caso de NPs esféricas, mientras que la otra está desplazada hacia el rojo, y tiene una amplitud y un ancho de banda significativamente mayores especialmente para valores elevados de R . Esto último se ve mejor en la Fig. 2.4b donde se ha representado la evolución de la posición del máximo de la sección eficaz de absorción, su amplitud y su ancho de banda en función de la relación de aspecto de la NP.

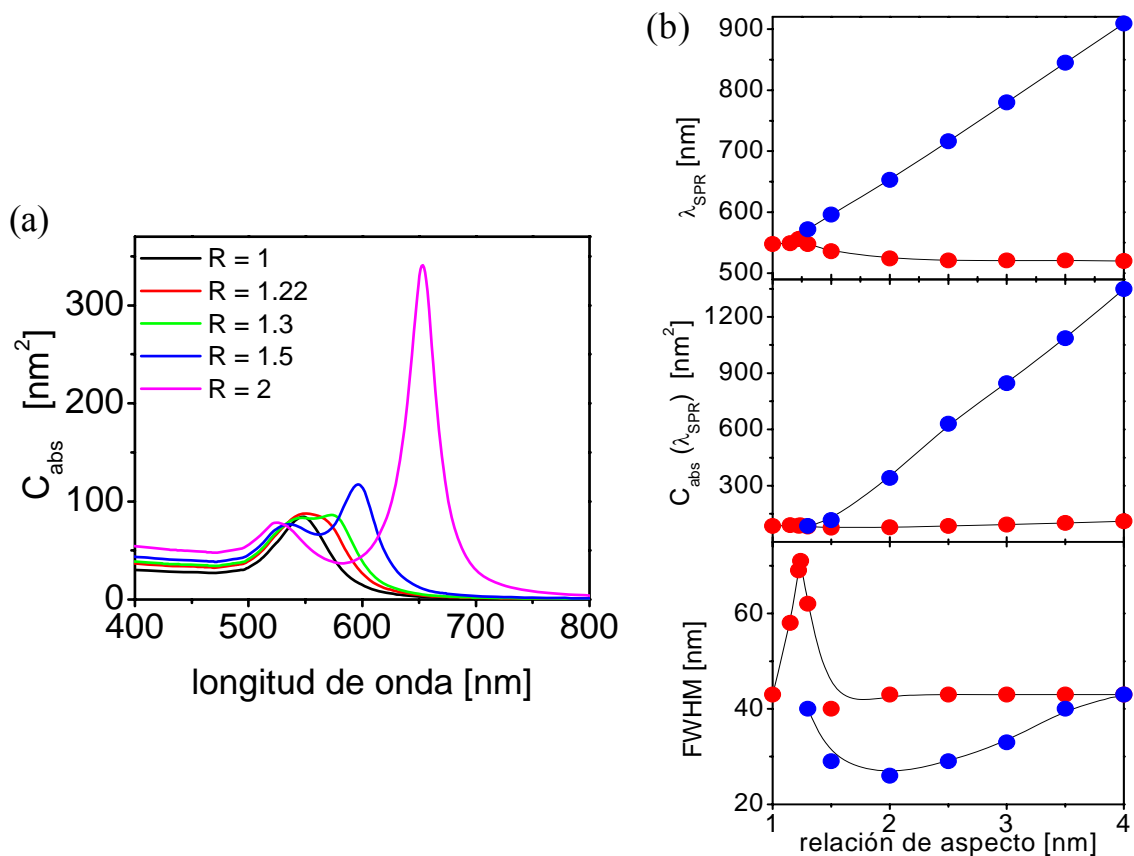


Fig. 2.4 – (a) Sección eficaz de absorción en función de la longitud de onda de una NP de Au prolata inmersa en $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ con distintas relaciones de aspecto, R , obtenidas variando el eje mayor y manteniendo constante el eje menor (9 nm). (b) Evolución de la posición, amplitud y ancho de banda de los modos de oscilación (●) longitudinal y (●) transversal de la sección eficaz de absorción en función de R , obtenidos de (a).

Se observa de nuevo que en la región de simetría “casi esférica”, las previsiones de la teoría de Mie y la de Gans se aproximan. Para $R > 1.24$, el modo transversal (1,0) se desplaza ligeramente hacia el azul y la sección eficaz se mantiene aproximadamente constante e igual al valor correspondiente a la forma esférica ($R = 1$). Al mismo tiempo, el modo longitudinal (1,1) se desplaza hacia el rojo y la sección eficaz aumenta significativamente (más de un orden de magnitud) a medida que aumenta la longitud del eje mayor. El ancho de banda de cada modo sigue una evolución diferente aumentando para el modo (1,0) y disminuyendo para el modo (1,1), para valores de $R < 1.5$ y $R < 2$, respectivamente. Para valores de R elevados, ambos modos alcanzan un ancho de banda próximo al valor característico de las NP esféricas (~ 43 nm), como consecuencia de que el ancho de banda en la teoría de Mie depende sobre todo de la naturaleza del material que rodea la NP.

2.2 Limitaciones de la Teoría de Mie

En el ámbito estricto de la teoría de Mie, solo la amplitud de la sección eficaz de absorción asociada a un conjunto de NPs esféricas depende del tamaño mientras que su posición espectral o su anchura son independientes del tamaño. Estas limitaciones se deben principalmente al hecho de haber supuesto que las constantes ópticas de las NPs metálicas no dependen de su tamaño y son iguales a las del material masivo. No obstante, se sabe que al reducir el tamaño de las NPs hasta tener dimensiones comparables al recorrido libre medio de los electrones en el material masivo, l_∞ , las interacciones de los electrones de conducción con la superficie de la NP empiezan a ser importantes.¹⁰ Ello produce un aumento de los fenómenos de dispersión en la superficie que inducen una pérdida de coherencia de la oscilación de los electrones. Para tener en cuenta este fenómeno, es necesario utilizar una constante dieléctrica que sea función del tamaño de las NPs, $\epsilon_m = \epsilon_m(\omega, r)$. De esta forma, el tamaño influirá tanto en la amplitud como en la posición y anchura de la SPR.

La constante dieléctrica de un material depende de la manera en que los electrones del mismo interactúan con la radiación electromagnética y, para una formulación correcta, hay que analizar el efecto de la reducción del tamaño tanto en las transiciones de los electrones libres dentro de la banda de conducción (intrabanda) como de las transiciones de los electrones entre las bandas de conducción y de valencia (interbanda).

2.2.1 Transiciones intrabanda: Modelo de Drude

El primer paso para introducir el efecto de las colisiones de los electrones libres en la interacción de una NP con la matriz consiste en calcular la constante dieléctrica del Au masivo en el marco del modelo de Drude.¹¹ Se supone que la respuesta óptica de un metal homogéneo se puede describir a partir de la de los electrones libres de la banda de conducción (transiciones intrabanda). En este modelo, la constante dieléctrica del metal se escribe como:

$$\varepsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{m_e(\omega^2 + i\Gamma_\infty\omega)} \Rightarrow \varepsilon_1(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{m_e(\omega^2 + \Gamma_\infty^2)}, \quad \varepsilon_2(\omega) = \frac{\omega_p^2 \Gamma_\infty}{m_e\omega(\omega^2 + \Gamma_\infty^2)} \quad (2.12)$$

donde $\omega_p = \sqrt{\frac{N_e e^2}{\varepsilon_0 m_e}}$ es la frecuencia de plasma de Drude, siendo N_e , e y m_e respectivamente la densidad de los electrones libres, la carga del electrón y su masa eficaz, y ε_0 la permitividad dieléctrica en el vacío; $\Gamma_\infty = \frac{1}{\tau} = \sum_i \tau_i^{-1} = \tau_{e-e}^{-1} + \tau_{e-ph}^{-1} + \tau_{e-n}^{-1}$ es un factor de amortiguamiento que corresponde a la anchura de la banda de absorción y τ_{e-e} , τ_{e-ph} y τ_{e-n} son los tiempos de relajación de los procesos de dispersión por colisiones de los electrones entre sí (e-e), de los electrones con los fonones (e-ph) y de los electrones con los núcleos del medio que rodea la NP (e-n). Desde el punto de vista fenomenológico, el factor de amortiguamiento se puede expresar en función de la velocidad de Fermi v_F y del recorrido libre medio de los electrones teniendo en cuenta que $l_\infty = v_F \tau$:¹²

$$\Gamma_\infty = \frac{v_F}{l_\infty} \quad (2.13)$$

En la Fig. 2.5 se presenta la evolución de la parte real e imaginaria de la constante dieléctrica del Au masivo con la energía de los fotones, considerando $m_e \sim 1$,¹³ y calculada en el marco del modelo de Drude junto a resultados experimentales tomados de la ref. 5. En la Tabla 2.1 se resumen los parámetros fundamentales utilizados para el cálculo.

La comparación de los resultados experimentales con los calculados en la Fig. 2.5 muestra que la parte imaginaria de la constante dieléctrica calculada se ajusta muy bien a los valores experimentales en la región entre 1 eV y 2 eV, observándose en ambos casos una convergencia hacia cero para energías elevadas tal y como se esperaba de la ecuación (2.12). En la misma región, los datos calculados para la parte real se desvían de los experimentales, probablemente debido a que se ha despreciado la contribución del fondo de núcleos iónicos

positivos. Esta diferencia se puede minimizar introduciendo la constante $\epsilon_\infty = 10$ que se define como constante dieléctrica a altas frecuencias:^{4,14}

$$\epsilon_1(\omega) = \epsilon_\infty - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \Gamma_\infty^2} \quad (2.14)$$

y se ha obtenido a través de un proceso de ajuste de los datos calculados a los experimentales. Se consigue así un ajuste muy bueno (ϵ_{1m} corregida en la Fig. 2.5) en la región entre 1 eV y 2 eV, mientras que para energías mayores que 2.5 eV, las diferencias entre los valores calculados y experimentales son importantes. Para energías > 3 eV la parte real calculada se aleja de los valores experimentales como consecuencia de la introducción de la constante dieléctrica a altas frecuencias. Asimismo, la parte imaginaria experimental presenta un escalón a 2 eV que los cálculos no reproducen. Estas discrepancias se deben al hecho de que, en el caso de metales reales, la aproximación a un gas de electrones libres deja de ser válida a altas energías y hay que tener en cuenta no solo la contribución de las transiciones intrabanda sino también la de las transiciones interbanda a la constante dieléctrica.

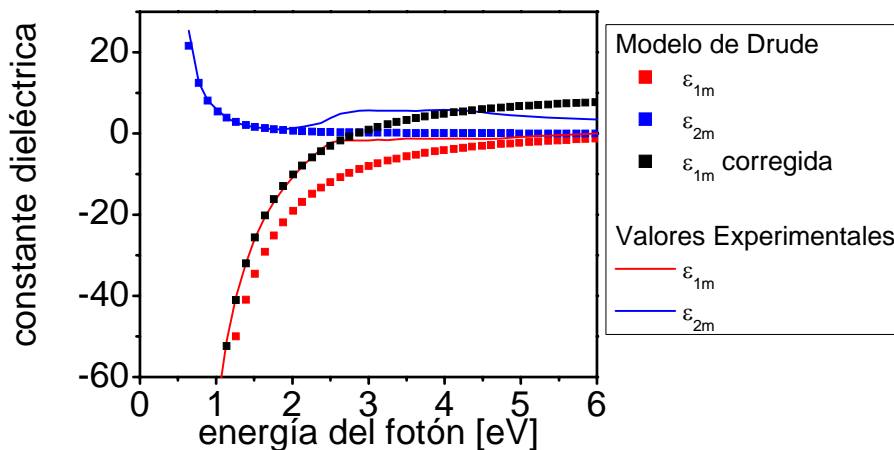


Fig. 2.5 – Evolución de las partes real (ϵ_{1m}) e imaginaria (ϵ_{2m}) de la constante dieléctrica del Au masivo en función de la energía del fotón calculada en el marco de la teoría de Drude (cuadrados) y obtenida a partir de los datos experimentales de la ref. 5 (líneas continuas).

Parámetros	Au
Velocidad de Fermi	$v_F = 1.39 \times 10^{15} \text{ nm s}^{-1}$
Energía de Fermi	$E_F = 5.51 \text{ eV}$
Frecuencia de plasma (material masivo)	$\omega_p = 1.37 \times 10^{16} \text{ Hz}; \hbar\omega_p = 9.02 \text{ eV}$
Conductividad	$\sigma_e = 4.55 \times 10^7 \text{ } \Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$
Recorrido libre medio (calculado)	$l_\infty = 12.9 \text{ nm}$
Tiempo de relajación (experimental)	$\tau = 9.3 \text{ fs}$
Factor de amortiguamiento	$\hbar\Gamma_\infty = 0.071 \text{ eV}$
Umbral de transiciones interbanda	$\hbar\omega^{inter} = 2.4 \text{ eV}$

Tabla 2.1 – Parámetros del gas de electrones libres para el Au masivo.^{5,15}

2.2.2 Transiciones interbanda

La configuración electrónica del oro consta de una banda $5d^{10}$ llena situada por debajo del nivel de Fermi y de una banda $6s^1$ de conducción semi-llena, como puede verse en la Fig. 2.6 en la que se describen las transiciones interbanda del tipo $5d^{10} \leftrightarrow 6s^1$ en las proximidades de los puntos de simetría X y L. La elevada densidad de estados en estas dos regiones conduce a una probabilidad de transición elevada a energías de 2.4 eV y 1.8 eV que corresponden a longitudes de onda en el espectro visible e IR cercano.

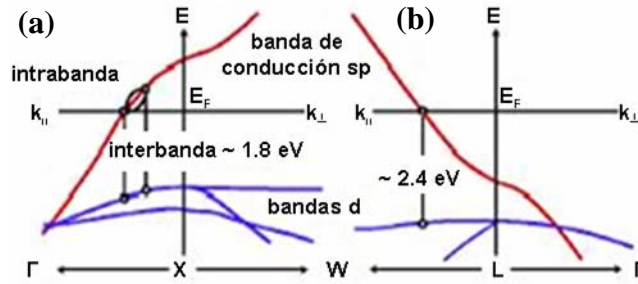


Fig. 2.6 – Estructura de bandas del Au masivo en el entorno de los puntos de simetría (a) X y (b) L.

La constante dieléctrica se suele expresar como la suma de las contribuciones de las susceptibilidades dieléctricas intrabanda e interbanda:^{10,iv}

$$\varepsilon(\omega) = 1 + \chi^{intra}(\omega) + \chi^{inter}(\omega) \quad (2.15)$$

donde

$$\chi^{intra}(\omega) = \varepsilon_{\infty} - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\Gamma_{\infty}\omega} \quad (2.16)$$

se ha definido a partir de las ecuaciones (2.12) y (2.14). Teniendo en cuenta que las transiciones interbanda tienen lugar entre estados electrónicos localizados, no deben depender del tamaño de la NP lo que permite calcular el término $\chi^{inter}(\omega)$ como la diferencia entre los valores experimentales del material masivo $\varepsilon_{exp}(\omega)$ y la contribución de las transiciones intrabanda:

$$\chi^{inter}(\omega) = \varepsilon_{exp}(\omega) - \left[1 + \varepsilon_{\infty} - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\Gamma_{\infty}\omega} \right] \quad (2.17)$$

^{iv} La ecuación (2.15) está expresada en el sistema c.g.s.

2.2.3 Dependencia de la constante dieléctrica con el tamaño de las nanopartículas

El amortiguamiento de las oscilaciones de los electrones en la interacción de la NP con la matriz se puede representar a través de un término del tipo $\frac{A}{r}$, donde A es un parámetro que se puede considerar independiente de la frecuencia ω y r es el radio de la NP.¹⁶ Se define el recorrido libre medio eficaz, l_{eff} , como:

$$\frac{1}{l_{eff}(r)} = \frac{1}{l_{\infty}} + \frac{A}{r} \Rightarrow \Gamma_{eff}(r) = \frac{v_F}{l_{eff}(r)} \quad (2.18)$$

y que es función del radio de la NP. Así pues el factor de amortiguamiento aumenta casi 2 órdenes de magnitud para una reducción del diámetro de la NP de 20 nm (0.07 eV) hasta 1 nm (0.98 eV).

Sustituyendo Γ_{∞} por Γ_{eff} (ecuación (2.18)) en la expresión para $\chi^{intra}(\omega)$ (ecuación (2.16)) y teniendo en cuenta las ecuaciones (2.15) y (2.17), la constante dieléctrica para partículas metálicas de dimensiones nanométricas se puede escribir como:

$$\varepsilon(\omega, r) = \varepsilon_{exp}(\omega) + \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\Gamma_{\infty}\omega} - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\Gamma_{eff}(r)\omega} \quad (2.19)$$

En la Fig. 2.7 se presenta la evolución de las constantes ópticas de una NP de Au inmersa en a-Al₂O₃ al variar su tamaño, obtenidas a partir de la ecuación (2.19) y suponiendo $A = l$.^{16,17} Se observa que la parte real del índice de refracción $n(\lambda, r)$ es mayor que la del Au masivo para diámetros $2r = d \leq 20 \text{ nm}$, mientras que la parte imaginaria $k(\lambda, r)$ difiere del valor del Au masivo solo para $d \leq 4 \text{ nm}$, siendo mayor en la región del UV cercano (aproximadamente hasta 500 nm) y menor para longitudes de onda mayores.

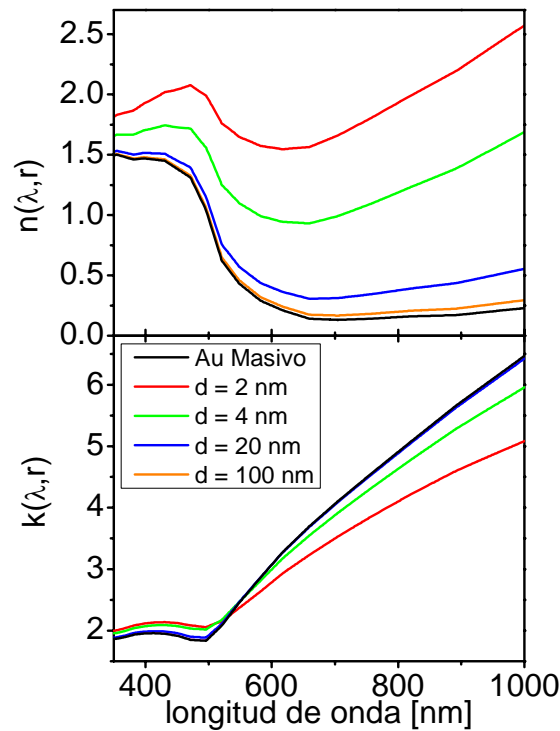


Fig. 2.7 – Evolución de la parte real $n(\lambda,r)$ e imaginaria $k(\lambda,r)$ del índice de refracción en función de la longitud de onda calculada a partir de la ecuación (2.19) para una NP esférica de Au de distintos diámetros d , inmersa en $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Substituyendo la ecuación (2.19) en la ecuación (2.6), se puede finalmente obtener la sección eficaz de absorción de una NP esférica teniendo en cuenta la variación de su constante dieléctrica con el tamaño. En la Fig. 2.8a se presenta el cálculo realizado para NPs esféricas de Au inmersas en $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ con diámetros entre 2 nm y 20 nm. En la Fig. 2.8b se resumen las características fundamentales de los espectros calculados y se ve claramente que la corrección de la constante dieléctrica conduce a una dependencia de la posición del máximo de la sección eficaz de absorción al variar el tamaño. Los espectros obtenidos para NPs más pequeñas que el recorrido libre medio de los electrones ($d < 13$ nm) tienen el máximo desplazado hacia longitudes de onda menores respecto a los valores obtenidos en el marco de la teoría clásica de Mie. Asimismo, la amplitud de la sección eficaz de absorción aumenta ligeramente al aumentar el tamaño de las NPs. Para NPs mayores que el recorrido libre medio de los electrones ($d > 13$ nm), la posición del máximo de la sección eficaz de absorción se mantiene parecida al caso del material masivo como consecuencia de la hipótesis de aproximación bipolar. No obstante, conviene recordar que esta hipótesis no es estrictamente válida para NPs grandes ya que para ellas, la contribución de los términos de orden superior al primero empieza a ser significativa en el cálculo de la sección eficaz de absorción.^{2,18,19}

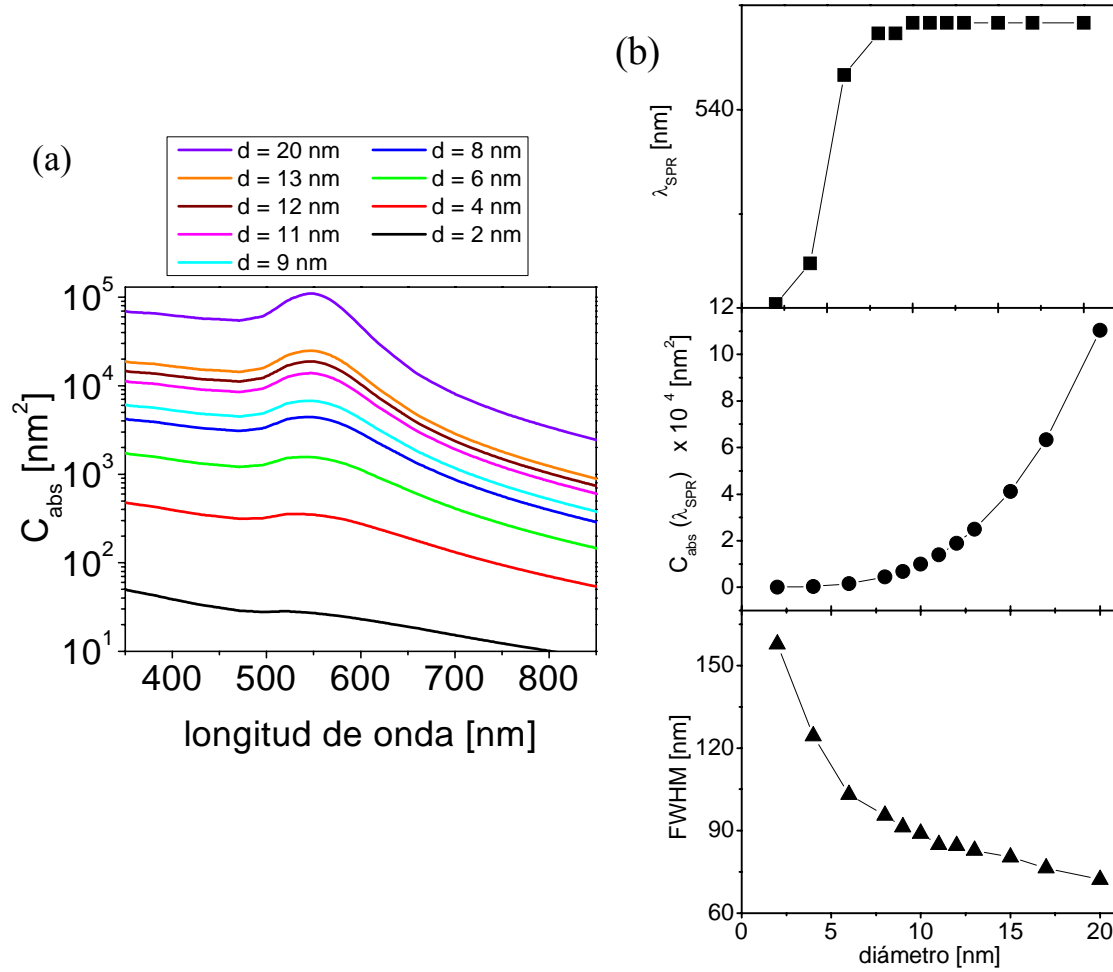


Fig. 2.8 – (a) Sección eficaz de absorción en función de la longitud de onda de una NP esférica de Au inmersa en $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ teniendo distintos diámetros d . (b) Evolución de la posición, amplitud y ancho de banda de la resonancia de la sección eficaz de absorción en función del diámetro de la NP.

Finalmente, destaquemos que la disminución del ancho de banda de la sección eficaz de absorción al aumentar el diámetro de las NPs. Ello se puede entender si se tiene en cuenta que la ecuación para la sección eficaz de absorción calculada en la resonancia se puede aproximar a una lorentziana de FWHM γ :

$$C_{abs}(\omega) \propto \frac{1}{(\omega - \omega_1)^2 + \left(\frac{\gamma}{2}\right)^2} \quad (2.20)$$

donde $\omega_1 = \frac{\omega_p}{\sqrt{1 + 2\varepsilon_d}}$ es la frecuencia de la resonancia sin amortiguar obtenida imponiendo $\Gamma_\infty = 0$ en la ecuación (2.12) y aplicando la condición de resonancia (2.8). Ello implica que la banda de absorción asociada a una NP en presencia de un campo

electromagnético externo está ensanchada homogéneamente en una cantidad que depende del factor de amortiguamiento, es decir del recorrido libre medio de los electrones del metal.

En el caso real de un sistema de NPs con una dispersión de tamaños y formas, la sección eficaz de absorción presenta además un ensanchamiento inhomogéneo como consecuencia de la suma de las bandas asociadas a cada grupo monodisperso de NPs. Ello se presenta de manera esquemática en la Fig. 2.9 tomada de la ref. 20, donde se observa que los efectos de ensanchamiento debidos a las distintas morfologías de las NPs se suman.

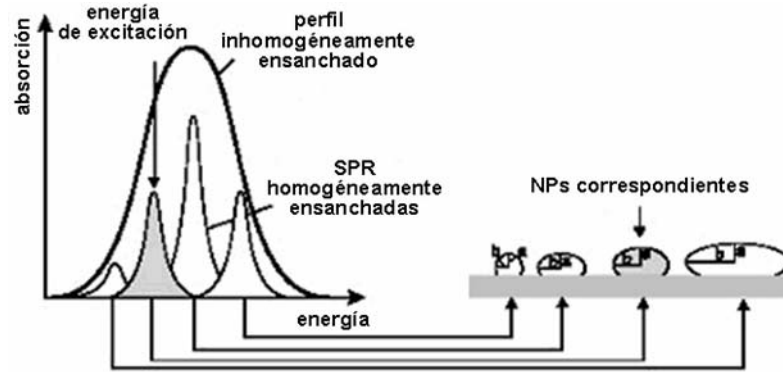


Fig. 2.9 – Esquema del ensanchamiento inhomogéneo de la SPR como resultado de las contribuciones de diferentes grupos monodispersos de NPs, tomado de la ref. 20.

2.3 Teorías de Medio Efectivo

Las teorías de medio efectivo representan una forma alternativa sencilla para describir la respuesta óptica de un sistema nanocompuesto. Estas teorías consideran el sistema como un medio ópticamente homogéneo caracterizado por una constante dieléctrica efectiva, ϵ_{eff} , que es función de las constantes dieléctricas del metal y del dieléctrico que las rodea así como de la morfología y distribución de los constituyentes (metal y matriz).

El campo eléctrico local en las proximidades de una NP se puede definir utilizando la expresión de Lorentz:²¹

$$\vec{E}_{loc} = \vec{E}_{inc} + \frac{1}{3}\vec{P} \quad (2.21)$$

donde \vec{E}_{inc} es el campo incidente y \vec{P} la polarización local del medio. La polarización local promedio se puede calcular utilizando la ecuación de Clausius-Mosotti:

$$\vec{P} = N \vec{p} = \frac{N \Pi}{1 - \frac{1}{3} N \Pi} \vec{E}_{inc} \quad (2.22)$$

donde N es el número de elementos polarizables de momento dipolar $\vec{p} = \Pi \vec{E}_{loc}$, y

$$\Pi = r^3 \frac{\epsilon_m - \epsilon_d}{\epsilon_m + 2\epsilon_d}$$

la polarizabilidad de una esfera de metal con constante dieléctrica ϵ_m inmersa en un dieléctrico de constante dieléctrica ϵ_d . Puesto que la constante dieléctrica y la

susceptibilidad dieléctrica están relacionadas ($\epsilon = 1 + \chi$) y $\chi = \frac{\vec{P}}{\vec{E}}$, la ecuación (2.22) se

convierte en:

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} = \frac{1}{3} N \Pi \quad (2.23)$$

Una de las aproximaciones para definir la constante dieléctrica del medio efectivo es la de MG, en la que el material compuesto se asimila a un conjunto de NPs inmersas en un medio dieléctrico, estando ambos caracterizados por sus constantes dieléctricas respectivas (ϵ_m y ϵ_d). En el caso particular de un elipsoide prolato, la polarizabilidad según el eje i se puede escribir como:

$$\Pi_i = \frac{1}{24} abc \frac{\epsilon_{m,i} - \epsilon_d}{\epsilon_d + P_i(\epsilon_{m,i} - \epsilon_d)} \quad (2.24)$$

donde P_i está definido por la ecuación (2.10). La relación entre la constante dieléctrica efectiva y las individuales del metal y del dieléctrico en la aproximación MG es:

$$\frac{\epsilon_{eff,i} - \epsilon_d}{\epsilon_{eff,i} + 2\epsilon_d} = \frac{p}{3} \frac{\epsilon_{m,i} - \epsilon_d}{\epsilon_d + P_i(\epsilon_{m,i} - \epsilon_d)} \Rightarrow \epsilon_{eff-MG,i} = \epsilon_d + p \frac{\epsilon_d(\epsilon_{m,i} - \epsilon_d)}{\epsilon_d + (1-p)P_i(\epsilon_{m,i} - \epsilon_d)} \quad (2.25)$$

donde $p = \frac{V_{metal}}{V_{total}}$ es la fracción volúmica de metal.

En la Fig. 2.10a se presenta la evolución de las partes real e imaginaria del índice de refracción efectivo, ($n_{eff}(\lambda, r)$ y $k_{eff}(\lambda, r)$) calculadas con la aproximación MG para un sistema de NPs esféricas de Au inmersas en a-Al₂O₃ y con una fracción volúmica $p = 0.4$. El cálculo se ha realizado para diferentes tamaños teniendo en cuenta la dependencia de la constante dieléctrica con el tamaño de las NPs (apartado 2.2.3) y utilizando las ecuaciones (2.19) y (2.25) en la que se ha hecho $P_i = 1$. Para facilitar la comparación, se ha incluido los índices de refracción del Au masivo y del a-Al₂O₃ en la Fig. 2.10a. Los resultados muestran que la parte real del índice de refracción efectivo presenta una dispersión anómala (tanto mayor cuanto mayor es el tamaño de las NPs) en las proximidades de la SPR que se observa en la parte

imaginaria del índice de refracción efectivo.²² La SPR se mantiene próxima a 590 nm para diámetros entre 2 nm y 10 nm y se desplaza ligeramente hacia el rojo para diámetros mayores.

Para ilustrar mejor el alcance del modelo de MG, se ha calculado la sección eficaz de absorción de un sistema formado por NPs de Au inmersas en $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ con $p = 0.4$ y con forma de elipsoides prolatos teniendo en cuenta la dependencia de la constante dieléctrica de las NPs con el tamaño. Los resultados obtenidos se presentan en la Fig. 2.10b. Se ha variado la longitud del eje mayor y considerado que los ejes menores son iguales entre sí e iguales a 9 nm tal como se hizo en el caso de la Fig. 2.4 (apartado 2.1). Se observa que el intervalo de relaciones de aspecto en el cual las NPs se pueden considerar “esféricas”, es decir en el que la sección eficaz de absorción presenta una única resonancia, se extiende ahora para valores $0 \leq R \leq 2.0$. El desdoblamiento de la SPR se aprecia solo para $R > 2.0$ y, como en el caso de la teoría de Rayleigh-Gans, la separación entre las dos bandas aumenta al aumentar R .

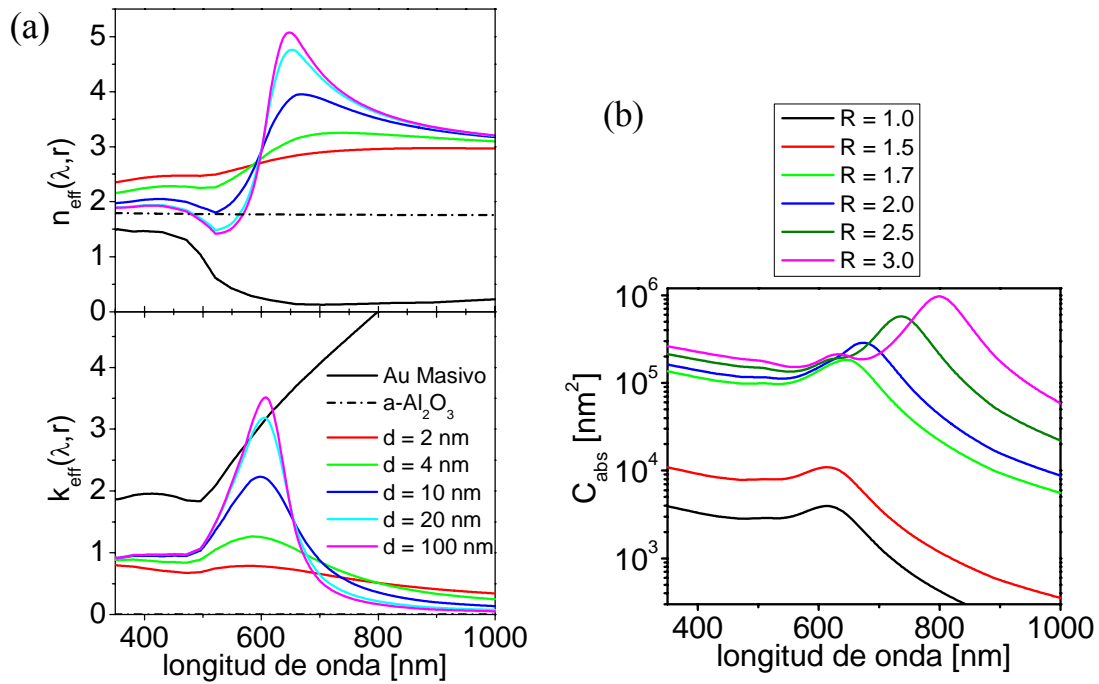


Fig. 2.10 – (a) Evolución de la parte real $n_{\text{eff}}(\lambda, r)$ e imaginaria $k_{\text{eff}}(\lambda, r)$ del índice de refracción efectivo en función de la longitud de onda, calculado con la aproximación de MG para un sistema de NPs esféricas de Au inmersas en $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, con $p = 0.4$ y teniendo diferentes diámetros d . Se incluyen los valores relativos al Au masivo y a la matriz $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. (b) Sección eficaz de absorción en función de la longitud de onda calculada para un sistema de NPs prolatas de Au inmersas en $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, con $p = 0.4$ y teniendo distintas relaciones de aspecto R obtenidas manteniendo constante los ejes menores ($a = c = 9$ nm) y variando el eje mayor.

Referencias

- ¹ G. Mie; *Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metallosungen*; Ann. Phys. 25, 377-445 (1908).
- ² C.F. Bohren, D.R. Huffman; *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*; Wiley, New York (1983).
- ³ J.D. Jackson; *Elettrodinamica Classica*; Zanichelli S.p.A. Bologna (1984).
- ⁴ C. Kittel; *Fisica del estado sólido*; Ed. Reverté, s.a.(1997).
- ⁵ P.B. Johnson, R.W. Chirsty; *Optical Constants of the Noble Metals*; Phys. Rev. B 6, 4370-4379 (1972).
- ⁶ R. Serna, J.C.G. de Sande, J.M. Ballesteros, C.N. Afonso; *Spectroscopic ellipsometry of composite thin films with embedded Bi nanocrystals*; J. Appl. Phys. 84, 4509 (1998).
- ⁷ U. Kreibig, G. Bour, A. Hilger, M. Gartz; *Optical Properties of Cluster-Matter: Influences of Interfaces*; Phys. Status Solidi A 175, 351-366 (1999).
- ⁸ E.D. Palik; *Handbook of Optical Constants of Solids*; Academic Press, Inc. (1985).
- ⁹ R. Gans; *Über die Form ultramikroskopischer Silberteilchen*; Ann. Phys. 352, 270-284 (1915).
- ¹⁰ U. Kreibig, M. Vollmer; *Optical properties of metal clusters*; Springer-Verlag (1994).
- ¹¹ P. Drude, Ann. Phys. 1, 566 (1900).
- ¹² J.J. Brhem, W.J. Mullin; *Introduction to the Structure of the Matter*; John Wiley & Sons Inc., New York (1989).
- ¹³ M.L. Thèye; *Investigation of optical properties of Au by means of thin semitransparent films*; Phys. Rev. B 2, 3060-3078 (1970).
- ¹⁴ J. Lermé; *Introduction of quantum finite-size effects in the Mie's theory for multilayered metal sphere in the dipolar approximation: Application to free and matriz embedded noble metal clusters*; Eur. Phys. J. D 10, 265 (2000).
- ¹⁵ M.O. Ordal, L.L. Long, R.J. Bell, S.E. Bell, R.R. Bell, R.W. Alexander jr., C.A. Ward; *Optical properties of the metals Al, Co, Cu, Au, Fe, Pb, Ni, Pd, Pt, Ag, Ti and W in the infrared and far infrared*; Appl. Opt. 7, 1099 (1983).
- ¹⁶ H. Hövel, S. Fritz, A. Hilger, U. Kreibig; *Width of cluster plasmon resonantes: Bulk dielectric fucntions and chemical interface damping*; Phys. Rev. B 48, 18178-18187 (1993).

- ¹⁷ M.M. Alvarez, J.T. Khoury, TG. SCAF, M.N. Shafigullin, I.Vezmar, R.L. Whetten; *Optical absorption spectra of nanocrystals gold molecules*; J. Phys. Chem. B 101, 3706-3712 (1997).
- ¹⁸ S. Link, M.A. El-Sayed; *Shape and size dependence of radiative, non-radiative and photothermal properties of gold nanocrystals*; Int. Rev. Phys. Chem. 19, 409-453 (2000).
- ¹⁹ L.B. Scaffardi, N. Pellegrini, O. de Sanctus, J.O. Tocho; *Sizing gold nanoparticles by optical extinction spectroscopy*; Nanotechnology 16, 158-163 (2005).
- ²⁰ F. Stietz; *Laser manipulation of the size and shape of supported nanoparticles*; Appl. Phys. A 72, 381-394 (2001).
- ²¹ T.C. Choy; *Effective Medium Theory*; Clarendon press Oxford (1999).
- ²² R. Serna, J. Gonzalo, C.N. Afonso, J.C.G. de Sande; *Anomalous dispersión in nanocomposite films at the surface plasmon resonance*; Appl. Phys. B 73, 339-343 (2001).

Capítulo 3 - Técnicas experimentales

En este capítulo se describen las técnicas experimentales utilizadas en este trabajo. Se ilustra en primer lugar el sistema de PLD utilizado para la producción de NPs y nanocompuestos de Au y las modificaciones introducidas en la técnica con el fin de mejorar las propiedades finales de las muestras o para que éstas se ajustasen a los objetivos perseguidos. A continuación se describe el sistema diseñado e implementado para estudiar los efectos de la irradiación con láser sobre la morfología de las NPs y evaluar *in-situ* la variación de la respuesta óptica de las áreas de las muestras antes y después de irradiar. El capítulo termina describiendo las técnicas de caracterización óptica, composicional y morfológica utilizadas para tener una descripción completa de las propiedades de las muestras y que han estado disponibles tanto dentro del GPL-IO como a través de colaboraciones externas.

3.1 Técnica de Depósito por Láser Pulsado

La interacción de un haz láser pulsado y de alta energía focalizado en un material produce la ablación del mismo y la consecuente formación de un plasma.¹ El plasma está formado por átomos e iones, tanto en estado fundamental como excitados, además de electrones y agregados complejos. Las energías cinéticas típicas de los átomos e iones eyectados son del orden de 100 eV, es decir al menos un orden de magnitud más altas que las energías cinéticas de las especies que llegan al sustrato en la pulverización catódica o dos órdenes de magnitud más elevadas que en el caso de la evaporización térmica.² El plasma se expande principalmente en la dirección perpendicular a la superficie del blanco, con una distribución angular que sigue una ley del tipo $\cos^n \vartheta$, donde ϑ es el ángulo entre la perpendicular a la superficie del blanco y la dirección de propagación de las especies dentro del plasma. El coeficiente n depende de la fluencia del láser y aumenta al aumentar la fluencia dando lugar a un estrechamiento de la distribución angular del plasma. Para fluencias elevadas ($> 2\text{-}3 \text{ J/cm}^2$), longitudes de onda cortas ($\leq 600\text{nm}$) y pulsos láser cortos (duración $\leq 100\text{ns}$), la distribución angular del plasma se caracteriza por un valor de $n \geq 10$.³

Si a una cierta distancia del blanco se encuentra un sustrato, el material ablacionado se deposita organizándose en capas bidimensionales continuas o islas tridimensionales aisladas dependiendo en parte de las propiedades de los materiales utilizados como blanco y como sustrato, así de la energía cinética de las especies eyectadas del blanco. En general, se puede considerar que el material condensado en el sustrato reproduce bastante bien la composición del blanco, lo que resulta óptimo para producir materiales con estequiometrías complejas tales como los óxidos mixtos tipo peroskitas.^{4,5} La distribución angular del material depositado es del tipo $P(\vartheta) = \cos^{n+3} \vartheta$ y por tanto, las láminas producidas tienen un espesor inhomogéneo y son más gruesas en la zona que intercepta al eje de expansión del plasma. Existen varias aproximaciones en la literatura para producir muestras más homogéneas, tales como rotar el sustrato o aumentar la distancia relativa del blanco con respecto al sustrato.^{6,7}

El proceso de depósito del material ablacionado es complejo. Su eficiencia y las características del depósito final vienen determinadas por un gran número de parámetros experimentales relacionados tanto con el láser como con el par blanco-sustrato, entre los que destacan respectivamente: a) la fluencia, longitud de onda y duración temporal del pulso láser; b) las propiedades ópticas, térmicas y estructurales del sustrato y del blanco. Los metales

nobles, por ejemplo, se caracterizan por una reflectividad próxima a la unidad en el IR mientras que es casi igual a cero en la región que va desde el visible hasta el UV. En el caso particular del Au que se estudia en esta tesis, la absorción aumenta drásticamente para $\lambda < 600$ nm,⁸ por lo que los electrones de conducción absorben eficientemente la radiación UV. Estos la transmiten a la red en tiempos del orden de los picosegundos y, por tanto, pulsos láser de duración de decenas de ns y teniendo suficiente energía, permiten la ablación láser del metal.

Tanto la temperatura de fusión del blanco como su energía de enlace, influyen en el umbral de ablación. En el caso del Au, esta última es de 5.47, 5.37 y 5.31 eV para las direcciones cristalográficas [100], [110] y [111], respectivamente, lo que junto a su relativamente baja temperatura de fusión (1337 K), hace que el umbral de ablación se sitúe por debajo de 1 J/cm^2 para una longitud de onda de 193 nm y pulsos de 20 ns. Para fluencias mayores de 1 J/cm^2 , la energía cinética de las especies eyectadas varía linealmente con la fluencia, mientras que por debajo de este valor tiene una relación hiperbólica con la fluencia.^{3,9} Una energía cinética elevada puede generar la aparición de fenómenos macroscópicos tales como la presencia de gotas en la superficie de la muestra, fenómeno que no se ha observado en nuestro caso, o fenómenos nanoscópicos como la implantación de las especies incidentes en el sustrato o el arrancado (sputtering) del material depositado.¹⁰

3.1.1 Sistema experimental

El esquema del sistema experimental utilizado se presenta en la Fig. 3.1. Se compone de un láser de excímero operando con una mezcla de ArF (Lambda Physik LPX200i, longitud de onda $\lambda = 193$ nm y duración de pulso $\tau = 20$ ns (FWHM), frecuencia de repetición entre 1-20 Hz y energía de salida entre 100-450 mJ/pulso). La distribución espacial de la energía del haz en el plano perpendicular a la dirección de propagación es gaussiana en el eje vertical y rectangular en el eje horizontal (de tipo *top hat*). Se utiliza una lente plano convexa situada delante de la ventana de entrada de la cámara de depósito para focalizar el haz sobre el blanco, siendo el ángulo de incidencia 45° . El perfil de la zona ablacionada en el blanco sigue aproximadamente el del haz láser. Tiene por tanto forma elíptica y un área aproximada de $\sim 1 \text{ mm}^2$.

Tanto el blanco como el sustrato se encuentran en el interior de una cámara de ultra-alto vacío y se sitúan paralelos entre sí, a una distancia entre 30 y 40 mm. El blanco se mantiene en rotación durante el proceso de depósito para prevenir su degradación ya que la

acumulación de pulsos sucesivos en el mismo punto produce rugosidades superficiales que reducen la velocidad de depósito y, especialmente en el caso de los metales, pueden favorecer la eyección de gotas y la presencia de *particulates* en la muestra. El sistema porta-blancos está diseñado para alojar hasta 4 blancos diferentes de manera que se puedan producir muestras multicapas de materiales diferentes o nanocompuestos formados por “capas” de NPs metálicas alternadas con capas de la matriz. El movimiento del porta-blancos se realiza con un motor paso-a-paso controlado por ordenador de manera que la exposición alternada de los blancos al láser se realiza automáticamente. Los pulsos del láser se sincronizan con el movimiento de los blancos mediante un generador de funciones lo que permite controlar automáticamente la secuencia de depósito a través de un programa informático realizado en el GPL-IO.

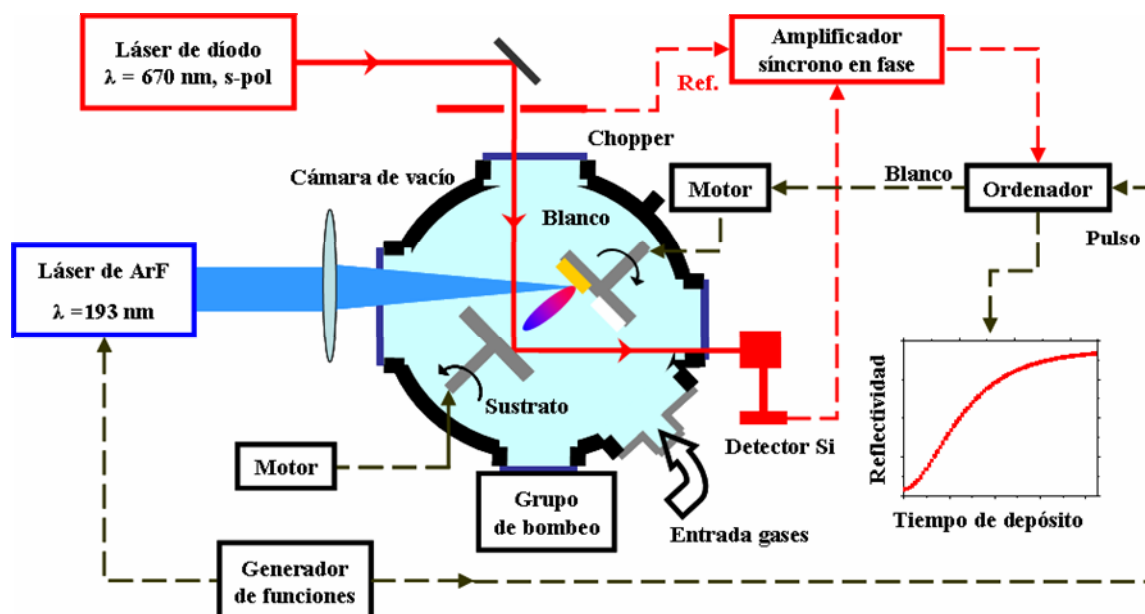


Fig. 3.1 – Esquema del sistema de PLD. En rojo se representan los componentes del sistema de control *in-situ* del espesor a través de medidas de reflectancia.

