



**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE  
MÉXICO**

---

---

**LICENCIATURA EN INGENIERÍA QUÍMICA**

**“ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES  
MORFOLÓGICAS DE PELÍCULAS DELGADAS DE  
ORO POR MEDIO DE SUS PROPIEDADES  
ÓPTICAS”**

**TESIS**

Que para obtener el título de:

**LICENCIATURA EN INGENIERÍA QUÍMICA**

Presenta:

**BRYAN AXEL TORRES CONTRERAS**

Director de tesis:

**DR. ENRIQUE VIGUERAS SANTIAGO**

Co-asesor:

**DR. OSWALDO SÁNCHEZ DENA**

Toluca, Estado de México

Mayo, 2023





**UAEM**

Universidad Autónoma  
del Estado de México

**DERECHOS RESERVADOS ©**

**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México). El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor

## Tabla de contenido

Agradecimientos .....	1
Resumen .....	2
Antecedentes .....	4
Capítulo 1: Nanopartículas y nanoislas.....	4
Capítulo 2: Método de deposición del oro por medio de la evaporación térmica.....	6
Capítulo 3: Método de crecimiento de películas de oro. ....	7
Capítulo 4: Efecto de las condiciones de evaporación en la formación de películas de oro.....	9
Capítulo 5: Tipos de depósito. ....	11
Capítulo 5.1: Rapidez del depósito. ....	11
Capítulo 5.2: Depósito por pasos.....	12
Importancia del problema .....	13
Planteamiento del problema .....	14
Marco teórico.....	16
Capítulo 6: El oro.....	16
Capítulo 6.1: Función dieléctrica sobre un metal. ....	17
Capítulo 7: Aspectos fundamentales de la óptica.....	19
Capítulo 7.1: Propagación de la luz.....	21
Capítulo 7.2: índice de refracción compleja. ....	26
Capítulo 7.3: Extinción óptica .....	28
Capítulo 7.4: Conexión entre las propiedades eléctricas y ópticas de un material.....	32
Capítulo 7.5: Modelo de Drude-Lorentz y función dieléctrica de un metal. ....	34
Capítulo 8: Aproximaciones del medio efectivo para describir la función dieléctrica de un medio heterogéneo compuesto por dos fases distintas.....	38
Capítulo 8.1: Modelo de la cavidad de Lorentz y ecuación de Mossoti.....	40
Capítulo 8.2: Aproximación al medio efectivo de Maxwell-Garnett. ....	42
Capítulo 8.3: Aproximación al medio efectivo de Bruggeman. ....	45
Metodología de la investigación .....	46
Capítulo 9: Técnicas de síntesis y caracterización de películas delgadas. ....	46
Capítulo 10: Guía de procesamiento de micrografías para su análisis y obtención de llenado fraccionario en ImageJ. ....	51
Capítulo 11: Método de obtención de llenado fraccionario por conteo de píxeles.....	57

Capítulo 12: Análisis algebraico de las ecuaciones del medio efectivo e introducción a software de computación. ....	67
Capítulo 12.1: Maxwell-Garnett tendencia al dieléctrico continuo.....	69
Capítulo 12.2: Maxwell-Garnett tendencia al metal continuo. ....	71
Capítulo 12.3: Bruggeman. ....	73
Capítulo 13: Contribución interbanda. ....	74
Capítulo 14: Proceso de inserción de ecuaciones en el software de programación. ....	77
Resultados.....	83
Capítulo 15: Ajustes de muestras. ....	85
Capítulo 15.1: Comparación de resultados.....	89
Capítulo 16: Muestras con tratamiento térmico. ....	90
Capítulo 16.1: Tratamiento térmico de la muestra GE004-1.....	91
Capítulo 16.2: Tratamiento térmico de la muestra GE004-2.....	94
Capítulo 16.3: Tratamiento térmico de la muestra GE004-3.....	96
Capítulo 16.4: Tratamiento térmico de la muestra GE004-4.....	98
Capítulo 17: Dimensiones de componentes metálicas.....	100
Capítulo 18: Obtención de radio de partículas .....	101
Conclusiones .....	103
Referencias.....	105
Anexos.....	107
Lista de tablas: .....	107
Lista de figuras: .....	107
Lista de ecuaciones: .....	113

## Agradecimientos

No encuentro palabras para manifestar mi eterno agradecimiento con dos de las personas que me ayudaron a labrar el camino que conducía a la apoteósica culminación de este trabajo, el Dr. En C. Enrique Viguera Santiago, por haberme encomendado la tarea de obtener el material de investigación con el cual ahora está constituida este mismo y al Dr. Oswaldo Sánchez Dena, tanto por ayudarme en la búsqueda de información referente al tema abordado, así como por guiarme en la construcción y perfeccionamiento de la información y fundamentos que constituyen las bases de esta tesis. Me es necesario expresar la gratitud que siento hacia tres de los principales pilares que sustentaron mi estadía en la casa de estudios de la UAEMex, aquellas personas que han estado a mi lado a lo largo de mi carrera universitaria, con las que vivido muchas de las mejores experiencias de mi vida y con las que he trabajado arduamente por lograr el objetivo colectivo de salir adelante en cuanto a los estudios y la vida personal respecta, esas personas cuya relación conmigo va más allá de un simple compañerismo cordial, mis camaradas Rodrigo Alejandro Mateos Salazar, Cristopher Raúl Estrada Mondragón y Axel Sealtiel Conde Berlanga. Sin ustedes el camino recorrido no hubiese sido igual, no podría haber encontrado en ningún lado mejores compañeros no de carrera, sino de vida. Para concluir, me gustaría agradecer a la Facultad de Química de la UAEMex por haberme otorgado la oportunidad de realizar mis estudios en sus instalaciones, así como a todo el personal que hace posible el funcionamiento de esta. Sería egoísta de mi parte el no agradecer también a toda la gente involucrada ya sea directa o indirectamente en este proceso, compañeros, profesores y demás gente que ha ayudado a construir la persona que ahora soy a lo largo de mi paso la universidad.

## Resumen

Se trata de un trabajo teórico y experimental en películas delgadas de oro. Convencionalmente se dice que son películas de 2 dimensiones ya que sus dimensiones transversales (largo y ancho) son mucho mayores en comparación con el grosor. En una primera instancia se describieron las propiedades ópticas (con el ajuste teórico de curvas de extinción óptica) de películas delgadas de oro previamente sintetizadas por medio de la técnica de depósito por Evaporación Térmica. Para ello, se estudiaron los métodos de resolución con base en descripciones teóricas de medio efectivo populares, las aproximaciones de Bruggemann y de Maxwell-Garnet (generalizado). Las expresiones matemáticas involucradas se resolvieron analíticamente, y luego se dispuso de la herramienta de paquete de software "Origin (versión 8.5)" para el codificado de las expresiones obtenidas y su posterior uso para el ajuste de las curvas de extinción óptica disponibles para el análisis. Un ajuste fidedigno de las curvas en cuestión representa la base de este trabajo, pero el problema no se consideró resuelto hasta que se obtuvo una descripción satisfactoria del principal parámetro morfológico de las películas, el llenado de volumen fraccionario (y en el caso de películas ultradelgadas, el diámetro o radio promedio de nanopartículas esféricas de oro soportadas en el sustrato). Como se verá con detalle más adelante, dentro de este nivel de grosores las películas nanoestructuradas no son continuas sino más bien granulares, compuestas por dos componentes o fases distinguibles y separadas entre sí, la componente metálica compuesta por nanoesferas de oro, o bien nanoislas, y su equivalente dieléctrico (nanohuecos del sustrato sobre el cual se deposita el oro, ya sea vidrio común o silicio cristalino, ambos con la característica principal de poseer una función dieléctrica constante y meramente real en el sentido matemático). La suma de los llenados fraccionarios correspondientes al oro ( $X_{metal}$ ) y al medio dieléctrico ( $X_{dieléctrico}$ ) es igual a uno ( $X_{metal} + X_{dieléctrico} = 1$ ), y cualesquiera de estos parámetros puede determinarse por medio de un análisis estadístico de micrografías de Microscopía Electrónica por Barrido de alta resolución (SEM por sus siglas en inglés, "Scanning Electron Microscopy"). Los resultados obtenidos para los volúmenes fraccionarios (o diámetros de las nanoesferas de oro) por análisis SEM y por el ajuste de curvas de extinción óptica coincidieron de manera

satisfactoria; fue necesario también implementar un código de programación en lenguaje Python para el conteo de píxeles en las micrografías SEM. El ajuste de curvas de extinción óptica también permite extraer el grosor de la película con alta precisión, el cual es otro parámetro morfológico medular dentro de este tipo de materiales, y que resulta ser complicado de determinar por la vía experimental, al menos en la mayoría de los laboratorios disponibles en México. Finalmente, dado el éxito obtenido para describir las propiedades ópticas de las películas inicialmente disponibles, independientemente del volumen fraccionario, se procedió a sintetizar nuevamente las películas delgadas de oro; la forma funcional de las curvas de extinción óptica es altamente sensible al valor de  $X_{metal}$ , inicialmente se trabajó con cuatro muestras que abarcan  $X_{metal} \rightarrow 0$  (tiempos cortos del depósito) hasta  $X_{metal} \rightarrow 1$  (tiempos largos del depósito), pasando por  $X_{metal} \approx 0.5$  (tiempos intermedios del depósito). Las películas depositadas se sometieron a subsiguientes tratamientos térmicos en atmósfera de aire. El efecto del tratamiento térmico sobre las películas se evidenció con una evolución continua y ordenada de las curvas de extinción óptica medidas ( $T_{ambiente}$ , 150, 250, 350 y 450 °C), las cuales se ajustaron de manera satisfactoria con el mismo procedimiento descrito arriba. Una vez más, las predicciones obtenidas por ajuste teórico se comparan con los correspondientes análisis SEM, lo cual permitió establecer algunas hipótesis en lo que respecta a la cinética o mecanismos de evolución del oro nanoestructurado.

## Antecedentes

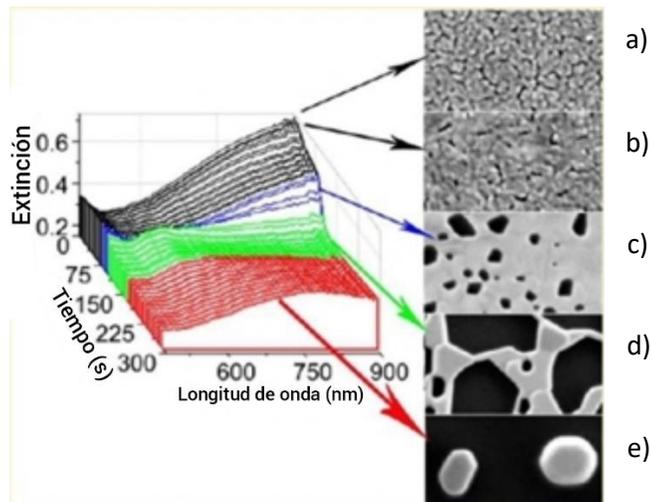
Con este trabajo se destaca la relevancia actual de los materiales granulares en la preparación de nuevos materiales con propiedades físicas especiales. El estudio se centra en las propiedades ópticas, haciendo énfasis en la aplicación de los formalismos de Maxwell-Garnett y de Bruggeman para extraer información acerca del mismo material, como lo son la fracción de llenado de la componente metálica y su grosor, entre otros.

### Capítulo 1: Nanopartículas y nanoislas.

En el estudio del oro a escala nanométrica (entre 10 y 50nm), se utiliza usualmente el término “nanopartículas” (NPs). En el contexto de este trabajo de tesis, por NPs se entiende un conjunto de agregados de oro suficientemente pequeños en comparación con la longitud de la onda de la luz visible que se le es puesta en contacto. Se entenderá también que dichos agregados están suficientemente separados unos de otros, de manera que se puedan considerar como aislados; implícitamente, y para fines prácticos, se visualizan las NPs con alta simetría esférica, sin importar que tal no sea necesariamente el caso.

Existen diversos métodos de síntesis para la obtención de NPs de oro. Aquí se resalta la Evaporación térmica, que es un método físico de deposición sobre un sustrato limpio, el cual puede ser cristalino o amorfo según se desee, por ejemplo, el depósito puede hacerse sobre un portaobjetos común de vidrio (amorfo), o bien, sobre un corte de cuarzo monocristalino en algún plano específico. Aparte de NPs, esta técnica también permite sintetizar otras variedades del oro a nanoescala, también con propiedades de interés científico y práctico, como son las nanoislas (NIs) de oro. Mientras más se exponga el sustrato a la evaporación del material, se presenta una transición morfológica, yendo de NPs o la tendencia hacia el dieléctrico continuo hacia las NIs o tendencia al metal continuo. Se dice que ambas morfologías representan un medio granular *per se*, y también es generalmente aceptado que ambas sostienen interacciones del tipo

plasmónicas al estar en contacto con la luz visible. El plasmón polaritón de superficie localizado es un tipo de interacción de la luz con la materia muy especial, característico de las NPs de oro y plata, y quizás se pueda asociar mayoritariamente con curvas de absorción óptica que representen o describan funciones de tipo gaussiana o lorentziana, tal y como se puede inferir en el inciso e de la **Figura 1**. Lo cierto es, que las otras curvas de tipo valle (incisos a y b) y de tipo derivada (c y d) también describen interacciones plasmónicas, y también merecen el esfuerzo de ser estudiadas.



*Figura 1. Comportamiento del oro sobre el sustrato en función del tiempo de depósito yendo desde nanopartículas en el inciso e, hasta formar nanoislas aisladas o interconectadas en los incisos a y b. Tesler et al., J. Phys. Chem. C 117(2013)11337-11346.*

Desde los años 70's se conoce que este tipo de materiales cuentan con anomalías eléctricas teniendo una resistividad que tiende a ser infinita para morfologías pertenecientes al régimen del metal continuo (fracciones de llenado del metal altas). Así mismo, la resistividad tiende rápidamente a cero para morfologías pertenecientes al régimen de llenado del dieléctrico continuo (fracciones de llenado del metal bajas).

Dicho comportamiento se muestra en la **Figura 2**. A medida que aumenta el tiempo del depósito, se incrementa el llenado fraccionario metálico ( $X_{metal}$ ), creándose de esta manera cambios de conducción eléctrica.