El sistema porta-sustratos es análogo al porta-blancos lo que en principio permitiría producir hasta 4 láminas por ciclo de depósito, tanto con el sustrato en rotación como estático. No obstante, para evitar contaminaciones, se ha producido solo una muestra por ciclo ya que los sustratos cercanos se pueden contaminar eventualmente debido a la distribución angular del plasma a fluencias medio-altas. En una parte de los resultados presentados en esta tesis, el sustrato se ha rotado con respecto a un eje perpendicular a su superficie y paralelo al eje de rotación del blanco lo que ha permitido generar depósitos homogéneos en áreas de $15 \times 15 \text{ mm}^2$. La posición relativa del sistema porta-sustratos respecto al sistema porta-blancos se muestra en la Fig. 3.2, donde se ve que están separados una distancia d (Fig. 3.2a) a lo largo

del eje X de expansión del plasma y que el haz láser se propaga en el plano XY a 45° de ambos ejes (Fig. 3.2a). Las superficies del blanco y del sustrato son paralelas al plano YZ (Fig. 3.2b), estando el centro del sustrato siempre alineado con el eje de expansión del plasma. El sistema permite rotar el centro del sustrato con respecto al eje de expansión del plasma un ángulo ϑ con respecto a un punto que dista r_s del centro del sustrato a la largo del eje Z (Fig. 3.2b). Optimizando el valor de ϑ para un valor fijo de d , se puede homogeneizar el espesor del depósito en un área grande. El desplazamiento entre sustrato y blanco se controla, de manera manual, con un goniómetro cuya resolución es de $\sim 1^\circ$.

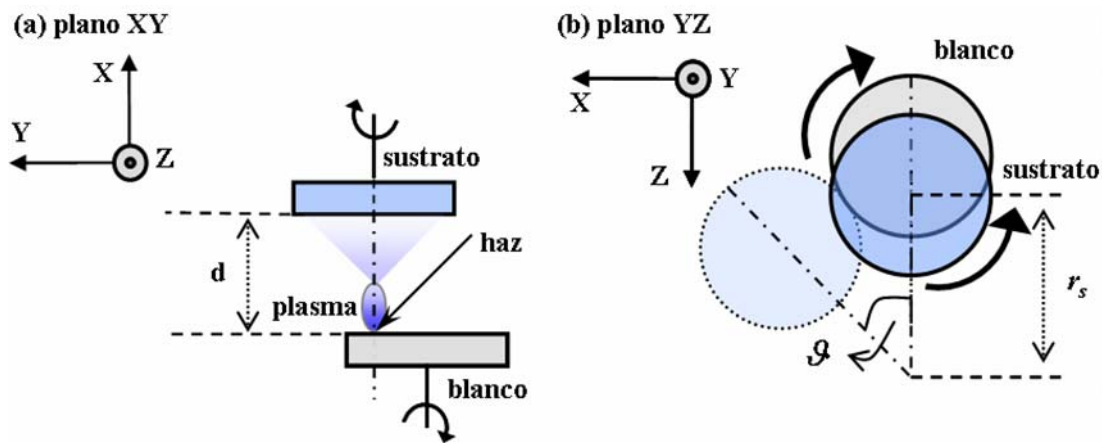


Fig. 3.2 – Posición relativa del blanco y el sustrato en los planos (a) XY e (b) YZ.

La cámara de depósito se evacua mediante un grupo de vacío compuesto por una bomba rotatoria para el vacío preliminar (hasta 10^{-2} mbar) y una bomba turbomolecular para alcanzar 10^{-6} - 10^{-7} mbar. Se dispone de una válvula de aguja que permite regular la inyección de gas en la cámara y de una bomba rotatoria preparada para trabajar hasta presiones de 10^{-3} mbar de atmósferas reactivas. El sistema dispone de 4 medidores de presión.

El sistema de PLD se completa con un sistema para la medida de la variación de la reflectancia del sustrato/muestra durante el proceso de depósito lo que permite la calibración *in-situ* de la velocidad de depósito sobre el sustrato. Para ello se utiliza un láser de diodo ($\lambda = 670$ nm) cuyo haz tiene polarización s, se modula mecánicamente e incide a 45° sobre la superficie del sustrato. El haz reflejado se focaliza sobre un detector de Si conectado a un amplificador síncrono en fase cuya señal se registra en función del tiempo. Puesto que el valor experimental inicial corresponde a la reflectancia del sustrato, la normalización del valor inicial a este valor conocido, permite calibrar la evolución temporal de la reflectancia de la lámina/muestra producida.

3.1.2 Sustratos y Blancos

Los sustratos se han elegido en función de las técnicas de caracterización utilizadas:

- *Vidrio*. Láminas porta-objetos para microscopía óptica de 1.2 mm de espesor. Contienen principalmente óxidos de Si (~ 72%), Na, Ca y Mg.¹¹ Se han utilizado principalmente para producir muestras para las medidas ópticas (transmitancia y reflectancia), para determinar la composición de las muestras por RBS y para los experimentos de irradiación con láser.

- *Silicio*. Son obleas monocristalinas de espesor 575 - 675 μm con orientación [100]. Se han utilizado para las medidas ópticas (reflectancia y elipsometría) y para determinar la composición de las muestras por RBS.

- *Mica recubierta con carbón (c-mica)*. Sustratos de mica de espesor ~ 500 μm sobre los que se produce una capa de carbón por arco de espesor ~ 20-30 nm. Las muestras producidas sobre estos sustratos se sumergen en agua desionizada para separar el carbón con la muestra de la mica y recogerlo con una rejilla de cobre de 3 mm de diámetro para su análisis por TEM.

- *MgO*. Se han utilizado dos sustratos diferentes de MgO. El primero consiste en láminas monocristalinas orientadas en el plano [110] de 1.5 mm de espesor, suministradas por el grupo "Cluster and Laser Spectroscopy" de la Universidad de Lovaina (Bélgica) que se han utilizado para las medidas ópticas (transmitancia y reflectancia). El segundo sustrato consiste en una rejilla de cobre de 3 mm de diámetro recubierta con una capa de carbón sobre la que se sintetizaron cubos monocristalinos de MgO [110] de ~ 40 nm de lado. Estos se obtuvieron por combustión en aire de partículas de Mg de 2-4 mm de tamaño por el Grupo de Tecnología de Aerosoles del Centro de Investigaciones Técnicas (VTT) de Espoo (Finlandia).¹² Se han utilizado para la determinación por TEM de la morfología de las NPs sobre la superficie de MgO [110] y sobre carbón. En la Fig. 3.3 se presenta una imagen TEM de cubos nanométricos de MgO preparados de forma análoga a los usados en este trabajo y tomada de la ref. 12.

Los blancos utilizados han sido:

➤ Oro metálico de pureza 99,99% utilizado para producir tanto capas delgadas continuas de calibración, como las NPs estudiada en esta tesis.

➤ Alúmina cristalina (Al_2O_3) adquirida a Cerac, Inc con una pureza típica del 99,99%. Este material se ha utilizado para producir mayoritariamente capas continuas de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ de

unos 10 nm sobre los distintos sustratos utilizados, generando así una superficie para la nucleación de las NPs que es independiente del sustrato utilizado. Ello ha permitido por un lado, utilizar distintas técnicas de caracterización para una misma muestra producida sobre sustratos diferentes con la seguridad de que el proceso de nucleación de las NPs ha sido el mismo en todos los casos. Por otro lado, se ha podido estudiar el efecto de la difusividad térmica del sustrato en el proceso de irradiación con láser de las NPs. Este blanco también se ha utilizado para producir nanocompuestos formados por capas de NPs de Au inmersas en una matriz de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

➤ Vidrio HMO sintetizado en el GPL-IO cuya composición nominal es $25\text{PbO}-15\text{Nb}_2\text{O}_5-60\text{GeO}_2$ (% molar).¹³ Se ha utilizado este material para analizar el proceso de nucleación de las NPs de Au sobre un óxido complejo, además de producir nanocompuestos formados por capas de NPs de Au inmersas en una matriz vítrea de HMO.

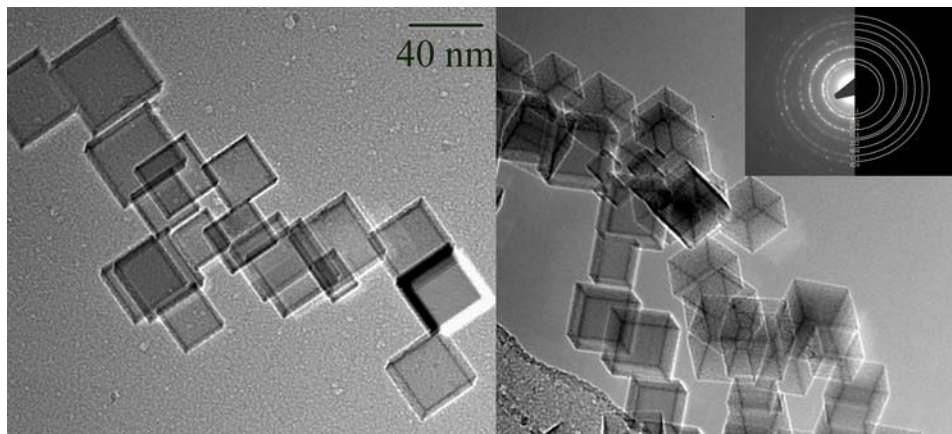


Fig. 3.3 – Imágenes TEM de los cubos nanométricos de MgO.

3.2 Sistema de irradiación con láser

El sistema experimental para la irradiación con láser de las NPs se ha diseñado con el objetivo de estudiar ópticamente las transformaciones inducidas en función de la longitud de onda, la fluencia y el número de pulsos del láser a los que se expone la muestra. El control de la fluencia del láser involucra el control de la distribución espacial de la energía del haz y de sus dimensiones, ambos en el plano de la muestra. Ello no solo es imprescindible para determinar la fluencia de irradiación sino también para facilitar la correlación entre los parámetros de irradiación y el nivel de transformación óptica o estructural. El sistema experimental se muestra en la Fig. 3.4, donde los componentes del sistema de irradiación

están resaltados en verde y los del sistema de medida de la respuesta óptica de las NPs en azul.

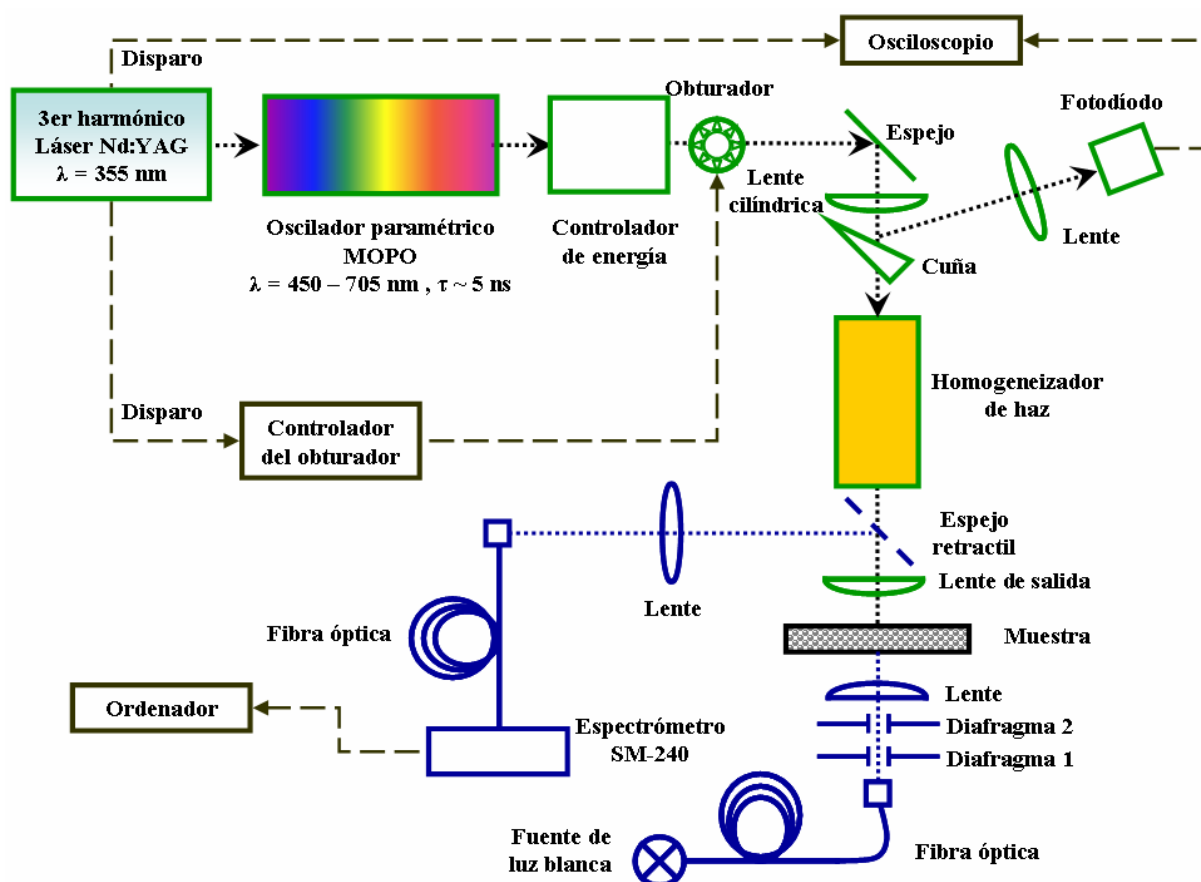


Fig. 3.4 – Esquema del sistema experimental desarrollado para la irradiación con láser de las muestras. Se han resaltados en verde los componentes del sistema de irradiación y en azul los del sistema de medida *in-situ* de la transmitancia.

Se ha utilizado un amplificador paramétrico óptico (Spectra Physics, Quanta-Ray MOPO HF) bombeado con el 3^{er} armónico de un láser de Nd:YAG (Spectra Physics, Quanta-Ray PRO-250-10). El láser de bombeo proporciona un pulso de duración $\sim 7 \text{ ns}$ con una energía de salida de $\sim 450 \text{ mJ}$, a una frecuencia de repetición fija de 10 Hz y a una longitud de onda $\lambda = 355 \text{ nm}$. El funcionamiento del amplificador paramétrico se basa en la interacción del haz de bombeo con un cristal no-lineal uniaxial bi refringente (β -borato de Ba). El sistema utilizado tiene dos cristales no-lineales dispuestos en dos cavidades diferentes en las cuales tienen lugar dos procesos paramétricos diferentes: uno de generación y el otro de amplificación. En la primera cavidad u oscilador maestro (*master oscillator* - MO), en virtud a un proceso no-lineal conceptualmente similar al mezclado de frecuencias,¹⁴ se obtiene la conversión de un fotón de bombeo en dos fotones de longitudes de onda mayores que la del haz incidente, habitualmente designados como señal y haz residual o *idler*. Estos haces

cumplen la relación $\frac{1}{\lambda_{\text{bombeo}}} = \frac{1}{\lambda_{\text{señal}}} + \frac{1}{\lambda_{\text{haz residual}}}$ (véase Fig. 3.5a).¹⁵ Debido a que se trata de un proceso de amplificación coherente en el seno de una cavidad resonante, las ondas paramétricas generadas se caracterizan por una elevada coherencia y monocromaticidad y experimentan un proceso de ganancia. Dependiendo de la orientación del haz con respecto al eje de simetría del cristal, es decir variando el ángulo de incidencia del haz de bombeo, cambian las condiciones de solapamiento de fase de los dos haces y por tanto su longitud de onda. La señal a la salida del MO se caracteriza por un ancho de línea que es $< 0.075 \text{ cm}^{-1}$ a 500 nm y tiene un valor promedio $< 0.2 \text{ cm}^{-1}$ en todo el intervalo de sintonía.

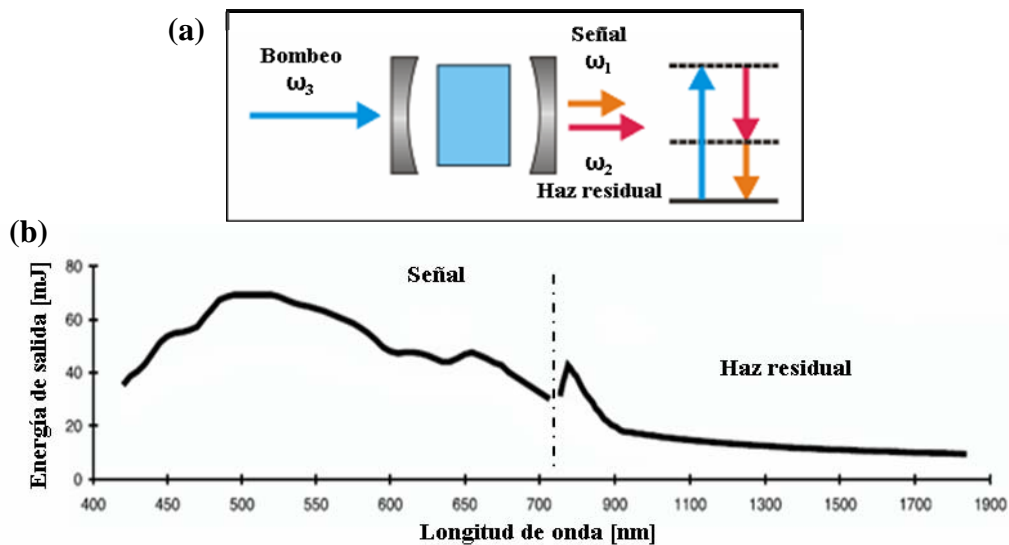


Fig. 3.5 – (a) Esquema del proceso de amplificación paramétrica en el MOPO por la interacción no-lineal entre dos ondas en un cristal no-lineal. (b) Energía de salida del MOPO en función de la longitud de onda bombeado con el 3^{er} armónico de un láser Nd:YAG con frecuencia de repetición de 10 Hz (Spectra Physics, Quanta-Ray PRO-250-10).

La segunda cavidad (*power oscillator* - PO) es responsable de amplificar la señal. El pulso de salida tiene una duración de $\sim 5 \text{ ns}$ y la longitud de onda se puede variar en los intervalos 450 – 690 nm y 730 – 1700 nm en los haces de señal y residual respectivamente. La energía de salida varía entre 20 mJ y 70 mJ dependiendo de la longitud de onda seleccionada, como se ve en la Fig. 3.5b tomada del manual de uso del sistema.

La fluencia de irradiación de las muestras se controla en dos etapas basadas en el mismo concepto que realizan respectivamente el ajuste grueso y fino (véase Fig. 3.6). Puesto que el haz de salida del MOPO está linealmente polarizado, la combinación de un elemento óptico que rota la dirección de la polarización con un cubo polarizador/analizador, permite variar la intensidad del haz desde un valor máximo hasta la extinción. En la primera etapa, se utiliza un rombo de Fresnel con función de retardador $\lambda/2$. El cubo polarizador permite seleccionar la

componente de polarización vertical del haz de salida. El rombo rota la dirección de polarización por reflexión interna total y su respuesta espectral es independiente de la longitud de onda de la radiación incidente. En la segunda etapa se utiliza una lámina $\lambda/2$ y un cubo polarizador, por lo que la polarización final del haz en el experimento es la misma que a la salida del MOPO (s).¹⁶ La energía del experimento se selecciona rotando el rombo de Fresnel, la lámina $\lambda/2$ o ambos.

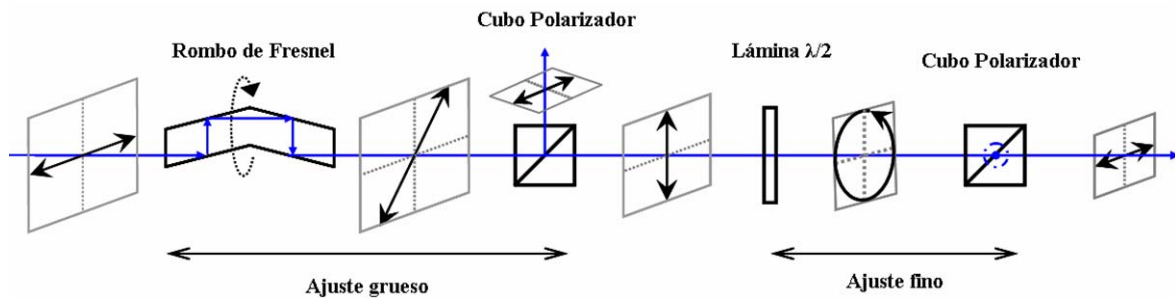


Fig. 3.6 – Esquema del sistema de control de energía de irradiación. La salida del MOPO está polarizada horizontalmente (s). La rotación del rombo de Fresnel y de la lámina $\lambda/2$ permiten realizar los ajustes grueso y fino de la energía del haz.

La determinación de la fluencia de irradiación exige además controlar el perfil espacial del haz en la superficie irradiada. Debido a que el perfil espacial del haz de salida del MOPO es muy irregular, se ha optado por utilizar un homogeneizador de haz (Laser Laboratorium Göttinghen e.V.) a fin de conseguir un perfil espacial homogéneo y cuadrado. El sistema utilizado consiste en una matriz de 7×7 lentes cilíndricas con la misma focal f_1 que descomponen el haz en 7×7 haces con sección cuadrada. Al re-componer el haz con una lente de salida de focal f_2 , se consigue un perfil cuadrado en el plano focal (véase esquema de la Fig. 3.7). El tamaño final del haz (cuadrado de lado S) se puede ajustar en el experimento mediante la focal f_2 de la lente de salida, ya que:

$$S = d \frac{f_2}{f_1} \quad (3.1)$$

donde $d = 4mm$ es el tamaño de cada lente cilíndrica y $f_1 = 80mm$. Se ha elegido una lente de salida con focal, $f_2 = 50mm$, lo que permite obtener un perfil cuadrado en la muestra de $2.5 \times 2.5 \text{ mm}^2$. En la b, se presenta una imagen óptica de una muestra conteniendo diferentes zonas cuadradas de distinto contraste que tienen las dimensiones indicadas. Estas zonas están separadas entre sí por $\sim 0.5mm$ y se han obtenido desplazando la muestra en el plano perpendicular a la dirección de propagación del haz.

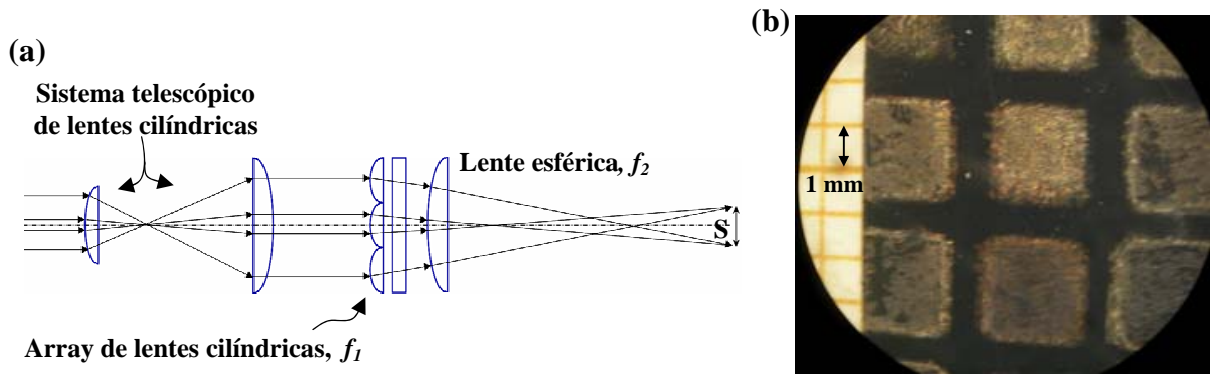


Fig. 3.7 – (a) Esquema de funcionamiento del homogeneizador de haz utilizado en el sistema de irradiación con láser. (b) Imagen óptica de una muestra con zonas irradiadas de tamaño $2.5 \times 2.5 \text{ mm}^2$ y separadas una distancia de 0.5 mm.

El número de pulsos láser de irradiación se selecciona mediante un obturador (Uniblitz VMM) controlado electrónicamente y sincronizado con el láser de bombeo del amplificador paramétrico. Se ha instalado un fotodiodo que detecta una parte del haz de irradiación y por tanto suministra una señal proporcional a la intensidad del haz de irradiación en cada pulso. La intensidad absoluta recibida por la muestra se determina contrastando la lectura de dicho fotodiodo con la de un detector de energía piroeléctrico calibrado (juliómetro) (ED100A Gentec Inc.) colocado en el lugar de la muestra.

El sistema experimental se completa con un sistema que permite medir el espectro de transmitancia óptica de una zona de la muestra antes y después de irradiar, y por tanto, evaluar *in-situ* las transformaciones inducidas. Para realizar las medidas de transmitancia, se incorpora en el camino del haz de irradiación un espejo abatible entre el homogeneizador y la lente de enfoque. Como fuente de luz, se utiliza una lámpara de Mercurio-Xenon (Hamamatsu Lightingcure 200) con emisión extendida desde el UV hasta el IR cercano. La luz se lleva al experimento mediante una fibra óptica y se utilizan dos aperturas variables, para modificar la intensidad de la luz y para controlar las dimensiones de la zona a medir ($200 \mu\text{m}$ - 2mm), respectivamente. El sistema de lentes utilizado funciona como un proyector gracias al cual la imagen de la segunda apertura se forma sobre una fibra óptica que lleva la luz transmitida por la muestra a un espectrómetro (CVI SM240) controlado por ordenador.

Suponiendo que los medios son dieléctricos (\tilde{n}_1 y \tilde{n}_2 son números reales) y ópticamente infinitos (el espesor x es mucho mayor que la longitud de onda de la radiación incidente), la reflectividad, R , y la transmisividad, T , de cada componente de polarización se definen como:^{vi}

$$R = \frac{I_r}{I_o} = |\bar{r}|^2 \Rightarrow \begin{aligned} R_p &= |r_p|^2 \\ R_s &= |r_s|^2 \end{aligned} \quad T = \frac{I_t}{I_o} = \frac{I_o - I_r}{I_o} = 1 - R \Rightarrow \begin{aligned} T_p &= \left| \frac{\tilde{n}_2 \cos \vartheta_2}{\tilde{n}_1 \cos \vartheta_1} t_p \right|^2 \\ T_s &= \left| \frac{\tilde{n}_2 \cos \vartheta_2}{\tilde{n}_1 \cos \vartheta_1} t_s \right|^2 \end{aligned} \quad (3.3)$$

donde I_i es la intensidad incidente ($i=0$), reflejada ($i=r$) y transmitida ($i=t$) y \bar{r} es el coeficiente de reflexión determinado por la suma de los coeficientes de Fresnel r_p y r_s .

En el caso de incidencia normal, estas expresiones se reducen a:

$$R_p = R_s = \frac{(\tilde{n}_2 - \tilde{n}_1)^2}{(\tilde{n}_2 + \tilde{n}_1)^2} \quad T_p = T_s = 1 - R \quad (3.4)$$

Si el medio 1 es dieléctrico y el medio 2 es absorbente, con un índice de refracción, $\tilde{n}_2 = n_2 + ik_2$, la reflectividad a incidencia normal resulta ser:

$$R_p = R_s = \frac{(n_2 - n_1)^2 + k_2^2}{(n_2 + n_1)^2 + k_2^2} \quad (3.5)$$

En el caso de un medio ópticamente delgado (con espesor óptico nx comparable a 2λ , siendo λ la longitud de onda de la radiación incidente), la reflexión en la segunda intercara no es despreciable. En la Fig. 3.9 se presentan las reflexiones y transmisiones múltiples asociadas a un haz que incide desde un medio dieléctrico con índice de refracción n_1 con incidencia oblicua sobre un medio ópticamente delgado con índice de refracción \tilde{n}_2 de espesor x que está a su vez sobre un medio dieléctrico ópticamente infinito de índice de refracción n_3 . Las ondas reflejadas y transmitidas están constituidas por la superposición de ondas reflejadas y transmitidas en la primera intercara, más una suma infinita de contribuciones de las ondas parcialmente transmitidas y reflejadas en la segunda intercara. La onda total reflejada o transmitida es la suma de estas reflexiones o transmisiones parciales, es decir de r_{01} , t_{12} , r_{23} , t_{21} , t_{12}

^{vi} El cociente de las intensidades de la luz reflejada y transmitida respecto a la luz incidente, se denomina reflectividad y transmisividad, respectivamente, en el caso de un material masivo. Por el contrario en el caso de una lámina delgada se utiliza reflectancia y transmitancia. Dicha convención se debe a que la reflectividad y transmisividad son propiedades del material, mientras que la reflectancia y transmitancia dependen del espesor de la lámina.

$r_{23} r_{21} r_{23} t_{21}, \dots$ y $t_{12} t_{23}, t_{12} r_{23} r_{23} t_{21}, t_{12} r_{23} r_{21} r_{21} t_{23}, \dots$, donde cada término debe corregirse por la diferencia de fase correspondiente al camino óptico distinto recorrido por cada haz:

$$\beta = \frac{2\pi x}{\lambda} (a_2 + ib_2) \quad (3.6)$$

donde $a_2 = n_2 \cos \vartheta_2$, $b_2 = 0$ si el medio 2 es dieléctrico y $a_2 = n_2$, $b_2 = k_2$ si es absorbente. En este último caso, la parte compleja (ik_2) introducida en la ecuación (3.6) tiene en cuenta la absorción de la radiación por el material, definida según la ley de Lambert-Beer:¹⁷

$$I(x) = I_0 e^{-\alpha x} \quad \Rightarrow \quad \ln \frac{1}{T} = \ln \frac{I_0}{I(x)} = \alpha x \quad (3.7)$$

donde I_0 e $I(x)$ son respectivamente las intensidades de la radiación incidente y transmitida a una distancia x y $\alpha = \frac{2\pi k_2}{\lambda}$ es el coeficiente de absorción del material. A partir de la medida

experimental de la transmitancia, $T = \frac{I(x)}{I_0}$ en función de la longitud de onda, se puede determinar directamente el coeficiente de extinción definido como αx .

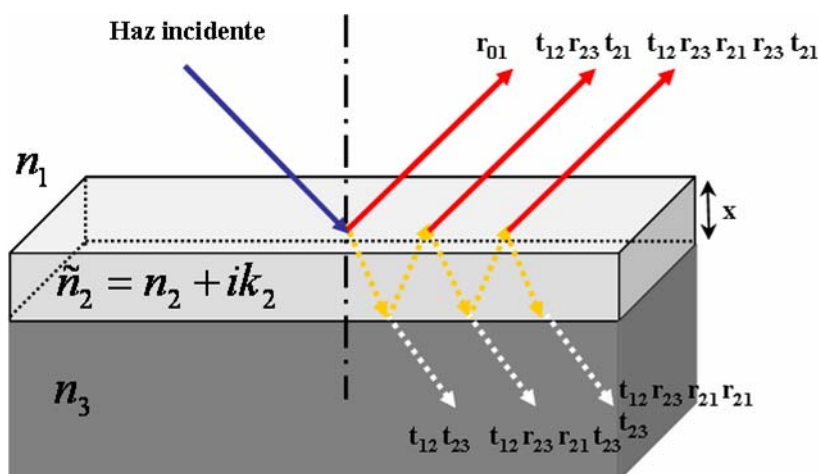


Fig. 3.9 – Haces reflejados y transmitidos en la frontera de un medio dieléctrico con índice de refracción n_1 y una lámina ópticamente delgada de espesor x e índice de refracción \tilde{n}_2 , sobre un medio dieléctrico infinito de índice de refracción n_3 . Para cada reflexión y transmisión parcial se indican los coeficientes de Fresnel correspondientes.

La dependencia de la reflectancia con el espesor de la lámina como consecuencia de los fenómenos de interferencia descritos se ha utilizado para controlar *in-situ* el espesor de las láminas delgadas crecidas por PLD con una precisión mejor que 2 nm. En la Fig. 3.10 se presenta la evolución experimental de la reflectancia con el número de pulsos láser utilizados durante la ablación del blanco de Al_2O_3 (Fig. 3.10a) o de Au (Fig. 3.10b). Se ha calculado la variación esperable de la reflectancia de la lámina con el espesor utilizando las constantes

ópticas medidas por el GPL-IO para $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ crecido por PLD,¹⁸ las constantes ópticas de la ref. 8 para el Au y las constantes ópticas de la ref. ¹⁹ para el sustrato de Si. El ajuste del eje horizontal de la curva experimental en la Fig. 3.10 a la curva calculada permite relacionar el número de pulsos del láser con el espesor de material depositado y por tanto convertir el eje temporal de la medida experimental en un eje de espesor. Debido a que el $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ es un dieléctrico y el Au es un metal, la evolución de la reflectancia con el espesor es muy diferente. En el primer caso (Fig. 3.10a), al tratarse de un material transparente, la reflectancia evoluciona siguiendo una sucesión de máximos y mínimos consecuencia de la interferencia constructiva y destructiva entre los haces parciales reflejados en la superficie de la lámina y los reflejados en la intercara lámina-sustrato. El primer mínimo corresponde a un espesor de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ de ~ 102 nm y se observa que los datos calculados se ajustan muy bien a los experimentales. En el segundo caso (Fig. 3.10b), al tratarse de un material absorbente, el haz reflejado en la intercara sustrato-lámina se ve atenuado por la absorción del medio y ello hace que la reflectancia aumente monótonamente hasta un valor de saturación cuando el espesor de la lámina absorbente alcanza la longitud de penetración del haz a la longitud de onda utilizada. Se observa que la evolución de la reflectancia calculada no solapa bien con la curva experimental en los estadios iniciales del depósito, debido en gran parte a que el metal se organiza en islas separadas antes de dar lugar a una lámina continua. Esta zona de no-solapamiento es precisamente la zona de interés de este trabajo ya que en ella se producen NPs con tamaños ≤ 15 nm.

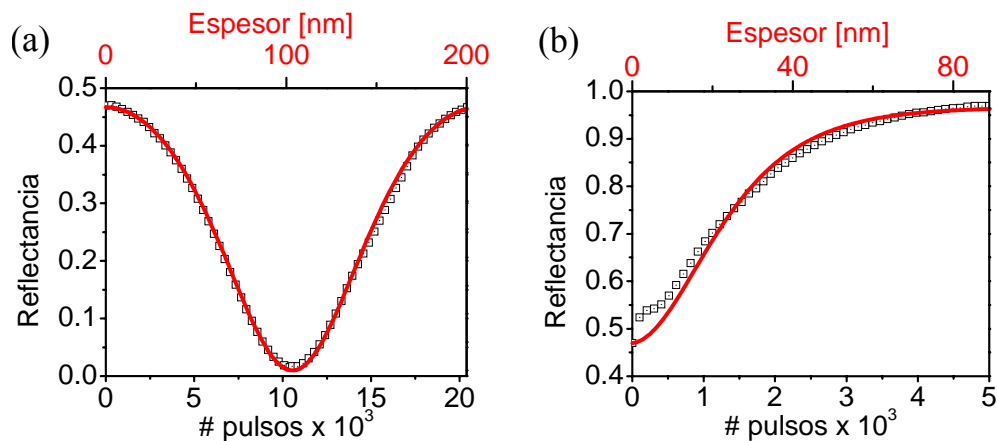


Fig. 3.10 – (a) Reflectancia a 670 nm de una capa de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ y (b) de una capa de Au, ambas sobre un sustrato de Si, en función del número de pulsos utilizados para la ablación del blanco (experimental, eje inferior, negro) y del espesor (calculado, eje superior, rojo). En ambos caso, la luz incide a 45° y tiene polarización s.

El análisis de la respuesta óptica representa también una herramienta fundamental para la caracterización de las muestras con NPs, pues permite obtener información de su morfología a través de las características de la SPR en los espectros de extinción obtenidos a partir de medidas de transmitancia. Estas se realizaron inicialmente a distintos ángulos de incidencia y tanto para polarización p como s en una muestra con NPs de Au con formas irregulares que se pueden aproximar a elipsoides prolatos alargados en el plano del sustrato con una relación de aspecto promedio $R \leq 1.5$ (apartado 2.1, Fig. 2.3). La Fig. 3.11 muestra algunos de estos espectros y se observa que todos son similares, presentan una única banda de absorción aproximadamente a la misma longitud de onda y la única diferencia apreciable es la intensidad de la extinción. En ningún caso se observan dos bandas asociadas a los modos de oscilación longitudinal y transversal de los electrones libres en NPs alargadas. Esto no es sorprendente ya que, tal y como se ha discutido en el apartado 2.3, para NPs de Au en $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ solo se observan dos bandas cuando $R > 2.0$. Dado que todas las NPs producidas por PLD en esta tesis tienen $R \leq 1.5$, en ningún caso se observan dos bandas. Todos los espectros de extinción que se presentan en esta tesis se han obtenido por tanto a partir de medidas de transmitancia a incidencia normal (0°).

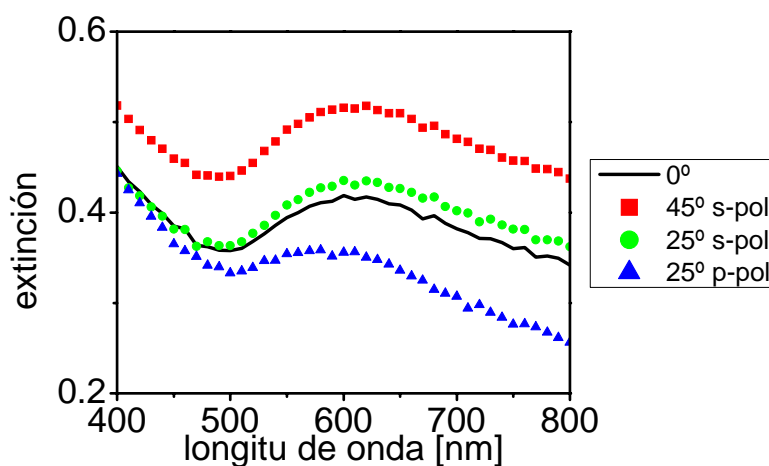


Fig. 3.11 – Espectros de extinción de una muestra con NPs de Au sobre vidrio, obtenidos a incidencia normal (0°), a 25° para polarización p y s y a 45° para polarización s .

3.3.2 Elipsometría espectroscópica

La elipsometría permite determinar el índice de refracción de láminas delgadas y micro-estructuras. La técnica se basa en el análisis de la variación del estado de polarización de la luz al reflejarse por un medio. Una vez fijada la polarización de la radiación incidente se

determinan dos parámetros Ψ y Δ relacionados con los coeficientes de Fresnel del haz reflejado según la expresión:²⁰

$$\frac{r_p}{r_s} = e^{i\Delta} \tan \Psi \quad (3.8)$$

de forma que $\tan \Psi = \left| \frac{r_p}{r_s} \right|$ representa el cociente entre las intensidades de las componentes p y s reflejadas y da cuenta del cambio del ángulo de azimut de la polarización (indica la orientación del campo eléctrico en el plano en que el campo oscila), mientras que Δ se relaciona con el cambio relativo de fase entre las componentes p y s reflejadas y describe por tanto la variación del estado de polarización. En el caso de materiales masivos absorbentes, las parte real y la parte imaginaria del índice de refracción se pueden calcular directamente a partir de estos dos parámetros, generalmente representados como $\tan \Psi$ y $\cos \Delta$, y del ángulo de incidencia, ϑ_i :

$$n \cong \frac{\text{sen } \vartheta_i \cos \vartheta_i \cos 2\Psi}{1 + \text{sen} 2\Psi \cos \Delta} \quad k \cong n \tan 2\Psi \cos \Delta \quad (3.9)$$

En el caso de una lámina delgada, el procedimiento es más complejo debido a los efectos interferenciales producidos por las reflexiones y transmisiones múltiples por lo que se necesita el empleo de un método aproximativo. Se utiliza un *software* que primero aproxima la parte real del índice de refracción con una función del tipo Cauchy y la parte imaginaria del índice de refracción con una función exponencial decreciente. Las fórmulas correspondientes a ambas aproximaciones son:

$$n(\lambda) = A + \frac{B}{\lambda^2} + \frac{C}{\lambda^4} \quad k(\lambda) = \alpha \exp \left[1.24 \beta \left(\frac{1}{\lambda} - \frac{1}{\gamma} \right) \right] \quad (3.10)$$

donde $A, B, C, \alpha, \beta, \gamma$ son parámetros de ajuste.

El mejor ajuste de estas funciones a los datos experimentales se determina a partir del error cuadrático medio (ECM) que viene dado por la expresión:

$$ECM = \frac{1}{2N - M} \sum_{i=1}^N \left[\left(\frac{\Psi_i^{\text{mod}} - \Psi_i^{\text{exp}}}{\sigma_{\Psi_i}^{\text{exp}}} \right)^2 + \left(\frac{\Delta_i^{\text{mod}} - \Delta_i^{\text{exp}}}{\sigma_{\Delta_i}^{\text{exp}}} \right)^2 \right] \quad (3.11)$$

donde N es el número de pares (Ψ, Δ) medidos, M es el número de variables en la función y σ es la desviación típica de los datos experimentales. El empleo de un algoritmo iterativo (Marquardt-Levenberg) permite obtener los valores de los parámetros de ajuste que hacen mínimo el ECM. Realizando medidas a varios ángulos de incidencia, se multiplica el número

de datos experimentales obtenidos y en consecuencia aumenta la precisión de los resultados. Asimismo, se puede obtener una mejor caracterización, efectuando medidas de transmitancia de la muestra en el mismo intervalo de longitudes de onda en que se miden los parámetros elipsométricos, ya que estas medidas son muy sensibles a la parte imaginaria del índice de refracción (ecuación (3.6)).

En este trabajo se ha utilizado un elipsómetro espectroscópico de ángulo variable con analizador rotatorio (modelo WVASE – J. A. Woollam Co., Inc.).²¹ El sistema experimental se compone de una fuente de luz que emite radiación no polarizada en el intervalo de longitudes de onda de 250 a 1700 nm. Un monocromador puesto a la salida de la fuente permite seleccionar la longitud de onda. La luz incidente está polarizada linealmente y la luz reflejada se hace pasar a través de una lámina compensadora rotatoria y un analizador rotatorio. Finalmente la luz llega a un fotodetector que permite medir la intensidad de las componentes p y s de la luz reflejada en función de la longitud de onda, del ángulo de incidencia (para medir $\tan \Psi$) y del ángulo del analizador (para medir $\cos \Delta$).

Como ejemplo, se presenta en la Fig. 3.12 el caso de una lámina de vidrio HMO producida sobre un sustrato de Si. Las medidas se han realizado en el intervalo espectral 350-1000 nm para tres ángulos de incidencia: 25°, 50° y 75°. Los resultados se han contrastado con los obtenidos a través de medidas de transmitancia a incidencia normal en la misma lámina delgada producida sobre vidrio y en el mismo intervalo espectral. Después de varias iteraciones ajustando los parámetros elipsométricos y cruzándolos con las medidas de transmitancia, se ha conseguido determinar el índice de refracción de la lámina en función de la longitud de onda, representado en la Fig. 3.12b y se ha calculado su espesor que resulta ser de 326 nm.

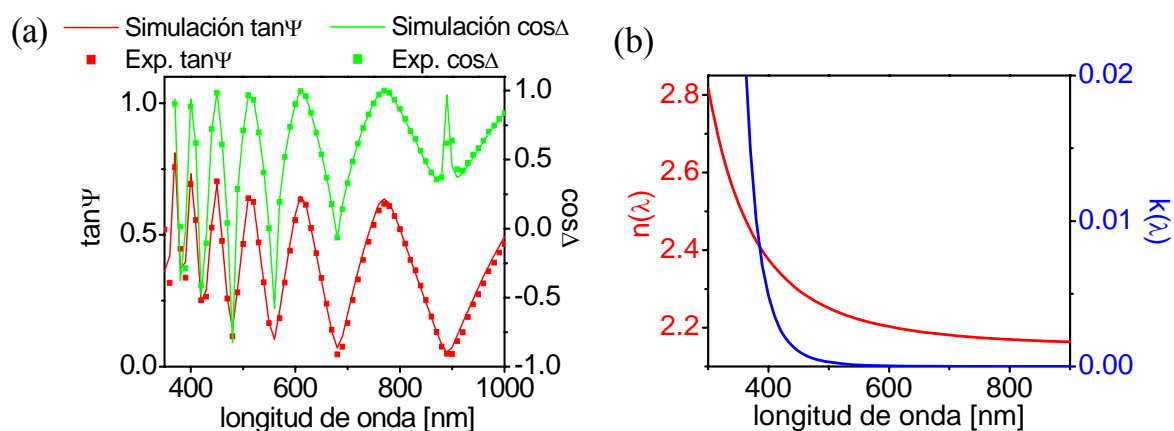


Fig. 3.12 – (a) Parámetros elipsométricos experimentales y simulados en función de la longitud de onda y obtenidos con un ángulo de incidencia de 75° en una lámina de vidrio HMO producida sobre Si. (b) Evolución de las componentes real $n(\lambda)$ e imaginaria $k(\lambda)$ del índice de refracción de la lámina en función de la longitud de onda obtenida a partir de la simulación de los datos en (a).

3.4 Caracterización composicional

La composición y la distribución en profundidad de los elementos en las muestras, y especialmente el contenido de Au ([Au]), se han determinado mediante la técnica de RBS. La técnica consiste en hacer incidir un haz colimado de partículas α (iones $^4\text{He}^{2+}$) u otras partículas ligeras (iones $^7\text{Li}^{2+}$, protones, etc.) sobre el medio material objeto de estudio. Una fracción de estas partículas experimenta fuertes desviaciones en su trayectoria debido a interacciones (colisiones elásticas) con los núcleos de la superficie de la muestra y son retrodispersadas. Otra fracción consigue penetrar en el medio hasta profundidades del orden de $1\ \mu\text{m}$. En este caso, por efecto de la repulsión de los núcleos y en parte por la transferencia de su energía a los electrones del medio, una parte de estas partículas es retrodispersada.²² En la Fig. 3.13 se presenta esquemáticamente la geometría utilizada en las medidas de RBS. El detector de estado sólido se sitúa a 162° con respecto a la dirección del haz de partículas incidente. Al llegar las partículas retrodispersadas al detector, generan una señal eléctrica proporcional a su energía cinética. Esta señal se envía a un analizador multicanal que “ordena” las partículas detectadas en función de su energía, obteniéndose un espectro en energía de los iones que llegan al detector. La energía de las partículas retrodispersadas es directamente proporcional a la masa del elemento dispersor y su número es proporcional al cuadrado del número atómico del mismo elemento. La concentración de átomos de un elemento se obtiene por comparación directa entre los espectros de la muestra y los de una muestra patrón, o a través de la simulación de los espectros mediante un código informático (en nuestro caso se ha utilizado SIMNRA).²³ Esta técnica tiene la ventaja de no ser destructiva y no requerir una preparación previa de las muestras.

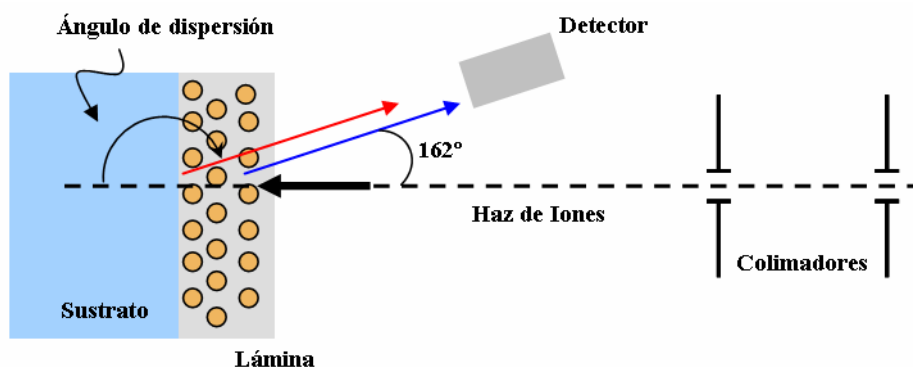


Fig. 3.13 – Geometría utilizada para obtener los espectros RBS.

Las medidas de RBS se han realizado en colaboración con el Dr. Javier García López en el Centro Nacional de Aceleradores de Sevilla (Universidad de Sevilla y CSIC). Se ha utilizado un acelerador Tandem Van der Graaf de 3 MeV. En la mayoría de los casos, el [Au] en las muestras se ha obtenido comparando el número total de partículas retrodispersadas por colisiones con los átomos de Au, con el número de partículas retrodispersadas por una muestra patrón que contiene Bi implantado con una densidad conocida. La energía del haz de iones se ha variado entre 1 y 3 MeV y se ha procurado utilizar energía bajas con el fin de incrementar la sección eficaz de dispersión ($\sigma \sim 1/E^2$) y mejorar la estadística del recuento. El error de este tipo de medidas es de un 3%, siendo el error estadístico $< 1\%$.

Suponiendo que el Au de nuestras muestras tiene la misma densidad que el material masivo, la concentración de átomos N_{Au} en las muestras por unidad de superficie se obtiene a través de la relación:

$$N_{Au} = N_{Bi} \frac{\sum Au \sigma_{Bi} q_{Bi}}{\sum Bi \sigma_{Au} q_{Au}} \quad (3.12)$$

donde N_{Bi} es la concentración en at/cm^2 de Bi en la muestra de referencia ($N_{Bi} = 5.65 \times 10^{15} \pm 1.7\% \text{ at/cm}^2$); $\sum Au$ y $\sum Bi$ son el número de partículas retrodispersadas por Au y Bi (en nuestras condiciones experimentales, $\sum Bi = 1477$); σ_{Au} y σ_{Bi} son las secciones eficaces de dispersión del Au y del Bi; q_{Au} y q_{Bi} son la carga total utilizada para el análisis de cada una de las muestras.

3.5 Caracterización Morfológica y Estructural

La TEM ha sido la técnica esencial en este trabajo para determinar la morfología de las NPs a través de imágenes de las muestras en sección planar.²² En la Fig. 3.14a se presenta de manera esquemática la estructura de TEM. El haz de electrones se genera por emisión termoelectrónica en un filamento de tungsteno, se acelera a través de un sistema capaz de soportar diferencias de potencial de cientos de kV cuyo valor determina la longitud de onda de los electrones (típicamente entre 10^{-1} y 10^{-3} Å) y se focaliza sobre la muestra por medio de campos magnéticos (lentes condensadoras). Todo el sistema está en alto vacío con el fin de

que los electrones únicamente interaccionen con la muestra. El haz transmitido a través de la muestra se proyecta sobre una pantalla fluorescente y la imagen se adquiere vía una placa fotográfica o una cámara CCD, siendo necesario que las muestras sean transparentes a los electrones, es decir deben tener un espesor < 50 nm. Las zonas más oscuras en la pantalla corresponden a desviaciones irregulares de los electrones por parte de las estructuras contenidas en la muestra, es decir, corresponden al contraste de amplitud generado por la absorción y/o dispersión de las estructuras. Las imágenes HREM se obtienen mediante contraste de fase.²⁴

El análisis de las muestras por TEM se ha realizado en el Centro de Microscopía Electrónica para la Ciencia de Materiales (EMAT) de la Universidad de Amberes en colaboración con el Prof. Gustaf van Tendeloo y la Dra. Emanuela Piscopiello y en el Centro de Microscopía Electrónica Luis Bru de la Universidad Complutense de Madrid. En el primer caso, se ha utilizado un microscopio JEOL 4000EX (400 kV), con una resolución punto a punto de 0.17 nm para las medidas de HREM y en el segundo caso un microscopio JEOL 2000FX (200 kV), con una resolución punto a punto de 0.31 nm. En la Fig. 3.15a se presenta una imagen TEM de una muestra compuesta por una única capa de NPs de Au (zonas oscuras) sobre una lámina de 10 nm de α -Al₂O₃ (fondo claro). En la Fig. 3.15b, se presenta una imagen HREM de una NP de Au, donde se aprecian las franjas relativas a los planos cristalinos y donde se ve que la NP es policristalina. En nuestro sistema material, es difícil identificar NPs menores que 2 nm debido al contraste que produce la lámina de α -Al₂O₃.

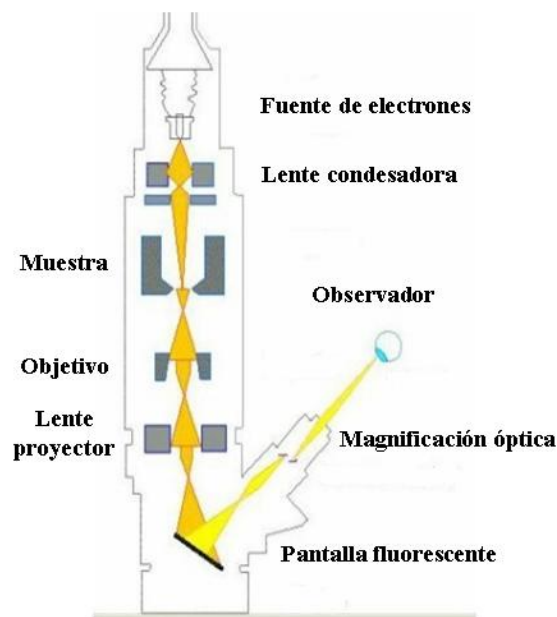


Fig. 3.14 – Esquema de un microscopio electrónico de transmisión.

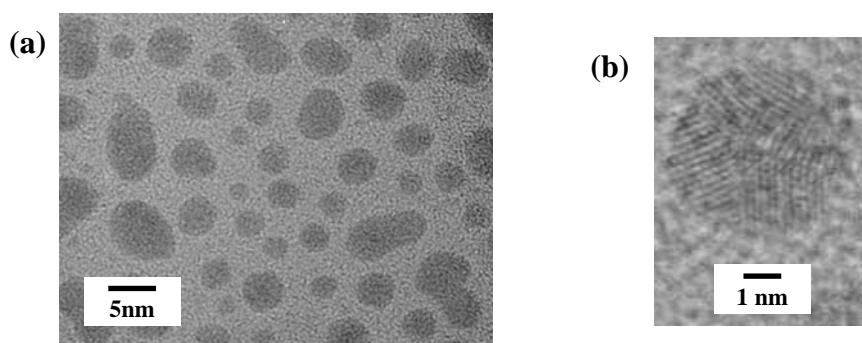


Fig. 3.15 – (a) Imagen TEM de una capa de NPs de Au (zonas oscuras) producidas sobre una lámina de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. (b) Imagen HREM de una de las NPs de Au en (a).

Las imágenes obtenidas por TEM se han digitalizado y procesado con el programa ImageJ.²⁵ Se ha analizado áreas de $\sim 200 \times 200 \text{ nm}^2$ con el fin de obtener datos estadísticamente significativos del conjunto de NPs. Para cada NP, se ha definido los ejes mayor, b , y menor, a . Promediando sobre el conjunto de datos obtenidos, se han obtenido las dimensiones medias de las NPs en el plano, $\langle b \rangle$ y $\langle a \rangle$, y su relación de aspecto promedio $R = \langle b \rangle / \langle a \rangle$. El error en la determinación del tamaño de las NPs es $\pm 5\%$ y deriva principalmente del procesamiento de las imágenes. Aún cuando el diámetro promedio solo tiene sentido para NPs casi esféricas, en todos los casos se define el diámetro promedio $\langle \Phi \rangle = (\langle a \rangle + \langle b \rangle) / 2$, que ha de entenderse como una magnitud que da una idea del diámetro aproximado cuando $R \neq 1$.

El análisis morfológico se completa determinando el número de NPs por unidad de superficie (también llamado densidad superficial de NPs), el área cubierta por las NPs y la fracción volúmica p que ocupan las NPs dentro de la matriz, $p = \frac{V_{\text{metal}}}{V_{\text{total}}}$. Para calcular p se supone que todo el metal está en las NPs y por tanto se desprecia la fracción de metal que podría estar en NPs con dimensiones $< 2 \text{ nm}$ o disuelto en la matriz. El primer paso en la estimación de p consiste en el cálculo de la fracción de área cubierta por las NPs, multiplicando el número de NPs por unidad de superficie por la superficie promedio de una NP, para lo que suponemos que las NPs son elípticas con ejes $\langle a \rangle$ y $\langle b \rangle$. El siguiente paso requiere conocer la tercera dimensión de las NPs, es decir su altura (h). En trabajos anteriores del GPL-IO sobre NPs metálicas producidas por PLD,^{10,26,27,28} se ha observado que cuando las NPs son circulares en las imágenes TEM en sección planar, su altura c determinada a partir de imágenes en sección transversal coincide aproximadamente con el diámetro ($c \approx a \approx b$). En este caso, las NPs se pueden considerar aproximadamente esféricas. Cuando

las NPs son mayores y por tanto aparecen alargadas en el plano, su altura c es en general ligeramente menor que el diámetro promedio y próxima al valor del eje menor ($c \approx a$), por lo que la forma de las NPs se puede aproximar a un elipsoide prolato (véase Fig. 2.3). La fracción volúmica se obtiene multiplicando el área cubierta por el cociente entre el volumen del elipsoide y el del paralelepípedo que lo circunscribe. Según este procedimiento se obtiene que la fracción volúmica es:

$$p(\%) = \frac{4}{6} \text{área cubierta}(\%) \quad (3.13)$$

Referencias

- ¹ D.B. Chrisey, G.K. Hubler; *Pulsed Laser Deposition of Thin Films*; John Wiley & Sons Inc. (1994).
- ² M. Störmer, H.-U. Krebs; *Structure of laser deposited metallic alloys*; J. Appl. Phys. 78, 7080-7087 (1995).
- ³ D. Bäuerle; *Laser processing and chemistry*; Springer-Verlag 3rd Edition (2000).
- ⁴ A.P. Caricato, M. Fernández, M. Ferrari, G. Leggieri, M. Martino, M. Mattarelli, M. Montagna, V. Resta, L. Zampedri, R.M. Almeida, M.C. Conçalves, L. Fortes, L.F. Santos; *Er³⁺-doped tellurite waveguides deposited by excimer laser ablation*; Materials Science and Engineering B105, 65-69 (2003).
- ⁵ A.P. Caricato, G. Leggieri, M. Martino, V. Resta, T. Tunno, F. Prudeniano, A. Jha; *Pulsed Laser Deposition of Pr³⁺-doped Chalcogenide Thin Films for Optical Applications*; Laser Processing of Advanced Materials and Laser Microtechnologies, Proceedings of SPIE Int. Soc. Opt. Eng 5121 (2003).
- ⁶ K. Develos-Bagarinao, H. Yamasaki, J.C. Nie, Y. Nakagawa; Thickness dependence of Jc for YBCO thin films prepared by large-area pulsed laser deposition on CeO₂-buffered sapphire substrates; Supercond. Sci. Technol. 18 (2005) 667–674.
- ⁷ N. Pryds, B. Toftmann, J.B. Bilde-Sørensen, J. Schou, S. Linderoth; *Thickness determination of large-area films of yttria-stabilized zirconia produced by pulsed laser deposition*; Appl. Surf. Sci. 252, 4882–4885 (2006).
- ⁸ P.B. Jonson, R.W. Chirsty; *Optical Constants of the Noble Metals*; Phys. Rev. B 6, 4370 (1972).
- ⁹ S. Fähler, H.-U. Krebs; *Calculations and experiments of material removal and kinetic energy during pulsed laser ablation of metals*; Appl. Surf. Sci. 96-98, 61 (1996).
- ¹⁰ J. Gonzalo, A. Perea, D. Babonneau, C. N. Afonso, N. Beer, J.-P. Barnes, A. K. Petford-Long, D. E. Hole, P. D. Townsend; *Competing processes during the production of metal nanoparticles by pulsed laser deposition*; Phys. Rev. 71, 125420 pp1-8 (2005).
- ¹¹ <http://www.eriesci.com/index.aspx>.
- ¹² I.S. Altman, P.V. Pikhitsa, M. Choi, H.-J. Song, A.G. Nasibulin, E.I. Kauppinen; *Zero-phonon lines in the photoluminescence spectra of MgO:Mn²⁺ nanocrystals*; Phys. Rev. B 68, 125324 1-6 (2003).

- ¹³ Memoria de tesis doctoral de Óscar Sanz González; *Síntesis y propiedades ópticas de vidrios de óxidos de metales pesados en lámina delgada obtenidos mediante depósito por láser pulsado*; Instituto de Óptica, CSIC (2005).
- ¹⁴ R.W. Boyd; *Nonlinear Optics*; Academic Press, (1992).
- ¹⁵ S.E. Harris; *Tunable Optical Parametric Oscillators*; Proceedings of the IEEE 57, No. 12, pp. 2096-2113 (1969).
- ¹⁶ M. Alonso, E.J. Finn; *Fundamental University Physics: Volume II – Fields and Waves*; Inter European Editions, Amsterdam – Addison Wesley (1968).
- ¹⁷ M. Born, E. Wolf; *Principles of Optics*; Pergamon Press (1980).
- ¹⁸ R. Serna, J.C.G. de Sande, J.M. Ballesteros, C.N. Afonso; *Spectroscopic ellipsometry of composite thin films with embedded Bi nanocrystals*; J. Appl. Phys. 84, 4509 (1998).
- ¹⁹ E.D. Palik; *Handbook of Optical Constants of Solids*; Academic Press, Inc. (1985).
- ²⁰ H.G. Tompkins; *A User's Guide to Ellipsometry*; Academic Press, San Diego (1993).
- ²¹ J.A. Woollam Co. Inc.; (<http://www.jawoollam.com/>).
- ²² L.C. Feldman, J.W. Mayer; *Fundamentals of Surface and Thin Film Analysis*; North-Holland Publ. Co., Amsterdam (1986).
- ²³ <http://www.rzg.mpg.de/~mam/>
- ²⁴ L. Reimer; *Transmission Electron Microscopy*; Springer-Verlag, Berlín (1985).
- ²⁵ W. Rasband; National Institutes of Health (USA); <http://rsb.nih.gov/ij/>.
- ²⁶ J.-P. Barnes, A.K. Petford-Long, R.C. Doole, R. Serna, J. Gonzalo, A. Suárez-García, C.N. Afonso, D. Hole; *Structural studies of Ag nanocrystals embedded in amorphous Al₂O₃ grown by pulsed laser deposition*; Nanotechnology 13, 465-470 (2002).
- ²⁷ R. Serna, C.N. Afonso, C. Ricolleau, Y. Wang, Y. Zheng, M. Gandais, I. Vickridge; *Artificially nanostructured Cu:Al₂O₃ films produced by pulsed laser deposition*; Appl. Phys. A 71, 583-586 (2000).
- ²⁸ R. del Coso, J. Requejo-Isidro, J. Solis, J. Gonzalo, C. N. Afonso; *Third order nonlinear optical susceptibility of Cu:Al₂O₃ nanocomposites: From spherical nanoparticles to the percolation threshold*; J. Appl. Phys. 95, 2755-2762 (2004).

Capítulo 4 - Nucleación y crecimiento de nanopartículas de Au

La comprensión de los principales procesos que ocurren cuando las especies producidas por ablación láser de un material llegan a un sustrato representa un paso previo imprescindible para la producción de muestras con características morfológicas y estructurales definidas mediante PLD. En la primera parte del capítulo se analizan estos procesos para los materiales utilizados en el curso de este trabajo de investigación y en el marco de los modelos de crecimiento de láminas delgadas. A continuación se presentan y discuten los resultados obtenidos variando los parámetros más importantes que influyen en la producción de las NPs de Au. En primer lugar se ha estudiado la influencia del número de pulsos láser sobre el blanco de oro en el contenido de metal y en la morfología de las NPs producidas sobre un sustrato. A continuación se ha analizado el efecto que el recubrimiento de las NPs por una capa de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ tiene en su morfología y en sus propiedades ópticas, evaluando el papel de la fluencia de ablación del blanco de Al_2O_3 , la presencia de una atmósfera de gas inerte durante el depósito y la posición del sustrato respecto al eje de expansión del plasma. El capítulo termina presentando y discutiendo los resultados obtenidos al utilizar un sustrato y una matriz compleja como es el caso de los HMO, y el papel de la estructura amorfa o cristalina del sustrato en los procesos de nucleación y crecimiento de las NPs.

4.1. Nucleación y crecimiento

El plasma generado por ablación láser está mayoritariamente compuesto por iones y átomos como se describió en el apartado 3.1. Su condensación sobre el sustrato se puede esquematizar en una sucesión de fases que van desde la formación de los primeros núcleos a la formación de islas y láminas continuas. Una fracción del material que llega al sustrato experimenta un proceso de adsorción que depende tanto de su energía cinética de llegada como de su energía superficial y de la del sustrato. El resto del material no se adhiere al sustrato sino que se refleja. Las especies adsorbidas pueden moverse pequeñas distancias sobre la superficie del sustrato hasta llegar a una posición de energía mínima o ser finalmente desorbidas. Una vez que las primeras especies han encontrado esta posición de energía potencial mínima que suele estar asociada a defectos en superficie,¹ se forman los primeros agregados atómicos que aun conservan una cierta movilidad sobre el sustrato. La formación de agregados representa una configuración más estable que las especies aisladas, ya que los enlaces entre las especies reducen la probabilidad de desorción.

La formación de estos agregados o núcleos y su consiguiente crecimiento dependen de la naturaleza de estos procesos previos. En condiciones normales de supersaturación, es decir cuando el flujo de las especies que llegan a la superficie es mayor que el flujo de las especies desorbidas ($V_{inc}/V_{des} > 1$), el crecimiento está regulado por la energía libre de un núcleo de radio r , definida según la notación de Green por:²

$$\Delta G = a_1 r^2 \Gamma_{n-v} + a_2 r^2 \Gamma_{n-s} - a_2 r^2 \Gamma_{s-v} + a_3 r^3 \Delta G_v \quad (4.1)$$

donde:

- a_1, a_2, a_3 son constantes que dependen de la forma del núcleo.
- Γ_{n-s} es la energía de la intercara núcleo-sustrato que da cuenta del enlace entre núcleo y sustrato y $\Gamma_{n-v}, \Gamma_{s-v}$ son las energías libres superficiales del núcleo y del sustratoⁱ que dependen de las tensiones superficiales en la intercara núcleo-sustrato (σ_{n-s}), núcleo-vacío (σ_{n-v}) y sustrato-vacío (σ_{s-v}).

ⁱ Los índices v, n, s se refieren al vacío, núcleo y sustrato respectivamente.

- $\Delta G_V = -\frac{kT}{\Omega} \ln\left(\frac{V_{inc}}{V_{des}}\right)$ es la energía libre volúmica y depende del ritmo de condensación de las especies que llegan al sustrato. Se expresa, en primera aproximación, como función de la temperatura absoluta (T), del volumen atómico de los átomos que llegan a la superficie del sustrato (Ω) y de la relación de supersaturación V_{inc}/V_{des} , siendo k la constante de Boltzmann.

Teniendo en cuenta las componentes horizontales de las diferentes tensiones superficiales que actúan sobre el núcleo, el balance entre las energías superficiales de las intercaras está determinado por la ecuación de Young:

$$\Gamma_{s-v} = \Gamma_{n-s} + \Gamma_{n-v} \cos \vartheta \quad (4.2)$$

donde ϑ es el ángulo de contacto (o de mojado) del material con la superficie según se define en la Fig. 4.1a. En base a este ángulo y a través de la ecuación (4.2), se puede establecer tres regímenes de crecimiento que se resumen de forma esquemática en la Fig. 4.1b tomada de la ref. 1.

Crecimiento tipo Vollmer-Weber por islas.

Cuando el ángulo de contacto es $\vartheta > 0^\circ$ (Fig. 4.1a), el balance de energías superficiales se traduce en:

$$\Gamma_{s-v} - \Gamma_{n-s} < \Gamma_{n-v} \quad (4.3)$$

y puesto que todas las energías superficiales son positivas y Γ_{n-s} es normalmente muy pequeña, la relación (4.3) se transforma en $\Gamma_{s-v} < \Gamma_{n-v}$. En estas condiciones el crecimiento se denomina de *Vollmer-Weber* e implica que el núcleo crece en tres dimensiones dando lugar a una isla (Fig. 4.1a). En este régimen y como consecuencia del pequeño valor de Γ_{n-s} , el enlace de las especies que llegan al sustrato entre sí es más fuerte que el enlace con el sustrato produciendo el aumento de volumen de las islas. Este aumento de volumen incrementa aún más su energía superficial Γ_{n-v} y el proceso se retroalimenta. El balance entre esta última energía y la energía libre de condensación (energía total de enlace entre las especies) determina la estabilidad del agregado atómico. Dicha condición se consigue al superar el umbral de tamaño crítico que se define utilizando el modelo de capilaridad de forma semejante al caso de la formación de gotas en un líquido, según la relación:³

$$r_{crit} = 2\sigma_{nucl} \frac{V}{kT} \ln\left(\frac{V_{inc}}{V_{des}}\right) \quad (4.4)$$

donde σ_{nucl} es la tensión superficial de los núcleos formados y T y V son la temperatura y el volumen molecular. Una vez superado el tamaño crítico, la llegada de nuevas especies o su difusión superficial sobre el sustrato contribuyen a aumentar las dimensiones de los núcleos o islas existentes más que a incrementar su número. Con el aumento progresivo del tamaño de las islas, la separación entre ellas se reduce de forma que la llegada de nuevas especies llega a provocar la unión de islas cercanas, proceso que se denomina coalescencia. Este proceso puede darse también en el caso de que las islas pequeñas, dotadas de mayor movilidad, se incorporen a las grandes. Al mismo tiempo, la diferencia entre las presiones de vapor asociadas a islas con tamaños diferentes induce la difusión de átomos, desde las más pequeñas a las más grandes, proceso que se denomina de maduración (*Ostwald ripening*). La disminución del número de islas y el aumento de su tamaño están acompañados por un ensanchamiento de la distribución de formas.⁴ El crecimiento continúa hasta que se alcanza el umbral de percolación más allá del cual las estructuras tridimensionales aisladas adquieren carácter filamentoso y ya no es posible distinguir unas islas de otras. El gradiente de difusión que caracteriza los canales vacíos entre los filamentos, favorece la difusión del nuevo material que llega al sustrato a través de un proceso denominado llenado de vías.⁵ La conclusión natural de este proceso es la producción de una capa continua.

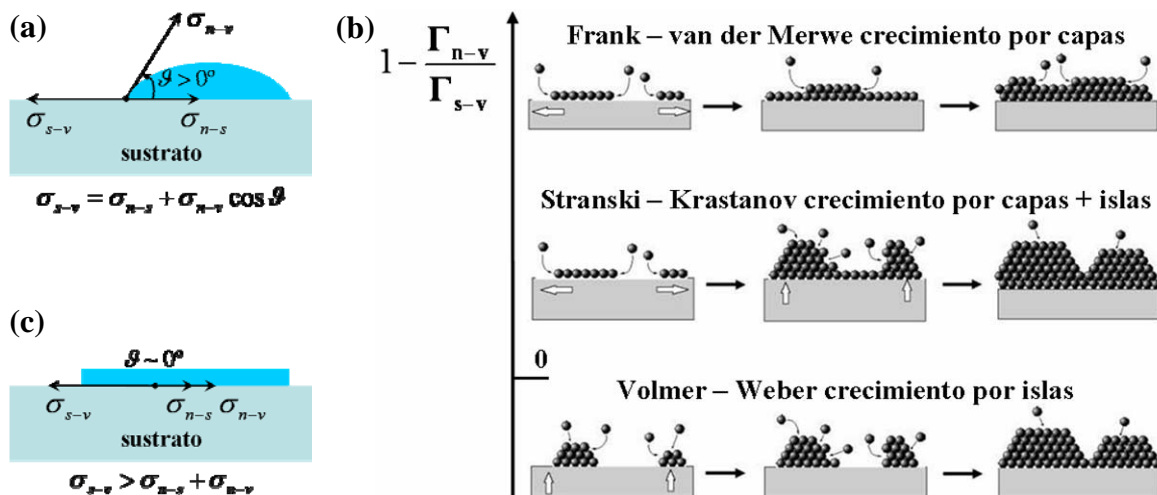


Fig. 4.1 – Configuración de las tensiones superficiales para el caso de un ángulo de contacto entre núcleo y sustrato positivo (a) o nulo (c). (b) Resumen de los modos de crecimiento en función del ángulo de contacto.

La cinética de nucleación y crecimiento descrita es la que ocurre normalmente al adsorber metales sobre la superficie de un óxido puesto que la energía de enlace metal-metal

es mayor que la energía de enlace metal-óxido. En particular, la energía superficial del Au $\sim 1130-1500 \text{ mJ/m}^2$ (dependiendo del método de producción)^{6,7,8,9} es mucho mayor que la del SiO₂ amorfo ($\sim 300-605 \text{ mJ/m}^2$) que es el principal óxido que compone los sustratos de vidrio convencional (véase apartado 3.1.2) o la del carbón $\sim 40-170 \text{ mJ/m}^2$.^{10,11}

Crecimiento tipo Frank – van der Merwe por capas.

Una situación opuesta a la anterior tiene lugar cuando los átomos que forman los núcleos tienen una energía superficial inferior a la del sustrato. La ecuación de Young se convierte en:

$$\Gamma_{s-v} = \Gamma_{n-s} + \Gamma_{n-v} \quad (4.5)$$

y esto ocurre cuando el ángulo de contacto es $\theta \sim 0^\circ$ (Fig. 4.1c). En este caso, el depósito “moja” la superficie del sustrato, generando un crecimiento por capas continuas. La formación de una capa conlleva en sí la creación de islas que, a diferencia del caso precedente, llegan a tener solo el espesor de una monocapa antes de coalescer. Este modelo de crecimiento se denomina como de *Frank – van der Merwe* (Fig. 4.1b) y es característico del proceso de nucleación de semiconductores sobre semiconductores u óxidos sobre óxidos.

En nuestro caso, podemos suponer que la nucleación de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (o vidrios HMO) sobre sustratos como vidrio convencional, SiO₂ o carbón seguirá el modelo de Frank – van der Merwe ya que la energía libre superficial del Al₂O₃ policristalino es $\sim 650-925 \text{ mJ/m}^2$,^{9,12} y la energía superficial de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ se espera sea menor que la del material cristalino y por tanto se aproxime a la del SiO₂ e incluso a la del carbón.

Crecimiento Stranski – Krastanov mixto.

Para materiales como los metales crecidos sobre metales o sobre semiconductores, el mecanismo de nucleación es mixto. El balance energético inicial favorece un crecimiento del tipo Frank – van der Merwe (ángulo de contacto nulo), pero debido a tensiones en la intercara del material depositado con el sustrato, dicho proceso se interrumpe para dar lugar a la formación de islas tridimensionales cuya formación permite disminuir la energía del sistema. Este modelo de crecimiento mixto se denomina de *Stranski – Krastanov* (Fig. 4.1b).

4.2. Producción de nanopartículas de Au en superficie

La versatilidad del PLD permite controlar la morfología del sistema de NPs a través de diferentes parámetros experimentales como, por ejemplo, el número total de pulsos y la fluencia del láser utilizado para la ablación del blanco de Au. Estos determinan, respectivamente, el [Au] y la energía cinética de las especies que llegan al sustrato y, por tanto, juegan un papel importante en la dinámica de nucleación y crecimiento.

Para estudiar la evolución de la morfología y propiedades ópticas de las NPs en función del [Au] se ha producido una serie de muestras con NPs de Au sobre una superficie variando el número de pulsos láser sobre el blanco de Au y manteniendo constantes el resto de los parámetros de depósito. Con el fin de que las NPs nucleen sobre la misma superficie cuando se utilizan sustratos diferentes, se produce primero una capa de 10 nm de α -Al₂O₃ mediante la ablación del blanco de Al₂O₃ seguida de la ablación del blanco de Au. En todos los casos se ha utilizado los mismos parámetros de ablación: una presión residual 5×10^{-6} mbar y una fluencia del láser de ~ 2.7 J/cm². Para este estudio se ha utilizado la configuración estándar del sistema de PLD con el sustrato y el blanco enfrentados y separados 40 mm, es decir un desplazamiento angular de 0° respecto al eje del plasma (véase la Fig. 3.2). Puesto que en esta configuración, la distribución de material en el sustrato no es homogénea, todos los resultados que se presentan se refieren al centro del depósito donde el espesor es máximo. En la Fig. 4.2 se esquematiza la estructura de las muestras de esta serie que se denominan AIO_PXXX_onⁱⁱ y en la Tabla 4.1 se resumen sus características.

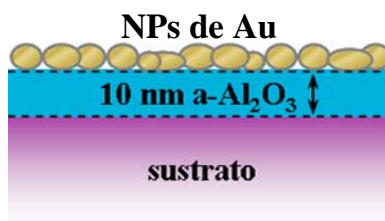


Fig. 4.2 – Esquema de la estructura de las muestras de la serie con NPs de Au sin cubrir.

ⁱⁱ La nomenclatura general utilizada para las muestras descritas en este capítulo consiste en: la primera parte del nombre indica la superficie de nucleación de las NPs (AIO significa α -Al₂O₃), la segunda parte representa el parámetro que se ha variado (P significa número de pulsos en el blanco de Au) y XXX el valor de dicho parámetro. El sufijo “on” indica que las NPs de Au están producidas sobre la capa de α -Al₂O₃ y por tanto están descubiertas.

Muestra	# pulsos sobre		[Au] $\times 10^{15}$ (at/cm ²)
	Au	Al ₂ O ₃	
AIO_P180_on	180	2840	3.4
AIO_P340_on	340		5.5
AIO_P640_on	640		11.0
AIO_P720_on	720		12.0

Tabla 4.1 – Parámetros de producción de la serie AIO_PXXX_on.

4.2.1 Propiedades morfológicas

En la Fig. 4.3 se presenta la evolución de [Au] con el número de pulsos láser utilizados sobre el blanco de Au en la serie de muestras AIO_PXXX_on. Se observa que, dentro del intervalo de contenidos estudiado, [Au] que representa el número de átomos “depositados” es proporcional al número de pulsos láser, es decir al número de átomos arrancados del blanco metálico. Este resultado está de acuerdo con lo publicado anteriormente por el GPL-IO tanto en Au como en otros metales al producir NPs metálicas por PLD.^{4,13}

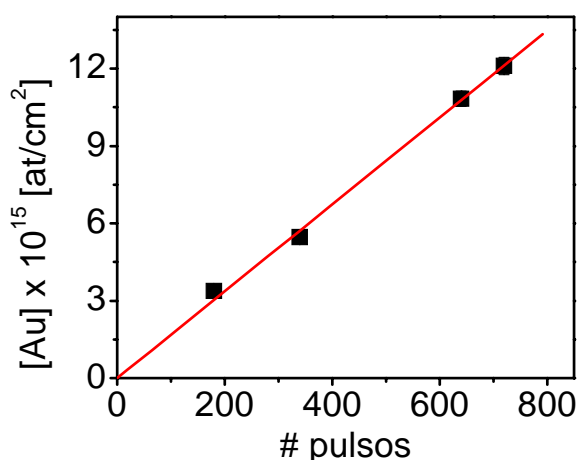


Fig. 4.3 – Evolución de [Au] en las muestras AIO_PXXX_on en función del número de pulsos láser sobre el blanco de Au. La línea roja continua representa el mejor ajuste de los datos experimentales.

La Fig. 4.4 muestra la evolución de la morfología de las NPs con [Au]. Las imágenes TEM ilustran las fases sucesivas del proceso de crecimiento descrito en el apartado 4.1 y demuestran, tal y como se esperaba, que el crecimiento es de tipo Volmer-Weber ya que se forman islas tridimensionales aisladas. Las imágenes ponen de manifiesto que en las dos muestras con $[Au] > 5.5 \times 10^{15}$ at/cm², existen dos grupos de NPs que tienen un comportamiento diferente al variar [Au]. El primer grupo se compone de NPs con formas

irregulares y dimensiones que aumentan a medida que aumenta [Au], en parte debido a la coalescencia de NPs próximas. La distribución de tamaño y formas de las NPs dentro de este grupo se ensancha a medida que aumenta [Au]. El segundo grupo consiste en NPs con diámetro promedio ≤ 2 nm y forma circular cuya morfología no varía al aumentar [Au]. En la Tabla 4.2 se resumen los datos del análisis morfológico llevado a cabo según lo descrito en el apartado 3.5 excepto para la muestra AIO_P180_on para la que no se dispone de imágenes TEM. Los datos incluidos se refieren al primer grupo de NPs cuando la distribución es bimodal y este criterio será el que se utilice de ahora en adelante en esta memoria. Los detalles morfológicos se completan con el porcentaje de NPs que tienen relación de aspecto cercana a la unidad ($R < 1.2$), que da una idea de la fracción de NPs con forma circular o casi-circular.

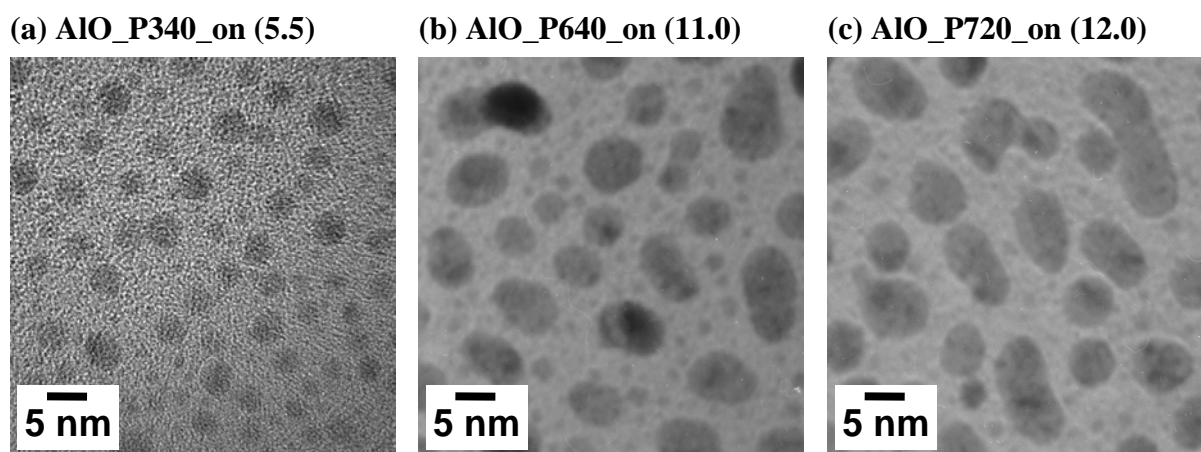


Fig. 4.4 – Imágenes TEM en sección planar de las muestras de la serie AIO_PXXX_on. El valor de [Au] x 10¹⁵ at/cm² correspondiente se indica entre paréntesis al lado del nombre de cada muestra.

Muestra	AIO_P340_on	AIO_P640_on	AIO_P720_on
[Au] x 10 ¹⁵ (at/cm ²)	5.5	11.0	12.0
tipo de morfología	monomodal	bimodal	bimodal
eje mayor promedio $\langle b \rangle$ (nm)	3 ± 1	7 ± 1	9 ± 3
eje menor promedio $\langle a \rangle$ (nm)	3 ± 1	5 ± 1	6 ± 1
diámetro promedio $\langle \Phi \rangle$ (nm)	3 ± 1	6 ± 1	7 ± 2
relación de aspecto R	1.0	1.4	1.5
densidad superficial x 10 ¹¹ (NPs/cm ²)	42	17	11
# NPs (%) con $R \leq 1.2$	55	40	35
área cubierta (%)	25 ± 12	30 ± 10	41 ± 9
fracción volúmica estimada (%)	17 ± 3	20 ± 7	28 ± 7

Tabla 4.2 – Resultados del análisis morfológico de las muestras de la serie AIO_PXXX_on.

La existencia de dos grupos de NPs está de acuerdo con los trabajos previos del GPL-IO en los que se ha observado que parte del metal que llega al sustrato (típicamente $[M] \leq 2 \times 10^{15} \text{ at/cm}^2$) se implanta dentro de él cuando la masa atómica del metal es elevada (Ag, Au, Bi).^{2,4,14,15} Ello da lugar a la formación de NPs con $\langle \Phi \rangle \leq 2 \text{ nm}$ a una profundidad de 1-1.5 nm. En la Fig. 4.5 se presentan imágenes TEM en sección transversal y planar tomadas de la ref. 4, de NPs de Au producidas con la misma fluencia utilizada para la serie AIO_PXXX_on y con $[Au] = 7.5 \times 10^{15} \text{ at/cm}^2$. La imagen en sección transversal muestra que el grupo de NPs pequeñas se encuentra efectivamente por debajo del grupo de NPs mayores y formas irregulares. Estas NPs producidas en el seno del sustrato son probablemente las que corresponden al grupo de NPs pequeñas de la serie AIO_PXXX_on cuyo tamaño no varía al aumentar $[Au]$. A partir de imágenes TEM en sección planar no se puede distinguir entre NPs pequeñas ($\langle \Phi \rangle \leq 2 \text{ nm}$) producidas sobre la superficie del sustrato o implantadas en el sustrato. Por ello, y por el hecho de que la contribución del grupo de NPs pequeñas es reducida, en el resto del capítulo, aún distinguiendo entre muestras con crecimiento monomodal o bimodal, no se hace referencia a las características de las NPs con tamaño promedio $\leq 2 \text{ nm}$ en el caso de distribuciones bimodales.

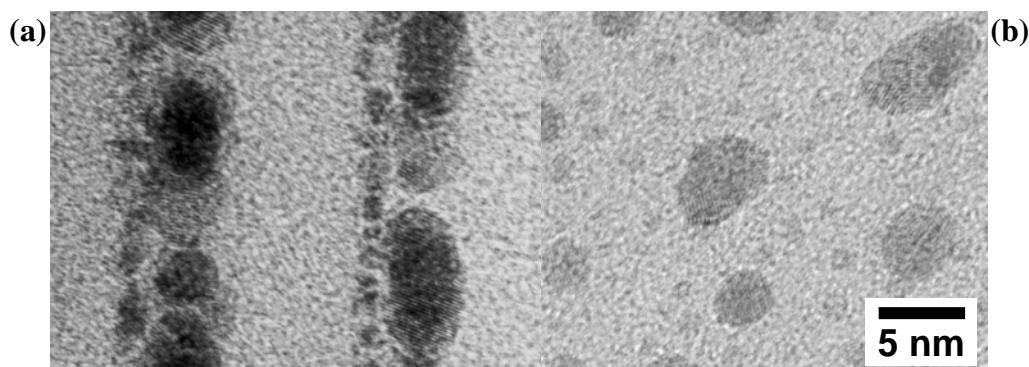


Fig. 4.5 – Imágenes TEM en sección transversal (a) y en sección planar (b) de una muestra de NPs de Au producidas por PLD con $[Au]=7.5 \times 10^{15} \text{ at/cm}^2$ tomadas de la ref. 4.

En la Fig. 4.6 se muestra la evolución del diámetro promedio de las NPs medido en el plano de la muestra y su densidad superficial en función de $[Au]$. Se observa que, en el intervalo de $[Au]$ estudiado, el tamaño de las NPs aumenta mientras que la densidad superficial de NPs disminuye, ambos linealmente con $[Au]$.

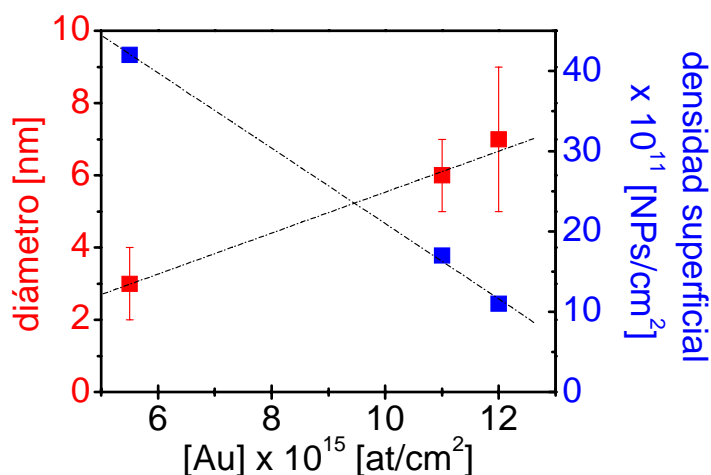


Fig. 4.6 – Variación del diámetro promedio medido en el plano de la muestra (■) y de la densidad superficial de NPs (■), en función de [Au] en las muestras de la serie AIO_PXXX_on.

Utilizando el procedimiento descrito en el apartado 3.5 se ha calculado el área cubierta por el metal y la fracción volúmica (Fig. 4.7), suponiendo que la altura de las NPs metálicas producidas por PLD aumenta de manera reducida al aumentar [Au] con respecto a las dimensiones en el plano.^{14,16,17,18,19} Apoyándonos en estos trabajos previos del GPL-IO, se ha supuesto que las NPs son aproximadamente esféricas para $[Au] \leq 5.5 \times 10^{15} \text{ at/cm}^2$ y se consideran elipsoides prolatos (Fig. 2.3) para $[Au] > 5.5 \times 10^{15} \text{ at/cm}^2$. Se observa que ambas magnitudes aumentan al aumentar [Au].

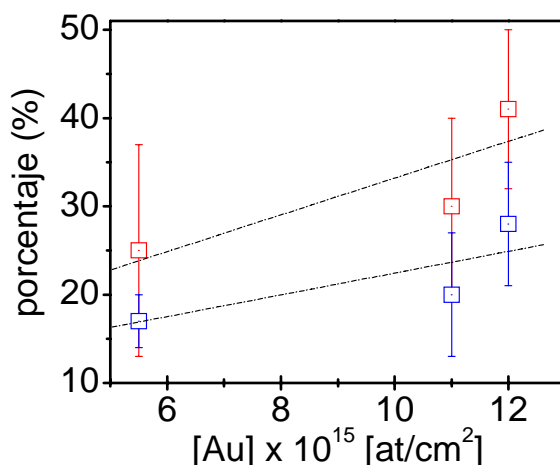


Fig. 4.7 – (□) Fracción de área cubierta por las NPs de Au y (□) fracción volúmica de Au, en función de [Au] para las muestras de la serie AIO_PXXX_on.

Los resultados obtenidos del análisis de la morfología de las NPs ponen de manifiesto que el número de pulsos láser sobre el blanco de Au, la cantidad de metal depositado y el tamaño y forma de las NPs están relacionados entre sí. En particular, para la fluencia utilizada, se ha determinado que el intervalo de producción de NPs aisladas corresponde a un

número de pulsos entre 180-720, por encima del cual se alcanza el umbral de percolación y se forman estructuras filamentosas.

4.2.2 Propiedades ópticas

En la Fig. 4.8a, se presentan los espectros de extinción de las muestras de la serie AIO_PXXX_on. Se ha incluido el espectro obtenido en una capa continua de Au con un espesor de 4 nm. Para la muestra con el menor [Au], la extinción disminuye al aumentar la longitud de onda desde el UV cercano hasta el IR cercano, y no se aprecia claramente la SPR.

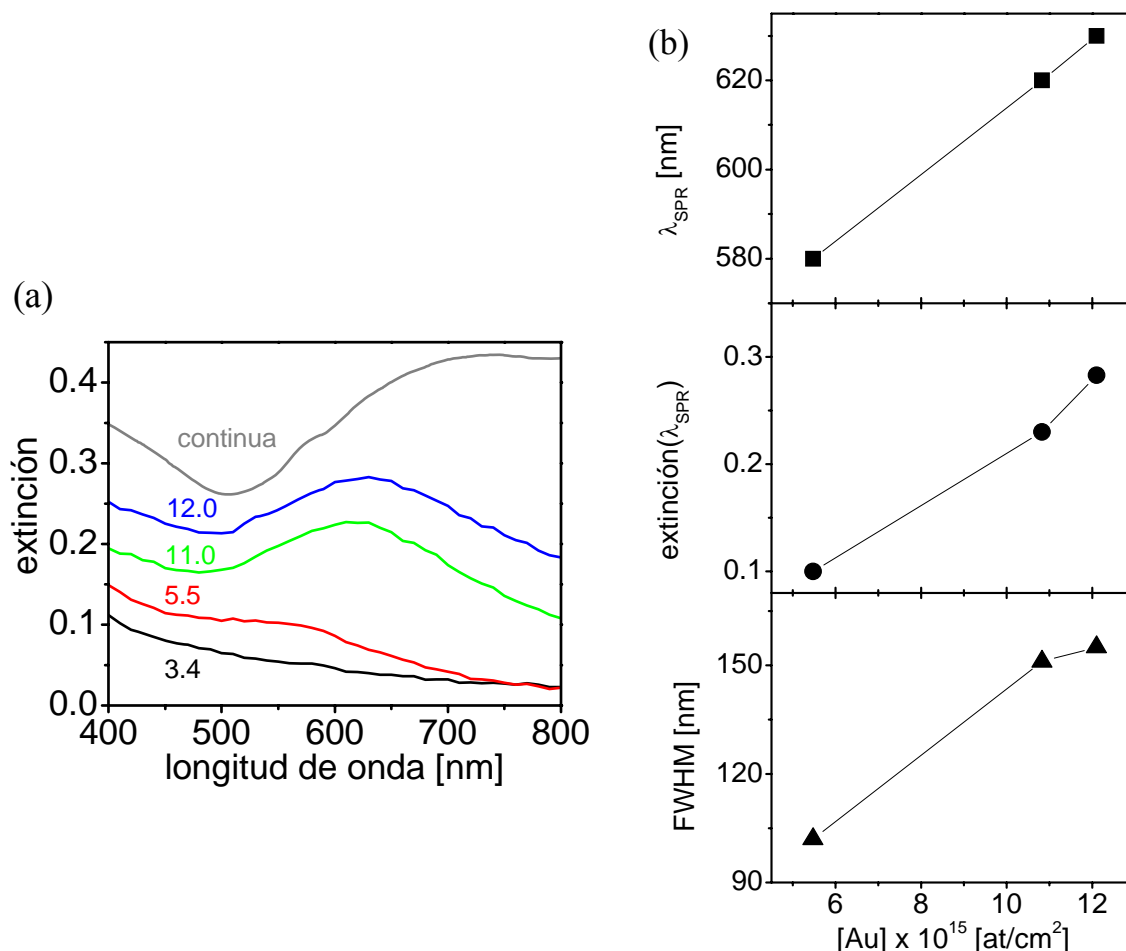


Fig. 4.8 – (a) Espectros de extinción asociados a las muestras de la serie AIO_PXXX_on. Los números indican el valor de [Au] x 10¹⁵ en cada muestra. (b) Evolución de la longitud de onda, el valor de la extinción y la anchura de la SPR en función de [Au].