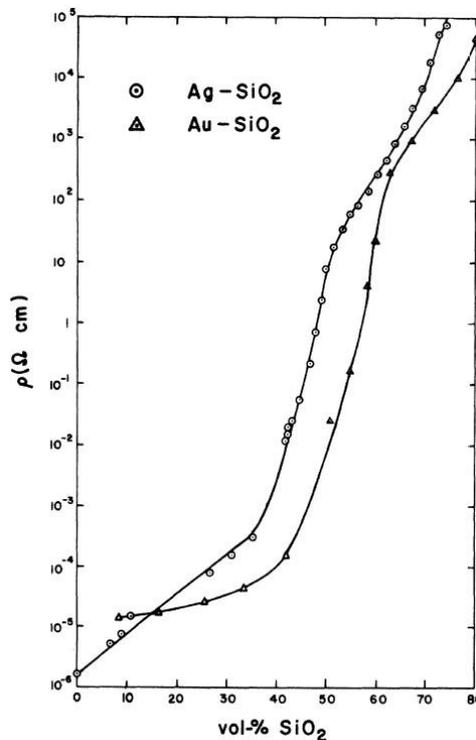


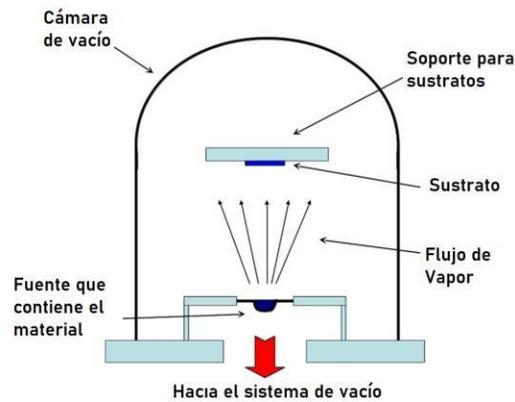
Figura 2. Resistividad eléctrica en función del llenado fraccionario de muestras de  $\text{SiO}_2$ . Cohen et al., Phys. Rev. B 8(1973)3689-3701

Por mencionar alguna aplicación directa de este tipo de materiales granulares basados en el oro nanoestructurado, la amplificación de señales Raman para detectar señales que de otra manera serían indetectables, como muestras sanguíneas o muestras muy diluidas, es una de tantas. A esta interesante rama de la investigación científica se le conoce por Amplificación de señales Raman por efectos de superficie (o SERS, del inglés Surface Enhanced Raman Scattering).

Capítulo 2: Método de deposición del oro por medio de la evaporación térmica.

Es una técnica de deposición de materiales por medio de evaporación térmica en una cámara de vacío. Está consiste en un recipiente de molibdeno al cual se le aplica una corriente eléctrica para calentar el material que será depositado sobre el sustrato. al alcanzar la temperatura de evaporación, se forma un gas de átomos los cuales

condensan en el sustrato localizado en la parte superior de la cámara. Imagen de referencia de una cámara de vacío para evaporación térmica en la **Figura 3**.



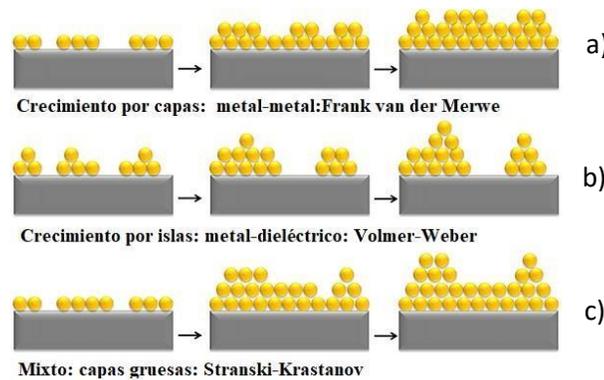
*Figura 3. Conformación típica de una cámara de vacío para el proceso de evaporación térmica. Kazuhisa Tsuji, et al, (2016). 9- Polymer Surface Modifications by Coating. Fundamental and Applications. pp(143-160).*

Para generar sustratos tipo SERS de alta calidad, o cualquier otro tipo de película delgada de oro con potencial aplicación tecnológica, es necesario conocer las condiciones experimentales de operación del sistema de evaporación y las condiciones de evaporación del material que será depositado. Siendo las tasas de deposición (la cantidad de material que se deposita en el sustrato por unidad de tiempo), presión de vacío, la temperatura de sustrato y, además, las propiedades físicas del mismo sustrato que permitan depositar el material en orden nanométrico. Dichas condiciones de operación han sido reportadas en artículos científicos dónde se obtuvieron películas de alta calidad. [3].

Capítulo 3: Método de crecimiento de películas de oro.

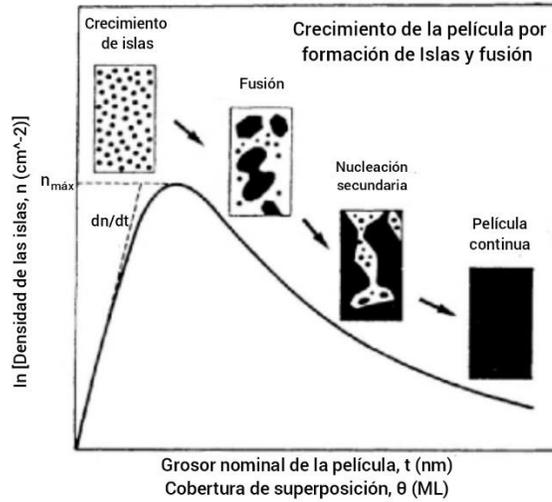
El método de crecimiento de las películas de oro en el sustrato y se ajusta al modelo de crecimiento de Volmer-Weber. Este modelo describe la mayor afinidad que tiene la especie metálica a aglomerarse consigo misma antes de cubrir la superficie del sustrato

formando una monocapa continúa, tal y como se muestra en el inciso b de la Figura 4. Cuando los átomos metálicos de la fase de vapor entran en contacto con la superficie del sustrato dieléctrico, se favorece la formación de clusters metálicos debido a que las interacciones de los átomos del metal son más fuertes que las interacciones de los átomos con el dieléctrico [24]. Conforme el tiempo de evaporación transcurre estos clusters crecen llegando a alcanzar tamaños de nanopartículas, nanoislas y, finalmente, la formación de películas continuas. [3].



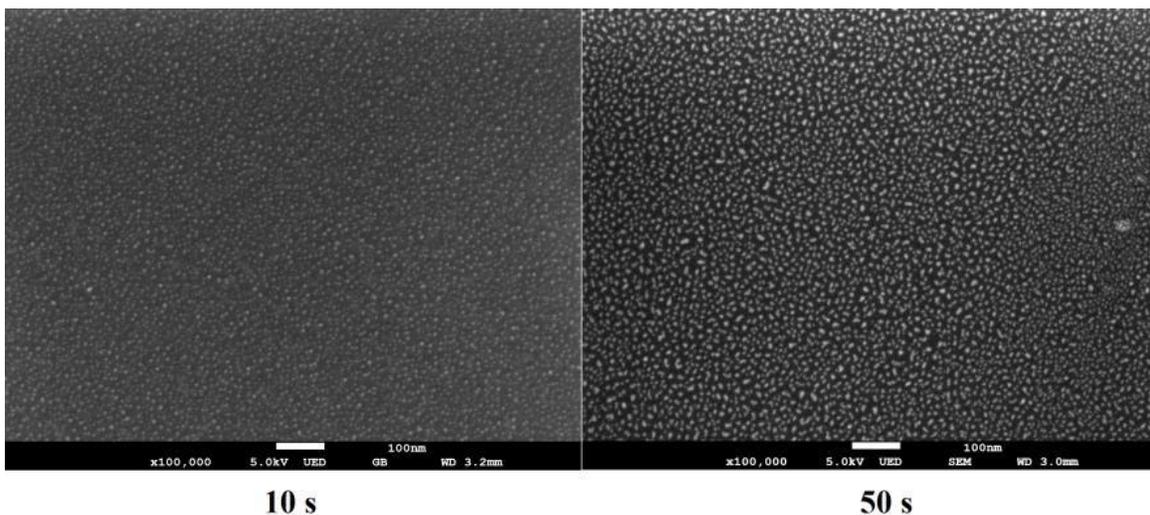
*Figura 4. Formas de crecimiento de nanoestructuras sobre un material dieléctrico en función de las condiciones utilizadas para el depósito. Benelmekki M. (2019). Two-dimensional nanostructures. pp(94) ISBN: 978-1-64327-641-0.*

En este tipo de crecimiento (Volmer-Weber) se prioriza el crecimiento lateral frente al unidireccional, que determina el grosor de la película. La Isla se fusiona con otras Islas adyacentes para formar una isla de decenas de nanómetros de tamaño. La aparición de vacíos ocurre con frecuencia debido a la de la interacción entre el sustrato y el metal. En la figura 5 se muestra un esquema de cómo los vacíos entre las nanoislas forman centros de nucleación secundarios llegando así a formar una capa continua.



**Figura 5.** Densidad de nanoislas en función del grosor de la película de oro depositado. Greene, J. E. (1994). Nucleation, Film Growth, and Microstructural Evolution. En R. F. Bunshah (Ed.), Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings: Science, Technology and Applications, 2nd edition (pp. 707-765). Noyes Publications.

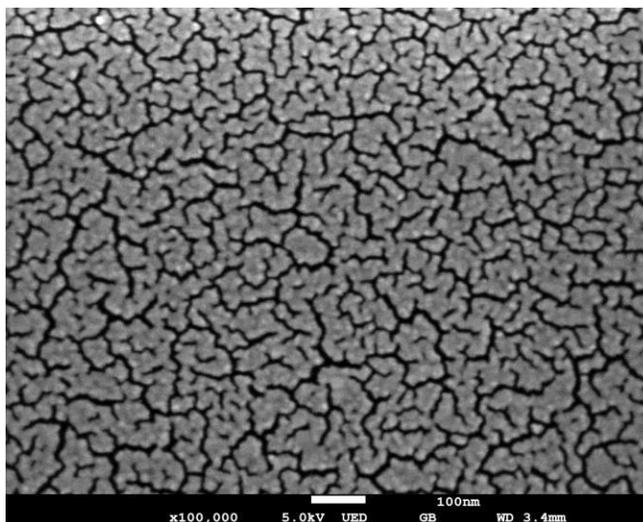
Capítulo 4: Efecto de las condiciones de evaporación en la formación de películas de oro. El tiempo de depósito es evaluado para la creación de películas granulares de oro. Es una de las principales condiciones a tener en cuenta para la obtención de películas de alta calidad. Como se observa en la **Figura 6**, en dónde varía el tiempo de deposición de 10 segundos hasta 50 segundos y se mantienen fijas las condiciones de intensidad de corriente (140 A), voltaje (1V) y presión ( $10^{-6}$ Torr). Se puede observar que nombres imágenes se tienen gránulos de oro bien formados en ambos periodos de tiempo, variando solamente en tamaño, siendo más grandes para el tiempo de deposición mayor.



**Figura 6.** Nanoislas formadas por evaporación térmica con diferentes tiempos de deposición. Nute Castañeda, G. Nute et al. Películas metálicas granulares obtenidas por evaporación térmica. En E. Viguera Santiago y G. Martínez Barrera (Ed.), *9* Materiales - Avanzados y Nanomateriales: aprovechamiento de fuentes naturales y sus beneficios al medio ambiente. OmniaScience (pp. 141-168).

Las micrografías mostradas forman parte de otra investigación independiente y distinta a la presente, así como el resto de las figuras y gráficas mostradas en este capítulo, y el que le subsigue, para mayores detalles consultar la referencia [3].

Al variar el tiempo de depósito a varios minutos se puede observar el cambio de nanopartículas a nanoislas interconectadas. Tomando la **Figura 7** como referencia, se observa que con un tiempo de deposición de 11 minutos se forman nanoislas, las cuales son representadas por las partes colores gris de la imagen, mientras que el sustrato o componente dieléctrico se representa con las partes en color negro. La longitud (grosor) de las Nano Islas es en promedio algunos cientos (decenas) de nanómetros.



*Figura 7. Micrografía de una película de oro sobre vidrio con una conformación de nanoislas interconectadas entre s al aumentar el tiempo de deposición hasta 11 minutos. Nute Castañeda, G. Nute et al. Películas metálicas granulares obtenidas por evaporación térmica. En E. Viguera Santiago y G. Martínez Barrera (Ed.), Materiales - Avanzados y Nanomateriales: aprovechamiento de fuentes naturales y sus beneficios al medio ambiente. OmniaScience (pp. 141-168).*

Tomando como ejemplo el tiempo de depósito de 11 minutos (**Figura 7**), G. Nute etc al. (2022) estimaron una fracción de llenado de  $X_{\text{metal}} = 0.64$  En donde se utilizó un método sencillo el cual será descrito más adelante en la sección de metodología (Capítulo 10). Este tipo de película contiene nanoislas con alta conductividad o baja resistividad. Esto se debe a que es fácil ver que todas las nalgas están interconectadas y tienen caminos de decenas de nanómetros.

$$X_{Metal} + X_{Dielectric} = 1 \quad Ec (01)$$

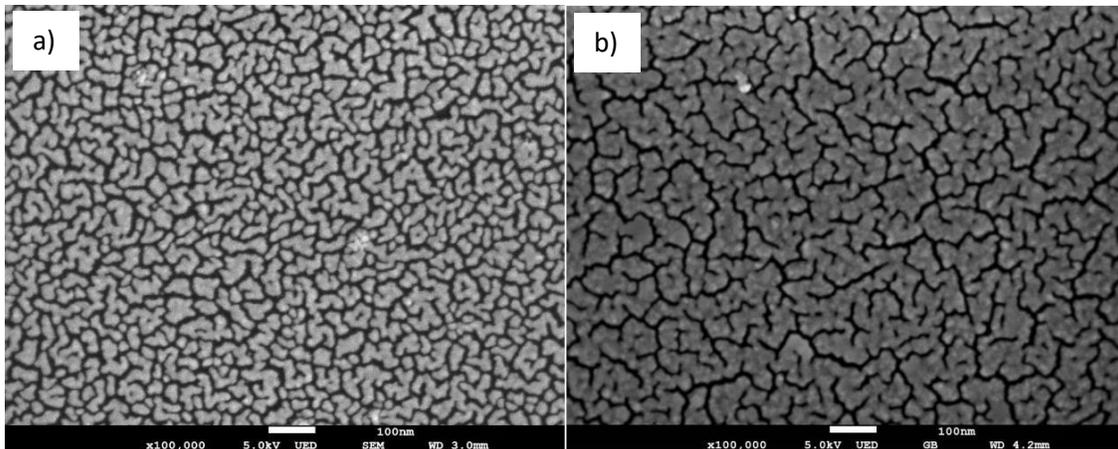
Capítulo 5: Tipos de depósito.

Además de las condiciones operativas para la deposición de oro en el sustrato Se pueden observar diferentes patrones morfológicos en otras condiciones de deposición, como la tasa de deposición sobre sustrato y las etapas de aplicación.

Capítulo 5.1: Rapidez del depósito.

En el caso de la tasa de depósito se cambian dos parámetros, la corriente y el voltaje de la cámara de calentamiento por vacío, para proporcionar una temperatura más alta en el conjunto y lograrla con mejor tiempo y eficiencia.