Al aumentar [Au], la respuesta óptica cambia de manera significativa y la banda asociada a la SPR aparece claramente para valores de [Au] $\geq 5.5 \times 10^{15}$ at/cm². A medida que [Au] aumenta, la SPR se hace más evidente, se desplaza hacia el rojo y aumenta su

anchura. La extinción aumenta no solo en la región de la SPR sino en todo el intervalo espectral estudiado y en mayor proporción en el IR cercano. Finalmente, aumentando el [Au] hasta la lámina continua de 4 nm, la resonancia asociada a la SPR desaparece. Coherentemente con lo discutido en el apartado 3.3.1 y dado que la relación de aspecto de las NPs de la serie AIO_PXXX_on es $R \leq 1.4$, no se ha observado en ningún caso desdoblamiento de la SPR.

Para visualizar mejor la evolución de los cambios descritos en los espectros de extinción, se presenta en la Fig. 4.8b la evolución de la longitud de onda, valor de la extinción y FWHM de la SPR con [Au]. Se observa que el máximo de la SPR se desplaza hacia el rojo a la vez que aumenta su anchura y el valor de la extinción se multiplica por un factor ~ 3 .

4.2.3 Relación entre morfología y propiedades ópticas de las nanopartículas

Los resultados obtenidos muestran como los cambios en la morfología de las NPs van acompañados por cambios en los espectros de extinción de las muestras. Esta relación entre morfología y respuesta óptica del sistema de NPs se ha simulado en el marco de la teoría de medio efectivo de MG para NPs con tamaño igual al valor promedio de la distribución de tamaños de la muestra AIO_P720_on (Tabla 4.2): $b = 8$ nm y $a = c = 6$ nm. Con el fin de visualizar el impacto de la dispersión de tamaños y formas en el espectro de extinción, también se ha calculado los espectros de extinción para NPs con tamaños aproximadamente iguales a los de los extremos de la distribución de tamaños de esta muestra. Los resultados obtenidos se muestran en la Fig. 4.9 donde se ve que el espectro experimental se puede entender como una “suma” de los espectros asociados a los diferentes grupos monodispersos de NPs. La resonancia asociada a las NPs más pequeñas, y por tanto esféricas, (línea negra) aparece desplazada hacia el azul con respecto al máximo del espectro experimental y, también, con respecto al espectro calculado para los valores centrales de la distribución de tamaños. De la misma forma, el espectro asociado a las NPs más alargadas está desplazado hacia el rojo. Los valores de extinción de los espectros calculados se han normalizado al valor de la extinción obtenida experimentalmente para una mejor visualización. Este análisis sugiere que el ensanchamiento de la SPR al aumentar [Au] está asociado al aumento de la dispersión de tamaños y formas que resultan de los procesos de coalescencia.

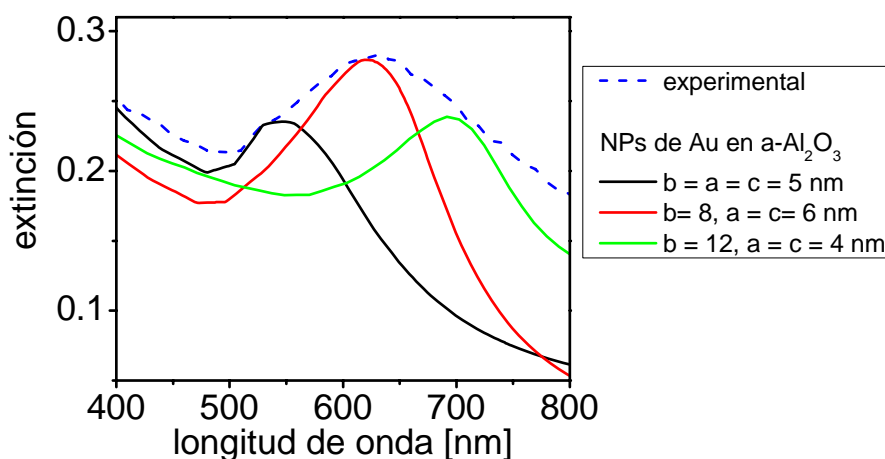


Fig. 4.9 – Espectro de extinción experimental de la muestra AIO_P720_on y espectros calculados usando el modelo de MG considerando una fracción volúmica $p = 0.28$ de NPs de Au en una matriz de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ con las dimensiones y formas que resultan del análisis morfológico en esta muestra. El valor de la extinción de los espectros calculados se ha normalizado al valor experimental a la longitud de onda de la SPR del espectro calculado.

La respuesta óptica de las muestras a longitudes de onda distintas de la SPR (Fig. 4.8) también está directamente relacionada con la morfología de las NPs. En la zona del visible - UV cercano, aumenta con $[\text{Au}]$ al disminuir la relación superficie volumen, es decir cuando las NPs son más grandes.²⁰ En la zona del IR cercano, la extinción aumenta con $[\text{Au}]$ debido en parte al aumento del tamaño de las NPs y en parte al ensanchamiento de la distribución de tamaños. No obstante, el porcentaje de área cubierta también aumenta y conduce a una reducción de la separación entre NPs, lo que podría facilitar la aparición de interacciones multipolares entre ellas.^{21,22,23}

La relación descrita entre $[\text{Au}]$, morfología y respuesta óptica de las NPs es general y se aplica a todas las muestras estudiadas en esta tesis. El hecho de que en la respuesta óptica de la muestra AIO_P180_on no se aprecie una SPR no significa necesariamente que no haya NPs, sino que la SPR puede estar enmascarada por otro efecto. Teniendo en cuenta resultados previos y el $[\text{Au}]$ de esta muestra, se puede suponer que contiene NPs esféricas con $\langle \Phi \rangle < 3$ nm (véase apartado 4.2.1). A esta morfología correspondería una SPR muy poco pronunciada cuyo máximo se situaría en una región espectral donde la contribución de las transiciones interbanda es muy importante y, por tanto, puede enmascarar la propia resonancia. En el resto de las muestras, la SPR aumenta su anchura y se desplaza al rojo de acuerdo con lo descrito en la Fig. 4.9, separándose de la absorción relacionada con las transiciones interbanda y haciéndose por tanto más visible.

4.3. Producción de nanopartículas de Au inmersas en a-Al₂O₃

Muchas aplicaciones requieren producir sistemas materiales en los que las NPs estén inmersas en un medio (generalmente dieléctrico) bien para protegerlas e impedir su oxidación/deterioro o para producir un material nanocompuesto. Por ello es importante estudiar y controlar los efectos que el recubrimiento puede producir en la morfología de las NPs. Para ello hemos recubierto las NPs con a-Al₂O₃. Este estudio se ha realizado en primer lugar manteniendo constante la fluencia láser utilizada para la ablación del blanco del recubrimiento y variando el número de pulsos láser en el blanco de Au. Ello permite analizar si los efectos del recubrimiento dependen del tamaño/forma inicial de las NPs. En segundo lugar, se ha mantenido constante el número de pulsos láser en el blanco de Au, es decir la morfología inicial de las NPs, y se ha variando la fluencia láser utilizada sobre el blanco utilizado para producir el recubrimiento con el fin de analizar si los efectos del recubrimiento dependen de la energía cinética de las especies.

En la Fig. 4.10 se presenta de forma esquemática la estructura de las muestras con NPs de Au inmersas en a-Al₂O₃ obtenidas por ablación alternada de los blancos de Al₂O₃ y Au. El recubrimiento rellena primero los huecos entre las NPs y acaba generando una capa continua de a-Al₂O₃. La “capa” en la que se distribuyen las NPs es por tanto una capa nanocompuesta formada por NPs de Au inmersas en a-Al₂O₃.

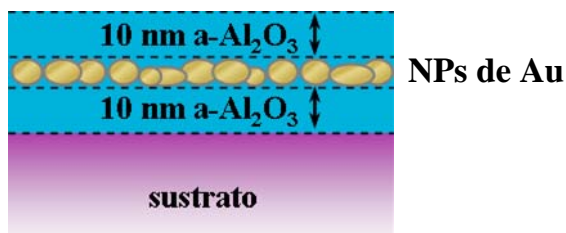


Fig. 4.10 – Estructura de las muestras con NPs de Au cubiertas con a-Al₂O₃.

4.3.1 Influencia del recubrimiento de a-Al₂O₃

Las muestras estudiadas en esta primera parte se han preparando produciendo en primer lugar una capa de a-Al₂O₃ seguida de las NPs de Au, y utilizando en ambas, las condiciones de las muestras de la serie AIO_PXXX_on. Las NPs se han cubierto a continuación con una capa de a-Al₂O₃ producida en las mismas condiciones que la primera capa de a-Al₂O₃. Esta

serie de muestras se denomina AIO_PXXX_inⁱⁱⁱ y es importante hacer notar que el número de pulsos sobre el blanco de Au en esta serie de muestras es el mismo que en la serie AIO_PXXX_on y por tanto se garantiza que la cantidad de Au depositada sobre el sustrato durante la ablación del blanco de Au en cada par de muestras “on” e “in” es la misma. Nos referiremos a ella a partir de ahora como $[Au]_{on}$ mientras que el contenido de metal en la misma muestra una vez las NPs se han recubierto se denominará $[Au]_{in}$. Las variaciones que se observen en la morfología de las NPs y las propiedades de las muestras “in” con respecto a las muestras de la serie “on” descritas en el apartado anterior han de tener por tanto su origen en efectos causados por el recubrimiento de las NPs con $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

En la Fig. 4.11a se representa la evolución de $[Au]_{in}$ y $[Au]_{on}$ con el número de pulsos láser en el blanco de Au que sabemos es proporcional a la cantidad de Au inicialmente depositada, es decir $[Au]_{on}$. Los resultados muestran claramente que la producción de la capa de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ encima de las NPs de Au hace que $[Au]_{in}$ sea sensiblemente menor que $[Au]_{on}$. Asimismo, mientras $[Au]_{on}$ es lineal con el número de pulsos como se vio en la Fig. 4.3, la evolución de $[Au]_{in}$ presenta un cambio de pendiente para contenidos de $[Au] \sim 2.6 \times 10^{15}$ at/cm². Estas diferencias se aprecian mejor en la Fig. 4.11b donde se presenta la variación de la relación $[Au]_{in}/[Au]_{on}$ respecto a $[Au]_{on}$. Se observa claramente que el efecto principal del recubrimiento es una reducción de $[Au]$ que varía entre $\sim 34\%$ y $\sim 53\%$ y que esta reducción es más importante cuando las NPs son más pequeñas, es decir para valores menores de $[Au]_{on}$.

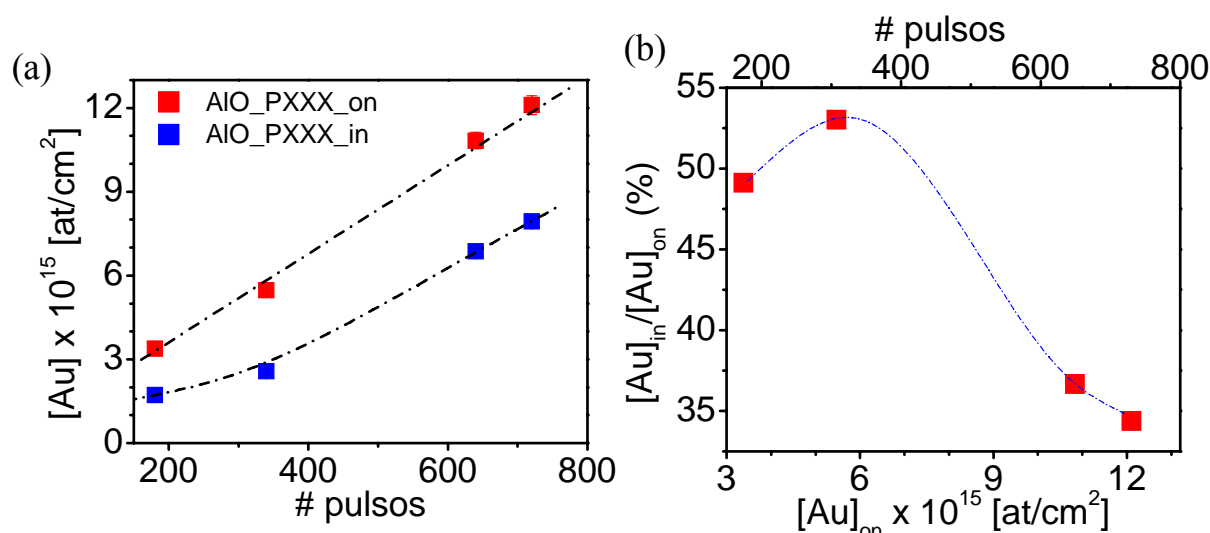


Fig. 4.11 – (a) Evolución del (■) $[Au]_{in}$ y (■) $[Au]_{on}$ en las muestras de las series AIO_PXXX_in/on en función del número de pulsos en el blanco de Au. (b) Evolución del cociente $[Au]_{in}/[Au]_{on}$ en función de $[Au]_{on}$ (eje inferior) ó el número de pulsos láser en el blanco de Au (eje superior).

ⁱⁱⁱ El sufijo “in” indica que las NPs están inmersas en $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, siendo ésta la única diferencia con respecto a las muestras de la serie AIO_PXXX_on descrita en el apartado 4.2.

En la Fig. 4.12 y en la Tabla 4.3 se presentan las imágenes TEM obtenidas en las muestras de la serie AIO_PXXX_in y el resumen de los resultados del análisis morfológico respectivamente. El primer resultado a destacar es que las NPs de la serie “in” tienen formas más regulares, casi circulares, y dimensiones más reducidas que las de la serie “on” (Fig. 4.4), lo que es coherente con su menor $[Au]_{in}$. De manera análoga a lo que ocurría para la serie “on”, no se aprecia distribución bimodal en las dos muestras con menor $[Au]_{in}$ (AIO_P180_in y AIO_P340_in) y las NPs tienen forma circular. Al aumentar $[Au]_{in} > 3 \times 10^{15} \text{ at/cm}^2$ se manifiesta el crecimiento bimodal descrito para la serie “on”.

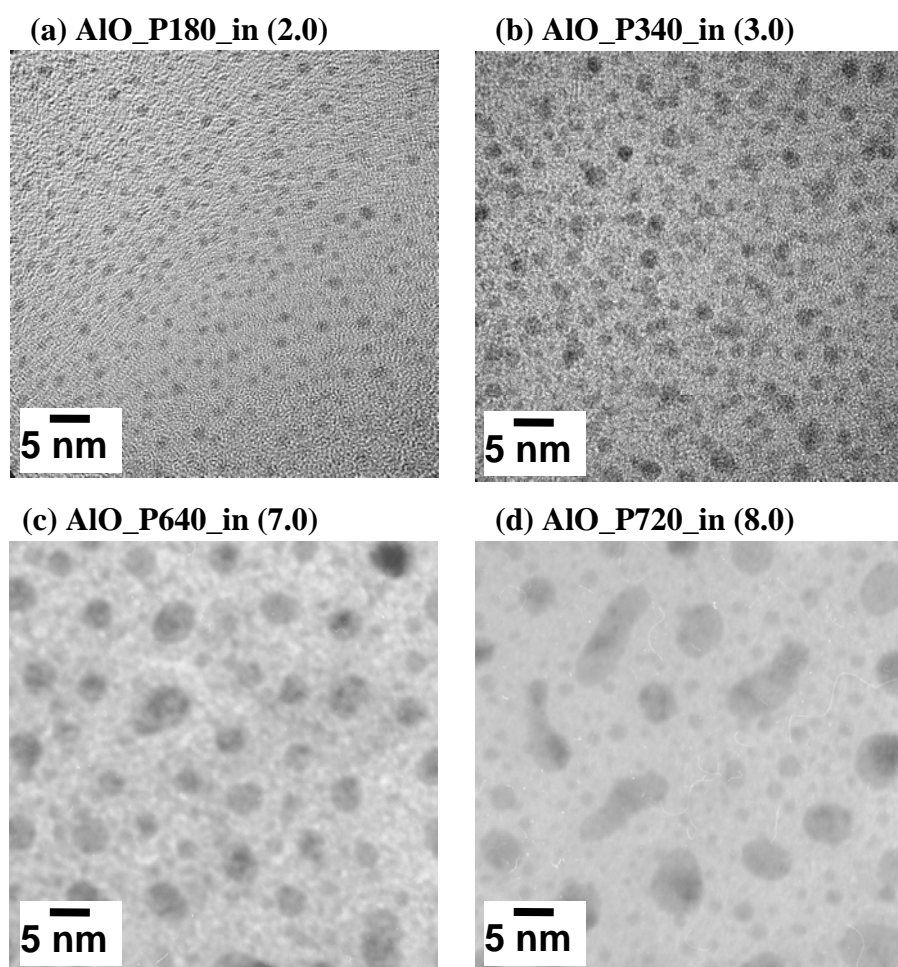


Fig. 4.12 – Imágenes TEM en sección planar de las muestras de la serie AIO_PXXX_in. El valor de $[Au] \times 10^{15} \text{ at/cm}^2$ correspondiente se indica entre paréntesis al lado del nombre de cada muestra.

Muestra	AIO_P180_in	AIO_P340_in	AIO_P640_in	AIO_P720_in
[Au] x 10 ¹⁵ (at/cm ²)	2.0	3.0	7.0	8.0
tipo de morfología	monomodal	monomodal	bimodal	bimodal
eje mayor promedio $\langle b \rangle$ (nm)	1.0 ± 0.5	2 ± 1	4 ± 1	7 ± 1
eje menor promedio $\langle a \rangle$ (nm)	1.0 ± 0.5	2 ± 1	3 ± 1	5 ± 1
diámetro promedio $\langle \Phi \rangle$ (nm)	1.0 ± 0.5	2 ± 1	3.5 ± 0.5	5 ± 1
relación de aspecto R	1.0	1.0	1.3	1.4
densidad superficial x 10 ¹¹ (NPs/cm ²)	87	79	14	10
# NPs (%) con $R \leq 1.2$	67	60	52	38
área cubierta (%)	7 ± 5	9 ± 6	15 ± 5	20 ± 9
fracción volúmica estimada (%)	5 ± 3	6 ± 4	10 ± 4	13 ± 6

Tabla 4.3 – Resultados del análisis morfológico de las muestras de la serie AIO_PXXX_in.

La Fig. 4.13a muestra la evolución del diámetro promedio de las NPs con el número de pulsos en el blanco de oro. Se observa que mientras en las muestras “on” el diámetro sigue el comportamiento lineal descrito en la Fig. 4.11, el comportamiento deja de ser lineal en las muestras “in”. Además, los diámetros son siempre menores en las muestras “in” que en la correspondiente muestra “on”. Si representamos el diámetro de las NPs en función del [Au] de cada muestra (Fig. 4.13b), vemos que todas las muestras siguen la misma evolución lineal. Estos resultados son coherentes demuestran por tanto que el diámetro promedio es una función exclusiva del [Au] independientemente de que las NPs estén cubiertas o sin cubrir. La Fig. 4.14 muestra que el área cubierta y la fracción volúmica del metal aumentan de forma similar en ambas muestras a medida que aumenta el número de pulsos en el blanco de Au o [Au]_{on}, siendo los valores siempre más elevados en la serie “on” que en la serie “in”. Es importante reseñar aquí que el recubrimiento no parece afectar a la morfología de las NPs pequeñas de las muestras con crecimiento bimodal.

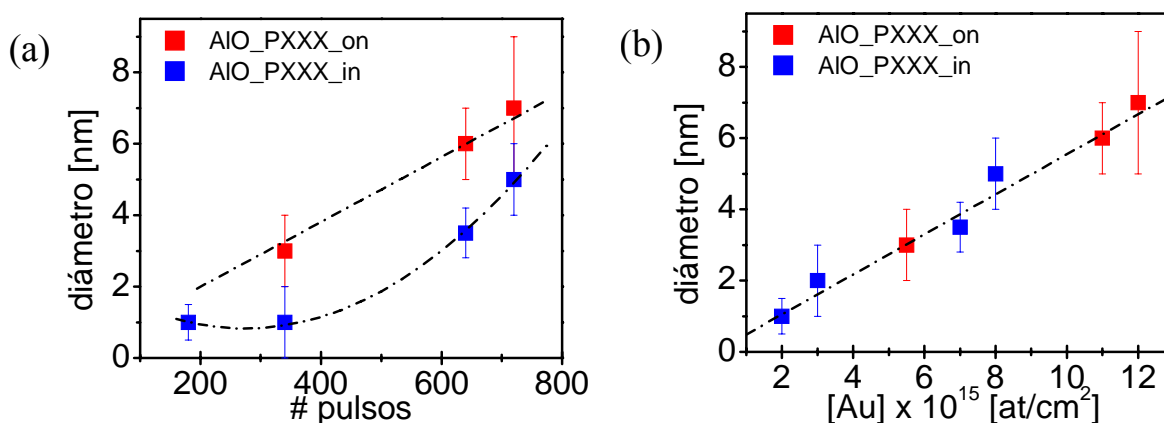


Fig. 4.13 – Evolución del diámetro promedio de las NPs en el caso de las muestras de las series AIO_PXXX_on/in en función del (a) número de pulsos en el blanco de Au y (b) de [Au] de cada muestra.

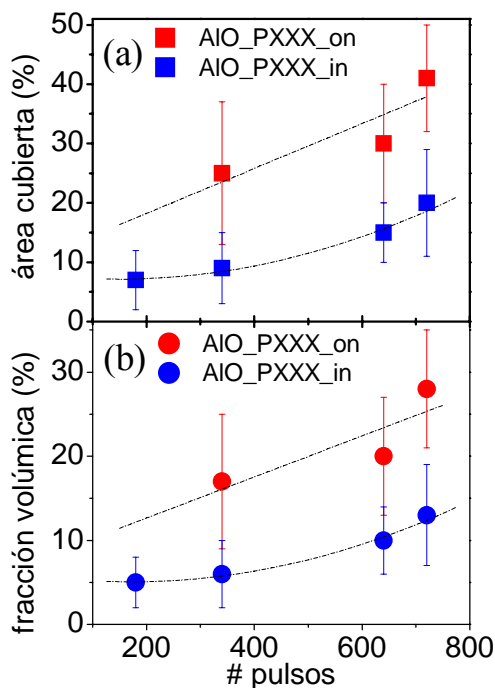


Fig. 4.14 – Evolución (a) del porcentaje de área cubierta por las NPs y (b) de la fracción volúmica de metal, en función del número de pulsos, en las muestras de las series AIO_PXXX_on/in.

Los espectros de extinción de las muestras de la serie “in” se presentan en la Fig. 4.15 y recuerdan a los de la serie “on” (Fig. 4.8a). Igual que en esta serie, la banda asociada a la SPR para $[Au]_{in} < 5 \times 10^{15}$ at/cm² está enmascarada por las transiciones interbanda y no se distingue con claridad. Para valores de $[Au]_{in}$ mayores, la SPR se distingue claramente, se desplaza hacia el rojo y la extinción aumenta en todo el intervalo espectral analizado al aumentar $[Au]_{in}$. Los parámetros característicos asociados a la SPR de las muestras de las series AIO_PXXX_on y AIO_PXXX_in se presentan en la Fig. 4.15b en función del número de pulsos en el blanco de Au (o $[Au]_{on}$). Se observa que tanto la posición del máximo de la SPR, como la extinción correspondiente y el ancho de banda se reducen considerablemente en las muestras de la serie “in” respecto a las de la serie “on” coherentemente con los cambios descritos en la morfología de las NPs al recubrirlas con α -Al₂O₃. El efecto principal del recubrimiento es la reducción del tamaño y de la dispersión de formas haciendo que las NPs sean más circulares. Ello hace que la SPR esté desplazada hacia longitudes de onda más cortas y muy próxima a la longitud de onda característica de las NPs de Au esféricas.²⁴

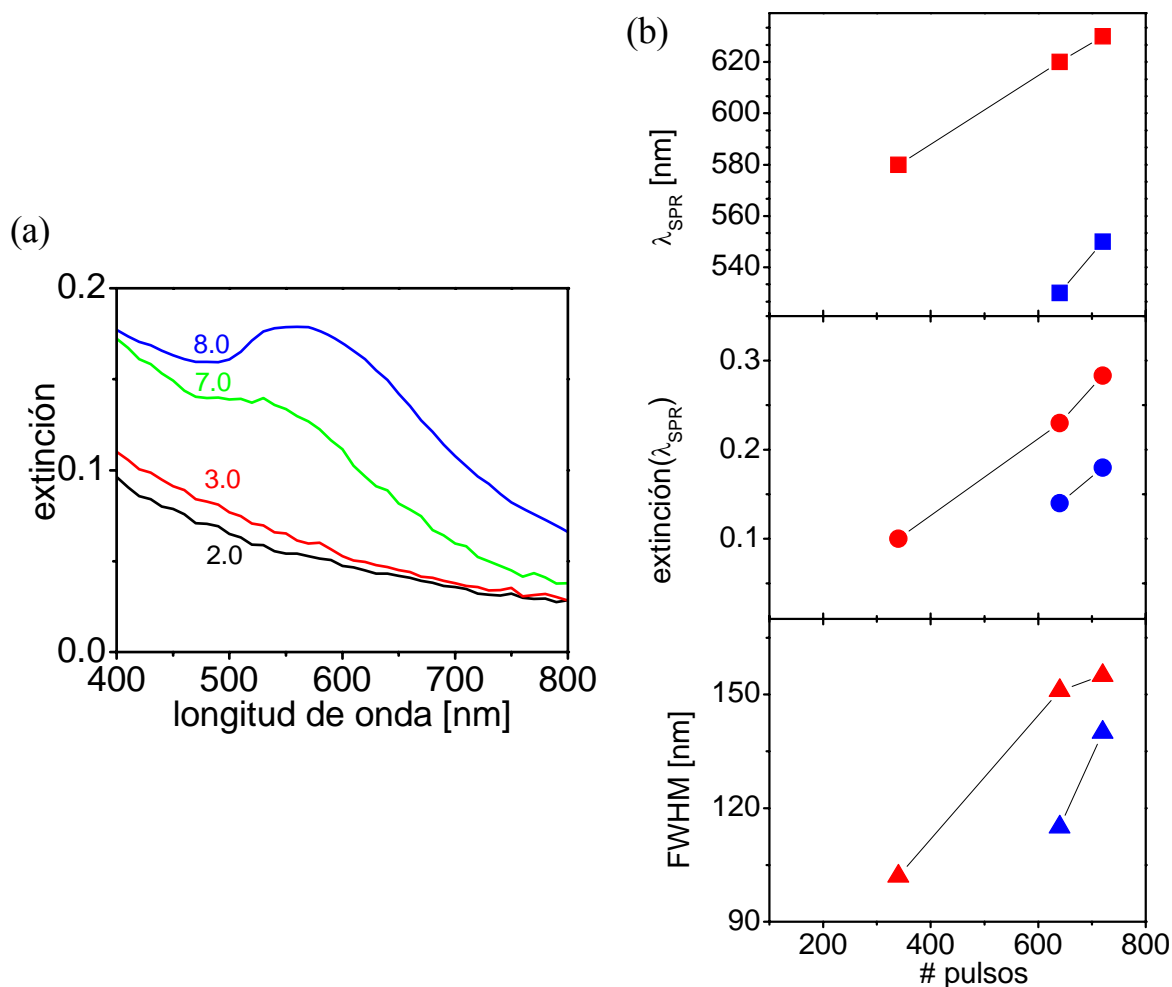


Fig. 4.15 – (a) Espectros de extinción de las muestras de la serie AIO_PXXX_in. (b) Evolución de la longitud de onda, el valor de la extinción y la anchura de la SPR en función del número de pulsos en el blanco de Au para las muestras de las series AIO_PXXX_on (rojo) y AIO_PXXX_in (azul).

Al comparar los espectros de las muestras de las series “in” y “on”, hay que matizar que el medio que rodea las NPs en cada caso es diferente. En el caso “on”, las NPs están expuestas al aire por un lado y están en contacto con la capa de α -Al₂O₃ por el otro lado. Por tanto, aun cuando el índice de refracción “efectivo” no está bien definido, su valor en el caso “on” tiene que ser menor que el correspondiente al caso “in” en el que las NPs están rodeadas de α -Al₂O₃. En el apartado 2.1 se ha visto que al aumentar el índice de refracción del medio que rodea las NPs, el máximo de la SPR se desplaza hacia el rojo, aumenta la amplitud y se reduce el ancho de banda. La Fig. 4.15b muestra un comportamiento inverso lo que confirma que los cambios observados son consecuencias sobre todo de los cambios en la morfología de las NPs como resultado de su recubrimiento.

4.3.2 Influencia de la fluencia del láser utilizada para producir el recubrimiento de a-Al₂O₃

La fluencia utilizada para la ablación láser de un blanco afecta significativamente a la dinámica de expansión del plasma obtenido y, en consecuencia, a la dinámica de las especies en la superficie del sustrato (apartado 3.1). Por ello se ha estudiado el efecto que la fluencia utilizada para producir el recubrimiento de a-Al₂O₃ tiene en la morfología y respuesta óptica de las NPs de Au. En este estudio se han mantenido constantes las condiciones de depósito de la primera capa de a-Al₂O₃ e iguales a las de las series AIO_PXXX_on/in, mientras que para la capa de NPs de Au se han elegido los parámetros de la muestra AIO_P640_on (Tabla 4.1). Las muestras de esta serie se denominan AIO_FX.XF₀_in.^{iv} Al aumentar la fluencia entre $0.26F_0 = 0.7 \text{ J/cm}^2$ y $3.3F_0 = 9.1 \text{ J/cm}^2$, aumenta la eyección de material del blanco y, por tanto, no solo la energía cinética de la especie sino también el flujo de especies que llega al sustrato y por tanto la velocidad de depósito aumenta.²⁵ Con el fin de producir en todos los casos un recubrimiento de a-Al₂O₃ de aproximadamente 10 nm de espesor, ha sido necesario disminuir el número de pulsos al aumentar la fluencia, como se observa en la Tabla 4.4. La Fig. 4.16 muestra que la velocidad de depósito^v varía linealmente con la fluencia utilizada para la ablación del blanco de Al₂O₃. El umbral de formación de plasma de Al₂O₃ está cerca de 0.7 J/cm^2 ,²⁶ lo que hace que para esta fluencia el ritmo de depósito sea más lento que el determinado por la dependencia lineal. Para valores $\leq 0.7 \text{ J/cm}^2$, de hecho, la velocidad de depósito depende de la fluencia F como $e^{-1/F}$.

Muestra	Fluencia (J/cm ²)	# pulsos
AIO_F0.26F ₀ _in	0.7	17380
AIO_F0.7F ₀ _in	1.8	4000
AIO_F1.0F ₀ _in (AIO_P640_in)	2.7	2840
AIO_F2.3F ₀ _in	6.4	1490
AIO_F3.3F ₀ _in	9.1	980
AIO_F3.3F ₀ He_in (en 1×10^{-1} mbar de He)	9.1	1620

Tabla 4.4 – Fluencia y número de pulsos láser empleados en la ablación de Al₂O₃ en las muestras de la serie AIO_FX.XF₀_in.

^{iv} FX.XF₀ indica la fluencia utilizada para el blanco de Al₂O₃, siendo $F_0 = 2.7 \text{ J/cm}^2$ la fluencia láser utilizada en la series precedentes, AIO_PXXX_in/on.

^v Calculada según el procedimiento descrito en 3.3.1.

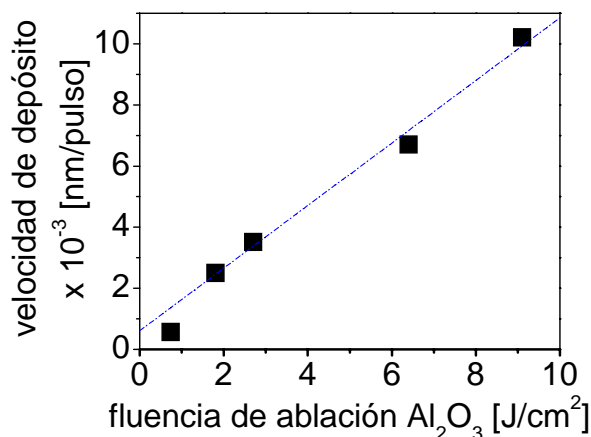


Fig. 4.16 – Variación de la velocidad de depósito de la capa de a- Al₂O₃ en función de la fluencia láser sobre el blanco de Al₂O₃.

En la Fig. 4.17 se representa $[Au]_{in}$ en función de la fluencia utilizada para la ablación del blanco de Al₂O₃. Se ve que $[Au]_{in}$ disminuye a medida que aumenta la fluencia. El hecho de que esta disminución es mayor cuanto mayor es la fluencia utilizada, sugiere que la pérdida de oro durante el recubrimiento ocurre debido a procesos de “arranque” del oro por parte de las especies que llegan al sustrato durante la ablación del Al₂O₃ ya que estos efectos son más importantes cuanto mayor es la energía cinética de las especies. La proporción de Au arrancada, calculada como $1 - \frac{[Au]_{in}}{[Au]_{on}}$, se representa en el recuadro de la Fig. 4.17 y se ve que llega a ser de hasta un ~ 55 % para la fluencia más elevada utilizada.

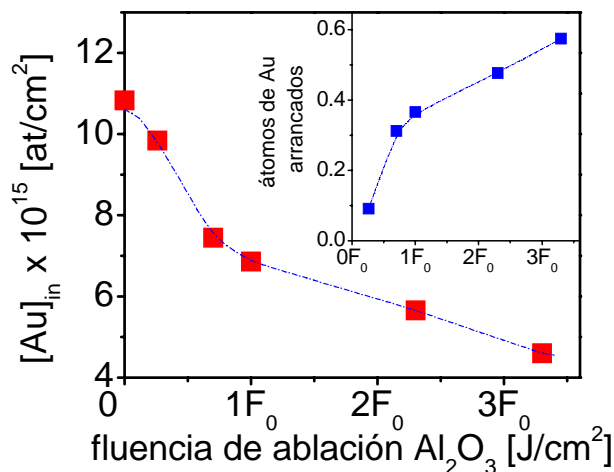


Fig. 4.17 – Evolución de $[Au]_{in}$ y porcentaje de átomos de Au arrancados (en recuadro) de las muestras de la serie AIO_FX.XF₀_in, en función de la fluencia láser utilizada para producir el recubrimiento de a-Al₂O₃. El dato a fluencia cero corresponde al $[Au]_{on}$ de todas las muestras antes de recubrir las NPs (y que se corresponde con el de la muestra AIO_P640_on).

Este proceso de “arranque” provocado por el recubrimiento tiene consecuencias importantes en la morfología de las NPs, como se observa en las imágenes TEM que se

presentan en la Fig. 4.18 y el resumen del análisis morfológico que se incluye en la Tabla 4.5. Los datos relativos a la muestra AIO_F1.0F₀_in corresponden a los de la muestra AIO_P640_in (véase Tabla 4.3). Todas las muestras se caracterizan por tener una distribución bimodal antes de recubrir similar a la de la muestra AIO_P640_on (Tabla 4.2). Asimismo, no se observan variaciones significativas en las características morfológicas de las NPs pequeñas como consecuencia del recubrimiento lo cual es coherente con el hecho de que la mayoría de ellas se encuentra efectivamente por debajo de la superficie (apartado 4.2.1). Las NPs grandes presentan formas más regulares y son casi circulares al aumentar la fluencia utilizada para la ablación del blanco de Al₂O₃ a excepción de la muestra obtenida con la fluencia láser más próxima al umbral de ablación del blanco de Al₂O₃, 0.3F₀, en la que [Au]_{in} y la morfología de las NPs son muy parecidos a los de la muestra sin recubrir (AIO_P640_on, Fig. 4.4b).

En la Fig. 4.19 se representa la evolución del diámetro promedio, el porcentaje de área cubierta y la fracción volúmica del metal en función de la fluencia utilizada para la ablación del blanco de Al₂O₃. Los datos correspondientes a la fluencia cero se refieren a la muestra sin cubrir, AIO_P640_on, es decir la muestra con el mismo [Au]_{on} que el que tienen todas las muestras de la serie AIO_FX.XF₀_in antes de recubrir las NPs. Los resultados muestran que el tamaño de las NPs, el área cubierta y la fracción volúmica se reducen de manera significativa al aumentar la fluencia de ablación del blanco de Al₂O₃.

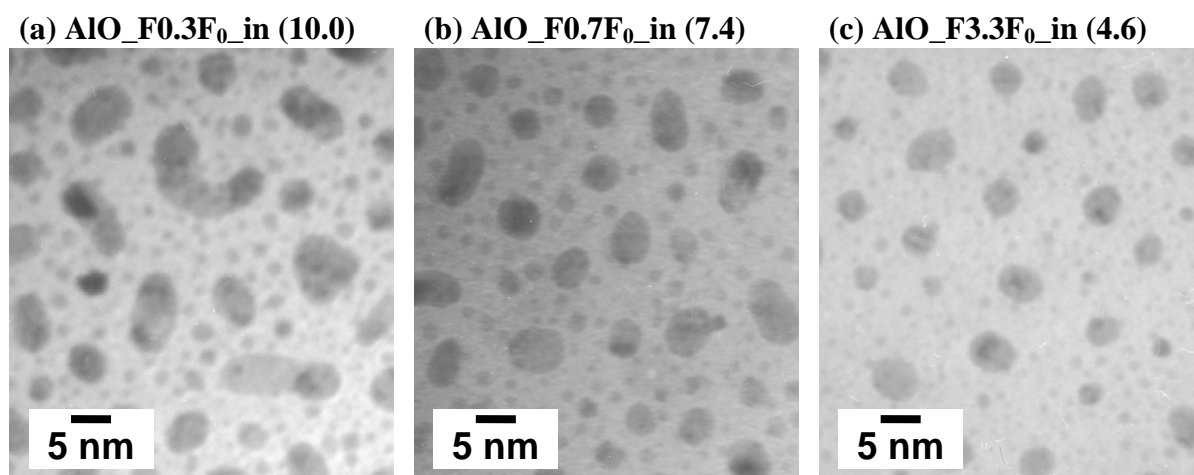


Fig. 4.18 – Imágenes TEM de una selección de las muestras de la serie AIO_FX.XF₀_in. El valor de [Au] x 10¹⁵at/cm² correspondiente se indica entre paréntesis al lado del nombre de cada muestra.

Muestra	AIO_F0.3F ₀ _in	AIO_F0.7F ₀ _in	AIO_F1.0F ₀ _in (ALO_P640_in)	AIO_F3.3F ₀ _in	AIO_F3.3F ₀ He _in
[Au] x 10 ¹⁵ (at/cm ²)	10.0	7.4	7.0	4.6	8.2
tipo de morfología	bimodal	bimodal	bimodal	bimodal	bimodal
eje mayor promedio < b > (nm)	7 ± 1	6 ± 2	4 ± 1	3 ± 2	5 ± 2
eje menor promedio < a > (nm)	5 ± 1	4 ± 1	3 ± 1	3 ± 1	4 ± 1
diámetro promedio < Φ > (nm)	6 ± 1	4 ± 1	3.5 ± 0.5	3 ± 1	4.5 ± 0.7
Relación de aspecto R	1.6	1.5	1.3	1.0	1.2
densidad superficial x 10 ¹¹ (NPs/cm ²)	16	15	14	7	6
# NPs (%) con R ≤ 1.2	44	50	52	85	46
área cubierta (%)	28 ± 21	21 ± 8	15 ± 5	7 ± 4	10 ± 4
fracción volúmica estimada (%)	18 ± 14	14 ± 5	10 ± 4	5 ± 3	7 ± 3

Tabla 4.5 - Resultados del análisis morfológico en las muestras de la serie AIO_FX.XF₀_in.

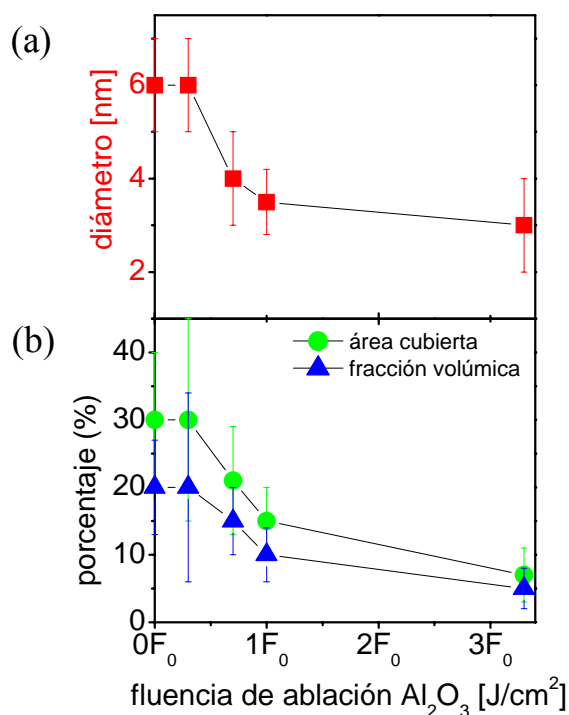


Fig. 4.19 – Evolución del (a) diámetro promedio y (b) porcentaje de área cubierta y fracción volúmica de NPs en las muestras de la serie AIO_FX.XF₀_in en función de la fluencia láser utilizada para la ablación del blanco de Al₂O₃.

Los resultados obtenidos en esta serie de muestras confirman una vez más que hay una relación unívoca entre el contenido de Au de las muestras y el tamaño medio de las NPs, y entre este último y su forma, independientemente de que las NPs estén sin cubrir o cubiertas. Como ejemplo se señalan las muestras AIO_P340_on y AIO_F3.3F₀_in que tienen un contenido de Au parecido ($\sim 5 \times 10^{15}$ at/cm²) y en las que las NPs tienen un diámetro promedio similar.

Los espectros de extinción de las muestras de la serie AIO_FX.XF₀_in se presentan en la Fig. 4.20. Para facilitar la comparación, se incluye el espectro asociado a la muestra AIO_P640_on (caso sin cubrir). La SPR más intensa se obtiene en la muestra en la que las NPs se han cubierto con la fluencia mínima ($0.3F_0 = 0.7$ J/cm²). La posición espectral (610 nm) y el ancho de banda (~ 130 nm) de la SPR en este caso son muy parecidos a los de la muestra sin cubrir. Al aumentar la fluencia utilizada en la ablación del blanco de Al₂O₃, el máximo de la SPR se desplaza hacia el azul y la extinción y el ancho de banda disminuyen llegando a desaparecer la SPR para $F \geq 2.3F_0$.

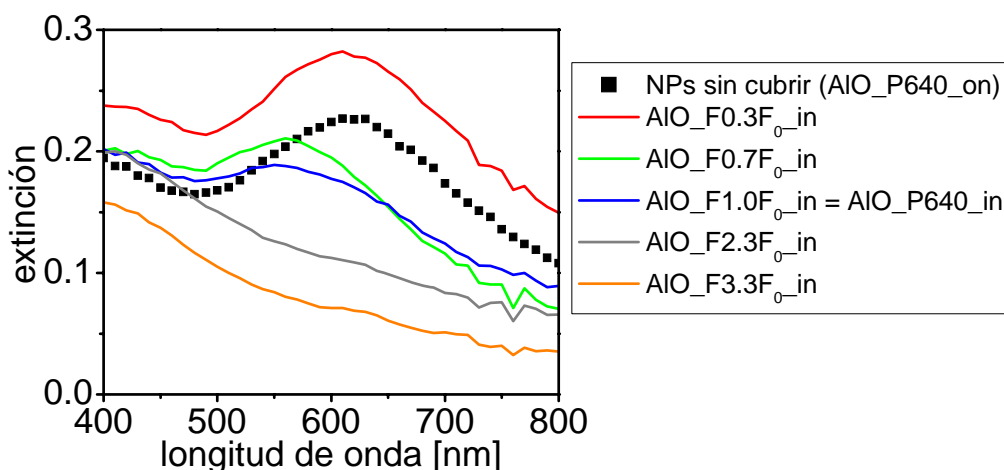
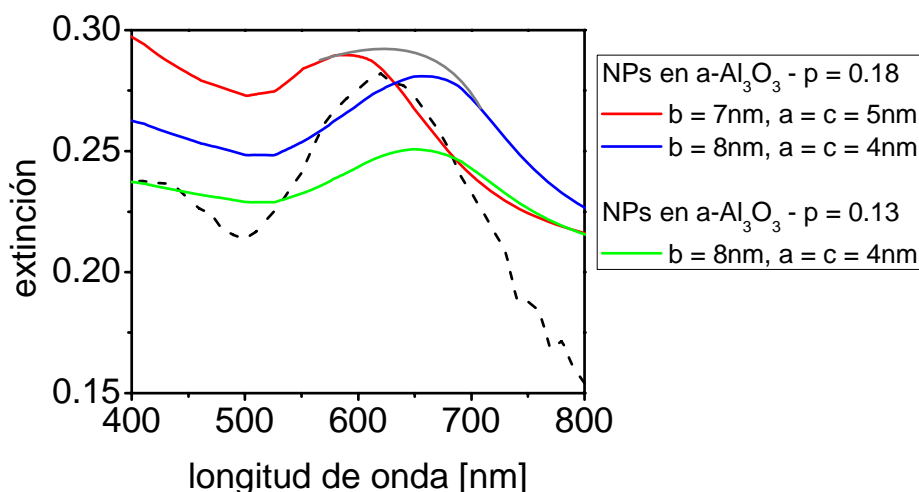


Fig. 4.20 – Espectros de extinción de las muestras de la serie AIO_FX.XF₀_in.

En el caso de la muestra sin cubrir (AIO_P640_on), el índice de refracción efectivo del medio que rodea las NPs (aunque no se pueda definir de manera exacta), debe ser menor que en el caso de NPs inmersas en α -Al₂O₃ como ya se discutió en el apartado 4.3.1. Por ello y por el hecho de que el tamaño y forma promedios de las NPs en AIO_P640_on y AIO_F0.3F₀_in son muy parecidos, se esperaría que la SPR se desplazara hacia el rojo, que la extinción fuese más elevada y el ancho de banda menor en esta última muestra. Por el contrario, estos cambios no se observan. Para entender este comportamiento, hay que tener en cuenta que la muestra AIO_F0.3F₀_in tiene un número menor de NPs grandes, aunque la morfología promedio sea parecida a la de la muestra AIO_P640_on, y que la contribución de los

diferentes grupos monodispersos de NPs (en términos de densidad volúmica) afecta a la posición de la SPR. Para ilustrar estos efectos, se presenta en la Fig. 4.21 el espectro de extinción calculado en el marco de la teoría de MG de NPs de Au inmersas en $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ con eje mayor $b = 7 \text{ nm}$ y ejes menores $a = c = 5 \text{ nm}$ que son los valores promedios obtenidos del análisis morfológico en la muestra AIO_P640_on (línea roja). Se presentan además también los espectros de extinción asociados a conjuntos de NPs con dimensiones comprendidas dentro de la distribución de tamaños de la muestra AIO_P640_on, caracterizados por dos valores diferentes de fracción volúmica ($p = 0.18$, en verde y $p = 0.13$, en azul). Como referencia se muestra el espectro de extinción experimental asociado a la muestra AIO_F0.3F0_in. Si se “suman” los aportes de los espectros en rojo y azul, la banda asociada a la SPR (línea gris, que se ha añadido para ayudar en la visualización de la banda resultante) presenta un máximo alrededor de $\sim 620 \text{ nm}$. Si se tienen en cuenta los espectros en rojo y verde (este último refiriéndose a las mismas NPs que el azul pero con una menor fracción volúmica), el máximo de la banda se desplaza a $\sim 585 \text{ nm}$ y por tanto muy próximo al de la curva roja. Este ejemplo ilustra por tanto que el aporte de varios grupos de NPs monodispersos (caracterizados por su fracción volúmica) contribuye a modificar la posición de la SPR. Este razonamiento permite explicar porque el máximo de la SPR asociada a la muestra AIO_F0.3F0_in no aparece desplazado hacia el rojo con respecto al de la muestra sin cubrir y el ancho de banda se reduce. El hecho de que la extinción en los espectros simulados sea mayor que el valor experimental depende de la normalización utilizada, es decir de la fracción volúmica de cada grupo monodisperso.



4.3.3 Influencia de la energía cinética de las especies en el plasma

De los resultados experimentales presentados en los apartados 4.3.1 y 4.3.2, se deduce que durante el recubrimiento de las NPs, se inducen transformaciones importantes tanto en su morfología como en su respuesta óptica. Asimismo, estas transformaciones dependen de la morfología inicial de las NPs y de la fluencia del láser utilizada para la ablación del blanco de Al_2O_3 . Para entender los resultados presentados es necesario analizar la dinámica de expansión del plasma producido como consecuencia de la ablación del blanco de Al_2O_3 . Las técnicas de espectroscopía óptica de emisión (OES)²⁷ o de sondas de Langmuir,^{28,29} se han utilizado extensamente para determinar las distribuciones espaciales y temporales de los átomos neutros e iones en el plasma, respectivamente, y a partir de ellas, las distribuciones de energía cinética o de velocidad. De los resultados publicados en la literatura, se puede concluir que la velocidad más probable de los átomos neutros/excitados e iones se mantiene aproximadamente constante al aumentar la fluencia, mientras que la velocidad media aumenta, siendo este aumento más elevado en el caso de los iones que en el de los átomos neutros.³⁰

En el caso particular de la ablación con láser de Al_2O_3 , los estudios publicados sobre la expansión del plasma se han centrado en el análisis de la dinámica de expansión de los iones Al^+ con respecto a la de los átomos neutros de Al.^{26,31} Se suele despreciar la contribución de los iones y átomos neutros de O debido a su menor masa. La Fig. 4.22 muestra la variación de la energía cinética de los iones y átomos neutros de Al en función de la fluencia de ablación del blanco de Al_2O_3 utilizando los datos de las ref. 26, 31 y 32. Se observa que la energía cinética de los iones se aproxima a 150 eV para las fluencias más elevadas utilizadas en el presente trabajo, mientras que la de los átomos neutros se mantiene aproximadamente un orden de magnitud menor en todo el intervalo de fluencias analizado. Estos valores elevados de energía cinética propician procesos tales como la implantación de especies en el sustrato o el arranque de material previamente depositado (*sputtering*).^{4,33,34,35} La transferencia de energía entre las especies que llegan al sustrato y las que ya están en él permite romper los enlaces entre estas últimas haciendo que una parte de ellas se arranque o desorba. Los resultados experimentales demuestran que este proceso es importante incluso cuando se utiliza una fluencia próxima al umbral de ablación de la Al_2O_3 como se veía en el recuadro de la Fig. 4.17.

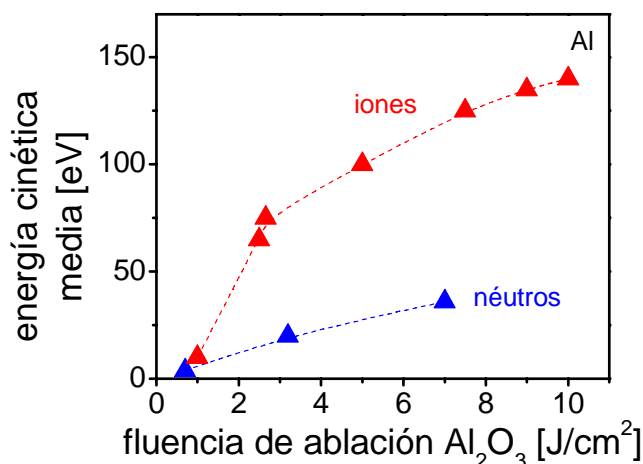


Fig. 4.22 – Energía cinética media de los iones y los átomos neutros de Al en función de la fluencia de ablación del blanco de Al_2O_3 . Los datos se han tomado de las refs. 26, 31 y 32.

Para cuantificar la magnitud de este proceso se define el rendimiento de arranque (*sputtering yield* – *SY*) como el número de átomos arrancados del sustrato por especie incidente.^{36,37} En la Fig. 4.23 se presentan los resultados de las simulaciones llevadas a cabo con el programa SRIM-2003³⁸ que han permitido calcular este rendimiento en función de la energía cinética con la que inciden iones de Al sobre una capa continua de Au de espesor 100 nm y suponiendo que el número de especies incidentes es constante. Se presenta además el porcentaje de átomos de Au arrancados, determinado experimentalmente como $1 - \frac{[Au]_{in}}{[Au]_{on}}$ para la serie AIO_FX.XF₀_in, es decir los datos del recuadro de la Fig. 4.17, y asignando a cada punto experimental la energía cinética determinada a partir de la relación energía cinética-fluencia de la Fig. 4.22. Las simulaciones muestran que el proceso de arranque es muy eficiente, aumentando del 13% hasta el 55%, cuando la fluencia de ablación aumenta desde 2.7 J/cm^2 hasta 9.1 J/cm^2 . Para fluencias < 1.6 J/cm^2 , la eficiencia de arranque simulada es prácticamente nula puesto que existe un umbral de energía cinética próxima a 65 eV (correspondiente a $0.9F_0$) para que el proceso de arranque comience a ser eficiente. Los resultados experimentales revelan sin embargo un arranque de 10-37% (apartado 4.3.2) en todo el intervalo y muestran una evolución gradual con la energía cinética de las especies del plasma.

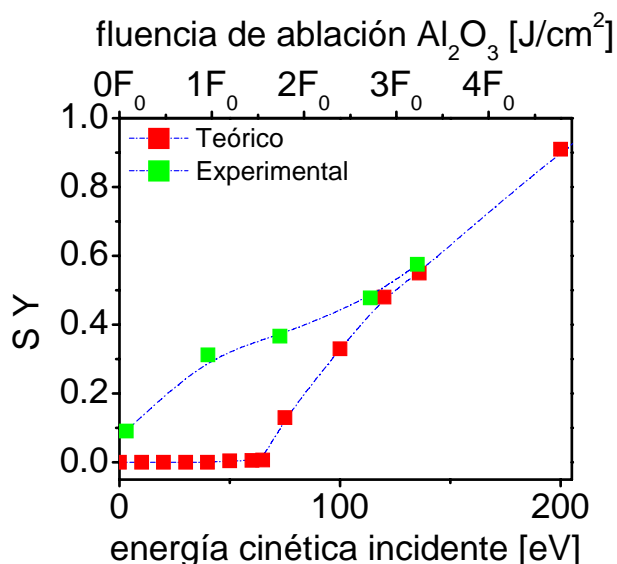


Fig. 4.23 – Rendimiento de arranque calculado en función de la energía cinética con que inciden iones de Al sobre una lámina continua de Au (eje inferior) y de la fluencia de ablación del blanco de Al_2O_3 . La equivalencia entre fluencia de ablación del blanco de Al_2O_3 y energía cinética de las especies está tomada de la Fig. 4.22.

Para entender estas discrepancias, es importante recordar que el modelo de simulación utilizado representa una primera aproximación (por defecto) del fenómeno de arranque de Au por Al ya que hemos supuesto que el número de especies de Al incidentes es constante lo cual no es cierto, como queda claro en la Fig. 4.16 y Tabla 4.4. Además, el cálculo se ha llevado a cabo considerando un haz mono-energético de iones, mientras que en la realidad se tiene un haz con una distribución de energías cinéticas. Además, una parte importante de los iones tienen energías mucho mayores que el valor medio.^{26,31} Otro aspecto importante que no se ha tenido en cuenta, es que se ha supuesto una lámina continua de Au y por tanto el arranque está regulado por su energía de cohesión. No obstante, se sabe que esta energía se reduce al reducirse el tamaño de las NPs lo que también ocurre con la energía de adhesión al sustrato. Todo ello probablemente favorece no solo el arranque de material para energías menores sino incluso el arranque de NPs.^{39,40} Esta variación de la energía de adhesión y cohesión en función del tamaño de las NPs está soportada experimentalmente por la Fig. 4.11b donde se ve que el porcentaje de arranque es mayor para NPs de tamaño menor.

Con el fin de contrastar la validez del razonamiento anterior y por tanto, la importancia de la energía cinética de las especies en los efectos de arranque ocasionados por el recubrimiento, se ha utilizado una atmósfera de gas inerte en la cámara de depósito durante la ablación del blanco de Al_2O_3 como forma de ralentizar la expansión de las especies. En presencia de un gas, las especies más energéticas en el plasma sufren colisiones con los

átomos del gas y pierden parte de su energía y/o son dispersadas.⁴¹ En este proceso, no solo el tipo de gas utilizado sino también su presión determinan la dispersión y la pérdida de energía de las especies del plasma.⁴² Se ha producido una muestra utilizando la misma fluencia que en el caso de la muestra AlO_F3.3F₀_in (para la que el arranque es máximo) y utilizando una presión de 1×10^{-1} mbar de He durante la ablación del blanco de Al₂O₃. Dicha muestra se ha denominado AlO_F3.3F₀He_in cuyos datos se incluyeron en la Tabla 4.4. En la Fig. 4.24 se presenta la evolución de la reflectancia en función del número de pulsos láser utilizado para producir una capa de a-Al₂O₃ crecida sobre Si en vacío y en He. Las dos curvas presentan un mínimo (equivalente a 102 nm – apartado 3.3.1) que ocurre a un número de pulsos 1.5 veces mayor en el caso de la muestra producida en atmósfera de He. Esta diferencia pone de manifiesto que, además de una reducción de la energía cinética de las especies, la presencia de un gas reduce el flujo de especies que llegan al sustrato como consecuencia de los fenómenos de dispersión de las especies del plasma por los átomos de He.

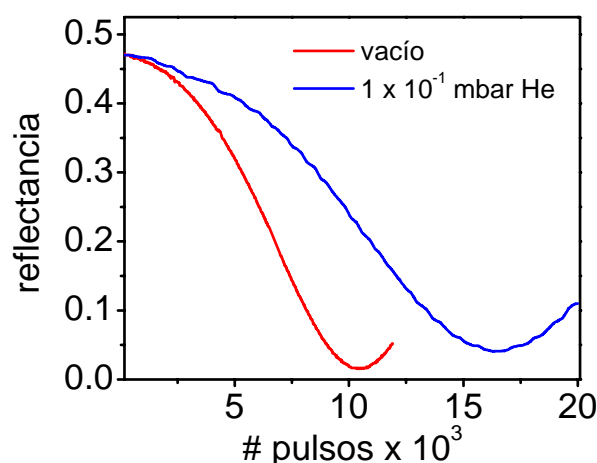


Fig. 4.24 – Evolución de la reflectancia de una capa de a-Al₂O₃ crecida sobre Si en vacío y en una atmósfera de 1×10^{-1} de He y utilizando una fluencia de 3.3F₀ para la ablación del Al₂O₃.

La Fig. 4.25 a-c muestra imágenes TEM de las NPs cuyo recubrimiento se ha producido en He (a), en vacío (b) y de las NPs sin cubrir (c). Las NPs cuyo recubrimiento se ha producido en He (Fig. 4.25a) se caracterizan por formas más irregulares, un diámetro promedio y una densidad superficial mayores que los de la muestra producida en vacío (Fig. 4.25b), con la misma fluencia para el recubrimiento. Asimismo, la NPs en esta muestra se parecen mucho a las de la muestra sin cubrir (Fig. 4.25) aunque son ligeramente más pequeñas y su densidad superficial es sensiblemente mayor. Estas características morfológicas son coherentes con el diferente contenido de metal de las muestras siendo el de la muestra

AIO_F3.3F₀He_in el doble que el de la muestra AIO_F3.3F₀_in y solo un 25% menor que el de la muestra sin cubrir.

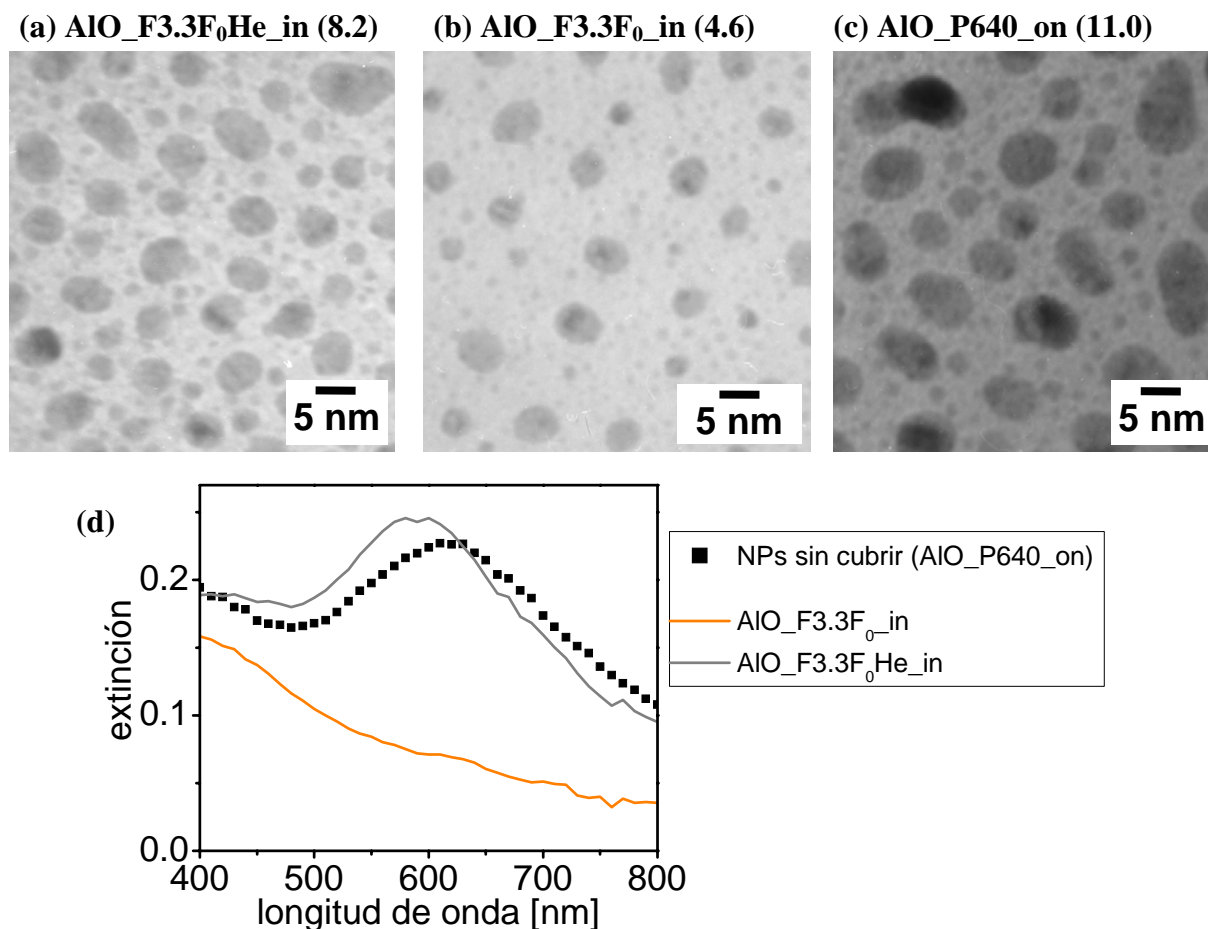


Fig. 4.25 – Imágenes TEM de las muestras (a) AIO_F3.3F₀He_in, (b) AIO_F3.3F₀_in y (c) AIO_P640_on (c), el valor de [Au] x 10¹⁵at/cm² correspondiente se indica entre paréntesis al lado del nombre de cada muestra. Los correspondientes espectros de extinción se incluyen en (d).

Los espectros de extinción asociados a las NPs sin cubrir (AIO_P640_on) y las NPs cuyo recubrimiento se obtuvo en vacío (AIO_F3.3F₀_in) y en atmósfera de He (AIO_F3.3F₀He_in) se presentan en la Fig. 4.25d. La respuesta óptica de esta última es muy parecida a la de la muestra sin cubrir salvo por un ligero desplazamiento de la SPR hacia el azul coherentemente con las pequeñas diferencias observadas en la morfología. Tanto el valor de la extinción como el ancho de banda (~ 130 nm) son muy parecidos al caso sin cubrir. Por el contrario, el espectro de extinción de la muestra cuyo recubrimiento se produjo en vacío es completamente diferente ya que ni siquiera puede identificarse la SPR asociada a las NPs (Fig. 4.20).

Los resultados muestran que la atmósfera de He reduce efectivamente el proceso de arranque de Au por parte de las especies producidas durante la ablación del blanco de Al_2O_3 y afecta tanto a las propiedades morfológicas como ópticas. Utilizando la Fig. 4.23 como referencia, y sin tener en cuenta el efecto que pudiera tener la variación del flujo de las especies que llegan al sustrato, los valores de $[\text{Au}]_{\text{in}}$ en la muestra recubierta en atmósfera de He sugieren que se ha conseguido reducir la energía cinética media de los iones de Al^+ que llegan al sustrato en un $\sim 75\%$ con respecto a la energía que tenían en vacío para la fluencia de 9.1 J/cm^2 .

4.3.4 Influencia de la posición del sustrato dentro del plasma

Se ha investigado la posición del sustrato dentro del plasma como un procedimiento alternativo para el control de la morfología de las NPs de Au. Al alejar el centro del sustrato del eje del plasma, se interceptan zonas donde tanto el flujo de especies como su energía cinética son menores. Al reducirse la movilidad de las especies sobre el sustrato, el proceso de nucleación puede ser diferente y por tanto la coalescencia, puede reducirse y conducir a NPs con formas más homogéneas. De hecho, en diferentes trabajos se ha demostrado que la movilidad de las especies en la superficie del sustrato depende de la fluencia utilizada para la ablación del blanco metálico^{4,17,43} y, en el apartado anterior se ha puesto de manifiesto que existe una relación entre la fluencia de ablación del blanco y la energía cinética de las especies del plasma, con los consiguientes efectos sobre la morfología de las NPs. Además, la menor energía cinética de las especies en regiones alejadas del eje del plasma puede contribuir a la reducción del fenómeno de la implantación que, como se ha explicado en el apartado 4.2.1, conduce a una distribución bimodal de NPs de Au.

La posición del sustrato respecto al eje del plasma estándar y utilizada hasta ahora se indica en la Fig. 4.26 como 0° . Para estudiar el efecto de la posición del sustrato dentro del plasma, se ha elegido dos posiciones diferentes, indicadas como A y B en la Fig. 4.26, correspondientes a un alejamiento creciente del sustrato respecto al eje del plasma que equivale a rotaciones de 20° y 45° , respectivamente.

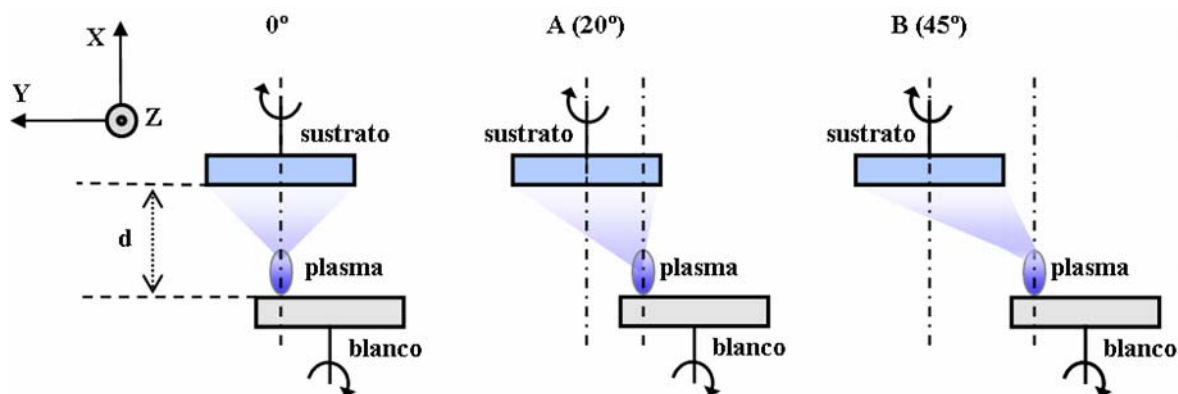


Fig. 4.26 – Esquema de las posiciones del sustrato dentro del plasma en el plano XY: configuración con sustrato y plasma centrados (0°) y configuraciones A y B con el sustrato desplazado dentro del plasma.

Se han producido pares de muestras con NPs de Au sin cubrir producidas en las posiciones angulares A y B y cubiertas con $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ producido en la posición angular 0° . En todos los casos el sustrato se ha rotado y la fluencia utilizada para la ablación de los blancos de Au y de Al_2O_3 se ha mantenido constante e igual a $F_0 = 2.7 \text{ J/cm}^2$. De esta forma se garantiza que las características de las especies de Al que bombardean las NPs durante su recubrimiento, son las mismas en todos los casos. El carácter direccional de la expansión del plasma hace que se genere un gradiente de espesor en la superficie del sustrato, siendo este efecto mayor al desplazar el sustrato con respecto al eje del plasma que se corrige rotando el sustrato durante la ablación del blanco. La homogenización en la posición 0° tiene lugar como consecuencia de la diferente altura entre blanco y sustrato (véase la Fig. 3.2 en el apartado 3.1.1). La Fig. 4.27 muestra la variación de la densidad óptica ($DO = \log \frac{I_0}{I} = \log \frac{1}{T}$)⁴⁴ a lo largo de la superficie de una lámina de Au producida en la configuración A. Puesto que a partir de la ley de Lambert-Beer se encuentra que $x \propto 2.3DO$ siendo x el espesor de la muestra, los resultados en la Fig. 4.27 permiten concluir que el espesor de la lámina de oro es uniforme dentro del $\sim 5\%$ en un área de $15 \times 15 \text{ mm}^2$.

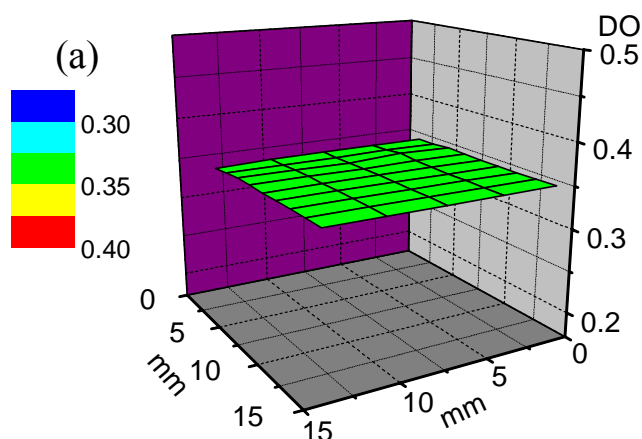


Fig. 4.27 – Variación de la densidad óptica de una capa continua de Au producida manteniendo el sustrato en rotación en posición A (Fig. 4.26).

Los parámetros utilizados para la producción de las muestras se presentan en la Tabla 4.6. Para cada posición del sustrato, se ha calibrado el número de pulsos láser necesarios para conseguir un $[Au]$ de $12-13 \times 10^{15}$ at/cm² y de 10 nm para las capas de α -Al₂O₃ (apartado 3.3.2). Hay que destacar que aunque las capas de α -Al₂O₃ se hayan producido con el sustrato y el blanco enfrentados, el hecho de rotar el sustrato reduce la velocidad de depósito de forma significativa lo que explica que el número de pulsos utilizado para la ablación láser del blanco de Al₂O₃ sea mucho mayor que el utilizado cuando el sustrato no se rotaba (ver apartados 4.2 y 4.3.1).

Muestras	desplazamiento entre el centro del sustrato y eje del plasma (°)	Au # pulsos x 10 ³ para espesor equivalente 2.2 nm	Al ₂ O ₃ # pulsos x 10 ³ para espesor 10 nm
AIO_A_on/in	20	6200	9600
AIO_B_on/in	45	15200	

Tabla 4.6 – Resumen de los parámetros utilizados para el depósito de las muestras obtenidas variando la posición del sustrato con respecto al eje del plasma.

En la Fig. 4.28 se presentan imágenes TEM de las muestras AIO_A_on/in y AIO_B_on/in. Los resultados del correspondiente análisis morfológico se resumen en la Tabla 4.7. El primer aspecto a destacar es la diferente morfología de las NPs en las dos muestras sin cubrir, Fig. 4.28a y Fig. 4.28c. Al alejarse de la parte central del plasma (B con respecto de A), las NPs adquieren formas más regulares (la relación de aspecto se reduce de 1.50 en AIO_A_on hasta 1.22 para AIO_B_on), tienen dimensiones reducidas y su densidad

superficial es mayor. Asimismo, se destaca que en las muestras de esta serie no se aprecia la distribución bimodal normalmente observada para un [Au] similar, lo que sugiere que el proceso de implantación se ha reducido de manera significativa hasta ser eliminado del todo (notar que se puede suponer que el [Au] de AIO_B_on es similar al de AIO_A_on pues la fracción volúmica de metal en las dos muestras es parecida).

La morfología de las NPs cubiertas con α -Al₂O₃ en las muestras producidas en posición A y B es muy diferente. Mientras que las NPs producidas en A siguen teniendo formas irregulares y muchas de ellas alargadas, las mayoría de las NPs producidas en la posición B son más pequeñas y circulares.

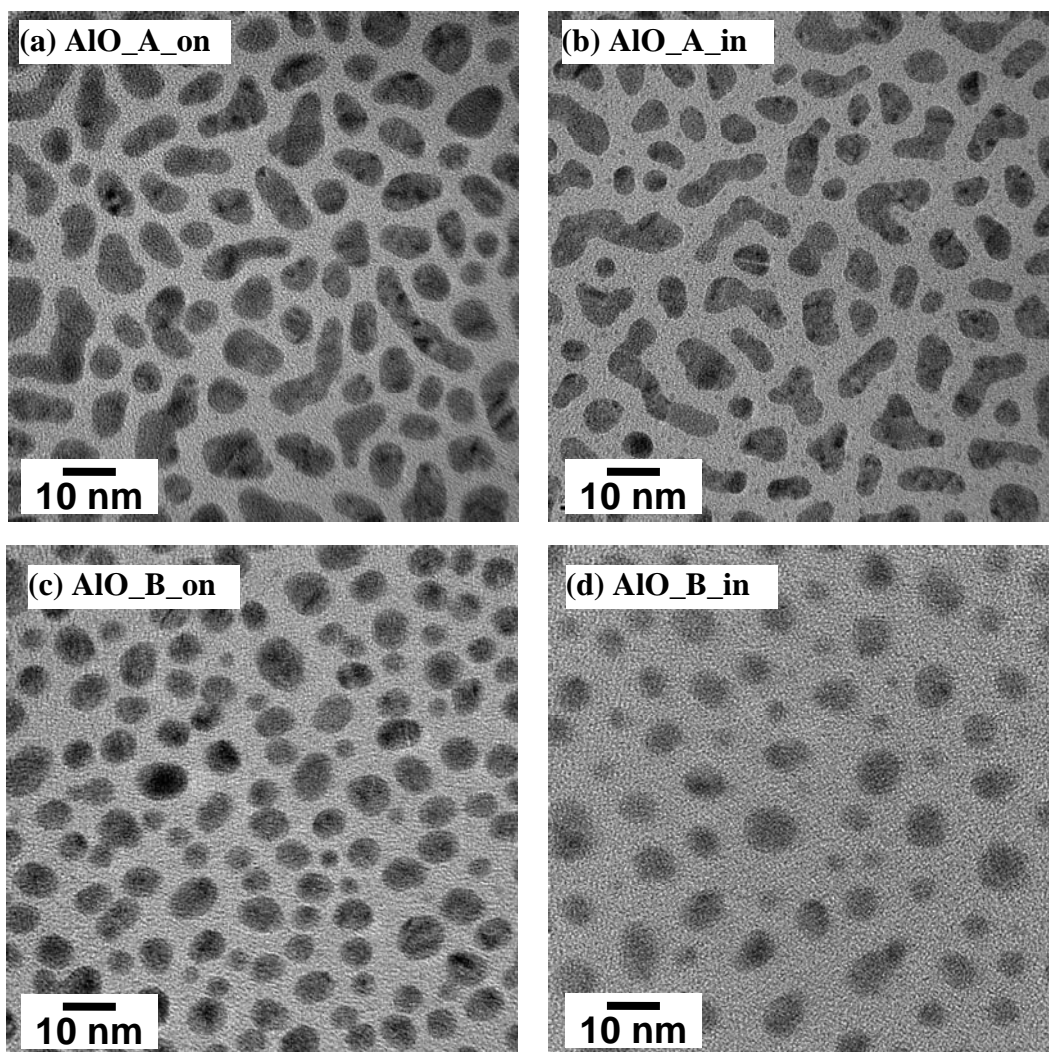


Fig. 4.28 – Imágenes TEM de NPs sin cubrir (a,c) y cubiertas (b,d) producidas con el sustrato en posición A (a,b) y B (c,d) respecto al eje del plasma.

Muestra	AIO_A_on	AIO_A_in	AIO_B_on	AIO_B_in
[Au] x 10 ¹⁵ (at/cm ²)	13	10	-	7
eje mayor promedio $\langle b \rangle$ (nm)	15 ± 4	12 ± 3	11 ± 4	10 ± 4
eje menor promedio $\langle a \rangle$ (nm)	10 ± 3	9 ± 3	9 ± 2	10 ± 3
diámetro promedio $\langle \Phi \rangle$ (nm)	12 ± 4	11 ± 2	10 ± 3	10 ± 3
relación de aspecto R	1.50	1.44	1.22	1.00
densidad superficial x 10 ¹¹ (NPs/cm ²)	3.4	2.6	5.7	4.6
# NPs (%) con $R \leq 1.2$	21	18	34	42
área cubierta (%)	40 ± 13	23 ± 10	44 ± 10	36 ± 18
fracción volúmica estimada (%)	27 ± 9	15 ± 7	29 ± 6	24 ± 12

Tabla 4.7 – Datos morfológicos de NPs sin cubrir y cubiertas, producidas variando la posición del sustrato con respecto al eje del plasma.

Los espectros de extinción de las muestras producidas en las posiciones A y B se presentan en la Fig. 4.29. Se observa que la banda asociada a la SPR se desplaza hacia longitudes de onda menores al recubrir las NPs y la extinción y el ancho de banda disminuyen, al igual que ocurría en las series de muestras descritas en los apartados anteriores. No obstante, la variación de la respuesta óptica de las NPs sin cubrir con respecto a las cubiertas es más evidente en el caso de la configuración B, ya que se observa un desplazamiento del máximo de la SPR de 630 nm hasta 560 nm y una reducción de la anchura de banda de 150 nm hasta 90 nm. Cuando se comparan los espectros de cada par de muestras producidas en las posiciones A y B, se observa en general que la banda asociada a la SPR está mejor definida en las muestras producidas en la posición B como consecuencia de que la extinción en el IR cercano es sensiblemente menor. Este resultado es coherente con las formas más regulares de las NPs producidas en esta posición que llegan a ser esféricas cuando están cubiertas.

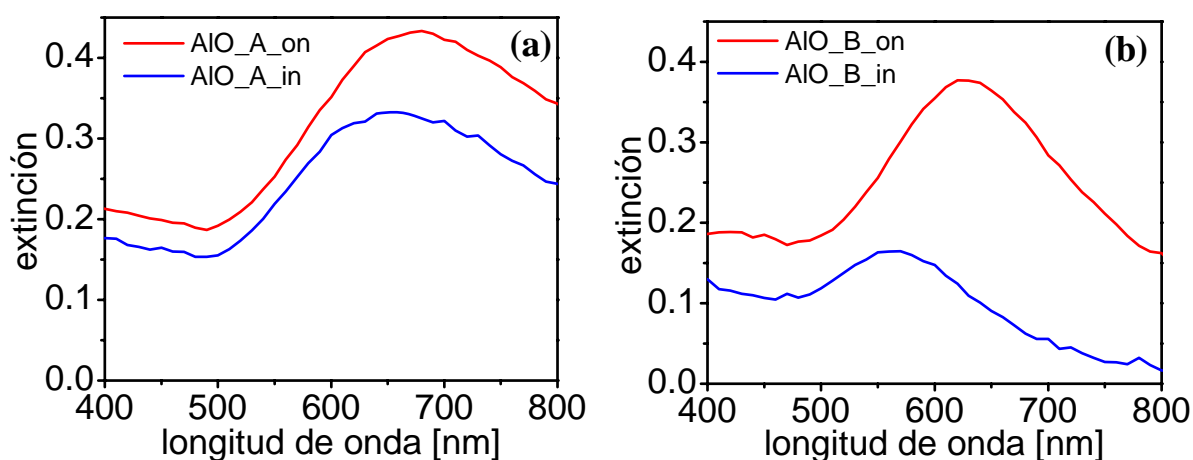


Fig. 4.29 – Espectros de extinción de las muestras producidas en la configuración A (a) y B (b), con NPs sin cubrir y cubiertas con α -Al₂O₃.

La mayor esfericidad de las NPs en B se ve confirmada en la gráfica en Fig. 4.30 donde se presenta la comparación entre el espectro experimental asociado a esta muestra y un espectro calculado en el marco de la teoría de MG utilizando los resultados experimentales del análisis morfológico. Se ha supuesto que las NPs son esféricas con un diámetro $d = 10$ nm y una fracción volúmica del 24%. El espectro teórico reproduce muy bien la posición espectral de la banda asociada a la SPR.

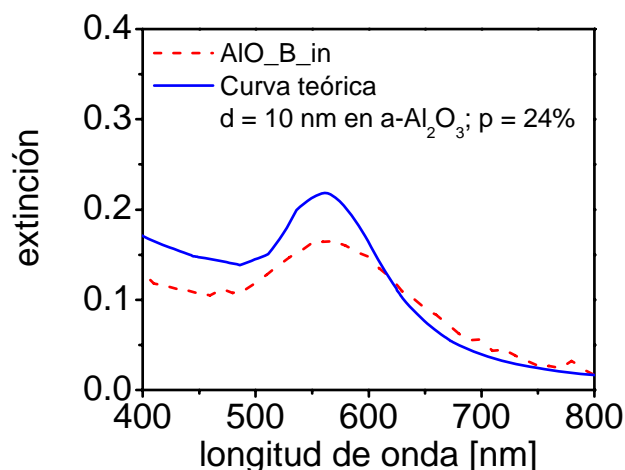


Fig. 4.30 – Espectro de extinción medido en la muestra AIO_B_in y calculado con el modelo de MG para NPs de Au inmersas en a-Al₂O₃, usando los datos morfológicos de esta muestra.

Los resultados presentados hasta ahora demuestran que la posición del sustrato con respecto al eje del plasma juega un papel importante en la morfología final de las NPs y, por tanto, en su respuesta óptica. Cuanto más lejos está el sustrato del eje del plasma (configuración B), las NPs son más pequeñas, tienen formas más regulares y son más numerosas. El alejamiento entre el sustrato y el eje del plasma permite eliminar las especies más energéticas que se encuentran en la parte central de la distribución del plasma y reducir su flujo. Ambos factores hacen que se reduzca la difusión superficial y por tanto disminuya la coalescencia, haciéndose el proceso de nucleación más “ordenado” y favoreciendo la formación de un mayor número de NPs con formas más regulares. Por tanto, el alejamiento del centro del plasma puede considerarse un procedimiento alternativo para controlar los efectos causados por el bombardeo de las especies que llegan al sustrato. Finalmente, este razonamiento se ve apoyado por el hecho de que el análisis morfológico sugiere que el crecimiento bimodal especialmente en la posición B es muy reducido, es decir el proceso de implantación se ha reducido significativamente coherentemente con la menor energía cinética de las especies.

Los resultados obtenidos en este apartado corroboran una vez más que la morfología y distribución de las NPs se ve notablemente afectada por el recubrimiento. En este apartado, se ha demostrado que partiendo de un sistema de NPs con formas aproximadamente regulares, se puede reducir de manera significativa la dispersión de tamaños gracias al recubrimiento. Asimismo, destaquemos que mientras que en la configuración estándar del PLD (posición 0° en la Fig. 4.26) es muy difícil conseguir NPs (quasi-) esféricas con diámetro mayor de ~ 5 nm, este valor se ha conseguido duplicar utilizando la configuración B.

4.4. Influencia del tipo del sustrato

Las propiedades del sustrato determinan el proceso de nucleación de material sobre la superficie y por tanto su posterior desarrollo, como se ha discutido en el apartado 4.1. Dentro del conjunto de materiales con energía superficial menor que la del Au con el fin de asegurar un crecimiento de tipo Vollmer-Weber, se ha investigado si parámetros como la composición química o la estructura del sustrato pueden afectar a la morfología de las NPs. Por ello, se ha estudiado la producción de NPs por un lado, sobre un material con estequiometría compleja, un vidrio HMO (apartado 3.1.2). Este vidrio se ha elegido además para producir un material nanocompuesto con NPs de Au inmersas, por su elevado índice de refracción.^{45,46} Por otro lado, todos los sustratos utilizados para la producción de las NPs son amorfos y por tanto no se ha analizado si la estructura cristalina del sustrato juega un papel relevante en los procesos de nucleación y crecimiento de las NPs de Au producidas por PLD. Para ello se ha utilizado el MgO [110] que además tiene una energía superficial próxima a la del Au y por tanto muy superior a la de los sustratos amorfos utilizados hasta ahora, es decir vidrio (basados en SiO₂), α -Al₂O₃ y carbón.

4.4.1 Influencia de la composición del sustrato

El interés en los vidrios HMO se debe a que son excelentes materiales ópticos, isótropos y transparentes en un amplio intervalo de longitudes de onda, lo que los hace atractivos para su utilización en dispositivos ópticos. La presencia de óxidos de elementos pesados como Pb o Bi en los vidrios, conduce a vidrios con densidades elevadas (hasta 8×10^3 kg/m³ para vidrios compuestos con Bi₂O₃ y PbO) lo que, junto a su baja energía de fonón,⁴⁷ hace que

tengan un intervalo de transparencia en el IR más amplio que en el caso de los vidrios más convencionales basados en SiO_2 .^{46,48} Asimismo, la presencia de enlaces débiles como el PbO (con respecto a enlaces fuertes como el SiO_2) hace que su borde de absorción (*gap óptico*) en el UV esté desplazado hacia el visible. Debido a la presencia de cationes pesados con capas electrónicas exteriores semillenas (Pb y Nb) y de “oxígenos no puente” (dos átomos de oxígeno unidos a un solo catión), la polarizabilidad de estos vidrios es muy alta lo que se traduce en un elevado índice de refracción lineal.⁴⁹ Esta última propiedad es esencial para su aplicación en guías de onda ópticas ya que ello permite un mayor confinamiento de la luz y menores pérdidas por propagación. Además, la hiperpolarizabilidad no-lineal de los dipolos microscópicos que forman los electrones de átomos y moléculas es muy elevada,^{50,51} lo que se traduce en un índice de refracción no-lineal elevado,^{52,53,54} que es de gran interés para sistemas de conmutación óptica ultrarrápida. Teniendo en cuenta que las NPs de Au también se caracterizan por un elevado índice de refracción no-lineal (apartado 1.1), la producción de un sistema nanocompuesto con una matriz de HMO y NPs de Au podría abrir nuevas perspectivas para la realización de dispositivos de conmutación totalmente ópticos. Además, a diferencia de otros materiales con elevado índice de refracción no-lineal como por ejemplo los vidrios de fluoruros o calcogenuros, los HMO presentan mayor estabilidad térmica, durabilidad y mejores propiedades mecánicas.

En este trabajo se ha seleccionado como vidrio HMO un vidrio de la familia PbO-Nb₂O₅-GeO₂. Mientras que el GeO₂ actúa como el principal formador de la red vítrea, el PbO y el Nb₂O₅ contribuyen a aumentar el índice de refracción lineal y no-lineal.⁵⁵ Ello se debe a que estos dos óxidos tienen los orbitales externos “d” semillenos, lo que favorece una alta polarizabilidad. No obstante, el sistema PbO-Nb₂O₅-GeO₂ solo vitrifica en un intervalo composicional muy limitado. La composición utilizada en este trabajo está no obstante fuera de dicho intervalo lo que no impide obtener láminas delgadas vítreas por PLD, si se utilizan los parámetros experimentales adecuados, tal y como se ha demostrado en trabajos previos del GPL-IO.^{45,46}

4.4.1.i Producción de láminas de HMO

Como paso previo a la producción de sistemas nanocompuestos formados por NPs de Au en una matriz de HMO, se ha estudiado la relación entre los parámetros de depósito de las láminas y sus propiedades ópticas. En particular se ha estudiado la dependencia del índice de

refracción lineal y del borde de absorción con la presión de O₂ y las fluencias utilizadas. El proceso de PLD ha de realizarse en una atmósfera de O₂ para reproducir la composición del blanco de partida, ya que si el depósito tiene lugar en vacío, las láminas son deficitarias en oxígeno y no son transparentes. Se ha estudiado el intervalo de presiones comprendido entre 0.9×10^{-2} mbar y 7.5×10^{-2} mbar de O₂ y se ha utilizado dos fluencias diferentes: 2.7 J/cm^2 ($1.0F_0$) y 4.6 J/cm^2 ($1.7F_0$). En la Tabla 4.8 se resumen las condiciones de preparación de las láminas producidas en la serie HMO_Y.Y_Z.ZF₀.^{vi} Las muestras se han producido sobre sustratos de Si y vidrios rotando durante el proceso de depósito, en la configuración A de la Fig. 4.26.

Muestra	Presión O ₂ x 10 ⁻² (mbar)	Fluencia (J/cm ²)	velocidad de depósito x 10 ⁻³ (nm/pulso)	# pulsos x 10 ³	n(630nm)
HMO_0.9_1.0F ₀	0.9	2.7	0.7	144.28	2.32
HMO_3.5_1.0F ₀	3.5	2.7	3.8	75.14	1.81
HMO_5.0_1.0F ₀	5.0	2.7	5.7	120.00	1.76
HMO_7.5_1.0F ₀	7.5	2.7	8.2	73.22	1.57
HMO_3.5_1.7F₀	3.5	4.6	5.2	80.00	2.19
HMO_5.0_1.7F ₀	5.0	4.6	8.5	79.98	1.79

Tabla 4.8 – Resumen de las muestras de la serie HMO_Y.Y_Z.ZF₀, de los parámetros utilizado en su producción, del espesor determinado mediante elipsometría y de su índice de refracción lineal a 630 nm. En negrita se resaltan las condiciones óptimas encontradas.

En la Fig. 4.31a se presenta la evolución de la parte real del índice de refracción n en función de la longitud de onda para dos muestras producidas a la misma presión de oxígeno y con fluencias distintas. Los datos se han obtenido a partir de la simulación de los parámetros elipsométricos según el procedimiento descrito en el apartado 3.3.2. Se observa que n decrece a medida que la longitud de onda aumenta y este comportamiento es común a todas las muestras de la Tabla 4.8. En la Fig. 4.31b se presenta la variación de n a 630 nm en función de la presión de O₂ para las dos fluencias utilizadas. En todos los casos, la parte imaginaria del índice de refracción k de las láminas se mantiene muy baja y, para las dos muestras con el mayor n (HMO_0.9_1.0F₀ y HMO_3.5_1.7F₀), se ha calculado que es $k < 10^{-4}$ a 630 nm. Se observa que n disminuye al aumentar la presión de oxígeno independientemente de la fluencia

^{vi} HMO indica el tipo de material masivo de partida, Y.Y x 10⁻² indica la presión de O₂ utilizada durante el depósito y Z.ZF₀ indica la fluencia de ablación del blanco HMO, siendo F₀ = 2.7 J/cm². De ahora en adelante la expresión “vidrio” se referirá al vidrio convencional utilizado hasta ahora como sustrato y la de “vidrio HMO” a las láminas producidas a partir del blanco PbO- Nb₂O₅-GeO₂.

utilizada y que es posible conseguir un valor elevado de n por dos vías diferentes: i) reduciendo la presión de O_2 hasta valores próximo a $\sim 10^{-3}$ mbar a la fluencia F_0 ; ii) aumentando la presión de O_2 hasta 3.5×10^{-2} mbar a la fluencia $1.7F_0$. Para producir las NPs de Au sobre o inmersas en vidrios HMO, se ha elegido la condición ii) ya que el valor de k obtenido es menor y, de acuerdo con los datos de la Tabla 4.8, la velocidad de depósito es casi un orden de magnitud mayor que en el caso i).

El borde de absorción de esta muestra, HMO_3.5_1.7F₀, se ha determinado a partir de medidas de transmitancia y utilizando el espesor determinado por elipsometría (326 nm). Para ello se ha utilizado la fórmula de Tauc, que define al *gap óptico*, E_g , en función del coeficiente de absorción, α , y de la energía del fotón correspondiente, $\hbar\omega$.⁵⁶

$$(\alpha\hbar\omega)^{1/2} = B(\hbar\omega - E_g) \quad (4.6)$$

donde B es una constante. La extrapolación lineal obtenida a partir de esta fórmula, $(\alpha\hbar\omega)^{1/2} = 0$, ha dado un valor $E_g = 3.4$ eV que corresponde a un borde de absorción de 365 nm.

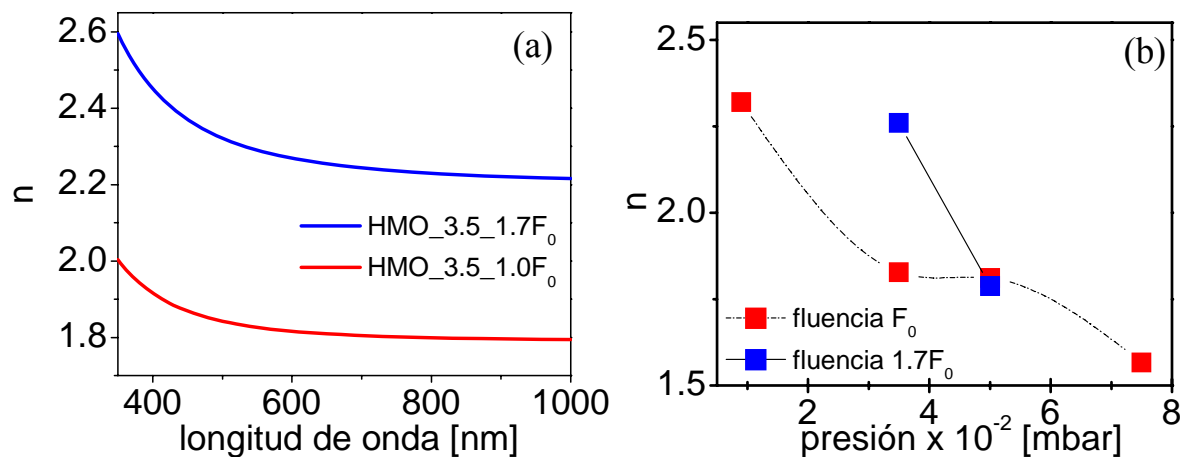


Fig. 4.31 –Parte real del índice de refracción en función de (a) la longitud de onda para dos muestras representativas y (b) en función de la presión de O_2 a 630 nm, para las dos fluencias utilizadas para la ablación del blanco HMO.