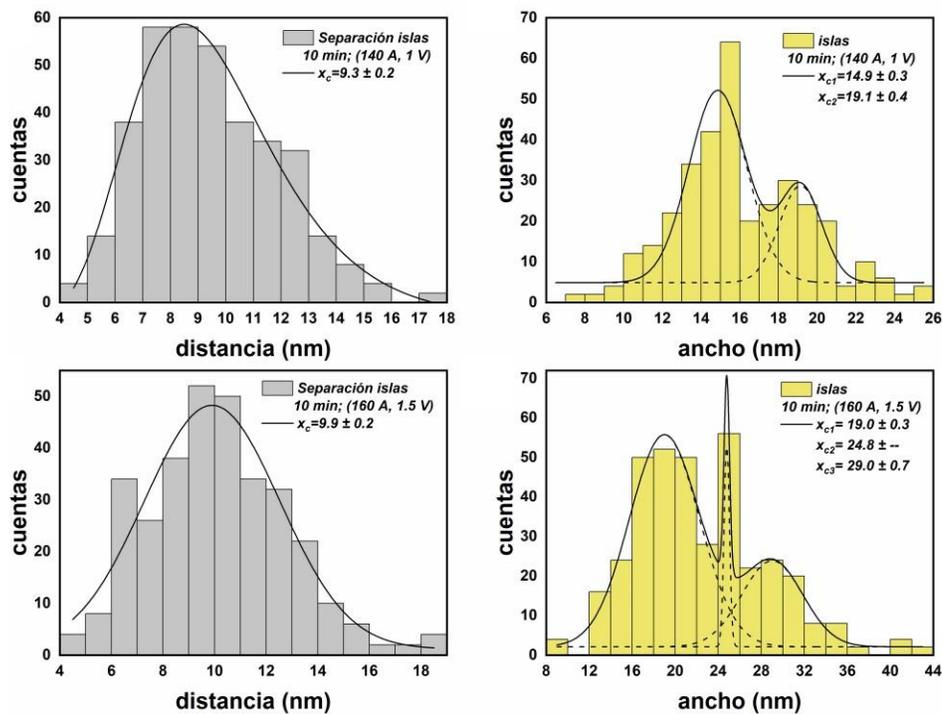
Con algunos ajustes menores a los parámetros anteriores, se puede inferir que se obtendrá un mayor llenado si se obtiene el punto de ebullición de material en un menor tiempo. No obstante, es también altamente probable que el llenado que se obtenga le caracteriza y una morfología diferente. La diferencia entre la morfología es la obtención de nanoislas aisladas o una NIs interconectadas. Como se muestra en la **Figura 8** en los incisos *a* y *b* se obtienen NIs, pero cuentan con una morfología diferente, ya que en el inciso *b* es posible observar que la mayoría de las NIs están conectadas entre sí.



corriente 140 A, voltaje 1 V  $\longleftrightarrow$  10 min  $\longleftrightarrow$  corriente 160 A, voltaje 1.5 V

**Figura 8.** Cambio en la morfología de las nanoislas con diferentes parámetros para el depósito de oro en el dieléctrico pasando de nanoislas aisladas a nanoislas interconectadas. Nute Castañeda, G. Nute et al. Películas metálicas granulares obtenidas por evaporación térmica. En E. Viguera Santiago y G. Martínez Barrera (Ed.), *Materiales - Avanzados y Nanomateriales: aprovechamiento de fuentes naturales y sus beneficios al medio ambiente*. OmniaScience (pp. 141-168).

Al aumentar 20A y 0.5V, se logra una diferencia de fracción de llenado del 10% entre las muestras. La separación entre componentes metálicos se mantiene constante en todos los sistemas descritos, independientemente de las islas están separadas o están interconectadas. La de presencia de una distribución bimodal a lo ancho de las Islas/fragmentos es un reflejo del proceso natural de formación de islas individuales. Por lo tanto, se puede crear un histograma para evaluar mejor las diferencias en el número, distancia y ancho de las islas, el cual se muestra en la **Figura 9**, después del trabajo de G. Nute et al. (2022). [3]



**Figura 9.** Diferencias entre el ancho y la distancia entre nanoislas interconectadas con 140A y 1V a 160A y 1.5V. Nute Castañeda, G. Nute et al. Películas metálicas granulares obtenidas por evaporación térmica. En E. Viguera Santiago y G. Martínez Barrera (Ed.), *Materiales - Avanzados y Nanomateriales: aprovechamiento de fuentes naturales y sus beneficios al medio ambiente*. OmniaScience (pp. 141-168).

## Capítulo 5.2: Depósito por pasos.

También es posible hacer el depósito de manera continua o por pasos. En la **Figura 10**, se muestran las diferencias ostensibles entre un depósito realizado en modo continuo por 10 minutos (inciso a) y otro procedimiento equivalente de 10 minutos de tiempo efectivo, pero realizado por 4 depósitos independientes y consecutivos. G. Nute et al.

(2022) han encontrado que, en general, las películas delgadas de oro depositados en varios pasos son de mayor calidad con respecto a las depositadas en un solo paso.

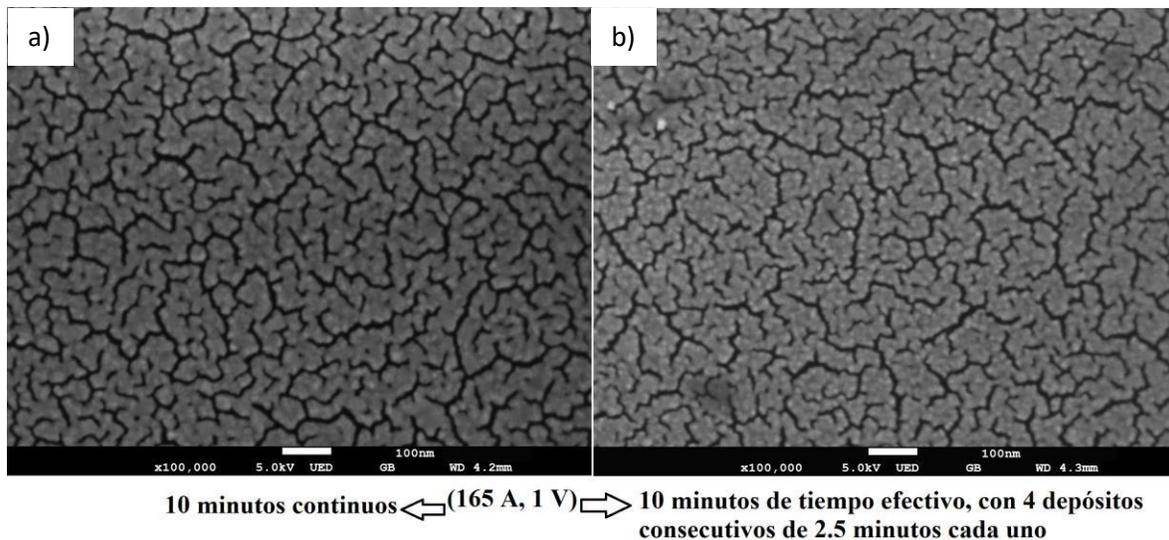


Figura 10. Diferencias morfológicas en muestra de depósitos de oro de manera continua (inciso a) y por pasos (inciso b). Nute Castañeda, G. Nute et al. Películas metálicas granulares obtenidas por evaporación térmica. En E. Viguera Santiago y G. Martínez Barrera (Ed.), *Materiales - Avanzados y Nanomateriales: aprovechamiento de fuentes naturales y sus beneficios al medio ambiente*. OmniaScience (pp. 141-168).

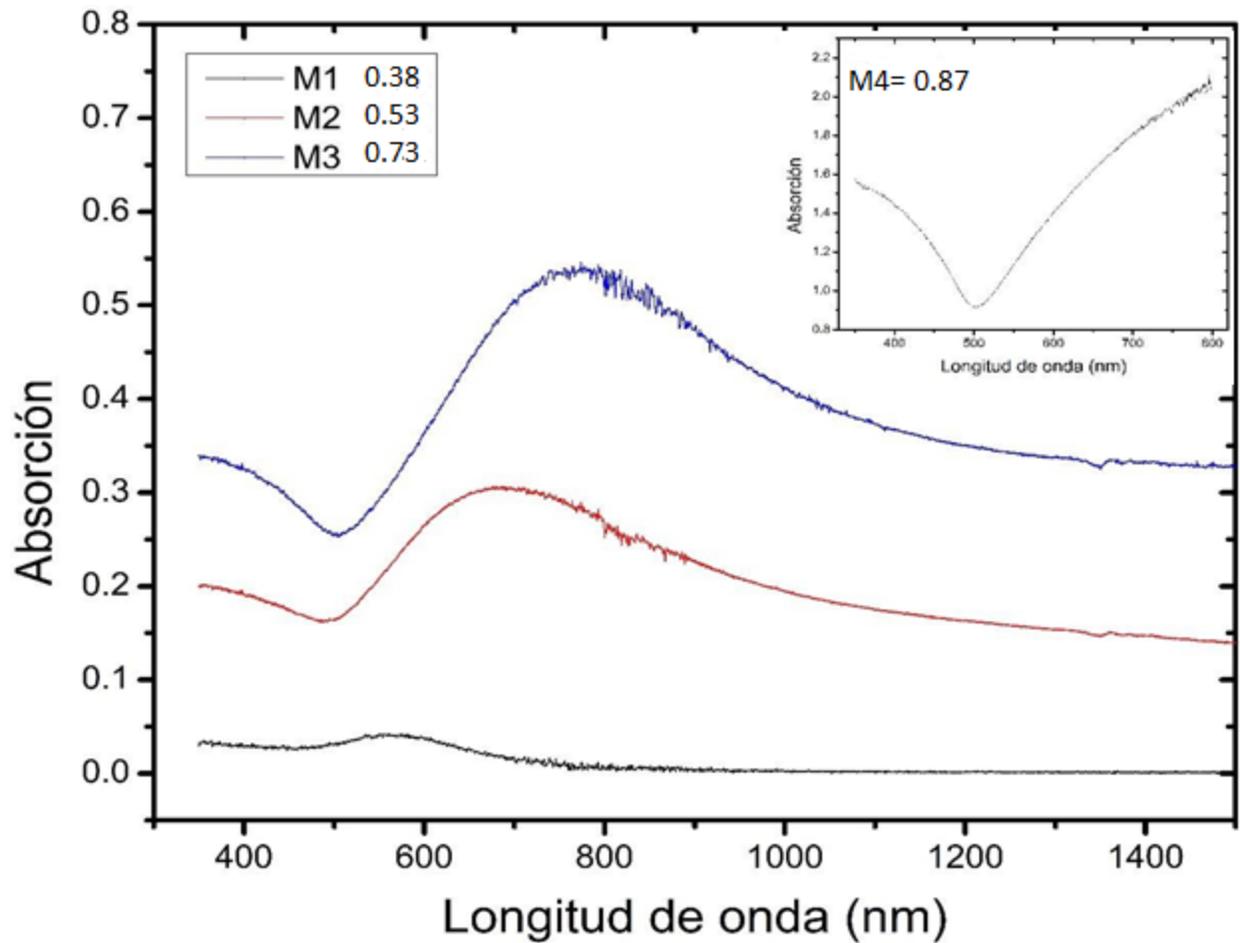
## Importancia del problema

Los usos de las nanopartículas (NPs) en los campos de la ciencia son variados, abarcando desde la medicina con tratamientos para el cáncer, hasta la física con el uso para la amplificación de señales Raman (SERS). Debido a sus propiedades ópticas únicas, las NPs de oro pueden utilizarse para visualizar y monitorear procesos biológicos dinámicos en células vivas, en cuyo caso se explota el fenómeno de esparcimiento de la luz (o scattering) en inglés. Asimismo, sus peculiares características como medio absorbente de la luz pueden también emplearse como terapia fototérmica. En este último caso, prevalece en un tipo especial de interacciones, llamadas plasmónicas, con las cuales se puede obtener un control fino del máximo de absorción óptica en función de la longitud de onda de la luz incidente. De esta manera es posible, en principio, aplicar un exceso de calor con alguna fuente de luz coherente y monocromática en el infrarrojo (i.e.

luz láser), que únicamente afecte zonas del tejido humano con células cancerígenas, de manera que pueden removerse. Reconociendo que la solución a los problemas asociados con dichas potencialidades de aplicación tecnológica es de incidencia social, es posible entender la necesidad y la importancia de Establecer un método confiable para evaluar la calidad de las películas delgadas de oro. En el presente trabajo se aborda dicho problema estudiando la interrelación que tienen los principales parámetros morfológicos y caracterizan las películas con sus propiedades ópticas.

### Planteamiento del problema

Inicialmente se tuvieron al alcance las mediciones de transmitancia óptica de 4 películas delgadas de oro, y una correspondiente al puro sustrato sobre el cual se depositó el oro. Las películas se depositaron con antelación por medio de la técnica de Evaporación Térmica, en donde la única variable de síntesis fue el tiempo de depósito. La información proporcionada se procesó debidamente para obtener curvas de la extinción óptica en función de la longitud de onda de la luz utilizada, es decir, las propiedades ópticas de las películas. En la **Figura 11** se puede verificar que la forma funcional de las curvas de extinción óptica es muy sensible a la variable de síntesis, la cual también tiene influencia sobre la fracción de llenado: yendo desde curvas tipo campana (tiempos cortos de depósito), pasando por curvas de tipo derivada (tiempos intermedios) y terminando con curvas tipo campana, pero con comportamiento inverso a la inicial (tiempos más largos).



*Figura 11. Comportamiento de muestras de absorción en función de la fracción de llenado.*

Entonces, el problema original planteado dentro de este trabajo de tesis fue el de encontrar un tratamiento teórico (o al menos semicuantitativo) capaz de describir la extinción óptica fidedignamente. Sin importar la gran diferencia prevaleciente entre los comportamientos observados, en otras palabras, se requiere contar con una descripción teórica-conceptual a partir de la cual se puedan lograr los ajustes de (todas) las curvas experimentales mostradas en la **Figura 11**. Luego de una revisión bibliográfica exhaustiva se valorizó que una estrategia adecuada para la resolución de dicho problema residía en el uso de las aproximaciones de medio efectivo, siendo estas un modelo teórico capaz de describir las propiedades de los materiales en estado macroscópico. Resaltando las dos aproximaciones más exitosas o populares del medio efectivo, la de Bruggeman y la de Maxwell-Garnett generalizado. Estas son, en lenguaje matemático:

$$\frac{\varepsilon - \varepsilon_d}{\varepsilon + 2\varepsilon_d} = (1 - x) \frac{\varepsilon_m - \varepsilon_d}{\varepsilon_m + 2\varepsilon_d} \quad \text{Ec(2)}$$

$$X \frac{\varepsilon_m - \varepsilon}{\varepsilon_m + (D - 1)\varepsilon} + (1 - X) \frac{\varepsilon_d - \varepsilon}{\varepsilon_d + (D - 1)\varepsilon} = 0 \quad \text{Ec(3)}$$

El problema ahora se reduce resolver ambas ecuaciones para la función dieléctrica efectiva  $\varepsilon$ . Aunque se trata de una simple solución algebraica, la solución no es trivial debido a ciertas complejidades matemáticas y conceptuales que se deben tener en consideración para poder plantear la solución; esto representa una parte importante de todo el trabajo realizado en esta tesis. Luego, una vez que se tuvo éxito con el ajuste oportuno de curvas experimentales, se entendió que a partir del ajuste se podía extraer el grosor y los llenados fraccionarios. Se puso particular atención a los segundos y, para verificar los resultados derivados de los ajustes, se procedió con el análisis estadístico de micrografías obtenidas por Microscopía Electrónica de Barrido. Para obtener los resultados de las morfologías se realizó un programa en Phyton que fuese capaz de mostrar el área de llenado en término de los números de pixeles en las imágenes, cuyos resultados fueron comprobados con análisis de programación en Origin, verificando que observando que ambos resultados coincidan. Posteriormente se realizaron nuevos depósitos y se estudió la evolución morfológica, en función de la temperatura de un tratamiento térmico aplicado en la atmósfera del aire.

## Marco teórico

Capítulo 6: El oro.