El contenido relativo, $[X] = N_X / N_{CAT}$, de cada catión (Pb, Nb, Ge) y anión (oxígeno) (N_X) con respecto al contenido total de cationes nominal del blanco ($N_{CAT} = N_{Pb} + N_{Nb} + N_{Ge}$), para la muestra HMO_3.5_1.7F₀ se presenta en la Tabla 4.9. En ella se ve que la composición del vidrio en lámina delgada reproduce bien la del blanco HMO utilizado, excepto por un ligero aumento del contenido de oxígeno. Este exceso de oxígeno puede estar originado por reacciones de oxidación de los elementos tanto durante la expansión del plasma como en el

sustrato, como ya ha sido documentado para el caso de láminas de Ge amorfo producidas por PLD.^{57,58}

	HMO	HMO_3.5_1.7F ₀
N _{Pb} /N _{CAT}	0.23	0.25
N _{Nb} /N _{CAT}	0.71	0.67
N _{Ge} /N _{CAT}	0.06	0.06
N _O /N _{CAT}	2.13	2.36

Tabla 4.9 – Contenido relativo de los distintos elementos en el caso del blanco HMO y de la muestra HMO_3.5_1.7F₀.

Los resultados presentados ponen de manifiesto por un lado, que tanto la presión de O₂ como la fluencia repercuten en las constantes ópticas de las láminas y, por otro, demuestran que la variación de la dinámica de expansión del plasma influye en las propiedades ópticas de las láminas vítreas. El contenido de oxígeno es un parámetro fundamental en los vidrios ya que es el elemento clave para la formación de la red vítrea. Se ha demostrado en trabajos previos que las muestras son deficitarias de [O] en un porcentaje del ~ 50% cuando se producen en vacío, lo que da lugar a muestras absorbentes. Con esta reducción en el contenido de [O], los cationes (Pb, Nb y Ge) alcanzan estados de oxidación reducidos o se segregan, dando lugar a vidrios opales o material cristalino no transparente. La presencia de una atmósfera de O₂ en la cámara de ablación durante el proceso de depósito permite compensar este déficit de oxígeno, gracias a la incorporación de oxígeno del gas en la lámina. No obstante, la presencia de una atmósfera también modifica la dinámica de las especies que llegan al sustrato, desviando las más ligeras y reduciendo la energía cinética de todas ellas.^{59,60} El efecto conjunto de ambos factores permite explicar porque las condiciones óptimas de depósito se consiguen para diferentes pares de valores de presión de O₂ y fluencia. Como se ha discutido en el apartado 4.3.3, al aumentar la fluencia, no solo aumenta la energía cinética de las especies del plasma sino también su número. Al aumentar la presión de O₂ en la cámara, se consigue compensar este efecto.

4.4.1.ii Producción de nanopartículas de Au sobre HMO o cubiertas por HMO

Se han producido dos muestras con NPs de Au sobre una capa de HMO de espesor 20 nm, estando en un caso las NPs sin cubrir y, en el otro, cubiertas por otra capa de HMO de 20

nm de espesor. Las condiciones de depósito de las capas de HMO reproducen las de la muestra HMO_3.5_1.7F₀ (en negrita en la Tabla 4.8). El depósito de Au se ha realizado en vacío a una presión de 5×10^{-6} mbar, con una fluencia $F_0 = 2.7 \text{ J/cm}^2$ y un número de pulsos de 4400 a 20 Hz. El sustrato se ha rotado tanto para la producción de las capas de HMO como de las NPs de Au y se ha mantenido en la configuración A (véase apartado 4.3.4, Fig. 4.26). Las dos muestras se denominan HMO_P4400_on/in.^{vii} En la Fig. 4.32 a-b se presentan las imágenes TEM de la muestra “on” e “in”. Para visualizar mejor la morfología de las NPs, se presentan en la Fig. 4.32 c-d las correspondientes imágenes digitalizadas y en la Tabla 4.10 los datos obtenidos del análisis morfológico. La presencia de Pb con una masa atómica elevada (207 uma) y muy parecida a la del Au (197 uma)⁶¹ hace que el contraste entre las NPs y la matriz sea muy débil. Ello dificulta el análisis morfológico y hace que éste sea menos detallado que el realizado en los apartados anteriores. Igual que en los otros ejemplos discutidos en este Capítulo, el recubrimiento induce una reducción del [Au] de las muestras aún cuando el contenido inicial, [Au]_{on} directamente relacionado con el número de pulsos, es el mismo en el par de muestras “on” e “in”.

Asimismo, la comparación de estas muestras con las muestras preparadas en la misma configuración pero utilizando como sustrato y matriz, el a-Al₂O₃ (AlO_A “on” e “in”, respectivamente en la Fig. 4.28 a y b), sugiere que las muestras de HMO “on” e “in” se caracterizan por un mayor nivel de coalescencia. La comparación de los resultados obtenidos sobre a-Al₂O₃ (AlO_A_on) permite concluir que la composición del sustrato influye en el proceso de nucleación de las NPs (para ello basta comparar HMO_P4400_on con AlO_A_on).

Muestra	HMO_P4400_on	HMO_P4400_in
[Au] x 10 ¹⁵ (at/cm ²)	13	10
eje mayor promedio < b > (nm)	20 ± 6	16 ± 4
eje menor promedio < a > (nm)	13 ± 4	5 ± 2
densidad superficial x 10 ¹¹ (NPs/cm ²)	1.7	3.8
área cubierta (%)	35 ± 20	24 ± 15

Tabla 4.10 – Propiedades morfológicas de las NPs de Au en la serie HMO_P4400_on/in.

^{vii} P denota el número de pulsos sobre el blanco de Au y los sufijos “on” e “in” aluden a que las NPs están sin cubrir o cubiertas con HMO respectivamente.

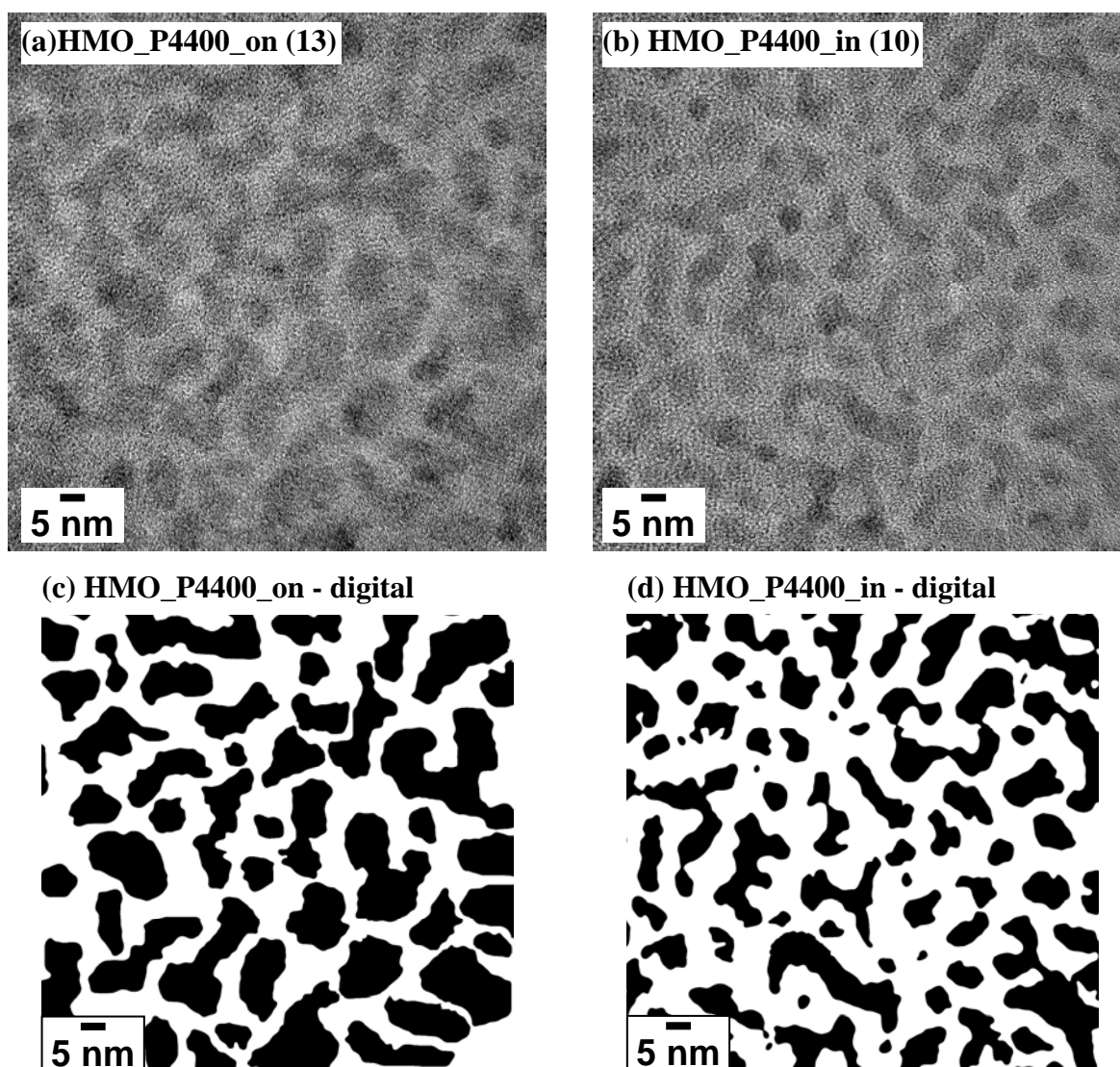


Fig. 4.32 – Imágenes TEM de NPs de Au producidas sobre HMO (a) sin cubrir y (b) cubiertas con 20 nm de HMO. Digitalización de las imágenes TEM de las NPs de Au (c) sin cubrir y (d) cubiertas con una capa de HMO. El valor de $[Au] \times 10^{15} \text{at/cm}^2$ correspondiente se indica entre paréntesis al lado del nombre de cada muestra.

Es bien conocido que los defectos en la superficie actúan como sitios preferentes para la nucleación^{9,77} y en los óxidos, estos defectos corresponden en su mayoría a vacantes de oxígeno. En el caso de la nucleación de Au sobre sustratos de TiO_x en los que se varió el nivel de oxidación x ,⁶² se observó que cuando el nivel de oxidación del sustrato era bajo ($x \sim 1$), se producían NPs pequeñas y con formas regulares, mientras que para un nivel de oxidación elevado ($x \geq 2$) se ensanchaba la distribución de tamaños y formas de las NPs. El HMO es un óxido complejo lo que, unido al hecho de que el enlace Au-O es muy débil,⁶³ hace esperar que la presencia de una gran cantidad de átomos de oxígeno en la superficie reduzca la probabilidad de nucleación y condensación de las especies de Au que llegan al sustrato y por tanto se dificulte la generación de núcleos estables sobre la superficie.

La comparación de la morfología de las muestras “in” y “on” en este caso corrobora las conclusiones alcanzadas en el caso de utilizar $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ como sustrato y matriz discutido en el apartado 4.3.1. Desde el punto de vista morfológico, las dimensiones de las NPs se reducen al recubrir las NPs, de manera coherente con los procesos de arranque de Au por parte de la capa de recubrimiento (apartado 4.3.3) que se espera sean aún más eficiente en el caso del HMO debido a la presencia de elementos pesados.

La respuesta óptica de las muestras se presenta en la Fig. 4.33 donde, por comparación se presenta también el espectro de extinción de las muestras $\text{AlO}_A_{\text{on/in}}$ para facilitar la comparación. Las NPs sobre HMO ($\text{HMO_P4400}_{\text{on}}$) se caracterizan por una SPR desplazada ligeramente hacia el azul (a 660 nm), mucho menos intensa y más estrecha (la FWHM es 190 nm) que la de las muestra correspondientes producidas sobre $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (AlO_A_{on}). El espectro de las NPs inmersas en la matriz de HMO muestra una extinción prácticamente constante en todo el espectro y la SPR no está definida a diferencia del caso de NPs inmersas en $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ en las que la SPR está bien definida.

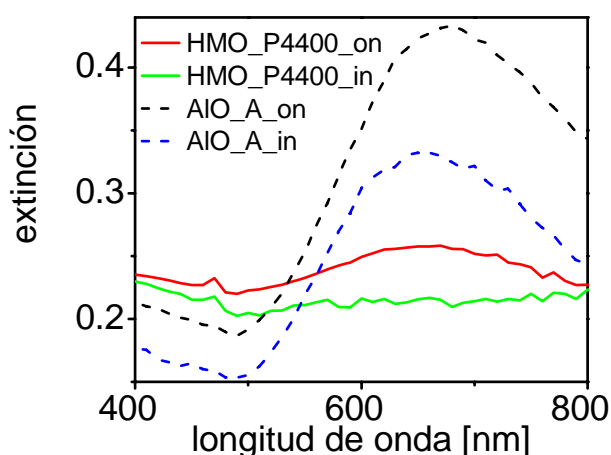


Fig. 4.33 – Espectros de extinción asociados a las NPs de las muestras $\text{HMO_P4400}_{\text{on/in}}$. Como referencia se presenta también el espectro asociado NPs en muestras con $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($\text{AlO}_A_{\text{on/in}}$).

La comparación de la respuesta óptica de las muestras con HMO respecto a las muestras con $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ es sorprendente cuando se tiene en cuenta las morfologías de las NPs en cada caso (Fig. 4.32 y Fig. 4.28 respectivamente). En el caso del HMO, las NPs son mayores y el índice de refracción de la matriz (> 2.0) es mayor y sin embargo la SPR es menos intensa y desplazada hacia el azul para la muestra “on” y además desaparece para la muestra “in”. Un resultado similar se ha publicado recientemente para el caso de NPs de Cu inmersas en $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$,⁶⁴ sugiriéndose que existen procesos de mezcla o reacción entre las especies del recubrimiento y el Cu que generan una capa de óxidos de Cu-Al en la superficie de la NPs y

reducen el tamaño efectivo de la NP metálica. La baja reactividad del Au es posiblemente la causa por la que este tipo de procesos no se ha observado en nuestro caso cuando la matriz utilizada es α -Al₂O₃. No obstante, cuando la matriz es HMO existen dos aspectos que pueden modificar el escenario. El primero es el hecho de que el recubrimiento se produce en una atmósfera de oxígeno a una presión de 5×10^{-2} mbar y por tanto las NPs se ven expuestas a esta atmósfera reactiva antes de ser cubiertas. El segundo se relacionaría con los propios componentes de la matriz HMO que son más reactivos que en el caso del Al₂O₃. Es sabido que el oro en dimensiones nanométricas se oxida más fácilmente que el oro masivo, dando lugar a Au₂O, AuO o Au₂O₃.^{65,66} La formación de estos óxidos en la superficie de las NPs, bien por efecto del recubrimiento en la muestra “in” o para el exceso de oxígenos del sustrato de HMO en la muestra “on”, reduce de forma considerable su tamaño efectivo y puede explicar la desaparición de la SPR en el caso “in” y su peor definición en el caso “on”.

4.4.2 Influencia de la estructura del sustrato

El MgO utilizado en este apartado como sustrato es monocristalino, está orientado en la dirección [110] y tienen una energía superficial ~ 1000 - 1150 mJ/m²,⁶⁷ es decir ligeramente inferior a la del oro. Con el fin de poder estudiar el impacto de la estructura del sustrato tanto en la morfología como en las propiedades ópticas de las NPs, se ha utilizado por un lado, cubos nanométricos de MgO soportados por una rejilla TEM recubierta con carbón y, por otro lado, láminas monocristalinas de MgO. En la Fig. 4.34 se muestra una imagen a baja resolución de los cubos de MgO decorados con NPs de Au donde se aprecia que los cubos tienen un tamaño promedio de ~ 40 nm de lado y que las NPs se producen en todas las caras libres de los cubos.

En todas las secuencias de producción de NPs, se ha producido simultáneamente la misma muestra sobre 4 sustratos distintos: láminas y cubos nanométricos de MgO (MgO), láminas de vidrio convencional (v) y carbón (c). El conjunto de 4 sustratos se ha rotado en la configuración A descrita en el apartado 4.3.4 (Fig. 4.26) y se ha situado a una distancia de ~ 35 mm del blanco. La fluencia utilizada para la ablación del blanco de Au se ha mantenido constante e igual a 2.0 J/cm². El conjunto de muestras producidas se denominan N_PXXX.^{viii} La variación de [Au] en función del número de pulsos se presenta en la Fig. 4.35 medido

^{viii} donde N=v,c,MgO indica muestras iguales pero obtenidas sobre sustratos diferentes y PXXX indica el número de pulsos XXX utilizados para la ablación láser del blanco de Au.

sobre láminas de vidrio (válido también para el carbón) y MgO. Se observa que el número de átomos de metal es independiente del sustrato utilizado dentro del error experimental.

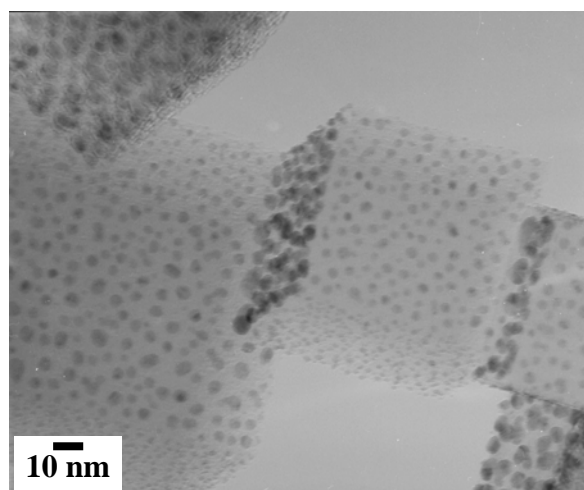


Fig. 4.34 –Imagen TEM de cubos de MgO decorados con NPs de Au.

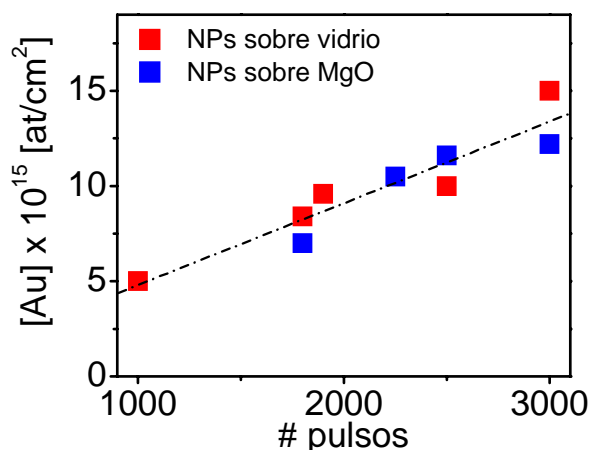


Fig. 4.35 – Evolución de [Au] en las muestras producidas sobre láminas de vidrio y MgO en función del número de pulsos láser utilizado para la ablación del blanco de Au.

En la Fig. 4.36 se presentan imágenes TEM de NPs de Au sobre cubos de MgO (a) y carbón (b), caracterizándose por tener aproximadamente el mismo [Au], de acuerdo con la Fig. 4.35. La orientación arbitraria de los cubos encima de la capa de carbón, como se aprecia en la Fig. 4.34, hace que solo cuando las NPs están soportados sobre caras situadas perpendicularmente al haz de electrones, se puede determinar con precisión sus dimensiones y compararlas a las de las NPs sobre carbón. Por ello, este estudio se centrará más en las diferencias cualitativas de la morfología y en el valor de la densidad superficial al variar el sustrato. De la comparación de las imágenes en la Fig. 4.36 es evidente que las NPs de Au producidas sobre cubos de MgO son más grandes que las producidas sobre carbón. Otro aspecto a destacar es la existencia de una fracción considerable de NPs pequeñas superpuestas

a las NPs grandes en el caso del MgO, fenómeno que no se observa claramente en el caso de las otras muestras analizadas a lo largo de este capítulo. La densidad superficial de NPs es significativamente menor (un factor 1.6-3.2) en el caso del MgO que en el carbón, como se ve en la Fig. 4.37 en función de [Au], lo que es coherente con su mayor tamaño.

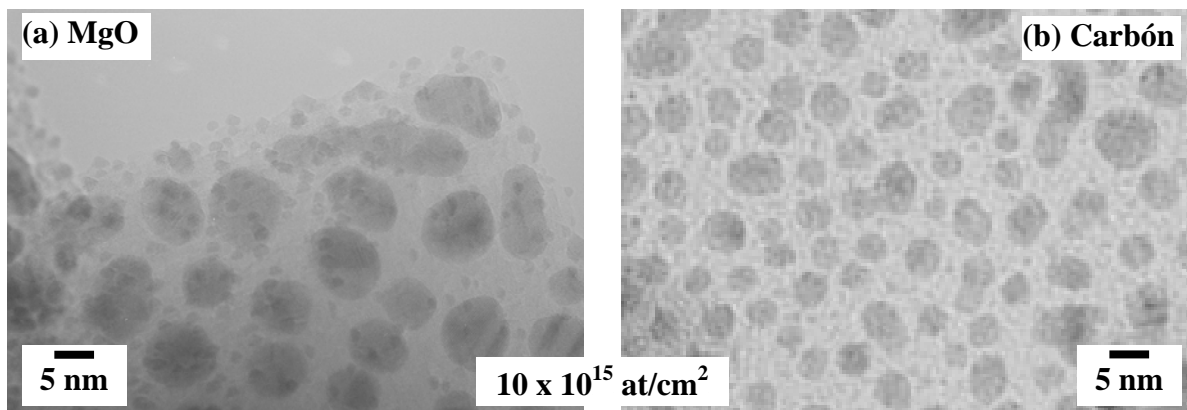


Fig. 4.36 – Imágenes TEM de NPs de Au sobre (a) cubos de MgO y (b) carbón.

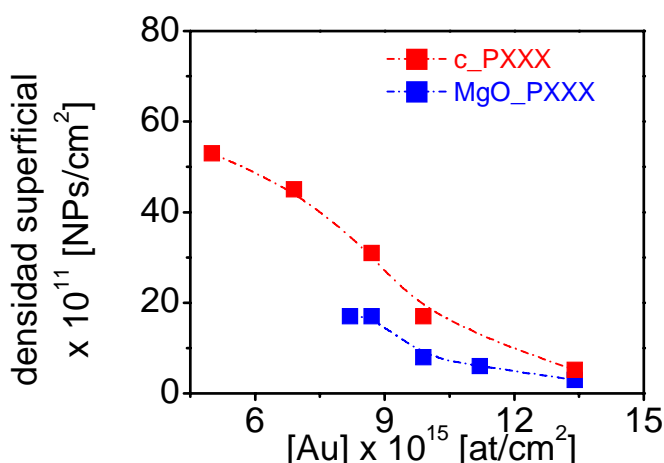


Fig. 4.37 – Evolución de la densidad superficial de NPs de Au en función de [Au] para NPs producidas sobre sustratos de carbón, MgO y α -Al₂O₃.

Las diferencias en la morfología de las NPs sobre los cubos de MgO con respecto a la morfología de las NPs sobre el resto de los sustratos se aprecian mejor en las imágenes de alta resolución incluidas en la Fig. 4.38 para la muestra MgO_P3000. La imagen en (a) muestra el borde de un cubo donde se pueden ver tanto imágenes de la morfología de las NPs en el plano como en la dirección perpendicular a los cubos, está última paralela a la dirección de crecimiento. Se observa que las NPs son bastante planas, es decir, su dimensión en la dirección perpendicular al sustrato (o de crecimiento) es sensiblemente más pequeña que sus dimensiones en el plano paralelo al sustrato. Asimismo se observa que las NPs están facetadas en lugar de redondeadas, es decir sus bordes son en muchos casos rectos. Ello se aprecia

mejor en las imágenes ampliadas en las Fig. 4.38 b y c (de las zonas indicadas con (b) y (c) en la Fig. 4.38a) que muestran NPs con forma de semi-octaedro truncado en el primer caso y octaedro y octaedro truncado en el segundo caso. En la Fig. 4.38c, se observa claramente que las NPs pequeñas se producen encima de las grandes. Asimismo, la forma de las NPs parece depender de sus dimensiones. En general, las NPs pequeñas ($\langle \Phi \rangle \leq 2 \text{ nm}$) tienen forma de octaedro (Fig. 4.38c), mientras que las más grandes tienden a ser octaedros o semi-octaedros truncados (Fig. 4.38b,c).

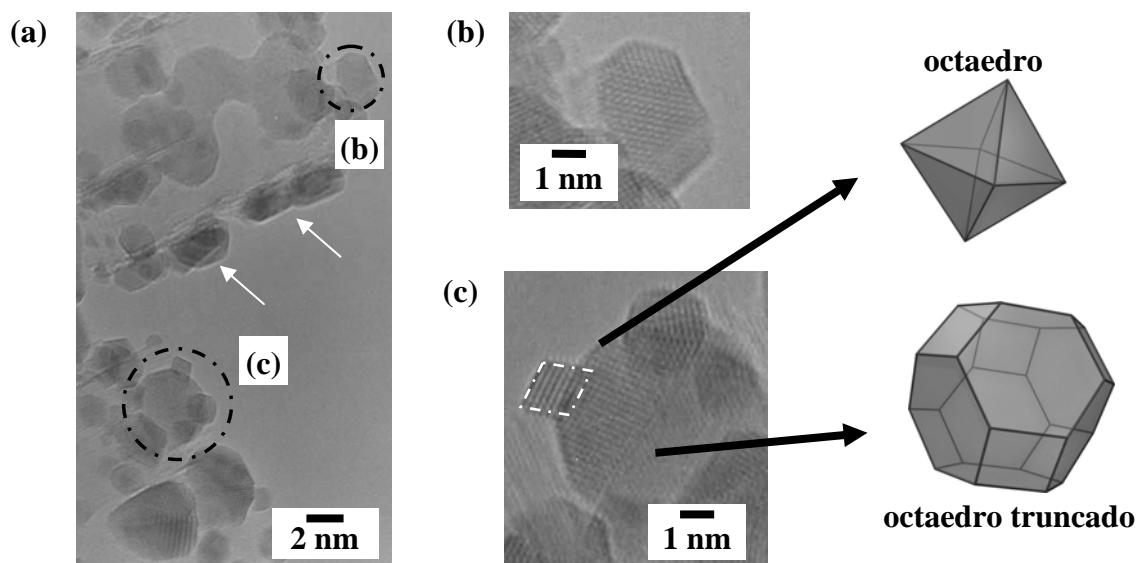


Fig. 4.38 – (a) Imagen TEM de la muestra MgO_P3000. (b y c) Detalle de las NPs dentro de los círculos en (a).

Para determinar el grado de orientación de las NPs respecto al sustrato y, por tanto, la posible existencia de fenómenos de epitaxia, se ha recurrido al análisis de estas imágenes HREM. En la Fig. 4.39a se presenta una de estas imágenes obtenida para la muestra MgO_P1800. En la Fig. 4.39b se presenta la imagen de una zona del sustrato de MgO sin NPs (indicada con b en la Fig. 4.39a) y filtrada por la técnica de Transformada Rápida de Fourier (FFT).⁶⁸ La Fig. 4.39c presenta el patrón de difracción de una zona con una NP de Au y el MgO subyacente (indicada con c en la Fig. 4.39a) donde es posible distinguir los puntos asociados a la difracción del conjunto de planos reticulares (002) del MgO [110] y los asociados a los planos reticulares (002) del Au (los dos puntos menos intensos marcados con flechas en la Fig. 4.39c). La Fig. 4.39d presenta la reconstrucción por FFT inversa de las franjas de difracción asociadas a los planos (002) del MgO y a los (002) del Au y se calcula que la rotación entre los planos reticulares del MgO y el Au es de $\sim 2^\circ$. Estos resultados permiten concluir que efectivamente el Au crece epitaxialmente sobre el MgO, al menos en algunas zonas. Junto a estas zonas donde las NPs están facetadas, aparecen algunas zonas

donde las NPs tienen bordes redondeados, es decir una morfología similar a la de las NPs sobre carbón. La existencia de áreas distintas de la muestra donde domina cada tipo de NPs sugiere que la superficie del sustrato puede estar viéndose modificada por el bombardeo de las especies con elevada energía cinética que llegan a ella. Ello puede generar defectos que desordenan localmente la superficie del sustrato y por tanto el crecimiento en esas áreas, se asemeja al crecimiento sobre un sustrato amorfo como el carbón.^{69,70}

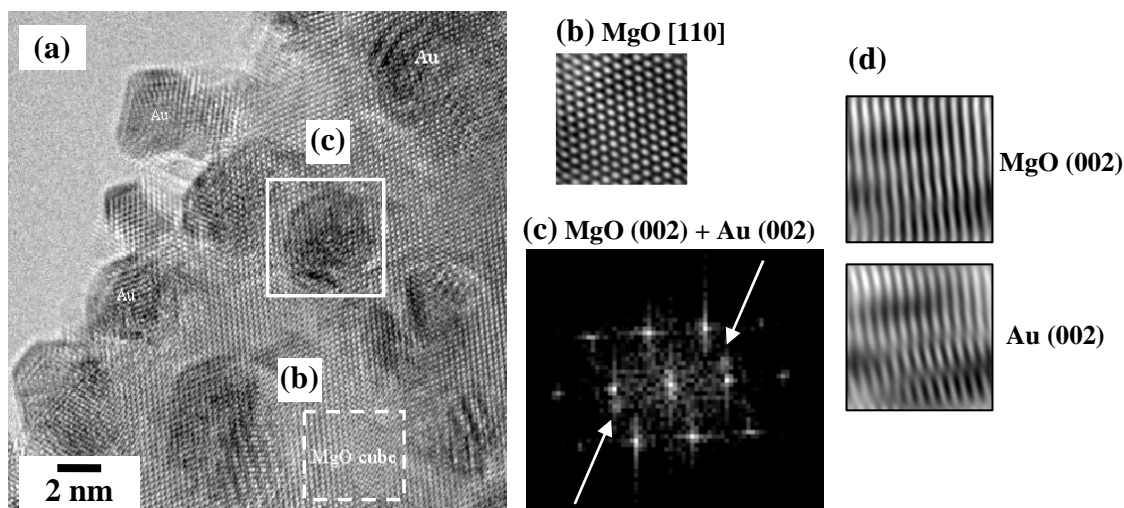


Fig. 4.39 –(a) Imagen HREM de la muestra MgO_P1800. (b) Imagen de los planos reticulares del sustrato de MgO. (c) Patrón de difracción de una zona con una NP de Au y el MgO subyacente. (d) Imagen calculada por FFT inversa de (c) de los planos reticulares del sustrato y de una NP obtenida con la reflexión (002).

Las diferencias morfológicas descritas para las NPs producidas sobre sustratos cristalinos (MgO) y amorfos (carbón) se reflejan en la respuesta óptica. En la Fig. 4.40a se presentan los espectros de extinción asociados a las NPs de Au producidas sobre láminas de MgO y de vidrio donde se observa que la banda asociada a la SPR aparece a longitudes de onda mayores y su anchura es mayor en el primer caso. La evolución de la posición del máximo de la SPR, la correspondiente extinción y el ancho de banda al variar [Au] sobre los dos tipos de sustratos se incluye en la Fig. 4.40b. Se observa en todos los casos que al aumentar [Au], la SPR se desplaza hacia el rojo y aumentan el ancho de banda y la extinción. No obstante, los valores relativos al MgO son siempre superiores a los del vidrio con la excepción del valor de la extinción que es aproximadamente igual.

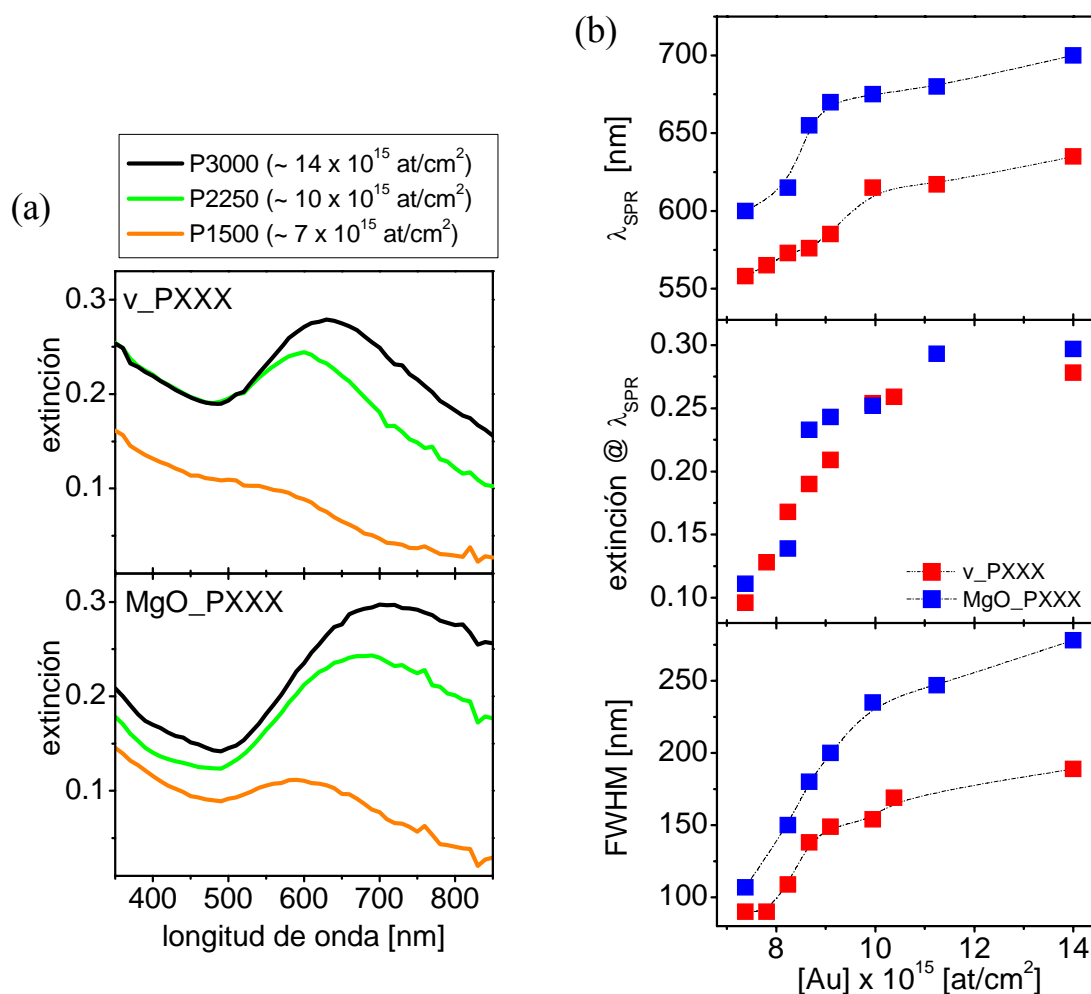


Fig. 4.40 – (a) Espectros de extinción de NPs de Au sobre láminas de vidrio y de MgO y con [Au] x10¹⁵ at/cm²: (----) 7, (---)10, (—) 14. (b) Evolución de la longitud de onda , el valor de extinción y la anchura de la SPR de los espectros en (a) en función del [Au].

Las diferencias descritas en la respuesta óptica se relacionan tanto con las diferencias del índice de refracción de los sustratos como de la morfología de las NPs. Por un lado, el índice de refracción del MgO (~ 1.75 en el visible)⁷¹ es mayor que el del vidrio convencional (~ 1.45), y aun cuando las NPs están sin cubrir,^{ix} es evidente que éste será mayor en el caso del MgO. Por otro lado, las NPs producidas sobre MgO se caracterizan por una mayor dispersión de formas (octaedro, semi-octaedro truncado, alargadas, etc.) y tamaños que en el caso de las NPs sobre carbón (y vidrio). Ambos hechos contribuyen al mayor desplazamiento hacia el rojo del máximo de la SPR y su ensanchamiento en las muestras sobre MgO. Del análisis morfológico se ha podido determinar que la densidad superficial de NPs sobre el sustrato monocristalino es menor que sobre el amorfo, lo que permite suponer que el tamaño es mayor en el MgO. Asimismo, las NPs sobre MgO son muy planas, con relaciones de

^{ix} y por tanto es difícil definir el índice de refracción efectivo del medio que las rodea.

aspecto (dimensión planar / dimensión transversal) ≥ 1.7 (calculada de la imagen en Fig. 4.38), mientras que esta relación es ≤ 1.4 (véase apartado 4.2 o refs. 4 y 72) para las NPs sobre sustratos amorfos. El mayor tamaño en el plano y el menor espesor de las NPs sobre MgO compensan de alguna manera sus efectos y conducen a un valor de extinción en la SPR parecida sobre los dos sustratos.

Los resultados presentados demuestran claramente que la superficie utilizada para la nucleación de las NPs influye en sus propiedades morfológicas y, en consecuencia, en las propiedades ópticas. Por un lado, el hecho de que la energía superficial del MgO sea próxima pero no mayor que la del Au garantiza el crecimiento en islas tridimensionales o del tipo Volmer-Weber (véase apartado 4.1) y los resultados experimentales lo confirman. Por otro lado, el sustrato de MgO favorece el crecimiento epitaxial del Au, pues los parámetros de red del Au masivo ($a_0(n) = 4.08 \text{ \AA}$) y del MgO ($a_0(s) = 4.20 \text{ \AA}$) son muy parecidos. La teoría clásica de Frank y van der Merwe predice que hay crecimiento epitaxial cuando el *desajuste de la red* $\leq 9 \%$,⁷³ estando éste definido como:

$$f = 100 \left(\frac{a_0(s) - a_0(n)}{a_0(n)} \right) \quad (4.7)$$

En nuestro caso $f = 2.94\%$, y por tanto la probabilidad de crecimiento epitaxial es muy elevada. Además, el hecho de que f sea positivo indica que los átomos de Au se “acomodan” al sustrato de MgO por estiramiento de la red del Au y compresión de la del MgO.⁷³

Según los resultados del trabajo de Wulff-Kaichew,⁷⁴ la forma de equilibrio de las NPs depende de su energía de adhesión al sustrato y ésta está directamente relacionada con las energías libres superficiales de ambos.^{75,76} Las configuraciones de equilibrio para el sustrato de MgO y el Au son el octaedro truncado (llamado poliedro de Wulff)⁷⁷ y el semi-octaedro truncado. El sustrato induce el truncamiento de dicho poliedro y el grado de truncamiento está determinado por la energía de adhesión metal-óxido,⁷⁸ definida a partir de las energías superficiales por la ecuación de Dupré:⁷⁹

$$E_{adh} = \Gamma_{s-v} + \Gamma_{n-v} + \Gamma_{n-s} \quad (4.8)$$

donde los términos Γ_{s-v} , Γ_{n-v} , Γ_{n-s} se han definido en el apartado 4.1.

En la Fig. 4.41, tomada de la ref. 80, se presenta la evolución del truncamiento de un octaedro de Wulff en función de la relación entre la energía de adhesión núcleo-sustrato y la energía libre del sustrato. En nuestro caso, $\Gamma_{s-v} = 1000-1150 \text{ mJ/m}^2$ y $E_{adh} = 520 \text{ mJ/m}^2$,⁸¹ lo

que significa que estamos en la situación (c) y por tanto con un grado de truncamiento bastante reducido lo cual está de acuerdo con los resultados experimentales.

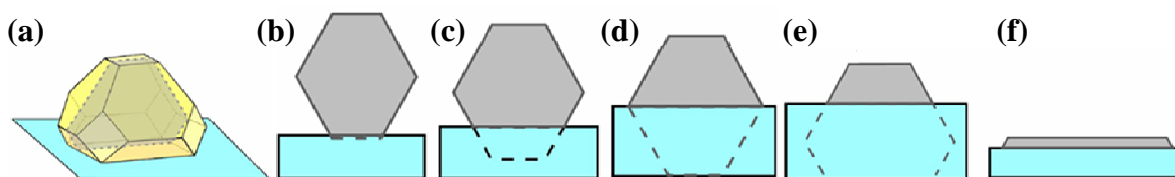


Fig. 4.41 – (a) Esquema del poliedro de Wulff y evolución de su truncamiento para una relación creciente entre la energía de adhesión sustrato-núcleo y la energía libre del sustrato: (b) $E_{adh} \ll \Gamma_{s-v}$, (c) $E_{adh} = 0.5\Gamma_{s-v}$, (d) $E_{adh} = \Gamma_{s-v}$, (e) $E_{adh} = 1.5\Gamma_{s-v}$, (f) $E_{adh} = 2.0\Gamma_{s-v}$.

Además, la energía de adhesión disminuye al reducirse el área de contacto entre la NP y el sustrato que, en nuestro caso, se relaciona con el tamaño de las NPs. Por tanto, el grado de truncamiento debe variar con el tamaño de las NPs como es experimentalmente el caso:^{2,40,82} las formas de octaedro (NP pequeña en la Fig. 4.38c) son características de las NPs pequeñas y las de octaedro y semi-octaedro truncados (como en el caso de la NP grande en Fig. 4.38c y la NP en Fig. 4.38b, respectivamente) es característica de las más grandes.

Al aumentar [Au], se observa un menor número de NPs facetadas aumentando el número de aquellas que tienen formas irregulares y alargadas. Esta variación puede tener dos posibles orígenes. Por un lado, el desajuste de la red del Au respecto de la del MgO no se puede “acomodar” solo con la dilatación/compresión de los dos parámetros de red en la intercara para grandes cantidades de Au generándose NPs con formas parecidas al caso del sustrato amorfo. Por otro lado, al aumentar el tiempo de bombardeo sobre el sustrato, el daño inducido en la estructura de su superficie aumenta. El crecimiento sobre estas zonas dañadas ya no es epitaxial y se aproxima al que ocurre sobre un sustrato amorfo.

Adicionalmente y como conclusión general de este apartado, se puede decir que la estructura de la superficie de nucleación domina sobre su energía superficial, a la hora de determinar la morfología de las NPs de Au en cuanto a formas y densidad superficial.

Referencias

- ¹ M. Ohring; *Materials science of thin films: deposition and structure*; Academic press (2002).
- ² D.B. Chrisey, G.K. Hubler; *Pulsed Laser Deposition of Thin Films*; John Wiley & Sons Inc.(1994).
- ³ J.M. Albella (editor); *Láminas delgadas y recubrimientos – Preparación, propiedades y aplicaciones*; CSIC, Madrid (2003).
- ⁴ J. Gonzalo, A. Perea, D. Babonneau, C. N. Afonso, N. Beer, J.-P. Barnes, A. K. Petford-Long, D. E. Hole, P. D. Townsend; *Competing processes during the production of metal nanoparticles by pulsed laser deposition*; Phys. Rev. 71, 125420 pp1-8 (2005).
- ⁵ C.N. Afonso, J. Gonzalo, R. Serna, J.C.G. de Sande, C. Ricolleau, C. Grigis, M. Gandais, D.E. Hole, P.D. Townsend; *Vacuum versus gas environment for the synthesis of nanocomposite films by pulsed-laser deposition*; Appl. Phys. A 69 [suppl.], S201-S207 (1999).
- ⁶ C.T. Campbell, S.C. Parker, D.E. Starr; *The Effect of Size-Dependent Nanoparticle Energetics on Catalyst Sintering*; Science 298, 811-814 (2002).
- ⁷ Q. Jiang, H.M. Lu, M. Zhao; *Modelling of surface energies of elemental crystals*; J. Phys. Ccondens. Matter. 16, 521-530 (2004).
- ⁸ D.S. Lint; *The adhesion of metal films to glass and magnesium oxide in tangential shear*; J. Phys. D: Appl. Phys. 4, 1977-1990 (1971).
- ⁹ C.T. Campbell; *Ultrathin metal films and particles on oxide surfaces: structural, electronic and chemisorptive properties*; Surface Science Reports 27 1-111 (1997).
- ¹⁰ J.S. Chen, S.P. Lau, B.K. Tay, G.Y. Chen, Z. Sun, Y.Y. Tan, G. Tan; *Surface energy of amorphous carbon films containing iron*; J. Appl. Phys. 89, 12 7814-7819 (2001).
- ¹¹ H. Liu, D.S. Dandy; *Studies on nucleation process in diamond CVD: an overview of recent developments*; Diam. Rel. Mat. 4, 1173-1188 (1995).
- ¹² D. Chatain, L. Coudurier, N. Eustathopoulos; *Wetting and interfacial bonding in ionocovalent oxide-liquid metal systems*; Rev. Phys. Appl. 23, 1055-1064 (1988).
- ¹³ R. Serna, J. Gonzalo, A. Suárez-García, C.N. Afonso, J.P. Barnes, A.K. Petford-Long, R.C. Doole, D. Hole; *Structural studies of pulsed-laser deposited nanocomposite metal-oxide films*; J. Microscopy 201, 250-255 (2001).

- ¹⁴ J.-P. Barnes, A.K. Petford-Long, R.C. Doole, R. Serna, J. Gonzalo, A. Suárez-García, C.N. Afonso, D. Hole; *Structural studies of Ag nanocrystals embedded in amorphous Al₂O₃ grown by pulsed laser deposition*; Nanotechnology 13, 465-470 (2002).
- ¹⁵ A. Suárez-García, J.-P. Barnes, R. Serna, A.K. Petford-Long, C.N. Afonso, D. Hole; *The shallow implantation of bismuth during the growth of bismuth nanocrystals in Al₂O₃ by pulsed laser deposition*; Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 780, Y1.2.1-6 (2003).
- ¹⁶ R. Serna, C.N. Afonso, C. Ricolleau, Y. Wang, Y. Zheng, M. Gandais, I. Vickridge; *Artificially nanostructured Cu:Al₂O₃ films produced by pulsed laser deposition*; Appl. Phys. A 71, 583-586 (2000).
- ¹⁷ J. Gonzalo, R. Serna, J. Solís, D. Babonneau, C.N. Afonso; *Morphological and interaction effects on the surface plasmon resonance of metal nanoparticles*; J. Phys.: Condens. Matter 15, S3001–S3010 (2003).
- ¹⁸ Memoria de tesis doctoral de Amelia Suárez-García; *Respuesta óptica de laminas delgadas nanoestructuradas por dopado con iones de tierras raras o nanocristales metálicos*; Instituto de Óptica, CSIC (2004).
- ¹⁹ R. del Coso, J. Requejo-Isidro, J. Solis, J. Gonzalo, C. N. Afonso; *Third order nonlinear optical susceptibility of Cu:Al₂O₃ nanocomposites: From spherical nanoparticles to the percolation threshold*; J. Appl. Phys. 95, 2755-2762 (2004).
- ²⁰ J. Requejo-Isidro, R. del Coso, J. Solis, J. Gonzalo, C.N. Afonso; *Role of surface-to-volume ratio of metal nanoparticles in optical properties of Cu:Al₂O₃ nanocomposite films*; Appl. Phys. Lett. 86, 193104-1-3 (2005).
- ²¹ L. Gunnarsson, T. Rindzevicius, J. Prikulis, B. Kasemo, M. Käll, S. Zou, G.C. Schatz; *Confined plasmons in nanofabricated single silver particle pairs: experimental observations of strong interparticle interactions*; J. Phys. Chem. B 109, 1079-1087 (2005).
- ²² W. Rechberger, A. Hohenau, A. Leitner, J.R. Krenn, B. Lamprecht, F.R. Aussenegg; *Optical properties of two interacting gold nanoparticles*; Opt. Commun. 220, 137-141 (2003).
- ²³ T. Jensen, L. Kelly, A. Lazarides, G.C. Schatz; *Electrodynamics of noble metal nanoparticles and nanoparticle clusters*; J. of Clu. Sci. 10 N° 2, 295-317 (1999).
- ²⁴ M. Liz-Marzan; *Tailoring surface plasmons through the morphology and assembly of metal nanoparticles*; Langmuir 22, 32-41 (2006).