Teniendo el símbolo químico Au (Del latín Aurum) en la tabla periódica, fue descubierto desde hace más de 5000 años, el oro es un metal pesado con comportamiento noble, cuyos usos han sido variados a lo largo del tiempo por sus propiedades físicas y químicas. Es un material maleable, conductor, con bastante resistencia a la corrosión y oxidación. Se ubica en la posición 79 en la tabla periódica. Es un metal de transición, adquiriendo características como:

- Puntos de fusión elevados
- Gran dureza
- Excelente conducción de la electricidad
- Contar con electrones en la capa “d” teniendo así la capacidad de formar redes metálicas

Debido a sus propiedades de conducción eléctrica, el oro tiene una gran variedad de usos en la industria electrónica de celulares, tabletas y componentes electrónicos en general. La industria de la joyería se beneficia de su gran brillo y resistencia a la oxidación, mientras que, en el campo de la medicina, gracias a su capacidad de destruir bacterias, el oro es un importante agente microbiano, de desinfección, mejoramiento de defensas, incrementación de longevidad, odontología, entre otros.

Debido a que el oro es un metal escaso en la superficie terrestre, su precio varía continuamente, siendo por lo general bastante elevado, que a la fecha de hoy se estima en alrededor de \$56,000 USD por Kg de oro (24 kilates). [17]. Una de sus propiedades más peculiares es que el oro que se encuentra en la naturaleza prácticamente es oro nativo, lo que quiere decir que se encuentra como oro metálico y no mezclado formando óxidos o minerales. Esto se debe a que el oro es un elemento bastante inerte, químicamente estable. Hoy en día, también es relativamente sencillo obtenerlo en diminutas dimensiones del orden de unos cuantos nanómetros, procesándolo a partir del bulto, existiendo diferentes métodos para obtenerlas como el método de Pechini [18].

Capítulo 6.1: Función dieléctrica sobre un metal.

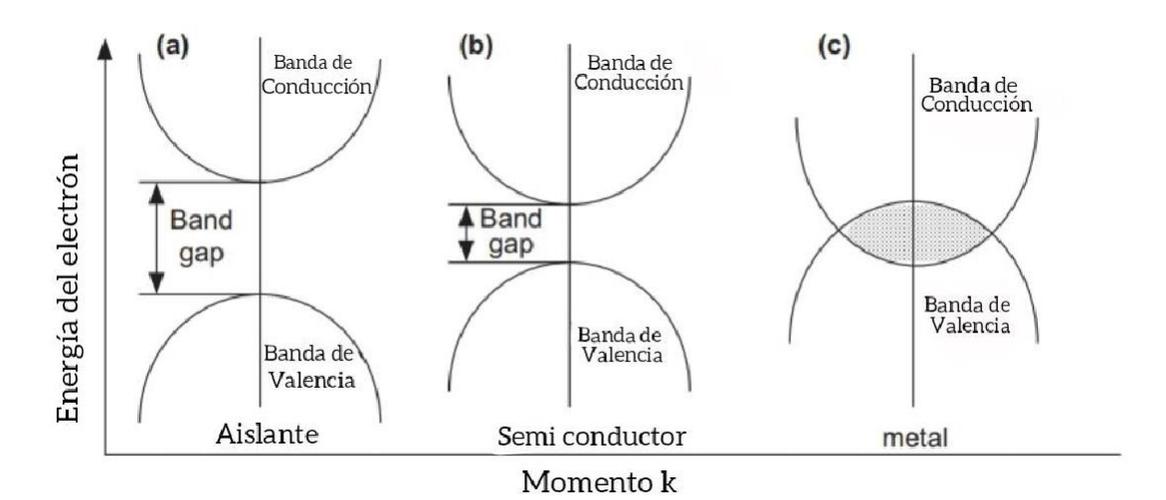
La diferencia entre los materiales conductores, semiconductores y aislantes es la capacidad que estos tienen para promover la circulación de electrones tanto sobre la superficie como en volumen. Existiendo si la equivalencia entre los términos “electrones de conducción” y “electrones de transición interbanda” asociados con los materiales

metálicos y los materiales semiconductores, respectivamente. La diferencia entre ellos es que unos oscilan libremente dentro de los metales y los otros solo pueden ser inducidos por fotones incidentes con energía superior a la de su borde de absorción fundamental o brecha energética (en inglés, “band gap”), respectivamente. Aunado a lo anterior, existe un proceso de transición energética para los electrones denominado transición interbanda, dicho proceso consiste en que los electrones ligados en estados ocupados son capaces de saltar de una banda de energía menor a una mayor por debajo del nivel de Fermi. Esto ocurre cuando un fotón les proporciona la suficiente energía, en el caso de que dicho fotón no proporcione la suficiente energía para que el electrón realice la transición interbanda, dicho electrón se mantendrá en el orbital en que se encontraba inicialmente. Siendo el modelo de Drude y el marco teórico-conceptual que explique el mecanismo de conducción electrónica interbanda. Se trata de un modelo en donde un material conductor está constituido por una red cristalina en donde los electrones son capaces de moverse libremente a través de esa red.

Las transiciones interbanda tienen más posibilidades de producirse en la interacción entre la onda electromagnética con la materia en longitudes de onda que rondan desde el infrarrojo a la luz visible, siendo las ondas electromagnéticas de mayor energía las más capaces de elevar un electrón ligado de un nivel de energía bajo hasta una banda de conducción que se encuentre desocupada.

La estructura de los materiales nos brinda información sobre ese mismo material. Utilizando los metales como principal fuente de estudio es sabido que estos tienen su propia estructura de banda energética entre la banda de valencia y la banda de conducción. Los metales tienen una gran conductividad eléctrica ya que la banda de valencia y de conducción se superponen una sobre la otra o, dicho de otra manera, se traslapan. Se requiere entonces una cantidad de energía mínima para que un electrón de valencia sea promovido a la banda de conducción una vez que se haya transferido energía en su interacción con la luz. Por otro lado, en los materiales semiconductores estas bandas no están sobrepuestas, como se puede apreciar en la **Figura 12**; se define

como brecha energética o band gap a la diferencia en energía entre las bandas. El diamante, por ejemplo, tiene una brecha energética de 5eV, mientras que aquella del



**Figura 12.** Banda energética de un material aislante, semiconductor y metal. Yongqian Li, (2017). *Plasmonic Optics: Theory and Applications, (1st Ed).* Polytechnical Univ.

silicio puro se encuentra en 1.1eV. Por otro lado, la brecha energética de un semiconductor puede ser reducida mediante el dopaje con otros elementos.

## Capítulo 7: Aspectos fundamentales de la óptica.

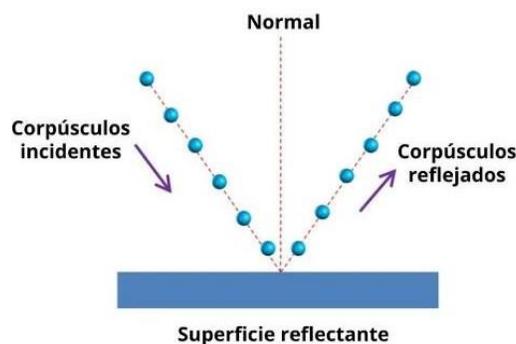
En un sentido amplio, la luz es la región del espectro de radiación electromagnética que se extiende desde los rayos X hasta las ondas de radio, incluyendo a las ondas que producen sensaciones visuales. La óptica estudia los fenómenos relacionados con la luz. En particular, la óptica geométrica estudia el comportamiento de la luz al experimentar reflexiones y refracciones en la superficie de los materiales con base en la Ley de Snell, la cual brinda el ángulo de refracción de un haz de luz al atravesar un medio con diferente índice de refracción. Este campo visual está asociado con la aplicación de leyes de iluminación, reflexión y refracción para diseñar lentes y otros componentes de las herramientas visuales. La óptica geométrica se basa en el concepto de rayo luminoso como trayectoria que siguen las partículas materiales emitidas por los cuerpos

luminosos, sin preocuparse de estudiar cuál es su naturaleza. Por otro lado, la óptica física (ondulatoria) estudia el fenómeno de las ondas luminosas: interferencia, difracción y polarización. Esta rama de la ciencia investiga cuál es la naturaleza de la luz, en tanto que la óptica cuántica estudia los fenómenos físicos de la luz: el efecto fotoeléctrico, el efecto Compton, entre otros. En la óptica, los problemas pueden ser divididos en dos partes:

1) Propagación de la luz (desde el punto de vista ondulatorio, el cual es posible explicarse por las ecuaciones de Maxwell).

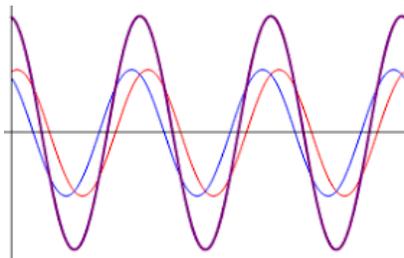
2) Interacción de la luz en la materia, ya sea en volumen o en las fronteras.

Además, cabe mencionar que la luz tiene una doble naturaleza. En ocasiones puede mostrar ciertos comportamientos que se asemejan a la clase de fenómenos físicos asociados comúnmente con la propagación de ondas electromagnéticas, y en otras tantas ocasiones su comportamiento puede describirse en términos de paquetes de partículas o corpúsculos (fotones). Quizás los ejemplos más sencillos de los primeros son los fenómenos de difracción, interferencia y polarización, en el caso de los segundos se pueden destacar el efecto fotoeléctrico, la radiación de cuerpo negro y la espectroscopía atómica. En el Siglo XVII Newton había propuesto el modelo corpuscular, el cual supone que la luz está hecha de corpúsculos materiales, los cuales son lanzados a gran velocidad por los cuerpos que son capaces de emitir luz.



**Figura 13.** Modelo corpuscular de la luz propuesto por Isaac Newton. Liferder (2021) Teoría corpuscular de la luz de Newton. Recuperado el 12 de marzo, 2023 de: <https://www.liferder.com/teoria-corpuscular-luz-newton/>.

Siendo Christiaan Huygens, al publicar su teoría del modelo ondulatorio en 1678, el que desacreditara el modelo de Newton, ya que dos haces de luz podían cruzarse sin afectar el uno en el otro. Dicho modelo tenía el problema de que era requerido un medio por el cual la luz pudiera propagarse, así que Huygens propuso que la luz se propagaba por el espacio a través de un medio al que él llamó “Éter”, suponiendo que era un medio que no había sido descubierto todavía. Además, en los principios de la concepción ondulatoria de la luz, se creía que la luz era una onda de tipo longitudinal, tal como lo es el sonido, por ejemplo. Con el paso de algunos años se observó que la superposición y las interferencias de los rayos luminosos concordaba con el modelo ondulatorio que había propuesto Huygens, se observó que en el punto donde dos haces de luz chocaban se producía una interferencia dando pie a una combinación de ambos haces, volviendo a su forma original una vez que dejan de estar ambos haces en el mismo lugar. En 1801, Thomas Young propone que las ondas producidas, en vez de ser ondas longitudinales,



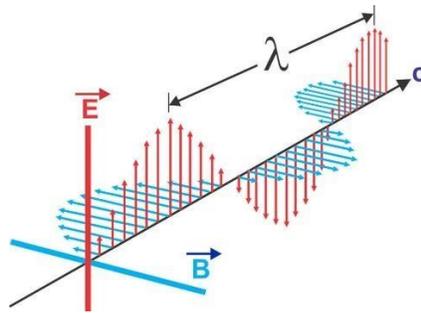
**Figura 14.** Sistema de superposición de ondas aumentando la cresta, pero manteniendo la longitud de onda.  
Departamento de física aplicada III, (2010). Superposición de ondas. Recuperado el 12 de marzo, 2023 de:  
[http://tesla.us.es/wiki/index.php/Superposici%C3%B3n\\_de\\_ondas](http://tesla.us.es/wiki/index.php/Superposici%C3%B3n_de_ondas).

sean transversales. Y puesto que la luz puede ser polarizada, Augustin Fresnel concluye que, en efecto, las ondas asociadas con la luz deben ser de tipo transversal (1822). Albert Einstein en 1905 explicó el efecto fotoeléctrico utilizando el concepto de cuantos de luz, a los que llamó fotones.

Capítulo 7.1: Propagación de la luz.

Modelo ondulatorio de Maxwell

En 1865, James Clerk Maxwell establecería un marco teórico con el cual demostrara de manera contundente que la luz está compuesta por ondas electromagnéticas (OEMs), las cuales pueden prescindir un medio material por el cual propagarse. Obteniendo como resultado que la luz es una OEM compuesta por un campo eléctrico y magnético que oscilan en fase.



*Figura 15.* Diagrama de una onda electromagnética en donde el campo eléctrico es la parte roja y el magnético la azul. Helder100, (2020). Ondas electromagnéticas. Recuperado el 12 de marzo, 2023 de: <https://uruguayeduca.anep.edu.uy/recursos-educativos/4984>.

Es posible manipular las ecuaciones de Maxwell de la Electrodinámica Clásica para deducir, bajo ciertas aproximaciones y consideraciones, la ecuación general de la onda de manera independiente para un campo eléctrico  $\vec{E}$  y también para la inducción magnética  $\vec{B}$ . La forma general de la ecuación de onda para una función arbitraria  $f(x, t)$  que depende de la posición y del tiempo, es:

$$\nabla^2 f(\vec{r}, t) = \frac{1}{v^2} \frac{\partial^2 f(\vec{r}, t)}{\partial t^2} \quad \text{Ec(4)}$$

Asimismo, las ecuaciones de onda asociada con los campos eléctricos y la inducción magnética, en el vacío son:

$$\nabla^2 \vec{E} = \mu_0 \epsilon_0 \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} \quad \text{Ec(5)}$$

$$\nabla^2 \vec{B} = \mu_0 \epsilon_0 \frac{\partial^2 \vec{B}}{\partial t^2} \quad \text{Ec(6)}$$

El vacío se caracteriza por la permitividad eléctrica en el vacío  $\epsilon_0 = 8.8541878176 * 10^{-12} F/m$  y la permitividad magnética en el vacío  $\mu_0 = 4\pi * 10^{-7} Tm/A$ . De las ecuaciones anteriores se deduce rápidamente que la velocidad de la luz en el vacío está dada por:

$$c = \frac{1}{\sqrt{\mu_0 \epsilon_0}} = 3 \times 10^8 m/s \quad \text{Ec(7)}$$

Dicho valor de la velocidad de la luz se ajusta a las valoraciones experimentales hechas con antelación por James Bradley. La naturaleza ondulatoria de la luz habría de confirmarse experimentalmente años después por medio de los experimentos realizados por Franz Hertz, entre otros.

Capítulo 7.1.2: Propagación de la luz en un medio material.

También es posible escribir ecuaciones de onda para los campos eléctricos y magnéticos que discurren dentro de un medio material, cuyas propiedades eléctricas y magnéticas se caracterizan por medio de su permitividad eléctrica  $\epsilon$  y su permeabilidad magnética  $\mu$ . Y debido a que la velocidad de la luz se puede describir con los valores de los campos eléctricos y magnéticos del medio por el cual se propaga, se puede decir que existe un puente fenomenológico/matemático entre las propiedades ópticas y las propiedades eléctricas-magnéticas de un material. Dicho de otra manera, es posible inferir el comportamiento de un tipo de propiedades por medio de las otras, y viceversa. Lo anterior queda manifiesto al comparar algunas mediciones eléctricas y ópticas realizadas para medios no magnéticos  $\mu_0 = \mu/\mu_0 = 1$  tal y como se muestra en la **Tabla 1**.

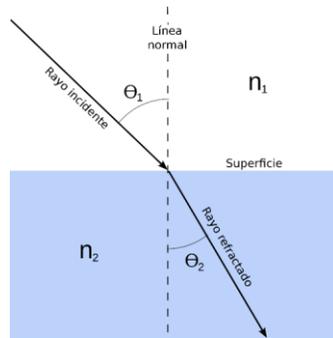
Medio	n (Luz amarilla)	$((\epsilon/\epsilon_0)^{1/2}$ (Estático)
Aire	1.000294	1.000295
CO <sub>2</sub>	1.000449	1.000473
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	1.482	1.489
He	1.000036	1.000034
H <sub>2</sub>	1.000131	1.000132

*Tabla 1. Índice de refracción de luz amarilla en función del medio que es incidido.*

En la tabla,  $n$  denota el índice de refracción, parámetro óptico con el cuál se cuantifica el proceso de refracción de la luz, el cual acontece siempre que la propagación de la luz en el espacio se ve afectada debido a un cambio en la densidad óptica del medio. Por convención, la densidad óptica de cualquier medio material es mayor que la del vacío, de manera que la luz disminuye su velocidad al pasar del medio vacío a cualquier otro, cambiando también su trayectoria en función del constante entre los índices de refracción de ambos medios. Los cambios en velocidad se racionalizan por medio del índice de refracción (i.e.  $n = c/v_n$ ), en tanto que para los cambios de trayectoria se utiliza la conocida Ley de Snell:

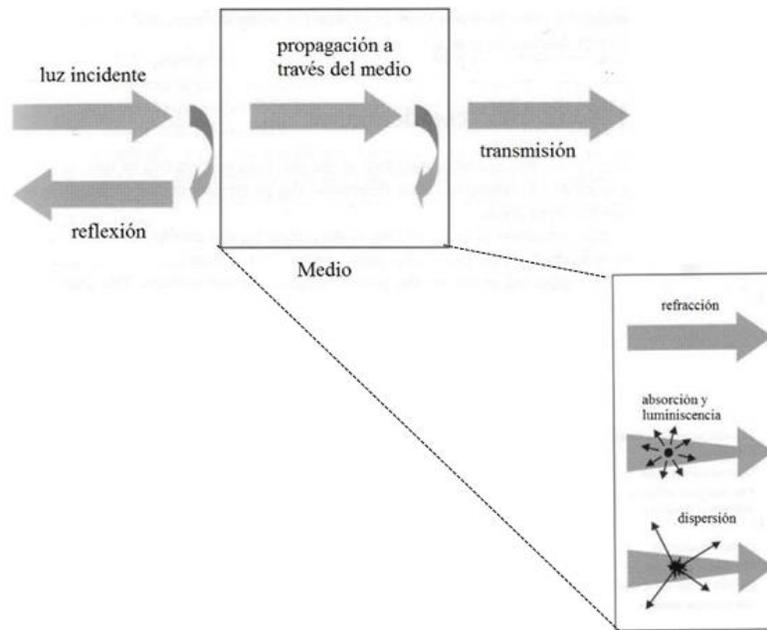
$$n_1 \text{sen} \theta_1 = n_2 \text{sen} \theta_2 \quad \text{Ec(8)}$$

La refracción óptica y la Ley de Snell se pueden entender mejor con la ayuda del esquema mostrado en la **Figura 16**. Dícese de un haz de luz que se propaga por el medio 1 (con índice de refracción  $n_1$ ), y que luego incide en un medio 2 (con índice de refracción  $n_2$ ), el cual es (ópticamente) más denso que el medio 1, el haz sufre una refracción o desviación, la cual se cuantifica por medio del ángulo con respecto a la normal de la superficie; dicho ángulo se describe por medio de la Ley de Snell mencionada anteriormente.



**Figura 16.** Diagrama del índice de refracción de la luz al propagarse de un medio con menor densidad a uno con mayor densidad. Wikipedia (2016). Índice de refracción. Recuperado el 12 de marzo, 2023 de: [https://es.wikipedia.org/wiki/Índice\\_de\\_refracción](https://es.wikipedia.org/wiki/Índice_de_refracción).

La refracción óptica forma parte de los procesos involucrados con el fenómeno óptico básico de la propagación de la luz en un medio material. La reflexión de la luz por una superficie y la transmisión de la luz a través de un medio, también son considerados fenómenos ópticos básicos, tal y como se muestra en la **Figura 17**. Ahora bien, de los procesos ópticos asociados con la propagación de la luz en un medio material, quedan por discutir los procesos de absorción, luminiscencia y esparcimiento (o *scattering*, en inglés). Estos necesariamente involucran pérdidas en la intensidad de la luz registrada antes y después de que la luz atraviese el material, hecho que se muestra esquemáticamente en la Figura 19 asociando flechas cuyo grosor disminuye de izquierda a derecha. También es preciso comentar que se relacionan con la interacción luz materia en todo el volumen del material, es decir, no se limitan a describir lo acontecido cuando la luz se propaga en la inmediación de las fronteras del medio, tales como son los casos de la refracción y reflexión de la luz. Los procesos de absorción y esparcimiento se superponen dando lugar al concepto de extinción óptica, el cual se precisa detalladamente en la siguiente sección; se omite describir el proceso de luminiscencia, dada su mayor complejidad, y también su irrelevancia en lo que respecta al presente trabajo de tesis.



**Figura 17.** Diagrama de interacciones de la luz en diferentes partes de un material al interactuar con este. Nute Castañeda, G. Nute et al. Películas metálicas granulares obtenidas por evaporación térmica. En E. Viguera Santiago y G. Martínez Barrera (Ed.), *Materiales - Avanzados y Nanomateriales: aprovechamiento de fuentes naturales y sus beneficios al medio ambiente.*

*OmniaScience (pp. 141-168).*

Capítulo 7.2: índice de refracción compleja.

Volviendo al hecho de que dentro del marco teórico de la Electrodinámica Clásica la luz se describe por medio de una onda, o, dicho de otra manera, por medio de una oscilación periódica en el tiempo y en el espacio, normalmente se recurre al modelo mecánico de movimiento armónico simple para resolver la ecuación de movimiento y entender mejor algunos parámetros característicos del tipo de ondas que conforman a la luz. No obstante, tales ondas ópticas son idealizadas o no disipativas, porque en este caso la solución a la ecuación de movimiento planteada a partir del movimiento de una masa atada a un resorte que obedece la Ley de Hooke describe una oscilación que no disminuye en intensidad conforme evolucionan el tiempo y el espacio. Una situación más realista se alcanza introduciendo un factor de amortiguamiento (con unidades de  $s^{-1}$ ) dentro del modelo mecanicista, que otrora puede asociarse con la resistencia de un medio al movimiento de un objeto, el aire, por ejemplo. Teniendo en cuenta la ecuación general de una onda, dicho término entra de la siguiente manera:

$$\frac{\partial^2 f}{\partial x^2} - \gamma \frac{\partial f}{\partial t} = \frac{1}{v^2} \frac{\partial^2 f}{\partial t^2} \quad \text{Ec (9)}$$

Donde la solución prueba es de la siguiente manera si se acepta como válida la relación de dispersión compleja  $k^2 = \left(\frac{\omega}{v}\right)^2 - i\omega\gamma$ :

$$f(x, t) = Ae^{i(\omega t - kx + \varphi)} \quad \text{Ec(10)}$$

De la relación de dispersión compleja, se deduce que el número de onda  $k$  acepta una representación en notación compleja, es decir:

$$k = k_1 + ik_2; \quad k_1, k_2 \in R \quad \text{Ec(11)}$$

De manera que la solución a la ecuación de onda también puede expresarse de la siguiente manera:

$$f(x, t) = Ae^{-k_2 x} e^{i(\omega t - k_1 x + \varphi)} \quad \text{Ec(12)}$$

Esto se interpreta como una onda armónica cuya amplitud decae conforme la onda se propaga en  $x$ .  $k_2$  es una constante de atenuación y en particular:

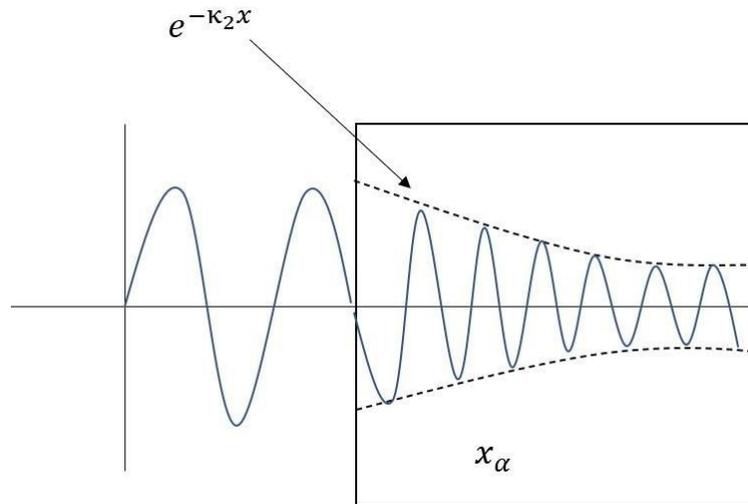
$$k_2 = \frac{1}{x_\alpha} \text{ tal que } f(x_\alpha, t_\beta) = \frac{f(x_0, t_0)}{e} \quad \text{Ec(13)}$$

Un esquema de dicha interpretación se muestra en la **Figura 18**. Que el número de onda sea complejo en el sentido matemático implica que el índice de refracción también lo es, de manera que se introduce el concepto del índice de refracción complejo:

$$\tilde{n} = n + ik \quad \text{Ec(14)}$$

En donde la parte real denota al índice de refracción en el sentido original dado, es decir solo describe alteraciones en la propagación de la luz reflejadas en cambios de trayectoria y/o fase, en tanto que la parte imaginaria describe los procesos disipativos o de pérdidas asociadas con la disminución en la intensidad de la luz. Debido a esto, a la

parte imaginaria del índice de refracción complejo, es decir  $k$  ("kappa"), se le conoce como el coeficiente de extinción óptica.

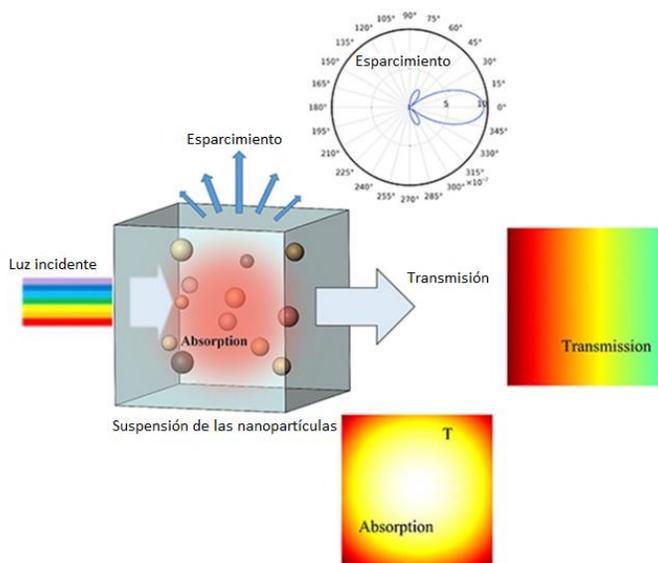


**Figura 18.** Diagrama del coeficiente de extinción óptica de la luz cuando incide en un material. Yongqian Li, (2017). *Plasmonic Optics: Theory and Applications*, (1st Ed). Polytechnical Univ.

### Capítulo 7.3: Extinción óptica

A nivel microscópico, cualquier obstáculo material está constituido por cargas eléctricas, las cuales se ponen en movimiento al ser excitadas con luz. La energía transportada por la onda electromagnética (OEM) disminuye en una cantidad proporcional a la que adquieren las cargas del material en su movimiento. Esta disminución de energía se interpreta como un menor número de fotones presentes una vez que se ha superado el obstáculo (exactamente el mismo número que ha sido absorbido y/o esparcido), y la energía obtenida por las cargas que han sido excitadas en el obstáculo puede dar origen a dos procesos físicos diferentes: esparcimiento y absorción. En el proceso de esparcimiento, las cargas reemiten esa energía en forma de radiación EM en direcciones diferentes de la que lleva la onda incidente. En términos corpusculares, el proceso, tal como se ha definido, incluye tanto las colisiones elásticas e inelásticas entre los fotones incidentes y el medio, como la aniquilación del fotón y creación subsiguiente de otro. En las colisiones elásticas no cambia la frecuencia de la radiación (esparcimiento de Rayleigh), mientras que en las inelásticas el cambio de frecuencia se debe a que el

estado energético final del obstáculo no coincide con el inicial (esparcimientos Raman y Brillouin). Asimismo, en el proceso de absorción, la energía de la onda se transforma en energía potencial dentro del obstáculo y finalmente se disipa en forma de agitación térmica o calentamiento de este. En última instancia, esta energía disipada también es reemitida en forma de radiación térmica durante el proceso de enfriamiento del obstáculo, pero por el retardo con que aparece y por poseer una frecuencia tan diferente de la onda incidente, es más adecuado el nombre de absorción. En general, el esparcimiento y la absorción ocurren de manera simultánea, aunque en ciertos casos puede predominar uno sobre otro de forma clara. La extinción es un proceso en el cual se engloban las pérdidas energéticas debidas tanto al esparcimiento como a la absorción, es decir:



**Figura 19.** Esquemización de los procesos de absorción y esparcimiento óptico para una muestra dada en general. Ambos procesos describen disipación o pérdida en la intensidad de la luz registrada cuando esta se transmite en comparación con la incidente. Nute Castañeda, G. Nute et al. Películas metálicas granulares obtenidas por evaporación térmica. En E. Viguera Santiago y G. Martínez Barrera (Ed.), *Materiales - Avanzados y Nanomateriales: aprovechamiento de fuentes naturales y sus beneficios al medio ambiente*. OmniaScience (pp. 141-168)..

$$\text{extinción} = \text{esparcimiento} + \text{absorción} \quad \text{Ec (15)}$$

A lo largo de este trabajo, la palabra absorción se utiliza en el sentido de la extinción definida anteriormente. Cuando se hace incidir luz monocromática de intensidad  $I_{\text{entrada}}$  sobre una muestra de espesor  $L$ , parte de la radiación incidente, como ya se mencionó, se absorbe o se esparce, por lo que la intensidad de salida  $I_{\text{salida}}$ , en general, es distinta de la de entrada y menor que ésta en magnitud. Si el esparcimiento es despreciable la

intensidad del haz luminoso es atenuada exponencialmente de acuerdo con la ley de Lambert-Beer, la cual dice que la absorción de luz de un material está relacionada con las propiedades de dicho material, siendo está representada de la siguiente manera:

$$\frac{I_{salida}}{I_{entrada}} = e^{-\alpha_{ext}L} \quad \text{Ec(16)}$$

en donde  $\alpha_{ext}$  es el llamado coeficiente de extinción que dependen de los procesos de interacción entre el haz y la muestra, es decir, depende de la longitud de onda de la luz incidente, así como de la estructura interior microscópica de la muestra. Ahora bien, cuando se considera un medio compuesto de nanopartículas (NPs) dispersas en un medio homogéneo de modo que las interacciones entre las partículas son despreciables,  $\alpha_{ext}$  puede ser modelado como la respuesta óptica de una NP inmersa por la concentración de dichas partículas:

$$\alpha_{ext} = N(C_{abs} + C_{dis}) \quad \text{Ec (17)}$$

donde  $N$  es el número de partículas por unidad de volumen;  $C_{abs}$  y  $C_{dis}$  son las secciones eficaces de absorción y esparcimiento, respectivamente. Aunque ambos procesos ocurren simultáneamente, hay casos en los que uno u otro es dominante. De esta manera, se tiene que la cantidad de luz que se pierde al atravesar el medio es:

$$\Delta I_{ext} = I_{entrada}(1 - e^{-N(C_{abs}+C_{dis})L}) \quad \text{Ec (18)}$$

Las mediciones de la extinción se obtienen por la medición de la transmisión de la película y del sustrato a la vez, después de mide la transmitancia del sustrato sin la película, y se calcula el cociente de estos:

$$\frac{I_{salida}}{I_{entrada}} = e^{-\alpha_{ext}L} = -0.434\alpha L \quad \text{Ec (19)}$$

$$O.D. = -\log_{10}\left(\frac{I(l)}{I_0}\right) \quad \text{Ec (20)}$$

$$O.D. = \frac{\alpha l}{-\log_e(10)} = 0.434\alpha l \quad \text{Ec (21)}$$

Y la conexión del coeficiente de absorción con el coeficiente de extinción se establece por medio de la siguiente expresión:

$$\alpha = \frac{2k\omega}{c} = \frac{4\pi k}{\lambda} \quad \text{Ec (22)}$$

La ecuación planteada anteriormente se puede reescribir de la siguiente manera en términos más sencillos para un laboratorista:

$$S = -\log\left(\frac{I_s - I_d}{I_r - I_d}\right) \quad \text{Ec (23)}$$

Donde S puede denotar la absorción óptica, o bien, a la extinción óptica en casos en el que el esparcimiento de la muestra no pueda despreciarse (tamaños de partícula  $\geq \frac{\lambda}{100}$ ).