- ²⁵ D. J. Lichtenwalner, O. Auciello, R. Dat, A.I. Kingon; *Investigation of the ablated flux characteristics during pulsed laser ablation deposition of multicomponent oxides*; J. Appl. Phys. 74, 7497-7505 (1993).
- ²⁶ R.W. Dreyfus, R. Nelly, R.E. Walkup; *Laser-induced fluorescent studies of excimer laser ablation of Al₂O₃*; Appl. Phys. Lett. 49, 1478-1480 (1986).
- ²⁷ J. Siegel, G. Epurescu, A. Perea, F. J. Gordillo-Vázquez, J. Gonzalo, C.N. Afonso; *Temporally and spectrally resolved imaging of laser-induced plasmas*; Opt. Lett. 29, 2228-2230 (2004).
- ²⁸ Memoria de tesis doctoral de Casper V. Budtz-Jørgensen; *Studies of electrical plasma discharges*; Facultad de Ciencias, Universidad de Aarhus, Dinamarca (2000).
- ²⁹ J. Gonzalo, J. Siegel, A. Perea, D. Puerto, V. Resta, M. Galvan-Sosa, C.N. Afonso; *Imaging self-sputtering and back-scattering from the substrate during pulsed laser deposition of gold*; Phys. Rev. B (enviado Febrero 2007).
- ³⁰ S. Amoruso, M. Armenante, V. Berardi, R. Bruzzese, N. Spinelli; *Absorption and saturation mechanisms in aluminium laser ablated plasmas*; Appl. Phys. A 65, 265–271 (1997)
- ³¹ F. Claeysens, S.J. Henley, M.N.R. Ashfold; *Comparison of the ablation plume arising from ArF laser ablation of graphite, silicon, copper and aluminum in vacuum*; J. Appl. Phys. 94, n° 4 2203-2211 (2003).
- ³² B. Angleraud, J. Aubreton, A. Catherinot; *Expansion of the ablation plume created by ultraviolet laser irradiation of various target materials*; Eur. Phys. J. AP 5, 303-310 (1999).
- ³³ S. Fähler, H.-U. Krebs; *Calculations and experiments of material removal and kinetic energy during pulsed laser ablation of metals*; Appl. Surf. Sci. 96-98, 61-65 (1996).
- ³⁴ K. Sturm, H.-U. Krebs; *Quantification of resputtering during pulsed laser deposition*; J. Appl. Phys. 90, 1061- (2001).
- ³⁵ S. Fähler, S. Kalh, M. Weisheit, K. Sturm, H. U. Krebs; *The interface of laser deposited Cu/Ag multilayers: evidence of “subsurface growth mode” during pulsed laser deposition*; Appl. Surf. Sci. 154-155, 419-423 (2000).
- ³⁶ P. Sigmund; *Mechanisms and theory of physical sputtering by particle impact*; Nucl. Instr. Meth. B27, 1 (1987).
- ³⁷ E. van de Riet, J.C.S. Kook, J. Dieleman; *Incongruent transfer in laser deposition of FeSiGaRu thin films*; J. Appl. Phys. 73 n°12, 8290-82 (1993).

- ³⁸ J.F. Ziegler; <http://www.srim.org/>.
- ³⁹ D. Xie, M.P. Wang, W.H. Qi; *A simplified model to calculate the surface-to-volume atomic ratio dependent cohesive energy of nanocrystals*; J. Phys.: Condens. Matter 16, L401-L405 (2004).
- ⁴⁰ C. Noguera, F. Finocchi, J. Goniakowski; *First principles studies of complex oxide surfaces and interfaces*; J. Phys.: Condens. Matter 16, S2509-S2537 (2004).
- ⁴¹ K. Sturm, S. Fähler, H.-U. Krebs; *Pulsed laser deposition of metals in low pressure inert gas*; Appl. Surf. Sci. 154-155, 462-466 (2000).
- ⁴² T. Scharf, J. Faupel, K. Sturm, H.-U. Krebs; *Pulsed laser deposition of metals in various inert gas atmosphere*; Appl. Phys. A 79, 1587-1589 (2004).
- ⁴³ J. Gonzalo, R. Serna, J.M. Requejo, J. Solís, C.N. Afonso, A. Naudon; *Influence of the deposition parameters on the synthesis of nanocomposite materials produced by pulsed laser deposition*; Appl. Surf. Sci. 154-155, 449-453 (2000).
- ⁴⁴ M. Born, E. Wolf; *Principles of Optics*; Pergamon Press (1980).
- ⁴⁵ Memoria de tesis doctoral de Óscar Sanz González; *Síntesis y propiedades ópticas de vidrios de óxidos de metales pesados en lámina delgada obtenidos mediante depósito por láser pulsado*; Instituto de Óptica, CSIC (2005).
- ⁴⁶ O. Sanz, J. Gonzalo, A. Perea, J.M. Fernández-Navarro, C.N. Afonso, J. García López; *Wide transparency range and high refractive index lead-niobium-germanate glass thin films*; Appl. Phys. A 79, 1907-1911 (2004).
- ⁴⁷ H. Bach, N. Neuroth. *The properties of optical glass*; Ed. Springer (1995).
- ⁴⁸ W.H. Dumbaugh, J.C. Lapp; *Heavy metal oxide glasses*; J. Am. Ceram. Soc. 75, 2315-2326 (1992).
- ⁴⁹ C.N. Afonso, J. Gonzalo, M. Jiménez de Castro, R. Serna; *Advanced nanostructured materials for integrated optics*; Integrated Optics, Silicon Photonics and Photonic Integrated Circuits, Proc. of SPIE 6183, 61830L-1-9 (2006).
- ⁵⁰ R.W. Boyd; *Nonlinear Optics*; Academic Press (1992).
- ⁵¹ E.M. Vogel, M.J. Weber, D.M. Krol; *Nonlinear optical phenomena in glass*; Phys. Chem. Glasses 32, 231-254 (1991).
- ⁵² D.L. Mills; *Nonlinear Optics: Basic Concepts*; Springer Verlag (1998).
- ⁵³ Memoria de tesis doctoral de Raul del Coso López; *Propiedades ópticas no-lineales de nanocompuestos metal-dieléctrico de Cu:Al₂O₃*; Instituto de Óptica, CSIC (2004).

- ⁵⁴ J. Gonzalo, H. Fernandez, J. Solis, O. Sanz, J.M. Fernandez-Navarro, C.N. Afonso; *Enhanced nonlinear optical properties of oxygen deficient lead-niobium-germanate film glasses*; J. Appl. Phys. (enviado Mayo 2006).
- ⁵⁵ S. Sakaguchi, S. Todoroki; *Optical properties of GeO₂ glass and optical fibers*; Appl. Opt. 36, 6809-6814 (1997).
- ⁵⁶ X. Liu, D.B. Hollis, J. McDougall; *Ultraviolet absorption edge studies of heavy metal oxide glasses*; Phys. Chem. Glasses 37, 160-168 (1996); J. TAUC (Ed.); Amorphous and Liquid Semiconductor; Plenum, 159 New York (1974).
- ⁵⁷ S. Witanachchi, P.J. Wolf; *Activated reactive laser deposition of GeO₂ films*; J. Appl. Phys. 76, 2185-2190 (1994).
- ⁵⁸ J. Gonzalo, O. Sanz, A. Perea, J.M. Fernández-Navarro, C.N. Afonso, J. García López; *High refractive index and transparent heavy metal oxide glassy thin films*; Appl. Phys. A 76, 943-946 (2003).
- ⁵⁹ S Amoruso, R Bruzzese, N Spinelli, R Velotta; *Characterization of laser-ablation plasmas*; J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 32, R131–R172 (1999).
- ⁶⁰ S N Srivastava¹, B K Sinha² and K P Rohr¹; *Ions and ion-energy spectra of a collisional laser plasma produced from multi-species targets of aluminium and titanium*; J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 39, 3073–3086 (2006).
- ⁶¹ Handbook of Chemistry and Physics; CRC Press 82nd ed. (2001).
- ⁶² B.K. Min, W.T. Wallace, D.W. Goodman; *Support effects on the nucleation, growth and morphology of gold nano-clusters*; Surf. Sci. 600, L7-L11 (2006).
- ⁶³ L. Giordano, M. Baistrocchi, G. Pacchioni; *Bonding of Pd, Ag and Au atoms on MgO (100) surfaces and MgO/Mo(100) ultra-thin films: A comparative DFT study*; Phys. Rev. B 72, 115403-1-11 (2005)
- ⁶⁴ R Serna, A Suárez-García, C.N. Afonso, D Babonneau; *Optical evidence for reactive processes when embedding Cu nanoparticles in Al₂O₃ by pulsed laser deposition*; Nanotechnology 17 4588–4593 (2006).
- ⁶⁵ S. Norman, T. Andersson, C.G. Granqvist; *Optical properties of discontinuous gold films*; Phys. Rev. B 18, 674-695 (1978).
- ⁶⁶ G. Schmid, B. Corain; *Nanoparticulated gold: syntheses, structures, electronics and reactivities*; Eur. J. Inorg. Chem. 17, 3081-3098 (2003).

- ⁶⁷ S.H. Overbury, P.A. Bertrand, G.A. Somorjai; *The surface composition of binary systems. Prediction of surface phase diagrams of solids solutions*; Chem. Rev. 75, 547-560 (1975).
- ⁶⁸ L. Reimer; *Transmission Electron Microscopy*; Springer-Verlag, Berlín (1985).
- ⁶⁹ P. Jensen; *Growth of nanostructures by cluster deposition: experiments and simple models*; Rev. Mod. Phys. 71, 1695-1735 (1999).
- ⁷⁰ B. Yoon, V.M. Akulin, Ph. Cahuzac, F. Carlier, M. de Frutos, A. Masson, C. Mory, C. Colliex, C. Bréchnac; *Morphology control of the supported islands grown from soft-landed clusters*; Surf. Sci. 443, 76-88 (1999).
- ⁷¹ E.D. Palik; *Handbook of Optical Constants of Solids*; Academic Press, Inc. (1985).
- ⁷² V. Resta, J. Siegel, J. Bonse, J. Gonzalo, C.N. Afonso, E. Piscopiello, G. Van Tendeloo; *Sharpening the shape distribution of gold nanoparticles by laser irradiation*; J. Appl. Phys. 100; 084311-1-6 (2006).
- ⁷³ F.C. Frank, J.H. van der Merwe; *One-Dimensional Dislocations. I. Static Theory*; Proc. Roy. Soc. A 198, 205-216 (1949).
- ⁷⁴ G. Wulff; *Zur frage der Geschwindigkeit des Wachstums und der Auflösung der Krystalflächen*; Z. Krist. 34, 449 (1901).
- ⁷⁵ C.R. Henry; *Surface studies of supported model catalysts*; Surf. Scie. Rep. 31, 231-325 (1998).
- ⁷⁶ G. Renaud, R. Lazzari, C. Revenant, A. Barbier, M. Noblet, O. Ulrich, F. Leroy, J. Jupille, Y. Borensztein, C.R. Henry, J.-P. Deville, F. Scheurer, J. Mane-Mane, O. Fruchart; *Real-time monitoring of growing nanoparticles*; Science 300, 1416-1419 (2003).
- ⁷⁷ Y.F. Zhukovskii, E.A. Kotomin, P.W.M. Jacobs, A.M. Stoneham, J.H. Harding; *Modelling of silver adhesion on MgO(100) surface with defects*; J. Phys.: Condens. Matter 12, 55-66 (2000).
- ⁷⁸ K.H. Hansen, T. Worren, S. Stempel, E. Laegsgaard, M. Baumer, H.J. Freund, F. Besenbacher, I. Stensgaard; *Palladium Nanocrystals on Al₂O₃: Structure and Adhesion Energy*; Phys. Rev. Lett. 83, 4120-4123 (1999).
- ⁷⁹ N. Eustathopoulos, B. Drevet; *Interfacial bonding, wettability and reactivity in metal/oxide systems*; J. Phys. III Fiance 4, 1865-1881 (1994).
- ⁸⁰ L. Molina, B. Hammer; *Theoretical study of Co oxidation on Au nanoparticles supported by MgO (100)*; Phys. Rev. B 69, 155424 (2004).

⁸¹ L.M. Molina, B. Hammer; *Active role of oxide support during oxidation at Au/MgO*; Phys. Rev. Lett. 90, 206102 1-4 (2003).

⁸² B. Pauwels, G. Van Tendeloo, W. Bouwen, L. Theil Kuhn, P. Lievens, H. Lei, M. Hou; *Low-energy-deposited Au clusters investigated by high-resolution electron microscopy and molecular dynamics simulations*; Phys. Rev. B 62, 10383-10393 (2000).

⁸¹ L.M. Molina, B. Hammer; *Active role of oxide support during oxidation at Au/MgO*; Phys. Rev. Lett. 90, 206102 1-4 (2003).

⁸² B. Pauwels, G. Van Tendeloo, W. Bouwen, L. Theil Kuhn, P. Lievens, H. Lei, M. Hou; *Low-energy-deposited Au clusters investigated by high-resolution electron microscopy and molecular dynamics simulations*; Phys. Rev. B 62, 10383-10393 (2000).

Capítulo 5 - Irradiación con láser de nanopartículas de Au

El control de las características morfológicas y ópticas de las NPs metálicas no siempre se puede conseguir a través de una selección apropiada de los parámetros del proceso de producción. Por ello, se ha estudiado la irradiación con láser pulsado como método alternativo para modificar la morfología de las NPs y en consecuencia su respuesta óptica. En este capítulo se presentan los resultados obtenidos en los experimentos de irradiación con láser de NPs de Au producidas sobre un sustrato recubierto por una capa continua de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Se han variado varios parámetros tanto relativos al láser como al sistema con el fin de establecer sus efectos por separado y entender los mecanismos que regulan el proceso.

En la primera parte del capítulo se presentan los resultados obtenidos irradiando con un pulso único, de longitud de onda constante y variando la fluencia. A continuación se describen los resultados obtenidos al variar la longitud de onda de la radiación láser o la morfología inicial del conjunto de NPs, siempre en régimen de pulso único. Los efectos relacionados con la variación del número de pulsos del láser se ilustran en la última parte del capítulo.

5.1 Interacción de un pulso láser con nanopartículas metálicas

La irradiación de NPs metálicas con láser se ha utilizado en los últimos años como un método para cambiar su tamaño y forma a través de procesos de fusión y evaporación.^{1,2,3,4} La absorción de la energía de un pulso láser por parte de un metal se puede analizar en primera aproximación teniendo en cuenta solo las transiciones intrabanda o transiciones entre estados electrónicos dentro de la banda de conducción. Un esquema del proceso se presenta en la Fig. 5.1 tomada de la ref.5 donde, por simplicidad, se ha supuesto que la distribución electrónica inicial está a 0 K y por tanto todos los electrones libres se encuentran por debajo del nivel de Fermi (E_F)⁶ (Fig. 5.1a). El pulso láser excita los electrones que se encuentran por debajo del nivel de Fermi a una energía menor o igual a la energía de los fotones. Este proceso induce la formación de una nueva distribución electrónica que no está en equilibrio y en la cual tienen lugar interacciones electrón-electrón de tipo elástico (*scattering*), de forma que la energía total se conserva (Fig. 5.1b). Las interacciones electrón-electrón continúan hasta alcanzar una nueva situación de equilibrio a una temperatura electrónica más alta que la inicial (Fig. 5.1c).

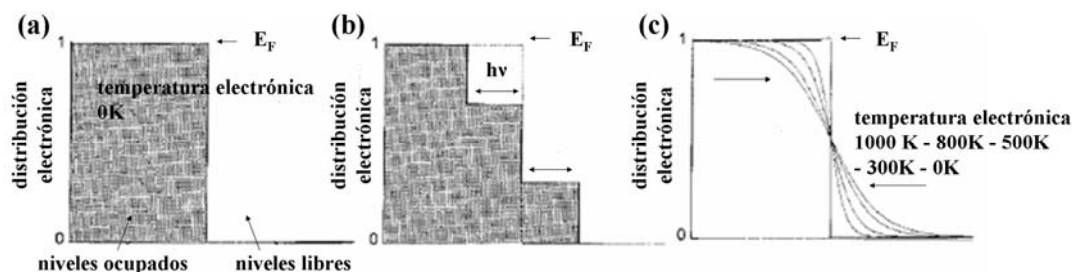


Fig. 5.1 - Esquema de los procesos inducidos en el gas de electrones de un metal (E_F representa el nivel de Fermi) al irradiar con un pulso láser.

La desexcitación de los electrones tiene lugar a través de procesos tales como la relajación electrón-fonón (tiempos característicos $\sim 10^{-1} - 4$ ps),^{7,8} y fonón-fonón (del orden de 10^2 ps),⁵ y por tanto a través de la transferencia de la energía a la red del metal. La transferencia de energía induce un aumento en la temperatura del sistema que puede alcanzar la temperatura de fusión e incluso, la de evaporación. A fluencias elevadas se llega a romper los enlaces químicos y por tanto se puede llegar a producir la ablación del material. El factor crítico que regula el proceso es la temperatura alcanzada por la red que, no obstante, es varios órdenes de magnitud menor que la de la distribución de electrones.⁹ Como ejemplo,

mencionemos que para pulsos con fluencias del orden de 1 mJ/cm^2 y duración $\sim 200 \text{ fs}$, la temperatura de los electrones libres alcanza valores de $\sim 4000\text{K}$, mientras que el aumento de temperatura de la red es del orden de unas decenas de grados.¹⁰ La fluencia del láser y la longitud de onda utilizadas determinan la cantidad de energía absorbida por el medio y por tanto, la temperatura y el tipo de proceso inducido (fusión, evaporación o ablación).

Otro parámetro importante a tener en cuenta es la respuesta térmica del medio que rodea las NPs, que en nuestro caso están soportadas por el sustrato sobre el que se han producido. Los sustratos usados en este trabajo son transparentes por lo que la absorción de un pulso láser de duración $\sim \text{ns}$ es muy pequeña y por tanto se puede considerar que no sufre transformación alguna por efecto del pulso láser.^{11,12} No obstante, el sustrato juega un papel esencial en el proceso de enfriamiento (a través de su difusividad térmica) ya que el calor se disipa prioritariamente a través del sustrato. De hecho, en la literatura se encuentran resultados diferentes al irradiar NPs metálicas con láser que dependen en cierta forma del medio que rodea a las NPs o de la estructura de las muestras. Estos resultados van desde la reducción de las dimensiones¹³ a la fragmentación,¹⁴ en el caso de NPs inmersas en líquidos. En el caso de NPs con formas irregulares producidas sobre un sustrato se observa habitualmente su conversión en esferas, aunque en algún caso también se reporta la fragmentación.^{15,16,17,18,19}

5.2 Muestras irradiadas

Las muestras se han producido por PLD en vacío ($5 \times 10^{-6} \text{ mbar}$) utilizando una fluencia láser de $\sim 2.7 \text{ J/cm}^2$ y una frecuencia de repetición de 20 Hz . Consisten en NPs de Au sobre una capa de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Fig. 4.2) y por tanto son muestras del tipo “on” descritas en el capítulo anterior. Los parámetros de depósito se han elegido de forma que se obtengan NPs con tamaño y formas irregulares. Los sustratos utilizados han sido vidrio y c-mica utilizando la configuración A descrita en el apartado 4.3.4 con una distancia entre blanco y sustrato de $\sim 40 \text{ mm}$ o de $\sim 35 \text{ mm}$. Estas muestras se designarán respectivamente de ahora en adelante como AIO_A_01 (equivalente a la muestra AIO_A_on descrita en el apartado 4.3.4) y AIO_A_02, a los que se les añade *_v* o *_c* para especificar que el sustrato es vidrio o c-mica.

La Fig. 1.2 muestra los espectros de extinción asociados a ambos tipos de muestra y la Fig. 5.3 presenta las correspondientes imágenes TEM. Los primeros se han obtenido sobre

muestras producidas sobre vidrio y a partir de medidas de transmisión *ex-situ*. Las segundas se han obtenido a partir de muestras producidas sobre carbon-mica. Los parámetros representativos tanto de la morfología de las NPs como de la respuesta óptica se resumen en la Tabla 5.1. Se observa que la muestra AIO_A_01 (Fig. 5.3a) está formada por NPs que en su mayoría presentan formas irregulares y alargadas como consecuencia de fenómenos de coalescencia y que están próximas al umbral de percolación. Esta elevada dispersión de formas y tamaños da lugar a una respuesta óptica con una SPR a 685 nm, muy ensanchada hacia el IR (~ 330 nm FWHM) y con valores de extinción elevados. La muestra AIO_A_02 (Fig. 5.3b) se caracteriza por tener NPs más redondeadas (circulares o ligeramente elípticas), más pequeñas y en mayor número que la muestra AIO_A_01. Coherentemente con la diferente morfología, la respuesta óptica de la muestra AIO_A_02 se caracteriza por una banda SPR desplazada hacia el azul (628 nm), un ancho de banda menor (~ 120 nm) y valores de la extinción en todo el intervalo espectral analizado sensiblemente menores.

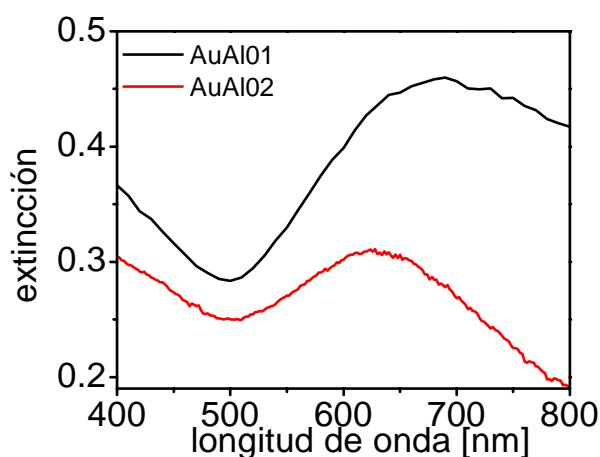


Fig. 5.2 – Espectros de extinción determinados *ex-situ* en las muestras AIO_A_01_v y AIO_A_02_v.

Muestra	AIO_A_01	AIO_A_02
[Au] x 10 ¹⁵ (at/cm ²)	13	12
eje mayor promedio < b > (nm)	15 ± 4	11 ± 2
eje menor promedio < a > (nm)	10 ± 3	8 ± 1
relación de aspecto R	1.50	1.37
densidad superficial x10 ¹¹ (NPs/cm ²)	3.4	6
área cubierta (%)	40 ± 13	41 ± 5
fracción volúmica estimada (%)	27 ± 9	28 ± 3
λ _{SPR} (nm)	685	628
extinción @ λ _{SPR} (nm)	0.44	0.31
FWHM (nm)	331	120

Tabla 5.1 – Características morfológicas de las NPs de las las muestras sobre c-mica y de los espectros de extinción medidos *ex-situ* en las muestras sobre vidrio.

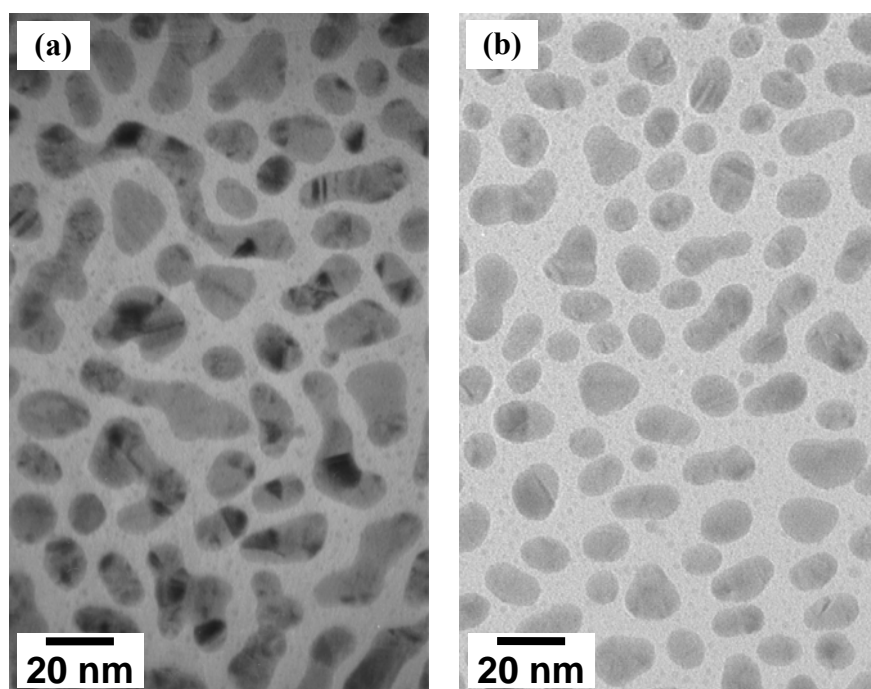


Fig. 5.3 – Imágenes TEM obtenidas en las muestras (a) AIO_A_01_c y (b) AIO_A_02_c.

5.3 Influencia de la fluencia de irradiación

La longitud de onda de irradiación elegida para el estudio de la variación de la respuesta óptica de las NPs en función de la fluencia de irradiación ha sido $\lambda_{irr} = 530$ nm. En todos los casos, se ha utilizado un único pulso láser y se ha irradiado muestras producidas sobre sustratos de vidrio y c-mica. En primer lugar se determinó el umbral de evaporación/ablación lo cual se manifiesta por la distorsión o desaparición de la SPR como puede verse en la Fig. 5.4 donde se presenta el espectro de extinción de una zona de la muestra AIO_A_01_c antes de irradiar y después de irradiar con una fluencia de 110 mJ/cm^2 . La desaparición de la SPR permite concluir que se ha eliminado de la superficie del sustrato las NPs con diámetro promedio > 2 nm. Utilizando RBS se ha visto que efectivamente $[\text{Au}]$ se reduce un factor 3 en este caso. Definimos el umbral de evaporación/ablación como la fluencia a partir de la cual $[\text{Au}]$ disminuye con respecto al valor inicial. Este umbral a 530 nm es de 70 mJ/cm^2 para la muestra AIO_A_01_c y $>160 \text{ mJ/cm}^2$ (la máxima fluencia disponible) para la muestra AIO_A_01_v, lo que confirma que el sustrato es efectivamente un factor importante que determina la temperatura alcanzada al irradiar.

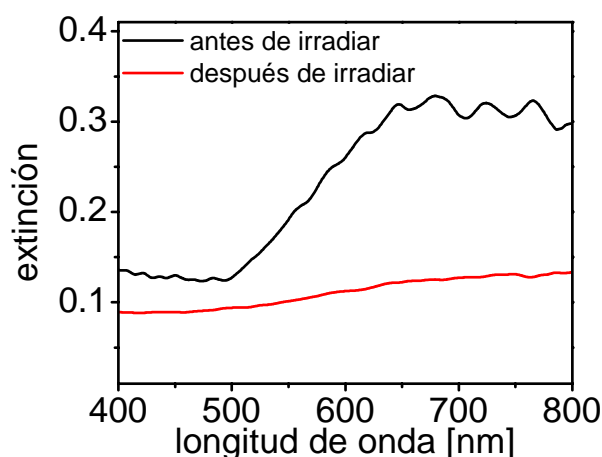


Fig. 5.4 - Espectro de extinción de la muestra AIO_A_01_c medido *in-situ* antes y después de un pulso láser a $\lambda_{\text{irr}} = 530$ nm con una fluencia de 110 mJ/cm^2 .

En la Fig. 5.5a se presentan los espectros de extinción medidos en zonas de la muestra AIO_A_01_v irradiadas con diferentes fluencias. Para facilitar la comparación, se incluye, además, el espectro de una zona antes de irradiar. Para una fluencia mayor que 49 mJ/cm^2 , la posición de la SPR se desplaza hacia el azul y se reducen la extinción y el ancho de banda. Estos cambios aumentan al aumentar la fluencia de irradiación como se aprecia mejor en la Fig. 5.5b donde se ha representado la posición de la SPR, la extinción y el ancho de banda en función de la fluencia de irradiación. Los puntos representados a fluencia cero corresponden a la muestra antes de irradiar. Se observa que los tres parámetros decrecen al aumentar la fluencia de irradiación hasta 94 mJ/cm^2 , mientras que por encima de este valor tanto la posición del máximo de la SPR como la extinción permanecen aproximadamente constantes. Por el contrario, el ancho de banda asociada a la SPR sigue decreciendo al aumentar la fluencia fundamentalmente debido a la disminución de la extinción en el IR cercano.

Los resultados obtenidos en la muestra AIO_A_01_c son similares a los descritos para el caso del sustrato de vidrio. No obstante, los datos experimentales presentan una mayor dispersión, debido a inhomogeneidades en el espesor de la capa de carbón que hacen que la absorción de la muestra antes de irradiar fluctue punto a punto. En la Fig. 5.6 se ha representado la evolución de la posición del máximo de la SPR en función de la fluencia de irradiación tanto en la muestra sobre c-mica (AIO_A_01_c) como sobre vidrio (AIO_A_01_v). Se observa en ambos casos el desplazamiento de la SPR hacia longitudes de onda más cortas, ocurriendo a fluencias menores en la muestra sobre c-mica que en la muestra sobre vidrio al igual que ocurría con el umbral de evaporación /ablación.

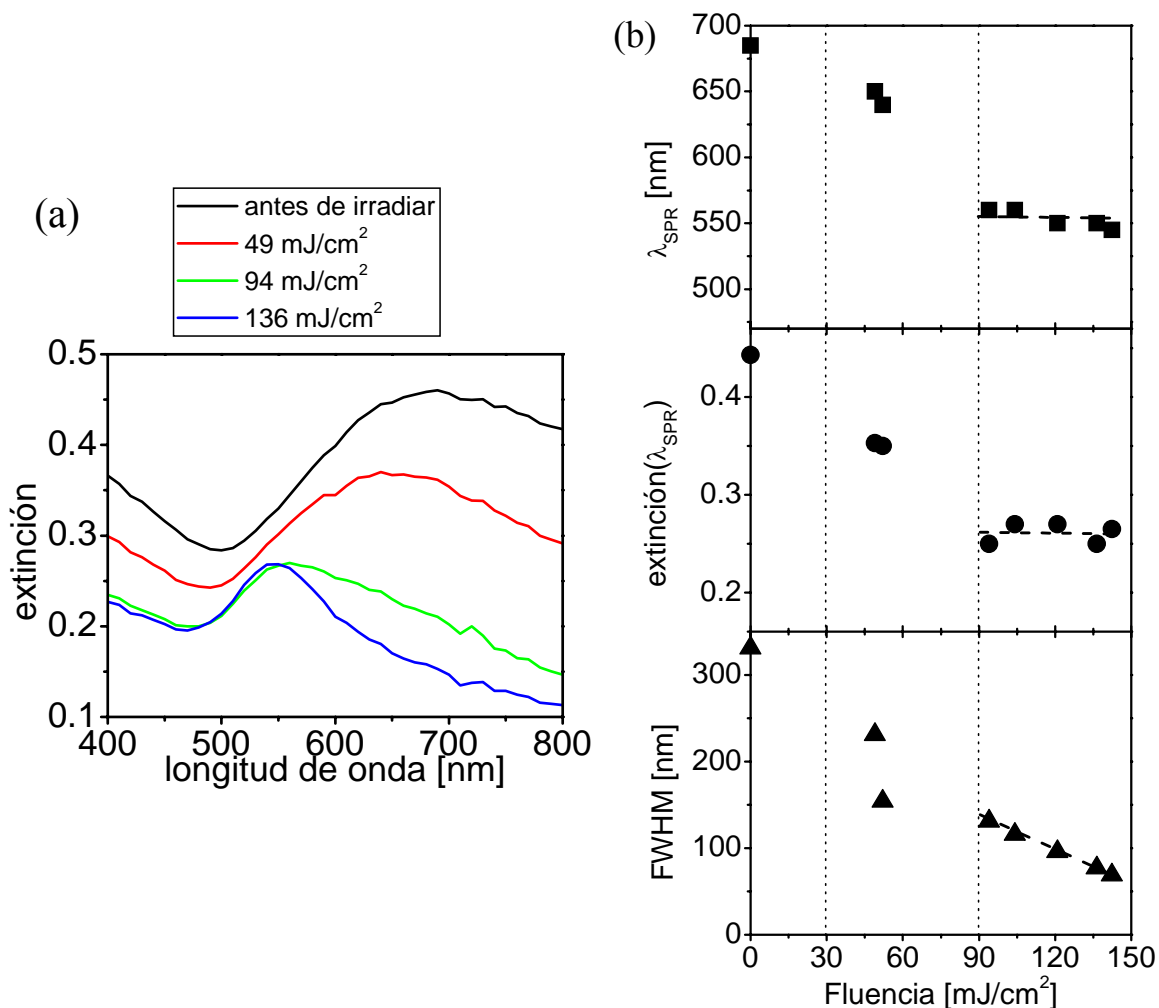


Fig. 5.5 – (a) Espectros de extinción medidos *ex-situ* en la muestra AIO_A_01_v antes y después de irradiar a 530 nm con las fluencias indicadas en mJ/cm². (b) Evolución de la posición espectral de la SPR, del valor de la extinción y el ancho de banda en función de la fluencia utilizada para irradiar la muestra AIO_A_01_v a 530 nm. Los valores representados a la fluencia cero se refieren a una zona sin irradiar.

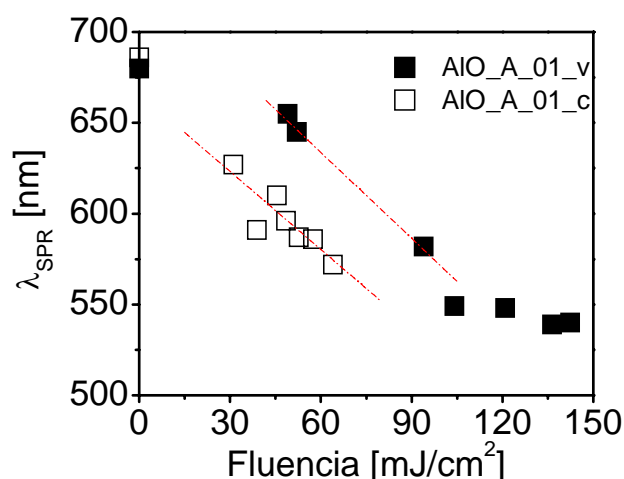


Fig. 5.6 – Posición de la SPR obtenida a partir de medidas ópticas *in-situ* en las muestras AIO_A_01_v y AIO_A_01_c en función de la fluencia de irradiación a 530 nm. Los valores correspondientes a fluencia cero se refieren a una zona de la muestra sin irradiar.

En la Fig. 5.7 se presentan imágenes TEM de dos zonas de la muestra AIO_A_01_c irradiadas con fluencias distintas: 31 mJ/cm^2 (Fig. 5.7 a) y 61 mJ/cm^2 (Fig. 5.7 b). Las características morfológicas de las NPs extraídas de estas imágenes se resumen en la Tabla 5.2. Para 31 mJ/cm^2 , la morfología de las NPs es similar a la de la muestra sin irradiar (Fig. 5.3a), siendo la única diferencia apreciable la aparición de algunas NPs redondeadas y una ligera reducción de la densidad superficial. Los valores promedios de los ejes mayores y menores de las NPs, y en consecuencia el valor promedio de su relación de aspecto, se mantienen aproximadamente constantes. El hecho de que solo una pequeña parte de las NPs haya cambiado de forma después de la irradiación láser y haya adquirido formas más regulares es coherente con la reducción del ancho de banda observada y el ligero desplazamiento del máximo de la SPR hacia el azul. Asimismo, la modesta reducción de la densidad superficial de las NPs es coherente con la pequeña reducción del valor de la extinción en la SPR.

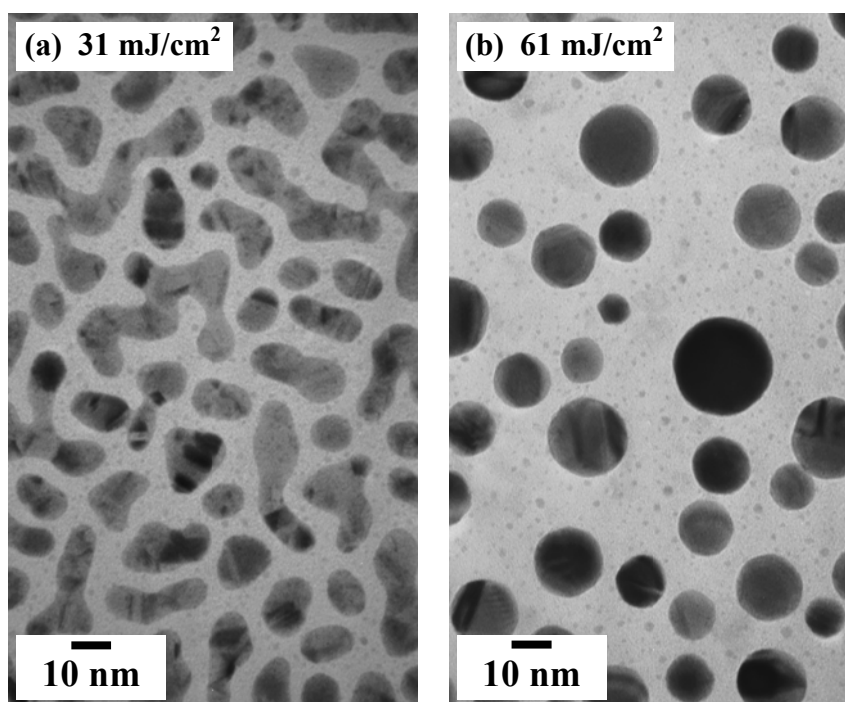


Fig. 5.7 – Imágenes TEM de dos zonas de la muestra AIO_A_01_c irradiadas a con fluencias diferentes.

AIO_A_01_c	antes de irradiar	zonas irradiadas		
Imágenes TEM	Fig. 5.3a	Fig. 5.7a	Fig. 5.7 b/ Fig. 5.10a	Fig. 5.10b
[Au] x 10 ¹⁵ (at/cm ²)	13	13	13	13
eje mayor promedio < <i>b</i> > (nm)	15 ± 4	15 ± 5	13 ± 2	13 ± 1
eje menor promedio < <i>a</i> > (nm)	10 ± 3	10 ± 1	13 ± 2	13 ± 1
relación de aspecto <i>R</i>	1.5	1.5	1.00	1.00
densidad superficial x 10 ¹¹ (NPs/cm ²)	3.4	3	1.9	1.7
área cubierta (%)	40 ± 13	35 ± 12	25 ± 5	22 ± 2
fracción volúmica estimada (%)	27 ± 9	23 ± 8	17 ± 3	15 ± 2
λ_{irr} (nm)	-	530	530	610
Fluencia (mJ/cm ²)	-	31	61	52
Fluencia eficaz (mJ/cm ²)	-	10	19	21

Tabla 5.2 – Propiedades morfológicas de las NPs de la muestra AIO_A_01_c antes de irradiar (Fig. 5.3a), e irradiadas a 530 nm (Fig. 5.7a y Fig. 5.7b/Fig. 5.10a) y 610 nm (Fig. 5.10b).

En la zona irradiada con 61 mJ/cm² (Fig. 5.7b), todas las NPs son circulares y por tanto su relación de aspecto es 1.0. Esta modificación de la forma está acompañada de una reducción del valor promedio del eje mayor y un aumento del eje menor, para converger en un valor intermedio de 13 ± 2 nm y con una dispersión de tamaños sensiblemente menor al correspondiente en la muestra inicial. El desplazamiento de la SPR hacia el azul está claramente dominado por el cambio de forma y la reducción de dispersión, más que por las variaciones de tamaño promedio que no son significativas.²⁰ Finalmente, la reducción en casi un factor 2 de la densidad superficial de NPs es coherente con la disminución del valor de la extinción en la SPR.

En nuestra configuración experimental, solo podemos determinar la morfología de las NPs en el plano del sustrato y para determinar su forma completa, necesitamos conocer su dimensión a lo largo de la dirección perpendicular al sustrato, es decir su altura. En trabajos anteriores del GPL-IO^{21,22,23} se ha visto que la altura de las NPs producidas por PLD sobre sustratos amorfos, es ligeramente menor que las dimensiones promedio en el plano y por tanto, las NPs son ligeramente prolatas como ya se describió en el apartado 4.2.1. Después de la irradiación, esta situación puede cambiar ya que una esfera es la geometría que tiene menor energía superficial. En nuestro caso, al irradiar con 61 mJ/cm² (Fig. 5.7b), se observa que mientras [Au] permanece constante y las dimensiones promedio de las NPs en el plano se conservan, su densidad se reduce significativamente. Teniendo en cuenta estos datos, se ha

estimado la altura de las NPs y el resultado es que las NPs son esféricas dentro del error experimental. Este resultado es coherente con la reducción del valor de la extinción en el UV cercano que está dominada por las transiciones interbandas,^{24,25} y por tanto se espera que disminuyan al reducirse la relación superficie-volumen debido a la conversión de elipsoides prolatos en esferas.

5.4 Influencia de la longitud de onda de irradiación

El estudio en función de la longitud de onda de irradiación se ha llevado a cabo variando la longitud de onda desde un valor muy próximo a la SPR en la muestra sin irradiar (650 nm) hasta sobrepasarla en el UV (470 nm). La Fig. 5.8 muestra el espectro de extinción medido en la muestra AIO_A_01_v usando fluencias similares (90 -106 mJ/cm²) que, de acuerdo con la Fig. 5.5b, eran suficientes para alcanzar valores constantes de la posición y extinción de la SPR cuando se irradiaba a 530nm. Para facilitar la comparación, se ha incluido el espectro de extinción de la muestra sin irradiar. Aun cuando los resultados muestran que, independientemente de la longitud de onda de irradiación, la respuesta óptica se modifica de forma análoga a lo que se describió en el apartado anterior para 530 nm, el grado de transformación parece depender de la longitud de onda de irradiación. Esto se debe a que el proceso depende de la energía absorbida y ésta a su vez depende de la longitud de onda, siendo máxima a la longitud de onda de la SPR. Por tanto, para poder comparar de forma objetiva los resultados a distintas longitudes de onda, definimos la fluencia eficaz absorbida como el producto de la fluencia láser absoluta utilizada, F , por la extinción $E(\lambda_{irr}) = \alpha(\lambda_{irr})x$ de la muestra antes de irradiar a la longitud de onda λ_{irr} , siendo x el espesor efectivo de la capa de NPs (véase apartado 3.3.1):

$$F_{ef} = F E(\lambda_{irr}) \quad (5.1)$$

En la Fig. 5.8 también se ha incluido los valores de la fluencia eficaz utilizada en cada irradiación, y se observa que efectivamente los cambios observados en los espectros de extinción escalan con F_{ef} y no con F .

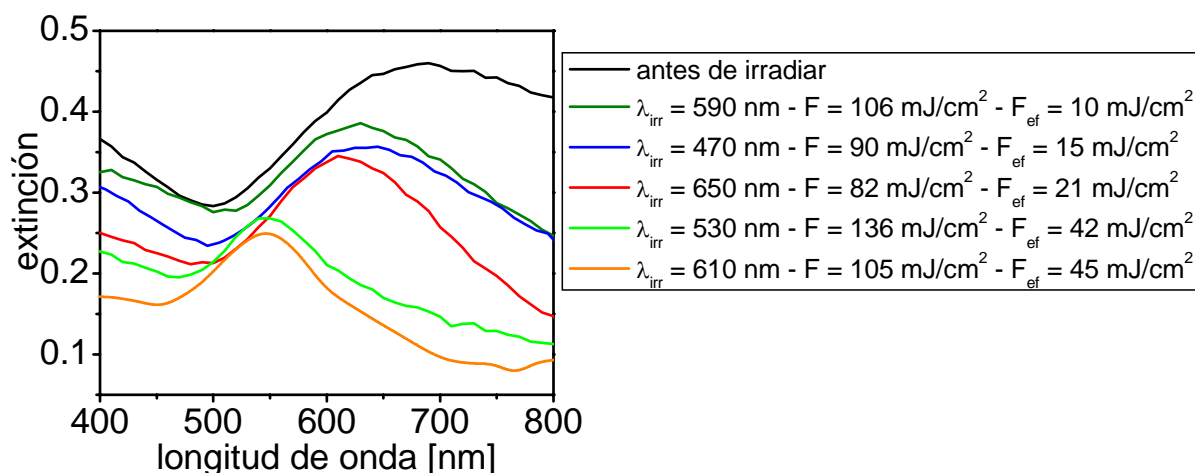


Fig. 5.8 – Espectros de extinción obtenidos a partir de medidas *ex-situ* en la muestra AIO_A_01_v antes y después de irradiar con láser a diferentes longitudes de onda y fluencias absolutas $> 80 \text{ mJ/cm}^2$ o fluencias eficaces crecientes.

La evolución de la posición del máximo de la SPR en función de la fluencia eficaz absorbida a la longitud de onda de irradiación se presenta en la Fig. 5.9 para todas las longitudes de onda estudiadas que están dentro del intervalo espectral 470-650 nm. Los valores relativos a $\lambda_{irr} = 530 \text{ nm}$ son los mismos que se presentaron en la Fig. 5.6. Se observa como el máximo de la SPR se desplaza claramente hacia el azul al aumentar la fluencia eficaz absorbida en el intervalo 10-35 mJ/cm^2 , manteniéndose constante en un valor próximo a 530 nm para fluencias eficaces mayores y siendo este comportamiento independiente de la longitud de onda utilizada.