Al porcentaje de radiación incidente que atraviesa una muestra a una determinada longitud de onda se denomina transmitancia. Por medio de las siguientes ecuaciones, se muestra la relación entre la constante  $n$  (índice de refracción o la parte real del índice de refracción) y  $k$  (el coeficiente de extinción o la parte imaginaria del índice de refracción), con las partes real e imaginaria de la función dieléctrica del material:

$$n = \frac{1}{\sqrt{2}} (\varepsilon_1 + (\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2)^{\frac{1}{2}})^{\frac{1}{2}} \quad \text{Ec (24)}$$

$$k = \frac{1}{\sqrt{2}} (-\varepsilon_1 + (\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2)^{\frac{1}{2}})^{\frac{1}{2}} \quad \text{Ec (25)}$$

$$\varepsilon_1 = n^2 - k^2 \quad \text{Ec (26)}$$

$$\varepsilon_2 = 2nk \quad \text{Ec (27)}$$

Las ecuaciones de física óptica muestran que las partes real e imaginaria de la función dieléctrica de un material están relacionadas con su índice de refracción y su coeficiente de extinción óptica. Empero, es posible mostrar que lo único que se requiere para caracterizar óptica y eléctricamente un material es medir simplemente su transmitancia y reflectancia. Tales medidas se consideran básicas y rutinarias dentro del campo de la física experimental en general y, por ende, se pueden realizar en casi cualquier laboratorio dentro de nuestro país en donde se investiguen materiales.

Capítulo 7.4: Conexión entre las propiedades eléctricas y ópticas de un material.

Se ha mencionado que, a partir de la teoría ondulatoria hecha por Maxwell, es posible relacionar al índice de refracción que caracteriza a un medio material con la propiedad que caracteriza la respuesta a un estímulo eléctrico de la siguiente manera:

$$n = \sqrt{\epsilon_r} \quad \text{Ec (28)}$$

En donde  $\epsilon_r$  denota la permitividad eléctrica relativa, la cual se define a partir del cociente entre la permitividad eléctrica del medio y la permitividad eléctrica medida en el vacío  $\epsilon_r = \epsilon/\epsilon_0$ . A  $\epsilon$  también se le conoce como la constante dieléctrica, y de ahora en adelante se hará referencia a la misma como la función dieléctrica  $\epsilon(\omega)$  reconociendo el hecho de que, en general, ésta tiene una dependencia en términos de la frecuencia de la corriente alterna aplicada, de la misma manera en la que el índice de refracción de un medio material generalmente depende de la frecuencia de oscilación de la luz que incide sobre el medio. Para evitar confusiones, es preciso mencionar que los fenómenos involucrados son muy diferentes, pues las frecuencias ópticas son mucho mayores comparadas con las frecuencias aplicadas para el estudio de las propiedades eléctricas. No obstante, la conexión entre ambos universos es directa y simple. Tanto índice de refracción como la función dieléctrica pueden tomar formas simples o constantes, como lo es para el caso de la mayoría de los medios dieléctricos, el vidrio común (o "soda lime glass") por ejemplo, que es el material dieléctrico sobre el cual se hicieron los depósitos de oro que conciernen a este trabajo de tesis, y que esta caracterizado por  $n \approx \sqrt{2.3} = 1.52$ . En cambio, otro tipo de materiales como lo son los metales nobles presentan una dependencia complicada en la frecuencia tanto del índice de refracción como de la función dieléctrica, y en cuyo caso es preciso hacer referencia al modelo de Drude, el cual describe movimiento de los electrones dentro de un material y es descrito más adelante en el Capítulo 8.

Ahora bien, aceptando por un lado la intrincada relación entre las propiedades eléctricas y ópticas de un material, y por el otro la complejidad en el sentido matemático del índice

de refracción (discutido en la sección anterior), entonces debe aceptarse la posibilidad de que la función dieléctrica también sea compleja:

$$\tilde{\varepsilon}_r = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2 \quad \text{Ec (29)}$$

En donde se tiene que las partes real e imaginaria de la función dieléctrica se relacionan con las partes real e imaginaria del índice de refracción complejo, según las ecuaciones (26) y (27), las cuales se vuelven a imprimir en esta sección dada su relevancia:

$$\varepsilon_1 = n^2 - k^2 \quad \text{Ec (26)}$$

$$\varepsilon_2 = 2nk \quad \text{Ec (27)}$$

$$n = \frac{1}{\sqrt{2}}(\varepsilon_1 + (\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2)^{\frac{1}{2}})^{\frac{1}{2}} \quad \text{Ec (30)}$$

$$k = \frac{1}{\sqrt{2}}(-\varepsilon_1 + (\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2)^{\frac{1}{2}})^{\frac{1}{2}} \quad \text{Ec (31)}$$

Gracias al análisis anterior podemos observar que  $\tilde{n}$  y  $\varepsilon_r$  son variables dependientes, por lo tanto, si conocemos  $\varepsilon_1$  y  $\varepsilon_2$  nos es posible calcular las dos anteriores, y si conocemos  $\tilde{n}$  y  $\varepsilon_r$  también seremos capaces de calcular  $\varepsilon_1$  y  $\varepsilon_2$ . Si utilizamos un medio que su absorción es débil,  $k$  obtendría un valor muy pequeño, así que con esta consideración obtendríamos las siguientes ecuaciones para  $n$  y  $k$ :

$$n = \sqrt{\varepsilon_1} \quad \text{Ec (32)}$$

$$k = \frac{\varepsilon_2}{2n} \quad \text{Ec (33)}$$

La ecuación establece que el índice de refracción es el producto de la parte real de la constante dieléctrica y la absorción es el producto de la parte imaginaria. Como se mencionó anteriormente, si la absorción del medio es alta, no es posible utilizar las ecuaciones 32 y 33. Las propiedades ópticas cuantitativas se pueden obtener convirtiendo  $\varepsilon_1$  y  $\varepsilon_2$  en  $n$  y  $k$  con las ecuaciones 30 y 31. El índice de refracción viene dado directamente por  $n$ , mientras que el coeficiente de absorción se puede obtener de  $k$  por la ecuación 22, la cual se vuelve a imprimir:

$$\alpha = \frac{2k\omega}{c} = \frac{4\pi k}{\lambda} \quad \text{Ec (22)}$$

En el presente trabajo se utilizaron mediciones de transmitancia. Por otro lado, las mediciones de reflectancia se utilizan convencionalmente para obtener la misma información por medio de la técnica elipsometría, la cual se basa en la polarización de la luz al incidir en un medio. Esta se ha convertido en una técnica bastante recurrida en los años recientes, aunque esta se encuentre fuera de este trabajo de tesis. En principio es posible obtener la misma información con esta técnica, que la que se obtiene por medio de la que revelada por la luz transmitida por el medio.

Capítulo 7.5: Modelo de Drude-Lorentz y función dieléctrica de un metal.

El modelo de Drude-Lorentz fue desarrollado para explicar las propiedades dieléctricas de materiales, siendo desarrollado hasta que fueron capaces de describir las propiedades ópticas. Una carga en un medio se comporta como un oscilador armónico acoplado a su núcleo. Cuando fotones proveen energía, las cargas oscilarán con una fase relativa a la fase del campo eléctrico asociado con los fotones. Dicha oscilación colectiva causará una redistribución de la carga neta en las inmediaciones, resultando en la inducción de una nueva componente de campo eléctrico. La dinámica de tal sistema se describe por medio de la Segunda Ley de Newton (ver **Figura 20**):

$$m_e \frac{\partial^2 \mathbf{r}(t)}{\partial t^2} = \sum_n \mathbf{F}_n = \mathbf{F}_E(t) + \mathbf{F}_D(t) + \mathbf{F}_S(t) \quad \text{Ec(34)}$$

Donde:

$m_e$  es la masa efectiva de la carga.

$\mathbf{r}(t)$  es la desviación de la posición en equilibrio.

$\mathbf{F}_E(t) = q_e \mathbf{E}_0 e^{-i\omega t}$  es la fuerza local provocada por un campo eléctrico externo.

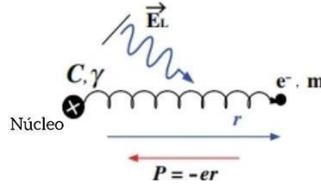
$\mathbf{E}_0$  es la amplitud del campo eléctrico.

$\mathbf{F}_S(t) = -q \times \mathbf{r}(t)$  es la fuerza de restauración, siendo proporcional a la desviación de la posición en equilibrio.

$q = m_e \omega_0^2$  posición en equilibrio.

$\omega_0$  es la frecuencia natural del oscilador

$\mathbf{F}_D(t) = \gamma \left[ \frac{\partial \mathbf{r}(t)}{\partial t} \right]$  es la fuerza de amortiguación provocada por la pérdida de energía, donde  $\gamma$  se mide en Hertz.



**Figura 20.** Esquema del movimiento de los electrones para un modelo de oscilador armónico en un campo eléctrico externo. Yongqian Li, (2017). *Plasmonic Optics: Theory and Applications*, (1st Ed). Polytechnical Univ.

Las fuerzas de amortiguación y restauración son opuestas a la dirección del movimiento, y asumiendo que la excitación se describe por medio una onda monocromática plana, se tiene que:

$$m_e \frac{\partial^2 \mathbf{r}(t)}{\partial t^2} + m_e \gamma \frac{\partial \mathbf{r}(t)}{\partial t} - m_e \omega_0^2 \mathbf{r} = q_e \mathbf{E}_0 e^{-i\omega t} \quad \text{Ec (35)}$$

Donde se obtiene como solución:

$$\mathbf{r}(\omega) = \frac{q_e}{m_e(\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega)} \mathbf{E}(\omega) \quad \text{Ec(36)}$$

Entonces un momento dipolar neto causará que la carga oscile alrededor de su posición en equilibrio, con una amplitud directamente proporcional a la amplitud del campo eléctrico aplicado. La polarización total por unidad de volumen es:

$$\mathbf{P} = N \times q_e \mathbf{r}(\omega) = \frac{N x q_e^2}{m_e(\omega_p^2 + i\gamma\omega)} \mathbf{E}(\omega) \quad \text{Ec(37)}$$

Donde  $N_e$  es la densidad electrónica por unidad de volumen.

La densidad de polarización dieléctrica inducida es proporcional al campo eléctrico por la susceptibilidad por el campo eléctrico como:

$$\mathbf{P} = \varepsilon_0 \chi_e \mathbf{E}(\omega) = \varepsilon_0 (\varepsilon_r - 1) \mathbf{E}(\omega) \quad \text{Ec (38)}$$

La susceptibilidad es  $\chi_e = \varepsilon_r - 1$ . La permitividad se obtiene:

$$\varepsilon(\omega) = 1 + \frac{\omega_p^2}{m_e(\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega)} \quad \text{Ec (39)}$$

$\omega_p$  es la frecuencia de plasma del metal y se calcula de la siguiente manera:

$$\omega_p^2 = \frac{N_e q_e^2}{m_e \varepsilon_0} \quad \text{Ec (40)}$$

La función dieléctrica explica las partes reales e imaginarias de la siguiente forma:

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{\omega_p^2(\omega_0^2 - \omega^2)}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2\omega^2} \quad \text{Ec(41)}$$

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{\omega_p^2\gamma\omega}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2\omega^2} \quad \text{Ec(42)}$$

El modelo de Drude-Lorentz explica que en las interacciones de las ondas electromagnéticas y los metales tiene en cuenta que los electrones no están ligados al núcleo del átomo. Considera que se mueven libremente por toda la red metálica en ausencia de una fuerza de restauración. Este movimiento del electrón libre cuando interacciona con un campo eléctrico es descrito por la ecuación 35, que se imprime a continuación:

$$m_e \frac{\partial^2 \mathbf{r}(t)}{\partial t^2} + m_e \gamma \frac{\partial \mathbf{r}(t)}{\partial t} = q_e \mathbf{E}_0 e^{-i\omega t} \quad \text{Ec(35)}$$

$q_e$  es la carga eléctrica del electrón libre.

$\gamma$  es equivalente a la velocidad de Fermi

$$\gamma = \frac{v}{l} = \frac{1}{c} \quad \text{Ec(43)}$$

$v$  es la velocidad de fermi

$l$  es el recorrido del electrón después de sucesivas colisiones.

$r$  es el tiempo promedio entre cada colisión, normalmente se encuentra en un valor de  $10^{-4}s$

Para un campo monocromático se tiene la solución:

$$\mathbf{r}(\omega) = \frac{q_e}{m_e(\omega^2 + i\gamma\omega)} \mathbf{E}(\omega) \quad \text{Ec(44)}$$

La densidad de la polarización es el volumen multiplicado por el momento dipolar.

La polarización total es la misma que la ecuación 37:

$$\mathbf{P} = N \times q_e \mathbf{r}(\omega) = \frac{N x q_e^2}{m_e(\omega_0^2 + i\gamma\omega)} \mathbf{E}(\omega) \quad \text{Ec(37)}$$

Esta ecuación toma la permitividad de los metales de la siguiente manera:

$$\varepsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\gamma\omega} \quad \text{Ec(45)}$$

Al hablar sobre la frecuencia de plasma, la forma en que el material metálico se comporta cambia, de un comportamiento parecido a un material dieléctrico cuando la frecuencia incidida tiene un valor inferior a la frecuencia de plasma el comportamiento del medio es similar al de un metal. Pero cuando una frecuencia incidida es mayor a la frecuencia de plasma las propiedades ópticas se asemejan más a un material dieléctrico.