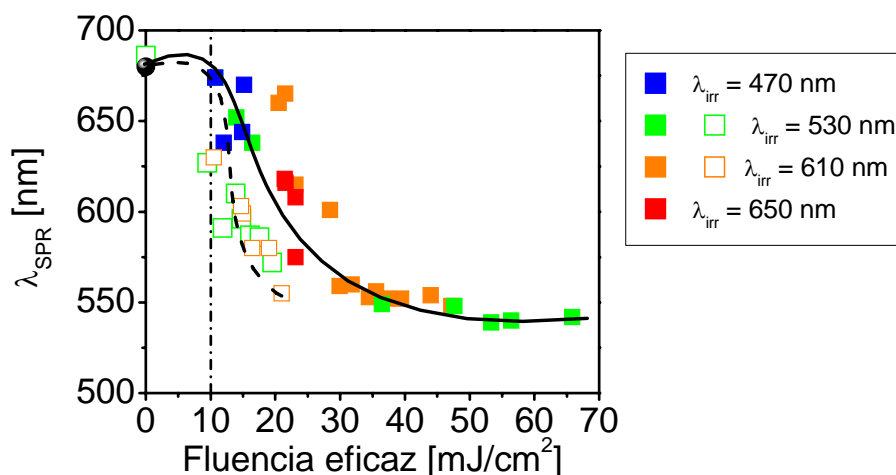


Fig. 5.9 – Posición espectral de la SPR determinada a partir de medidas *in-situ* en zonas de las muestras AIO_A_01_v (símbolos cerrados) y AIO_A01_c (símbolos abiertos) en función de la fluencia eficaz absorbida y utilizando diferentes longitudes de onda. El valor a fluencia cero se refiere a una zona de la muestra sin irradiar.

La Fig. 5.9 también incluye los datos correspondientes a la muestra AIO_A_01_c irradiada a 530 nm que se incluyeron en la Fig. 5.6 en función de la fluencia absoluta. Se observa el mismo efecto que en la muestra sobre vidrio, e igual que se discutió al describir la Fig. 5.6, la única diferencia apreciable al cambiar el sustrato es que los cambios ocurren a fluencias menores en la muestra sobre c-mica que en la muestra sobre vidrio.

La Fig. 5.10 muestra imágenes TEM de dos zonas de la muestra AIO_A_01_c irradiadas con una fluencia eficaz parecida a dos longitudes de onda distintas: (a) 530 nm y (b) 610 nm. El resumen de los datos morfológicos y de los espectros ópticos se incluye también en la Tabla 5.2. Los resultados muestran claramente que en ambos casos, las NPs se convierten en esféricas con un diámetro promedio parecido y una dispersión de tamaños reducida respecto al valor inicial.

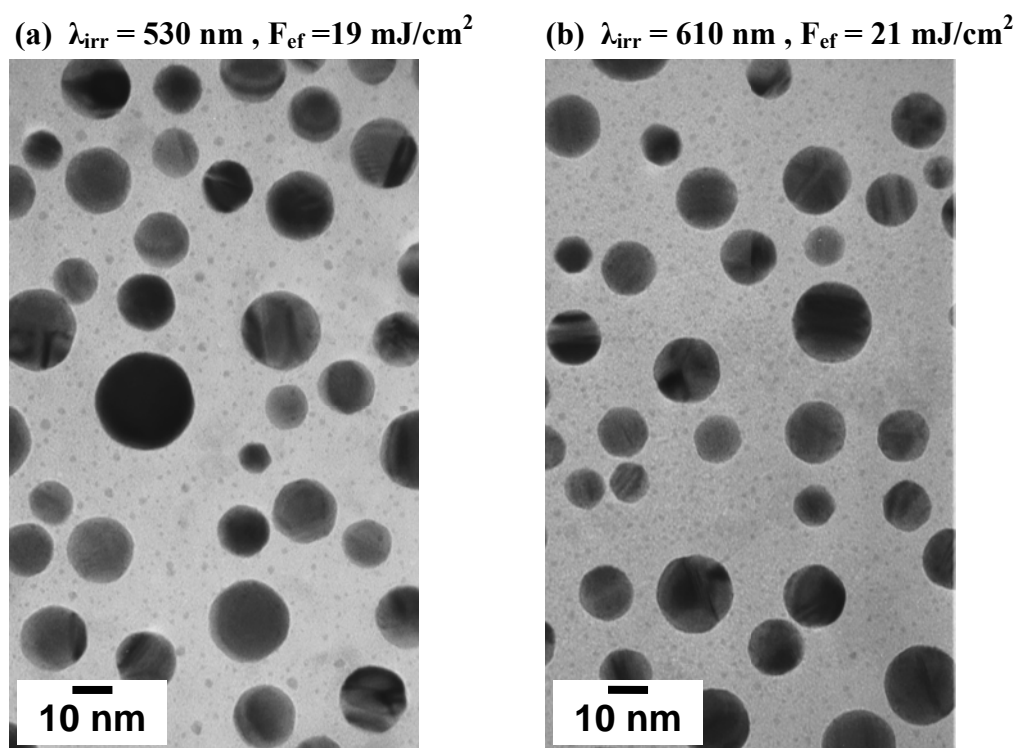


Fig. 5.10 - Imágenes TEM de dos zonas de la muestra AIO_A_01_c irradiadas a longitudes de onda distintas y fluencias eficaces parecidas.

5.5 Análisis de los resultados en función de la fluencia y longitud de onda de irradiación

Los resultados presentados en los apartados 5.3 y 5.4 ponen de manifiesto que los cambios inducidos por la irradiación con láser dependen fundamentalmente de la energía

absorbida por el sistema de NPs metálicas. Aun cuando en los dos sustratos estudiados se puede distinguir tres regímenes de fluencias eficaces similares, la frontera entre estos regímenes depende del sustrato.²⁶ En lo que sigue, y salvo que se indique lo contrario, los valores estarán tomados de la Fig. 5.9 y se referirán a la muestra sobre vidrio, AIO_A_01_v. Los tres regímenes individuados son:

1) un régimen de bajas fluencias eficaces (menores que $\sim 10 \text{ mJ/cm}^2$) en el cual no se observan cambios significativos ni en la respuesta óptica ni en la morfología de las NPs;

2) un régimen intermedio de fluencias (entre $\sim 10 \text{ mJ/cm}^2$ y $\sim 30 \text{ mJ/cm}^2$) en el que la longitud de onda de la SPR se desplaza de manera continua hacia longitudes de onda más cortas al aumentar la fluencia y se produce una reducción del valor de la extinción y del ancho de banda de la SPR. Dentro de este régimen, el número de NPs esféricas va aumentando a medida que aumenta la fluencia de irradiación al mismo tiempo que se observa una disminución de la densidad superficial de NPs.

3) un régimen de fluencias elevadas (mayores que $\sim 30 \text{ mJ/cm}^2$) en el que tanto la posición del máximo de la SPR como el valor de la extinción se mantienen aproximadamente constantes, mientras que el ancho de banda sigue reduciéndose de manera monótona al aumentar la fluencia efectiva.

Después del pulso láser de irradiación, el tiempo característico para la formación de una distribución quasi-estacionaria de temperatura en el medio, se puede estimar a través de la relación:²⁷

$$t_{q-s} \approx \frac{r^2}{4\chi_d} \quad (5.2)$$

donde r es el radio de la NP y χ_d es el coeficiente de difusividad térmica del medio que rodea la NP. Para el aire, χ_d aumenta desde $2.4 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$ a $1.7 \times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$, en el intervalo de temperatura $300 \text{ K} < T < 1000 \text{ K}$, por lo que se estima que el tiempo característico para una NP de Au de 10 nm de diámetro, varía entre $\sim 200 \text{ fs}$ y $\sim 37 \text{ fs}$. Estos valores son mucho menores que la duración del pulso láser utilizado en nuestro caso ($\sim 5 \text{ ns}$), por lo que la aproximación de régimen quasi-estacionario para el estudio de la transferencia de energía de las NPs al medio que las rodea es válida. En esta aproximación, la temperatura de una NP después de la irradiación con láser calculada como una solución particular de la ecuación de difusión del calor resulta ser:²⁷

$$T \sim T_0 \left(\frac{2I_0 Q_{abs} r}{2K_0 T_0} + 1 \right)^{1/2} \quad (5.3)$$

donde $T_0 = 300 \text{ K}$ es la temperatura inicial de la NP y del medio que la rodea; $I_0 = \frac{F}{t_p}$ es la intensidad del láser utilizada para la irradiación (W/m^2), siendo F la fluencia absoluta y t_p la duración del pulso láser; $Q_{abs} = \frac{C_{abs}}{\pi r^2}$ es la *eficiencia de absorción* y se define como la relación entre la sección eficaz de absorción de una NP y su área;²⁸ K_0 , C_p y ρ son la conductividad térmica ($K_0^{Au} = 317 \frac{\text{W}}{\text{mK}}$), la capacidad calorífica ($C_p^{Au} = 129 \frac{\text{Ws}}{\text{kgK}}$) y la densidad del metal ($\rho^{Au} = 19300 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$), respectivamente.²⁹

La ecuación (5.3) representa una simplificación del sistema real estudiado en este trabajo ya que asume que las NPs están rodeadas por aire mientras que en nuestro caso las NPs están efectivamente expuestas al aire por un lado pero en contacto con la capa de a- Al_2O_3 por el otro lado. Asimismo, supone que el medio es homogéneo, lo cual no es cierto en nuestro caso ya que el sustrato es una capa de solo 10 nm de a- Al_2O_3 sobre el sustrato real que a su vez puede ser mixto como en el caso del c-mica. A pesar de esta simplificación, esta ecuación permite obtener una aproximación de la variación de temperatura inducida por efecto de la irradiación con láser y por tanto de su orden de magnitud.

Para fluencias de irradiación elevadas, el sustrato empieza calentarse por difusión y ralentiza el proceso de disipación del calor.²⁶ Teniendo en cuenta la morfología de las NPs antes de irradiar en la muestra AIO_A_01 y la duración del pulso láser, para una longitud de onda de irradiación $\lambda_{irr} = 530 \text{ nm}$ y una fluencia absoluta de 61 mJ/cm^2 , la ecuación (5.3) conduce a una temperatura de $\sim 820 \text{ K}$. Al irradiar con $\lambda_{irr} = 610 \text{ nm}$ y una fluencia absoluta de 52 mJ/cm^2 , la temperatura resulta ser de $\sim 900 \text{ K}$. Es decir, la utilización de fluencias eficaces dentro del régimen 3 hace que se alcancen temperaturas muy próximas a la temperatura de fusión del Au masivo ($T_m^{Au} \sim 1337 \text{ K}$).

La temperatura de fusión de NPs metálicas aisladas disminuye con respecto a la temperatura de fusión del metal al reducirse el tamaño según la expresión:³⁰

$$T_{m\ NP}(d) \sim T_m \exp \left\{ - \left(\frac{2}{d \rho_s L} \right) \left(\frac{\rho_L}{\rho_s} \right)^{1/3} \left[\gamma_L \left(1 - \frac{\rho_s}{\rho_L} \right) + \frac{\gamma_{SL}}{1 - \frac{\tau}{d} \left(\frac{\rho_s}{\rho_L} \right)^{1/3}} \right] \right\} \quad (5.4)$$

donde $L = 63.7 \frac{kJ}{kg}$ es el calor latente de fusión del Au; $\rho_s = 19300$ y $\rho_L = 17280$ son la gravedad específica (densidad del material con respecto a la densidad del agua) del Au en fase sólida y líquida, respectivamente; $\gamma_L = 1.135 \frac{J}{m^2}$ y $\gamma_{SL} = 0.27 \frac{J}{m^2}$ son las tensiones superficiales en las intercara liquido-vapor y sólido-líquido, respectivamente; $\tau = 2.2\ nm$ es el espesor de la capa de líquido que se forma sobre la NP antes de empezar el proceso de fusión.²⁹ En la Fig. 5.11 se ha representado la ecuación (5.4) y se observa que para diámetros $3 \leq d \leq 5\ nm$, la temperatura de fusión se reduce drásticamente con respecto al valor en el material masivo ($380 \leq T_m \leq 1165\ K$).

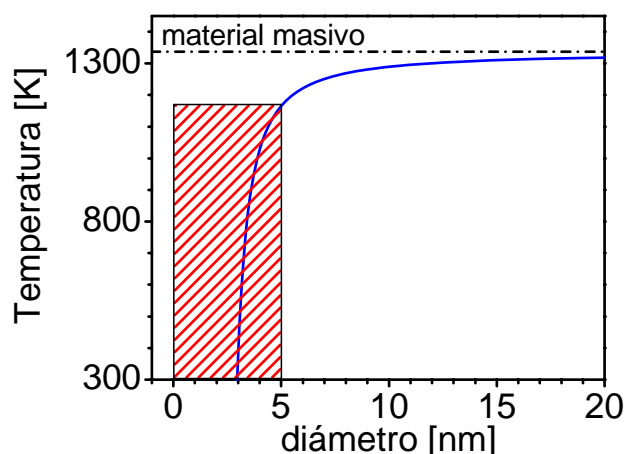


Fig. 5.11 – Variación de la temperatura de fusión de NPs esféricas de Au en función de su diámetro, calculada según la ecuación (5.4).

Estos cálculos muestran como el aumento real de temperatura inducido al irradiar con láser puede efectivamente llegar a fundir totalmente las NPs pequeñas y parcialmente las más grandes dependiendo de la fluencia utilizada. La morfología de las NPs después de la irradiación que se observa en la Fig. 5.10, usando fluencias dentro del régimen 3, confirma esta interpretación ya que al comparar estas imágenes con la de la Fig. 5.3a correspondiente a la muestra antes de irradiar se ve claramente que por un lado desaparecen las NPs más pequeñas. Esto puede deberse no solo a su menor temperatura de fusión sino también a su menor adhesión al sustrato,^{31,33} y a su mayor movilidad sobre el sustrato lo que facilita su

coalescencia con las NPs más grandes. Por otro lado, el hecho de que las NPs se conviertan aproximadamente en esferas es coherente con un proceso de fusión - solidificación rápida que conduce a la formación de estructuras más estables o con energía potencial mínima. Este razonamiento también explica la existencia de un intervalo de fluencias en el que el cambio de forma de las NPs no es completo (régimen 2). Al ser la fluencia eficaz menor, también es menor la temperatura alcanzada y por tanto la proporción de NPs que funde es menor.

La interpretación de los regímenes de fluencias 2 y 3 como aquellos los regímenes en los que la fusión de las NPs es parcial y total respectivamente, y que la fusión da lugar a NPs esféricas, se ve corroborada por la respuesta óptica. Para fluencias dentro del régimen 2 se observa un modesto desplazamiento de la SPR hacia el azul (cambio de forma parcial), una reducción del valor de la extinción (reducción parcial de la densidad superficial de NPs) y un estrechamiento de la SPR (cambio de forma y estrechamiento de la dispersión de formas). Para fluencias dentro del régimen 3, la posición de la SPR se mantiene constante alrededor de 530 nm (valor característico para NPs esféricas),²⁰ la extinción tiende a saturar (la densidad superficial de NPs se mantiene aproximadamente constante) y el ancho de banda sigue disminuyendo como consecuencia de la reducción de la dispersión de tamaños. En este régimen hay que tener en cuenta además que el sustrato empieza a calentarse por difusión y la contribución de la difusión del posible metal implantado en el sustrato de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ^{21,31} hacia la superficie agregándose a las NPs puede ser relevante.

Se puede por tanto concluir que los cambios morfológicos inducidos en el sistema de NPs sobre un sustrato al irradiar con pulsos láser de \sim ns están controlados por un lado, por la fluencia eficaz, es decir por la proporción de la fluencia utilizada que es absorbida por el sistema a la longitud de onda utilizada. Por otro lado, está controlado por las propiedades térmicas del sustrato. En nuestro caso, la difusividad térmica de la mica es ~ 0.6 veces menor ($2.6 \times 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$)³² que la del vidrio y las Fig. 5.6 y Fig. 5.9 muestran que efectivamente los cambios inducidos en la muestra sobre c-mica ocurren a fluencias aproximadamente ~ 0.6 veces menores que las fluencias utilizadas en el caso del sustrato de vidrio. En esta estimación, no se ha tenido en cuenta ni el efecto de la capa de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (probablemente no relevante debido a su espesor de 10 nm) ni el efecto de la capa de carbón, que aunque tiene una mejor difusividad térmica que la mica, ofrece una peor adhesión lo cual introduce una cierta resistencia a la transmisión del calor en la intercara. La peor difusividad térmica efectiva del sustrato de c-mica respecto al de vidrio se ve corroborada por el umbral de evaporación/ablación del primero que es al menos 0.4 que el del vidrio. Este razonamiento

conduce a que la temperatura alcanzada al irradiar una muestra sobre c-mica es mayor que la que se obtiene en una muestra sobre vidrio para la misma fluencia eficaz y por tanto, todos los umbrales de transformación se desplazan a fluencias menores en las muestras sobre c-mica como se observa efectivamente en la Fig. 5.6 y Fig. 5.9.

5.6 Influencia de la morfología inicial de las nanopartículas

La posible dependencia de los cambios producidos por irradiación con láser con la morfología inicial de las NPs se ha estudiado comparando los efectos de la irradiación a 530 nm en función de la fluencia eficaz en la muestra AIO_A_01_c con los que se obtienen en la muestra AIO_A_02_c con NPs más pequeñas y formas más regulares como se aprecia en las Tabla 5.1 y en las imágenes TEM de la Fig. 5.3. La respuesta óptica de la muestra AIO_A_02_c después de la irradiación con láser es cualitativamente idéntica a la descrita para la muestra AIO_A_01_c, es decir, se caracteriza por el desplazamiento hacia el azul del máximo de la SPR, y la reducción del valor de la extinción y del ancho de banda a medida que aumenta la fluencia eficaz. La Fig. 1.12 presenta la evolución del máximo de la SPR en ambas muestras, siendo los datos de la muestra AIO_A_01_c los mismos que se representaron en la Fig. 5.9. El valor a fluencia cero representa la posición de la SPR en las muestras antes de irradiar. Cuantitativamente, ambas muestras presentan un comportamiento similar, con una evolución de la SPR hacia el valor correspondiente a NPs esféricas. Aunque la dispersión de los datos debida a las fluctuaciones de la absorción del sustrato hace que los resultados se consideren similares dentro del error experimental, el menor desplazamiento sistemático de la SPR en la muestra AIO_A_01_c con respecto a la muestra AIO_A_02_c sugiere que el proceso podría ser ligeramente más eficiente cuando las NPs son menores o más regulares.

La Fig. 5.13 incluye imágenes TEM de la muestra AIO_A_02_c antes de irradiar (Fig. 5.13a) y después de irradiar con fluencias correspondientes a los regímenes 2 (Fig. 5.13b) y 3 (Fig. 5.13c). Los resultados del análisis morfológico se incluyen en la Tabla 5.3. Se observa nuevamente que al irradiar con una fluencia eficaz dentro del régimen 2, solo algunas NPs se han convertido en esféricas indicando un proceso de fusión incompleto. Por el contrario, al irradiar con una fluencia eficaz dentro del régimen 3, la densidad de NPs disminuye y todas las NPs son esféricas y la dispersión de formas disminuye y, coherentemente, la SPR se

desplaza hacia el azul. Estos cambios llevan aparejado una reducción de la fracción volúmica de metal lo que explica la reducción del valor de la extinción y el ancho de banda de la SPR.

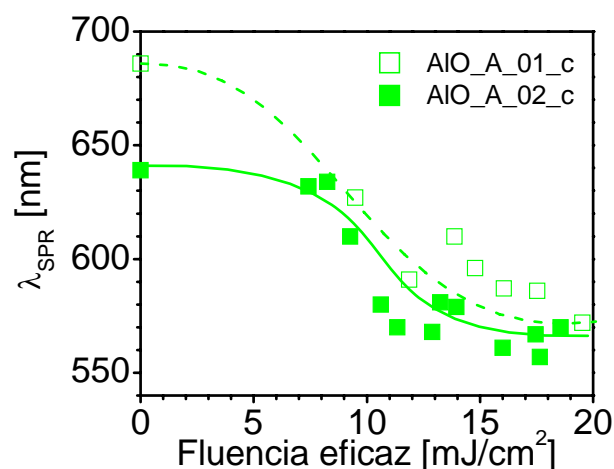


Fig. 5.12 – Posición de la SPR determinada a partir de medidas *in-situ* en las muestras AIO_A_01_c y AIO_A_02_c en función de la fluencia eficaz de irradiación a 530 nm. Los valores correspondientes a la fluencia cero se refieren a las muestras sin irradiar.

Muestra AIO_A_02	antes de irradiar	zonas irradiadas	
Imágenes TEM	Fig. 5.3b / Fig. 5.13a	Fig. 5.13b	Fig. 5.13c
[Au] x 10 ¹⁵ (at/cm ²)	12	12	12
eje mayor promedio < b >	11 ± 2	11 ± 2	9 ± 2
eje menor promedio < a >	8 ± 1	9 ± 1	9 ± 2
relación de aspecto R	1.37	1.22	1.00
densidad superficial x 10 ¹¹ (NPs/cm ²)	6	6	3
área cubierta (%)	41 ± 9	47 ± 10	19 ± 6
fracción volúmica estimada	28 ± 6	31 ± 7	13 ± 4
λ _{irr} (nm)	-	530	530
Fluencia absoluta (mJ/cm ²)	-	35	61
Fluencia eficaz (mJ/cm ²)	-	8	17

Tabla 5.3 – Propiedades morfológicas de las NPs en una zona de la muestra AIO_A_02_c antes de irradiar (Fig. 5.3b/Fig. 5.13a) y de zonas irradiadas a λ_{irr} = 530 nm (Fig. 5.13b,c).

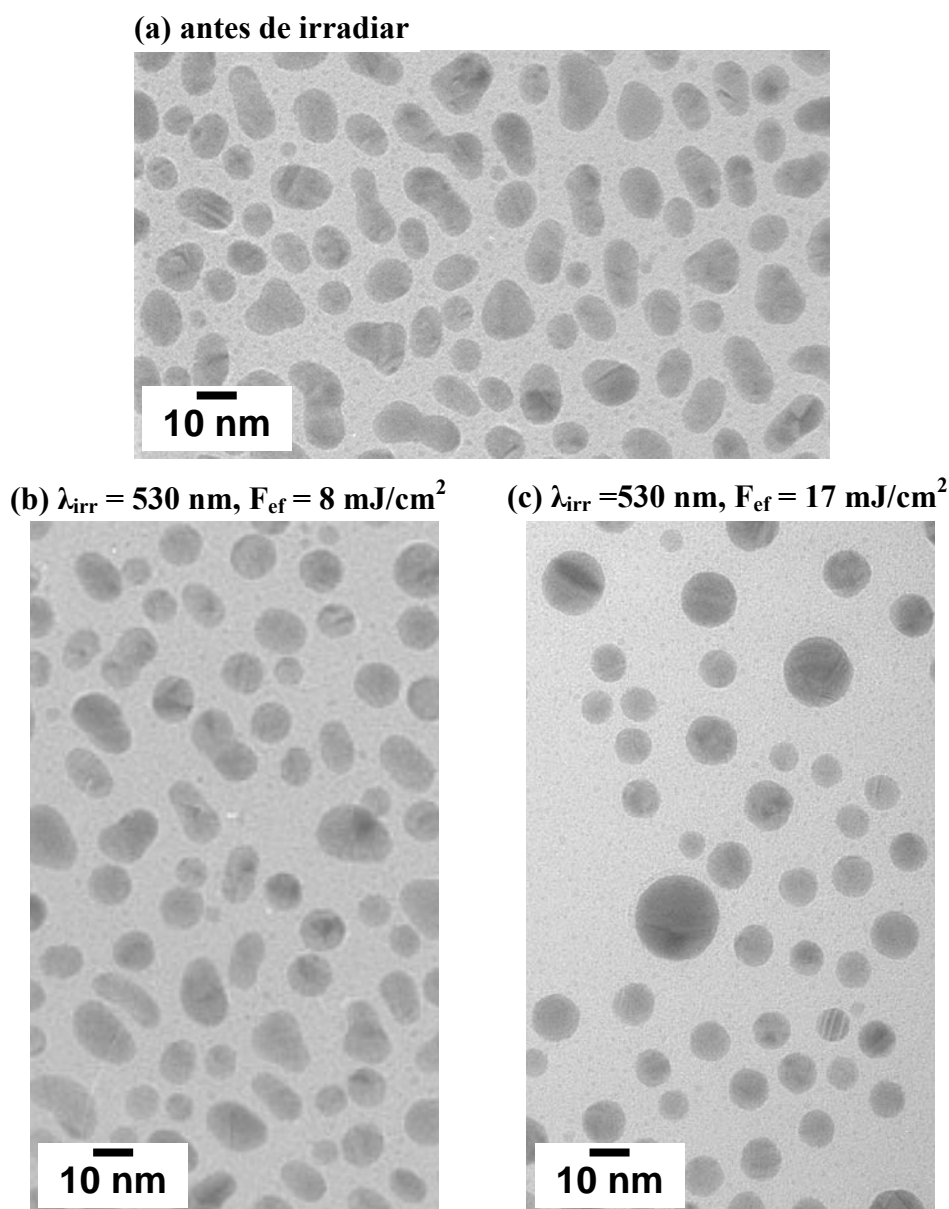


Fig. 5.13 - Imágenes TEM de la muestra AlO_A_02_c (a) antes de irradiar y después de irradiar a 530 nm con una fluencia eficaz de (b) 8 mJ/cm^2 y (c) 17 mJ/cm^2 .

Se puede por tanto concluir que el proceso de irradiación con láser no depende sustancialmente del tamaño promedio o la dispersión inicial de formas de las NPs, ya que tanto la morfología de las NPs como la respuesta óptica después de irradiar siguen una evolución similar. El tamaño final de las NPs esféricas cuando se irradia con fluencias dentro del régimen 3 es no obstante diferente y coherente con el distinto contenido de metal de las muestras. Los resultados sugieren que el umbral de transformación disminuye ligeramente a medida que disminuye el tamaño promedio inicial de las NPs lo cual estaría de acuerdo con la dependencia de la temperatura de fusión de las NPs con su tamaño que se mostró en la Fig. 5.11 y con su mayor movilidad sobre el sustrato.^{31,33} No obstante, esta última conclusión

requeriría realizar experimentos sobre un sustrato más homogéneo con el fin de reducir la dispersión de los datos.

5.7 Influencia del número de pulsos de irradiación

El último parámetro analizado ha sido el número de pulsos láser. El estudio se ha realizado en la muestra AIO_A_01_v y se presentan resultados de series de irradiaciones en dos áreas diferentes que denominamos M1 y M2. La Tabla 5.4 presenta un resumen de las condiciones de irradiación de cada área. Puesto que la fluencia eficaz absorbida varía con cada pulso al variar la extinción durante la irradiación multi-pulso, solo se indica la fluencia eficaz del primer pulso, que se ha elegido de forma que pertenezca al régimen 3.

zona irradiada	M1	M2
λ_{irr}	530	610
# pulsos	20	25
F (mJ/cm ²)	147	105
F _{ef} 1 ^{er} pulso (mJ/cm ²)	59	45

Tabla 5.4 – Resumen de los parámetros utilizados en las irradiaciones multi-pulso sobre la muestra AIO_A_01_v en dos zonas diferentes.

La Fig. 5.14 muestra la posición espectral de la SPR, el valor de la extinción y el ancho de banda en función del número de pulsos para las dos áreas irradiadas. Los valores relativos a la muestra sin irradiar se indican para el pulso cero. El primer pulso produce el desplazamiento hacia el azul de la SPR y una reducción del ancho de banda, valores que se mantienen aproximadamente constantes para los pulsos siguientes. Por el contrario, el valor de la extinción disminuye después del primer de pulso, mientras que con los pulsos sucesivos aumenta llegando a sobrepasar el valor inicial.

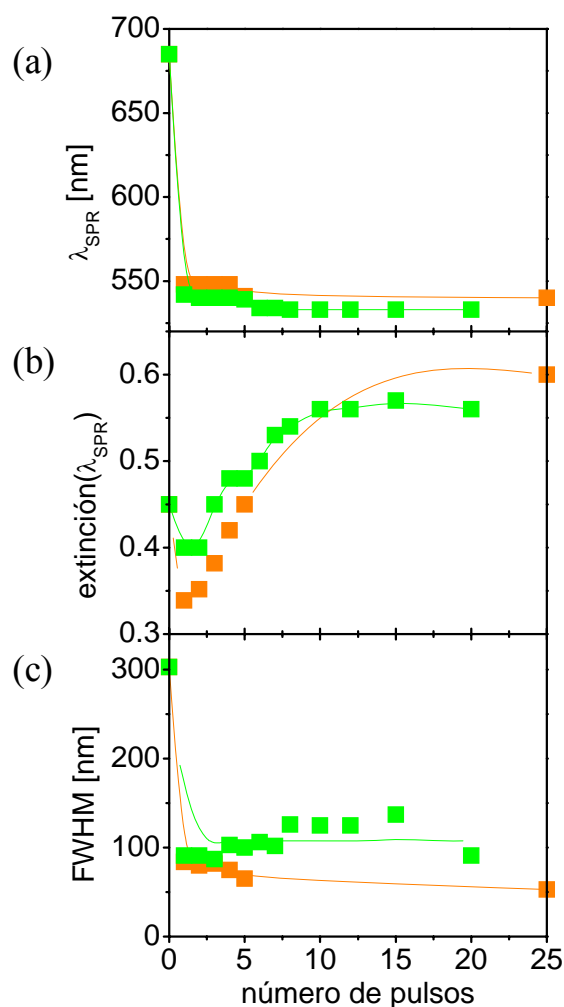


Fig. 5.14 – Evolución de la posición espectral de la SPR, del valor de la extinción y el ancho de banda de la SPR obtenidos a partir de medidas *in-situ* en función del número de pulsos utilizados para irradiar las zonas (■) M1 y (■) M2 de la muestra AIO_A_01_v. Los valores relativos al pulso cero corresponden a la muestra sin irradiar.

La Fig. 5.15 muestra la evolución de la extinción en el máximo de la SPR en función de la fluencia láser eficaz absorbida en cada pulso. Cada dato está asociado al número de pulso correspondiente y se ha indicado con una flecha la dirección en la que aumenta el número de pulsos. Se observa que los datos relativos a las dos series de irradiaciones siguen aproximadamente un comportamiento lineal con la fluencia eficaz, independientemente del hecho de que ambas series se han realizado a longitudes de onda distintas, corroborando por tanto el papel esencial de la fluencia eficaz frente a la fluencia absoluta o la longitud de onda. Se ha comprobado que [Au] permanece constante en estas series multi-pulso y por tanto se puede excluir la ocurrencia de fenómenos de evaporación y/o ablación del metal.

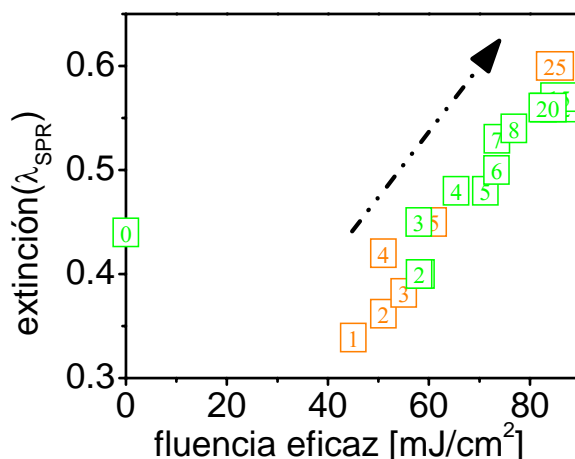


Fig. 5.15 – Valor de la extinción en la SPR obtenida a partir de medidas *in-situ* en función de la fluencia eficaz utilizada en las zonas (□) M1 y (□) M3 de la muestra AIO_A_01_v irradiadas en régimen de multipulso. Los datos relativos a la fluencia cero corresponden a la muestra antes de irradiar y los números dentro de los cuadrados al número de pulso dentro de la serie.

Los valores de fluencia eficaz necesarios para inducir en la muestra sobre c-mica variaciones en la respuesta óptica parecidas a las mostradas en las Fig. 5.14 y Fig. 5.15 son por un lado superiores al umbral de ablación y, por tanto, no se ha podido realizar el estudio morfológico por TEM de series multipulso. Por otro lado, utilizando la mayor fluencia eficaz posible en la muestra AIO_A_01_c (Fig. 5.9), que corresponde aproximadamente a una fluencia eficaz en el límite entre los regímenes 2 y 3, no se ha conseguido reproducir el proceso descrito para las irradiaciones M1 y M2 en la muestra sobre vidrio. Por todo ello, el análisis de los resultados ha de hacerse exclusivamente en base a los datos experimentales ópticos y apoyándose en la relación entre espectros ópticos y morfología, descrita tanto en este Capítulo 5 como en el Capítulo 4.

El resultado más sorprendente es el aumento del valor de la extinción después de los primeros 1-2 pulsos. Por un lado, se podría tratar de un proceso de fragmentación de las NPs debido a su fusión inhomogénea.^{34,35} Ello produciría un sistema de NPs esféricas más pequeñas y con una densidad volúmica/superficial mayor que haría aumentar la extinción. Por otro lado, la reducción de la dispersión de tamaños (por aglomeración de las más pequeñas con las más grandes) también contribuiría a aumentar la extinción. Finalmente, la existencia de una parte de metal implantado/disuelto en la matriz, cuya longitud de difusión hacia la superficie aumentaría al aumentar el número de pulsos, también podría contribuir a aumentar la extinción de la SPR, si el metal difundido aumenta la fracción volúmica de las NPs.

Referencias

- ¹ Y. Takeuchi, T. Ida, K. Kimura; *Colloidal stability of Au NPs in 2propanol under laser irradiation*; J. Phys. Chem. B 101, 1322-1327 (1997).
- ² S. Link, C. Burda, M.B. Mohamed, B. Nikoobakht, M.A. El-Sayed; *Laser Photothermal Melting and Fragmentation of Gold Nanorods: Energy and Laser Pulse-Width Dependence*; J. Phys. Chem. A 103, 1165-1170 (1999).
- ³ H. Eckstein, U. Kreibig; *Light induced aggregation of metal clusters*; Z. Phys. D 26, 239-241 (1993).
- ⁴ N. Satoh, H. Hasegawa, K. Tsujii, K. Kimura; *Photoinduced Coagulation of Au Nanocolloids*; J. Phys. Chem. 98, 2143-2147 (1994).
- ⁵ S. Link, M.A. El-Sayed; *Shape and size dependence of radiative, non-radiative and photothermal properties of gold nanocrystals*; Int. Rev. Phys. Chem. 19, 409-453 (2000).
- ⁶ J.J. Brhem, W.J. Mullin; *Introduction to the Structure of the Matter*; John Wiley & Sons Inc., New York (1989).
- ⁷ J.K. Hodak, I. Martín, G.V. Hartland; *Spectroscopy and Dynamics of Nanometer-Sized Noble Metal Particles*; J. Phys. Chem. B 102, 6958-6967 (1999).
- ⁸ S. Link, C. Burda, Z.L. Wang, M.A. El-Sayed; *Electron dynamics in gold and gold–silver alloy nanoparticles: The influence of a nonequilibrium electron distribution and the size dependence of the electron–phonon relaxation*; J. Chem Phys. 111, 1255-1264 (1999).
- ⁹ C. Kittel; *Física del estado sólido*; Ed. Reverté, s.a.(1997).
- ¹⁰ M. Perner, P. Bost, G. von Plessen, W. Spirkl, J. Feldmann, U. Becker, M. Menning, H. Schmidt; *Optically Induced Damping of the Surface Plasmon Resonance in Gold Colloids*; Phys. Rev. Lett. 78 2192-2195 (1997).
- ¹¹ I.W. Boyd; *Laser processing of thin films and microstructures: oxidation, deposition and etching of insulators*; Springer-Verlag (1987).
- ¹² M. von Allmen, A. Blatter; *Laser-Beam Interactions with Materials – Physical Principles and Applications*; Springer (1994).
- ¹³ H. Kurita, A. Takami, S. Koda; *Size reduction of golda particles in aqueous solution by pulsed laser irradiation*; Appl. Phys. Lett. 72, 789-791 (1998).

- ¹⁴ F. Mafuné; *Structure diagram of gold nanoparticles in solution under irradiation of UV pulse laser*; Chem. Phys. Lett. 397, 133-137 (2004).
- ¹⁵ M. Kawasaki, M. Hori; *Laser-Induced Conversion of Noble Metal-Island Films to Dense Monolayers of Spherical Nanoparticles*; J. Phys. Chem. B 107, 6760-6765 (2003).
- ¹⁶ F. Sun, W. Cai, Y. Li, G. Duan, W.T. Nichols, C. Liang, N. Koshizaki, Q. Fang, I.W. Boyd; *Laser morphological manipulation of gold nanoparticles periodically arranged on solid supports*; Appl. Phys. B, 81, 765 (2005).
- ¹⁷ D.-Q. Yang, M. Meunier, E. Sacher; *Excimer laser manipulation and patterning of gold nanoparticles on the SiO₂/Si surface*; J. Appl. Phys. 95, 5023-5026 (2004).
- ¹⁸ S. Inasawa, M. Sugiyama, Y. Yamaguchi; *Laser-Induced Shape Transformation of Gold Nanoparticles below the Melting Point: The Effect of Surface Melting*; J. Phys. Chem. B 109, 3104-3111 (2005).
- ¹⁹ A. Plech, V. Kotaidis, M. Wulff, C. Dahmen, G. von Plessen; *Light-induced structural phase behaviour of metal nanoparticle materials*; Journal of Physics: Conference Series 21 (2005) 50–55.
- ²⁰ M. Liz-Marzán; *Tailoring Surface Plasmons through the Morphology and Assembly of Metal Nanoparticles*; Langmuir 22, 32-41 (2006).
- ²¹ J.-P. Barnes, A.K. Petford-Long, R.C. Doole, R. Serna, J. Gonzalo, A. Suárez-García, C.N. Afonso, D. Hole; *Structural studies of Ag nanocrystals embedded in amorphous Al₂O₃ grown by pulsed laser deposition*; Nanotechnology 13, 465-470 (2002).
- ²² R. Serna, C.N. Afonso, C. Ricolleau, Y. Wang, Y. Zheng, M. Gandais, I. Vickridge; *Artificially nanostructured Cu:Al₂O₃ films produced by pulsed laser deposition*; Appl. Phys. A 71, 583-586 (2000).
- ²³ R. del Coso, J. Requejo-Isidro, J. Solís, J. Gonzalo, C. N. Afonso; *Third order nonlinear optical susceptibility of Cu:Al₂O₃ nanocomposites: From spherical nanoparticles to the percolation threshold*; J. Appl. Phys. 95, 2755-2762 (2004).
- ²⁴ U. Kreibig, M. Vollmer; *Optical properties of metal clusters*; Springer-Verlag (1994);
- ²⁵ J. Requejo-Isidro, R. del Coso, J. Solís, J. Gonzalo, C.N. Afonso; *Role of surface-to-volume ratio of metal nanoparticles in optical properties of Cu:Al₂O₃ nanocomposite films*; Appl. Phys. Lett. 86, 193104 1-3 (2005).

- ²⁶ V. Resta, J. Siegel, J. Bonse, J. Gonzalo, C.N. Afonso, E. Piscopiello, G. Van Tendeloo; *Sharpening the shape distribution of gold nanoparticles by laser irradiation*; J. Appl. Phys. 100; 084311-1-6 (2006).
- ²⁷ V.K. Pustovalov; *Investigation of threshold laser intensities for melting and evaporation of spherical and spheroidal nanoparticles in media by short laser pulses*; Chem. Phys. Lett. 421, 142-147 (2006).
- ²⁸ C.F. Bohren, D.R. Huffman; *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*; Wiley, New York (1983).
- ²⁹ J.R. Sambles; *An electron microscope study of the evaporating gold particles: the Kelvin equation for liquid gold and the lowering of the melting point of solid gold particles*; Proc. R. Soc. Lond. A. 324, 339-351 (1971).
- ³⁰ Ph. Buffat and J.-P. Borel; *Size effect on melting temperature of gold nanoparticles*; Phys. Rev. A 13, 2287-2298 (1976).
- ³¹ D.B. Chrisey, G.K. Hubler; *Pulsed Laser Deposition of Thin Films*; John Wiley & Sons Inc.(1994).
- ³² Handbook of Chemistry and Physics; CRC Press 82nd ed. (2001); [http:// www.eriesci.com](http://www.eriesci.com).
- ³³ D. Xie, M.P. Wang, W.H. Qi; *A simplified model to calculate the surface-to-volume atomic ratio dependent cohesive energy of nanocrystals*; J. Phys.: Condens. Matter 16, L401-L405 (2004).
- ³⁴ S. Ito, H. Yoshikawa, H. Masuhara; *Laser manipulation and fixation of single gold nanoparticles in solution at room temperature*; Appl. Phys. Lett. 80, 482-484 (2001).
- ³⁵ S. Link, C. Burda, B. Nikoobakht, M. A. El-Sayed; *Laser-Induced Shape Changes of Colloidal Gold Nanorods Using Femtosecond and Nanosecond Laser Pulses*; J. Phys. Chem. B 104, 6152-6163 (2000).

Capítulo 6 - Conclusiones

La conclusión general de este trabajo es que es posible un cierto grado de control sobre la morfología de nanopartículas de Au producidas por depósito por láser pulsado a través de los parámetros de depósito o mediante irradiación con pulsos láser. En el caso de nanopartículas de Au producidas sobre una superficie se puede reducir la tendencia a tener formas irregulares mediante la elección apropiada de la posición del sustrato respecto al eje del plasma. Si se producen inmersas en una matriz, es posible homogeneizar la morfología controlando la energía cinética de las especies de la matriz que llegan al sustrato a través de la selección apropiada de la densidad de energía de ablación, la posición del sustrato dentro del plasma o la presión de un gas inerte durante su producción. Las nanopartículas sobre una superficie producidas por cualquier técnica de depósito, se pueden convertir en nanopartículas esféricas con una dispersión de tamaño pequeña mediante irradiación con un único pulso láser de unos pocos nanosegundos y utilizando una densidad de energía dentro del intervalo definido por los umbrales de fusión y ablación.

Esta conclusión general se ha podido enunciar gracias a avances importantes en el conocimiento de la técnica de depósito por láser y en el entendimiento de los procesos de nucleación y crecimiento de nanopartículas y láminas delgadas, en la correlación entre sistemas de nanopartículas con morfologías diferentes sobre sustratos o inmersas en matrices y en el análisis de un gran número de muestras con nanopartículas irradiadas con láser en varias condiciones. A continuación se enumeran las conclusiones específicas alcanzadas:

La configuración espacial utilizada para la producción de las nanopartículas y los nanocompuestos es un parámetro crítico para la homogeneidad del material producido:

- 1) Utilizando un desplazamiento angular de los ejes del eje del sustrato respecto al eje de expansión del plasma de 20° o 45° para una separación sustrato-blanco de 40 mm, y manteniendo el sustrato en rotación durante el proceso de depósito por láser pulsado, se puede conseguir homogeneizar el espesor del depósito dentro del 5% sobre una superficie de 15 x 15 mm².
- 2) Desplazando el eje del sustrato respecto al eje de expansión del plasma un ángulo de 45°, se consigue que la distribución de formas de las nanopartículas de Au sea más estrecha fundamentalmente debido a que el depósito tiene lugar fuera del eje de expansión del plasma y por tanto en una región en la que la energía cinética de las especies es mucho menor y se reducen los procesos de coalescencia.

La densidad de energía utilizada para la ablación del blanco de la matriz permite controlar parcialmente la morfología de las nanopartículas de Au a través de dos mecanismos diferentes:

- 3) La utilización de densidades de energía elevadas ($> 2 \text{ J/cm}^2$) produce especies con energía cinética elevada que al llegar al sustrato “arrancan” parte del Au que forma las nanopartículas. Este hecho unido a que el arranque tiene lugar prioritariamente sobre las nanopartículas más pequeñas, conduce a un proceso auto-regulado de la homogeneización del tamaño y forma de las nanopartículas.
- 4) La utilización de densidades de energía cercanas al umbral permite minimizar los procesos de arranque debido a que la menor energía cinética de las especies hace que éstas no alteren la morfología de las nanopartículas. Un efecto similar se puede conseguir utilizando densidades de energía elevadas junto a una presión de He de 10^{-1} mbar o alejando el eje del sustrato respecto al eje de expansión del plasma.

La naturaleza del sustrato juega un papel esencial en la morfología de las NPs, al condicionar los procesos de nucleación y crecimiento:

- 5) Se ha producido por primera vez un material nanocompuesto formado por nanopartículas de Au inmersas en un vidrio de óxidos de metales pesados (Nb-Ge-Pb) con elevado índice de refracción tanto lineal como no-lineal. El elevado número de

oxígenos en el sustrato conduce a un menor número de centros de nucleación y favorece la coalescencia entre nanopartículas.

- 6) La comparación de la morfología de las nanopartículas producidas en condiciones idénticas sobre distintos tipos de sustratos permite concluir que la morfología está dominada por el carácter amorfo o cristalino del sustrato, más que por la diferencia entre la energía superficial del metal y el sustrato. Mientras que sobre los sustratos amorfos, las nanopartículas presentan formas redondeadas siendo aproximadamente esféricas cuando son pequeñas y alargadas cuando son más grandes debido a fenómenos de coalescencia, en el caso de los sustratos cristalinos, un cierto número de nanopartículas crecen epitaxialmente presentando bordes abruptos y facetados que son responsables de la mayor dispersión de tamaños y formas.

Efectos de la irradiación con láser:

- 7) Se ha demostrado que los cambios de morfología que ocurren al irradiar nanopartículas de Au sobre una superficie con pulsos láser se deben a un proceso de tipo térmico regulado por la densidad de energía absorbida por el sistema, por su difusividad térmica y por la temperatura de fusión de las nanopartículas que depende significativamente del tamaño para diámetros inferiores a 5 nm.

Relación entre propiedades ópticas y morfología:

- 8) Del estudio de las propiedades ópticas de nanopartículas soportadas en distintos tipos de sustratos o inmersas en matrices, y teniendo morfologías diferentes, se puede concluir que las características de la resonancia del plasmón de superficie (posición espectral, intensidad y anchura) están dominadas por la forma de las nanopartículas más que por su tamaño. En particular, la elevada absorción en el infrarrojo que produce el ensanchamiento de la resonancia hacia esta región espectral está fundamentalmente asociada a la elevada dispersión de formas.

Lista de Publicaciones

V. Resta, J. Siegel, J. Bonse, J. Gonzalo, C.N. Afonso, E. Piscopiello, G. Van Tendeloo; *Sharpening the shape distribution of gold nanoparticles by laser irradiation*; J. Appl. Phys. 100; 084311-1-6 (2006).

C. Domingo, V. Resta, S. Sanchez-Cortes, J. V. García-Ramos, J. Gonzalo; *Pulsed Laser Deposited Au nanoparticles as substrates for Surface-enhanced Vibrational Spectroscopy*; J. Phys. Chem. C (enviado a publicar)

J. Gonzalo, J. Siegel, A. Perea, D. Puerto, V. Resta, M. Galvan-Sosa, C.N. Afonso; *Imaging self-sputtering and back-scattering from the substrate during pulsed laser deposition of gold*; Phys. Rev. B (enviado a publicar)

V. Resta, J. Gonzalo, C.N. Afonso, E. Piscopiello, G. Van Tendeloo, J. García, E. Kauppinen; *The role of substrate structure on the morphology and optical properties of Au nanoparticles produced by pulsed laser deposition*; (en preparación).

C. Budtz-Jørgensen, G. Epurescu, V. Resta, J. Siegel, A. Perea, J. Gonzalo, C. N. Afonso; *The role of kinetic energy and flux of ablated species on the features of metal nanoparticles produced by pulsed laser deposition*; (en preparación)

H. Fernandez, V. Resta, J. Solis, J. Gonzalo, C.N. Afonso; *Absorption and third order non linear optical properties response of two interacting nanocomposite layers*; (en preparación).