La parte dieléctrica real e imaginaria pueden ser escritas de la siguiente manera:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2 = \left(1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \gamma^2}\right) + i\left(\frac{\gamma\omega_p^2}{\omega(\omega^2 + \gamma^2)}\right) \quad \text{Ec(46)}$$

En condiciones donde  $\omega \gg \gamma$ , la ecuación anterior se puede simplificar a la siguiente forma:

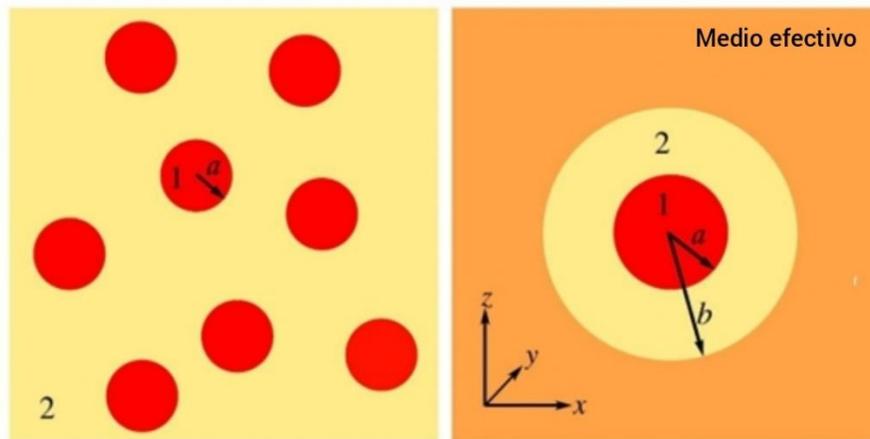
$$\varepsilon(\omega) \approx 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} + i \frac{\omega_p^2}{\omega^3} \quad \text{Ec(47)}$$

Capítulo 8: Aproximaciones del medio efectivo para describir la función dieléctrica de un medio heterogéneo compuesto por dos fases distintas.

Un caso particular dentro de la plasmónica es que se pueden encontrar estructuras conformadas por al menos dos materiales, uno que es depositado y el otro en el que se deposita el primero. Cuando el material depositado se trata de un metal y el material en el que se deposita es un medio dieléctrico, las propiedades ópticas de este medio se estiman a partir de un promedio ponderado de las propiedades ópticas de cada fase involucrada. En la **Figura 21**, el color amarillo corresponde a la fase dieléctrica o sustrato, mientras que el color rojo a la fase metálica o material depositado. La función dieléctrica de un metal se describe por medio del modelo del electrón libre de Drude-Lorentz, tomando en cuenta también la contribución debida a transiciones ópticas interbanda:

$$\varepsilon_m(\omega) = \varepsilon_m^{(l)} + \varepsilon_m^{(i)}(\omega) \quad \text{Ec(48)}$$

$$\varepsilon_m^{(l)}(\omega) = 1 + \frac{i\tilde{\omega}_p^2\tau/\omega}{1 - i\omega\tau} \quad \text{Ec(49)}$$

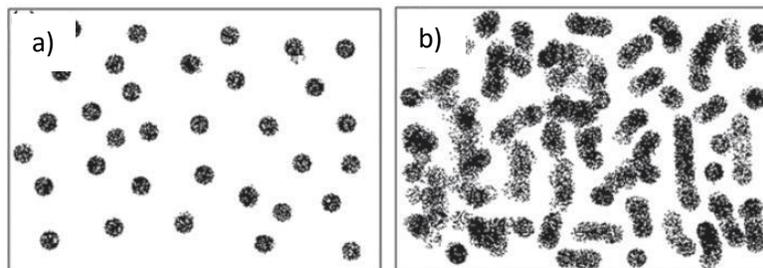


**Figura 21.** Diagrama del medio efectivo de un material metálico en forma de nanopartículas sobre un material dieléctrico. Nute Castañeda, G. Nute et al. Películas metálicas granulares obtenidas por evaporación térmica. En E. Viguera Santiago y G. Martínez Barrera (Ed.), *Materiales - Avanzados y Nanomateriales: aprovechamiento de fuentes naturales y sus beneficios al medio ambiente*. OmniaScience (pp. 141-168).

Las propiedades de estas películas son determinadas por la manera en que son acomodadas las nanoestructuras (ya sea nanopartículas o nanoislas), el distanciamiento entre ellas, la manera en que se adhiere el metal al sustrato, etcétera. Por esto mismo

es complicado desarrollar un método universal con el cual puedan ser descrita. Normalmente, las películas nanoestructuradas se diseñan con base en las especificaciones y funcionalidades requeridas. Usualmente se tienen dos principales maneras de diseñar las nanoestructuras: 1) el llenado aleatorio del metal sobre el dieléctrico, y 2) el llenado por bloques, no importando el tamaño de estas mientras se mantenga un tamaño de nanoestructuras que no rebase el tamaño de la longitud de onda incidente en la película. Las películas son medios granulares, también conocidos como “Cermets” en inglés.

Dentro de las teorías de medio efectivo se asume que la respuesta electromagnética de un medio heterogéneo se puede describir en términos de un dipolo eléctrico efectivo. A la parte o fase dieléctrica se le atribuye una función dieléctrica simple, usualmente es una constante cuyo valor es igual al cuadrado del índice de refracción de dicho medio.

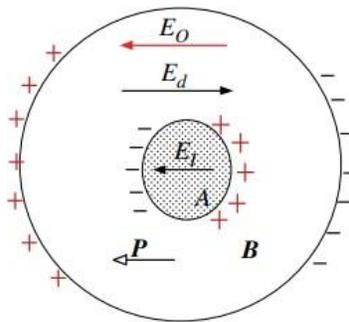


**Figura 22.** Típicas conformaciones geométricas de un metal sobre un medio dieléctrico. A) Geometría Maxwell-Garnett. B) Bruggeman. La parte blanca corresponde al medio dieléctrico y la parte oscura al metal. Yongqian Li, (2017). *Plasmonic Optics: Theory and Applications*, (1st Ed). Polytechnical Univ.

Dentro de la descripción hecha por Maxwell-Garnett, se considera que la nanoestructura metálica está completamente rodeada por el medio dieléctrico [10]. Otras descripciones similares son la Bruggeman y la teoría multiescala asintótica [14, 19]; el primero también es ampliamente utilizado, razón por la cual también se describe en el presente trabajo de tesis, mientras que el segundo está fuera del alcance de este.

Capítulo 8.1: Modelo de la cavidad de Lorentz y ecuación de Mossoti.

Un esquema del modelo de la cavidad de Lorentz se muestra en la **Figura 23**. Éste establece que, si una partícula metálica se encuentra bajo la influencia de un campo eléctrico externo aplicado, y además está rodeada completamente por un medio dieléctrico, tomará lugar una redistribución local de cargas, lo que a su vez resultará en la creación de campos eléctricos locales inducidos, de tal manera que en promedio se tenga una configuración eléctricamente estable.



*Figura 23. Modelo de la cavidad de Lorentz para calcular el campo local de la partícula. Yongqian Li, (2017). Plasmonic Optics: Theory and Applications, (1st Ed). Polytechnical Univ.*

Esto es, en presencia de un campo eléctrico externo  $E_0$ , se induce una redistribución de la carga superficial en las fronteras de la partícula metálica esférica, y también en las fronteras del medio que la rodea. La redistribución de carga crea un campo de despolarización adicional  $E_d$ , que crea una carga superficial polarizada de la partícula central caracterizada por simetría bilateral. La carga superficial crea un campo de polarización dentro de la partícula. El campo local  $E_L$  en la partícula se trata de un campo eléctrico microscópico (y se debe a la polarización inducida en el material) que constantemente fluctúa el campo eléctrico dentro la cavidad; éste puede descomponerse en varios elementos. En términos matemáticos:

$$E_L = E + E_d + E_I + E_p \quad \text{Ec(50)}$$

El término  $E_p$  representa el campo debido a otras partículas dispersas por todo el sistema. Si las partículas se distribuyen al azar, como las condiciones para las partículas

dispersas en un fluido líquido o gaseoso, el término  $E_p$  es igual a cero debido a la simetría de la red (cúbica). El resto de los términos involucran valores promediados dentro del medio, teniendo como supuesto que el medio en el que se encuentran es el vacío. La contribución debida a la polarización instantánea del medio se ve mediado por la permitividad eléctrica en el vacío, es decir  $E_p = -P/\epsilon_0$ . Dada la alta simetría cúbica de la estructura asumida inicialmente por el modelo, globalmente el campo eléctrico resultante de todos los cambios de distribución de carga superficial sobre las partículas ( $E_L$ ), se alinea con el campo externo, es decir:

$$E_L = E + \frac{P}{3\epsilon_0} - \frac{P}{\epsilon_0} \quad \text{Ec(51)}$$

en donde el campo eléctrico asociado con la polarización eléctrica inducida total es  $E_I = -P/\epsilon_0$ . Por otro lado, la polarización  $P$ , siguiendo el modelo de Drude, se relaciona microscópicamente con el momento dipolar eléctrico, y macroscópicamente se describe por medio de la siguiente ecuación:

$$P = f\alpha\left(E + \frac{P}{3\epsilon_0}\right) \quad \text{Ec(52)}$$

en donde  $f$  es la densidad volumétrica de las partículas (o llenado fraccionario metálico) y  $\alpha$  la polarizabilidad de las partículas, la cual se relaciona con la permitividad eléctrica relativa de la siguiente manera:

$$\frac{\epsilon_r - 1}{\epsilon_r + 2} = f \frac{\alpha}{3\epsilon_0}$$

$$\alpha = \frac{3\epsilon_0}{f} \frac{\epsilon_r - 1}{\epsilon_r + 2} \quad \text{Ec(53)}$$

en donde de manera implícita se tiene en consideración a la permitividad eléctrica de las partículas metálica, pues  $\epsilon = \epsilon_r \epsilon_0$ . Entonces es posible calcular la polarización inducida (la respuesta al estímulo externo  $E_0$ ) sobre una partícula aislada conociendo su función dieléctrica, además de proporcionar una relación entre el comportamiento macroscópico de un material y una respuesta eléctrica de la partícula a nivel microscópico. A dicha

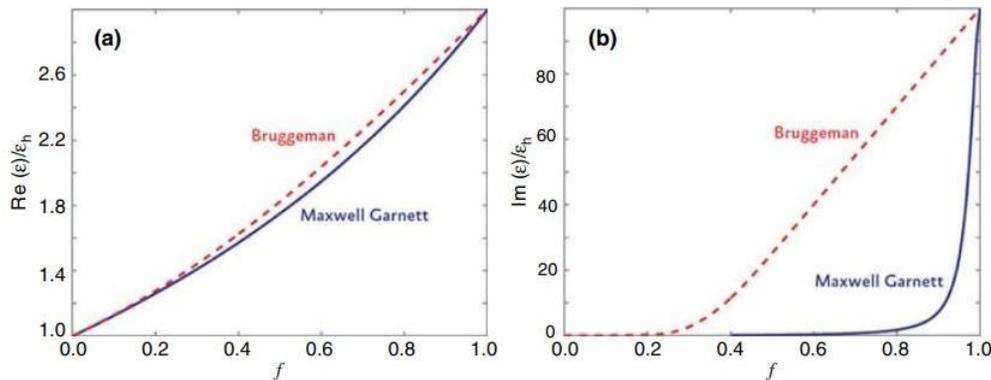
descripción se le conoce como la aproximación de Clausius Mossoti. Utilizando el volumen de la partícula  $\alpha' = 4\pi\epsilon_0\alpha$ , se obtiene:

$$\frac{\epsilon - \epsilon_0}{\epsilon + 2\epsilon_0} = \frac{4\pi}{3} V\alpha' \quad \text{Ec(54)}$$

Capítulo 8.2: Aproximación al medio efectivo de Maxwell-Garnett.

Para una configuración conformada por un metal embebido por un medio dieléctrico, tal y como se considera por la descripción de Maxwell-Garnett. En la **Figura 24** se modela el comportamiento a base de la configuración de Maxwell-Garnett; siempre y cuando, las nanopartículas metálicas sean esféricas y el medio dieléctrico un medio isotrópico. En este caso, la relación de Clausius Mossoti toma la siguiente forma:

$$\frac{f\alpha}{3\epsilon_0\epsilon_h} = \frac{\epsilon - \epsilon_h}{\epsilon + 2\epsilon_h} \quad \text{Ec(55)}$$



**Figura 24.** Funciones dieléctricas en función de la fracción del volumen para materiales compuestos según la fórmula de Maxwell-Garnett y Bruggeman: a) Función dieléctrica de un material compuesto para la relación de la permitividad. b) Parte imaginaria de la permitividad. Yongqian Li, (2017). *Plasmonic Optics: Theory and Applications*, (1st Ed). Polytechnical Univ.

Se ilustran los comportamientos en la función dieléctrica efectiva de un material compuesto por dos fases o componentes, predichos por las fórmulas de Maxwell-Garnett y Bruggeman, respectivamente. Ambas teorías del medio efectivo de Maxwell-Garnett y Bruggeman muestran curvas casi idénticas en lo que respecta a la parte real de  $\epsilon$ , pero

los comportamientos difieren de manera significativa en lo que respecta a las partes imaginarias. Como se puede apreciar, la fracción volumétrica de segundo orden difiere con la de Maxwell-Garnett.

En términos más generales, la variable  $\varepsilon$  en la ecuación anterior representa la permitividad efectiva de la inclusión compuesta y el medio que le recibe ('host'). En dicho caso la polarizabilidad eléctrica es:

$$\alpha = 3\varepsilon_0\varepsilon_h f_i \frac{\varepsilon - \varepsilon_h}{\varepsilon + 2\varepsilon_h} \quad \text{Ec(56)}$$

donde  $f_i$  es la fracción de llenado volumétrico de las inclusiones,  $\varepsilon_h$  es la permitividad del medio receptor y  $\varepsilon_i$  la permitividad de las inclusiones. Sustituyendo, la relación Clausius-Mossoti se lee ahora:

$$\frac{\varepsilon - \varepsilon_h}{\varepsilon + 2\varepsilon_h} = f_i \frac{\varepsilon - \varepsilon_h}{\varepsilon + 2\varepsilon_h} \quad \text{Ec(57)}$$

La función dieléctrica equivalente del compuesto metal-dieléctrico es:

$$\varepsilon = \varepsilon_h \frac{1 + 2\varphi_i}{1 - \varphi_i} \quad \text{Ec(58)}$$

donde:

$$\varphi_i = \frac{\varepsilon - \varepsilon_h}{\varepsilon + 2\varepsilon_h} \quad \text{Ec(59)}$$

Es común designar a las inclusiones y medio receptor como las partes metálicas depositadas y el medio dieléctrico, respectivamente. Por otro lado, pueden existir funciones dieléctricas por separado de los materiales, las cuales sean significativamente diferentes, y cuando el material que es depositado sobre el sustrato tiene una fracción de llenado ínfima (i.e. que tiende a cero), la función dieléctrica equivalente se describe por medio de una expansión en series de Taylor:

$$\varepsilon = \varepsilon_h + 3\varphi_i \varepsilon_h + O(3f_i^2) \quad \text{Ec(60)}$$

La ecuación anterior sugiere que la función dieléctrica equivalente de un material compuesto diluido es una función lineal de la densidad volumétrica y la función dieléctrica de las inclusiones. Se puede utilizar en las condiciones fisicoquímicas para las cuales se tenga que  $f_i$  tiende a cero ( $f_i \approx 0$ ), y entonces la función dieléctrica equivalente es prácticamente igual a la función dieléctrica del medio dieléctrico. Por otro lado, cuando la fracción de llenado tiende a uno ( $f_i \approx 1$ ), la función dieléctrica equivalente del material compuesto será prácticamente la misma que de la del material depositado.

En resumen, la aproximación de medio efectivo de Maxwell-Garnett explica que hay una función dieléctrica efectiva que se puede representar en términos de la constante dieléctrica del sustrato y la función dieléctrica del metal. Utilizando esas consideraciones se replantea dicha aproximación en lenguaje matemático de la siguiente manera (se cambia el etiquetado de las variables en cuestión para una interpretación más sencilla) [13]:

$$\frac{\varepsilon(\omega) - \varepsilon_i(\omega)}{\varepsilon(\omega) + 2\varepsilon_i(\omega)} = (1 - x) \frac{\varepsilon_m(\omega) - \varepsilon_i(\omega)}{\varepsilon(\omega) + 2\varepsilon_i(\omega)} \quad \text{Ec(61)}$$

en donde  $x$  es el fracción volumétrica o llenado fraccionario de la componente metálica. Hacia principios de los años 70 se hace una generalización de la aproximación de Maxwell-Garnett, hecha por Cohen et al. (1973), la cual introduce un factor de despolarización [20]. Los parámetros asociados a dicho factor determinan algunas condiciones de frontera de las partículas al ser incididas con la luz. La expresión generalizada de Maxwell-Garnett es [25]:

$$\frac{\varepsilon(\omega) - \varepsilon_i(\omega)}{L_m \varepsilon(\omega) + (1 - L_m) \varepsilon_i(\omega)} = (1 - x) \frac{\varepsilon_m(\omega) - \varepsilon_i(\omega)}{L_m \varepsilon_m(\omega) + (1 - L_m) \varepsilon_i(\omega)} \quad \text{Ec(62)}$$

$$\frac{\varepsilon(\omega) - \varepsilon_m(\omega)}{L_i \varepsilon(\omega) + (1 - L_i) \varepsilon_i(\omega)} = x \frac{\varepsilon_m(\omega) - \varepsilon_i(\omega)}{L_i \varepsilon_i(\omega) + (1 - L_i) \varepsilon_m(\omega)} \quad \text{Ec(63)}$$

Además del parámetro adicional de despolarización, era necesario corregir la ecuación original para que pudiese describir los dos casos límite disponibles con mayor fidelidad. En la versión corregida de la aproximación, se utiliza la **Ecuación 63** para describir la circunstancia en la que el depósito es tan exiguo de manera que prácticamente se tenga un material dieléctrico continuo, mientras que la segunda para el caso diametralmente opuesto en el que el depósito es tan extenso de manera que se trate en esencia de un metal continuo.

Capítulo 8.3: Aproximación al medio efectivo de Bruggeman.

En la teoría de Bruggeman se ponderan las inclusiones y el medio circundante de manera simétrica. Matemática se expresa como:

$$\frac{\varepsilon - \varepsilon_h}{\varepsilon - 2\varepsilon_h} = f_1 \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_h}{\varepsilon_1 + 2\varepsilon_h} + f_2 \frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_h}{\varepsilon_2 + 2\varepsilon_h} \quad \text{Ec(64)}$$

Como los materiales son tratados de manera simétrica la suma total de las fracciones de volumen fraccionario debe ser igual a 1. Es posible añadir más fases, sólo se tendría que generalizar la ecuación:

$$f_i = \frac{n_i}{\sum_m n_m}, \sum_i f_i = 1 \quad \text{Ec(65)}$$

en donde  $m$  es el total de las fases. Cuando  $\varepsilon = \varepsilon_h$ , la ecuación queda:

$$f_1 \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon}{\varepsilon_1 + 2\varepsilon} + f_2 \frac{\varepsilon_2 - \varepsilon}{\varepsilon_2 - 2\varepsilon} = 0 \quad \text{Ec(66)}$$

Cuya función dieléctrica equivalente es igual a:

$$\varepsilon = \varphi_2 \pm \sqrt{\frac{\varepsilon_1 \varepsilon_2}{2} (\varphi_2)^2} \quad \text{Ec(67)}$$

$$\varphi_2 = \frac{2(\varepsilon_1 f_1 + \varepsilon_2 f_2) - (\varepsilon_1 + \varepsilon_2)}{4} \quad \text{Ec(68)}$$

Sabiendo que el producto de una raíz cuadrada puede ser positiva o negativa, se coloca la expresión  $\pm$  para asegurarse que la parte imaginaria de la función dieléctrica sea positiva. Además, es necesario tener una ecuación para obtener la fracción de llenado para múltiples fases, la cual es:

$$\sum_i f_i \frac{\varepsilon_i - \varepsilon}{\varepsilon_i + 2\varepsilon} = 1 \quad \sum_i f_i = 1 \quad \text{Ec(69)}$$

De esta manera se puede obtener la fracción de llenado para múltiples fases pudiéndose ampliar a  $m$  componentes. Cuando se trata de composiciones de dos fases, la expansión en series de Taylor correspondiente llenados fraccionados bajos ( $f_1 \ll 1$ ), se tiene:

$$\varepsilon = \varepsilon_h + 3\varphi_i \varepsilon_h + O(9f_i^2) \quad \text{Ec(70)}$$

Al incluir la forma en que se incorporan las nanopartículas, se puede sustituir el término  $\varepsilon_i - 2\varepsilon$  por  $(\varepsilon_i + (D - 1))$  en ambas ecuaciones para poder incluir la forma n-dimensional de las nanopartículas, la ecuación de Maxwell-Garnett queda de la siguiente manera:

$$\frac{\varepsilon - \varepsilon_h}{\varepsilon + (D - 1)\varepsilon_h} = f_i \frac{\varepsilon_i - \varepsilon_h}{\varepsilon_i + (D - 1)\varepsilon_h} \quad \text{Ec(71)}$$

Y Bruggeman:

$$f_i \frac{\varepsilon_i - \varepsilon}{\varepsilon_i + (D - 1)\varepsilon} + f_2 \frac{\varepsilon_2 - \varepsilon}{\varepsilon_2 + (D - 1)\varepsilon} = 0 \quad \text{Ec(72)}$$

Donde  $D$  es denota la configuración dimensional en la forma en que se incrusta el metal sobre el dieléctrico, considerando también al campo eléctrico externo. Usualmente  $D = 2$ , i.e. nanopartículas esféricas.

## Metodología de la investigación

Capítulo 9: Técnicas de síntesis y caracterización de películas delgadas.

El método de evaporación térmica es un método de recubrimiento utilizado como parte del proceso de deposición física de vapor. Consiste en una bandeja de deposición que contiene resistencias conectadas, las cuales proveen la energía para elevar a altas temperaturas el material que se coloque encima. El sustrato es colocado en la parte

superior de la cámara de vacío para que el material evaporado (elevado a una  $T$  mayor a su punto de fusión) se deposite sobre su superficie. La utilización de este método requiere de una cámara de vacío en donde se alcance una presión mínima del orden de  $10^{-6}$  Torr para lograr depósitos de calidad. El vacío es indispensable para minimizar las probabilidades de contaminación y de existencia de choques inelásticos entre partículas de diferentes especies (o alargar la longitud media de camino libre de la especie depositada); en segundo plano, también se destaca la disminución conocida en el punto de ebullición de la mayoría de los metales en condiciones de baja presión.

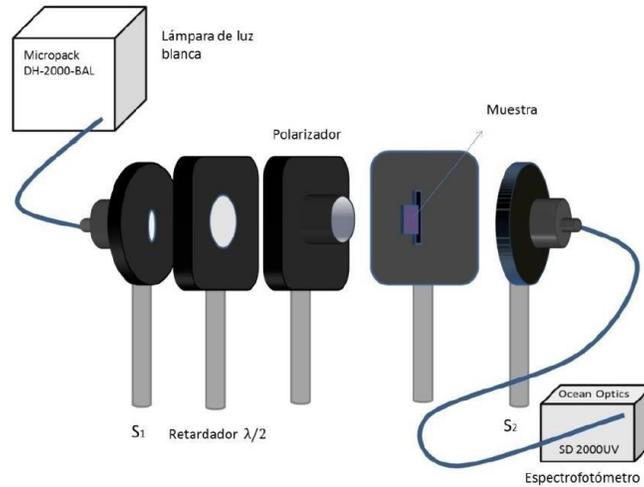
Se realizaron cuatro primeras muestras de oro nanoestructurado con este método de síntesis, las cuales se depositaron sobre vidrio (amorfo). Utilizando una intensidad de corriente y voltaje constantes, la variable de síntesis es el tiempo de depósito, teniéndose tiempos de 40, 158, 206 y 605 s. De esta manera se cuenta con un conjunto representativo inicial de muestras con diferentes llenados fraccionarios, de manera que se abarcasen las circunstancias fisicoquímicas que fuesen desde un llenado que tiende al dieléctrico continuo a uno que tiende al metal continuo, pasando por puntos intermedios.

Para el estudio de las películas de oro se necesita conocer su llenado fraccionario. Una manera de poder saberlo es analizando micrografías obtenidas por Microscopía Electrónica, pues ya que estas son muestras heterogéneas de 2 compuestos, es preciso sólo observar detenidamente y contabilizar la cantidad de material que se encuentra en la superficie del sustrato. Para ver el detalle de estas estructuras normalmente se recurre a una técnica conocida como microscopía electrónica de barrido (MEB), dentro de la cual se explota el concepto físico básico de la longitud de onda asociada a un haz de electrones en movimiento, que siendo mucho más pequeña que la longitud de onda de la luz visible permite crear imágenes del objeto nanoestructurado que se desea observar. La MEB es capaz de crear imágenes de estructuras con menor longitud de onda que la luz visible ya que en lugar de utilizar ondas electromagnéticas utiliza electrones que son generados en un filamento, los cuales interactúan con la muestra que se coloque y recogidos,

generando así una imagen que muestra las características morfológicas, textura, relieve, entre otras.

Desde un inicio se contó con las micrografías MEB de las muestras estudiadas. La caracterización de Microscopía Electrónica se realizó en el Centro de Investigaciones de Materiales Avanzados (CIMAV-Chihuahua). En las micrografías, es posible observar la morfología de los depósitos, en donde las partes en colores blanco y negro corresponden a las fases o componentes metálica (oro depositado) y dieléctrica (sustrato de vidrio), respectivamente. A medida que se aumenta el tiempo de depósito, el llenado fraccionario alcanza un punto de transición o caso límite en el que las nanopartículas (NPs) tienden a acumularse; a este aumento de llenado volumétrico se le atribuye la característica que las NPs se unen para formar nanoislas (NIs) interconectadas entre sí. Una vez obtenidas las imágenes y teniendo las películas, se necesitaba un método con el cual lograr conocer el llenado fraccionario de las películas que cuente con mayor precisión. La estrategia utilizada fue la evaluación de las propiedades ópticas de las películas mediante el uso de un espectrofotómetro UV-Vis (Cary 5000). Con tal instrumento se efectúan mediciones de la transmitancia en función de la longitud de onda (aproximadamente en el rango 350-1000 nm). Un mecanismo interno del instrumento discrimina con alta precisión a cada longitud de onda que conforma a la luz blanca con la cual son excitadas las muestras, es decir el Cary 5000 cuenta con monocromador óptico integrado. Como resultado se tiene entonces tabla con cada valor de longitud de onda utilizado dentro del rango requerido y el valor de la transmitancia respectiva a cada longitud de onda; dichas mediciones se hacen tanto para el sistema conformado por la película adherida al sustrato, como para un sustrato limpio. En caso de no contar con un equipo sofisticado de medición como lo es el Cary 5000, existe la manera de realizar las mediciones tipo “home-made”, necesitando únicamente una lámpara de luz blanca, la muestra y un espectrofotómetro, tal y como se muestra en la **Figura 25**. A diferencia del Cary 5000, este método es menos preciso, ya que no se cuenta con un monocromador, brindando así resultados menos confiables. El Cary 5000 ofrece resultados de mejor calidad en sus mediciones ya que es un equipo calibrado, contiene materiales de mejor

calidad como la lámpara y sus componentes de detección, y contar con un ambiente hermético brindando un entorno de cero ruidos al realizar mediciones.

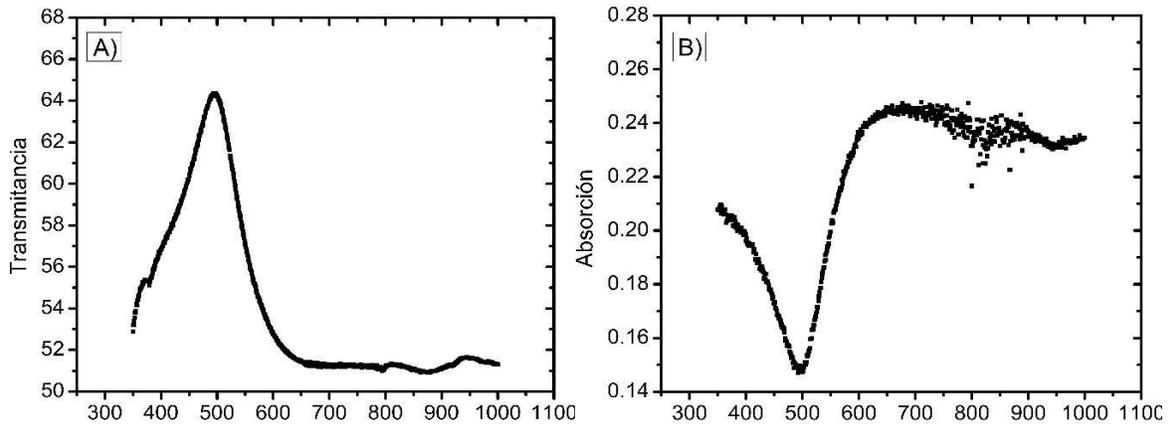


**Figura 25.** Esquema del arreglo experimental utilizado en los experimentos de absorción óptica. La polarización de la luz que incide sobre la muestra se controla por medio del polarizador lineal, las pérdidas de energía se compensan con el retardador de media longitud de onda. Nute Castañeda, G. Nute et al. Películas metálicas granulares obtenidas por evaporación térmica. En E. Viguera Santiago y G. Martínez Barrera (Ed.), *Materiales - Avanzados y Nanomateriales: aprovechamiento de fuentes naturales y sus beneficios al medio ambiente*. OmniaScience (pp. 141-168).

Los experimentos de transmitancia óptica se realizaron una vez para cada muestra, obteniendo así una tabla por cada muestra en unidades de transmitancia. Por otro lado, debido a que la película es un medio conformado por dos materiales, las mediciones de transmitancia obtenidas no describen únicamente a la película depositada de oro, sino al sistema compuesto por la película y el sustrato. Por esto, convencionalmente se realiza una medición independiente que involucra únicamente al sustrato, se mide la transmitancia del sustrato prístino o sin depósito de oro. Asimismo, la gráfica que se obtiene corresponde a la transmitancia en función de la longitud de onda ( $\lambda$ ), mientras que es preciso transformar dicha información en absorbancia como función de  $\lambda$ , utilizando:

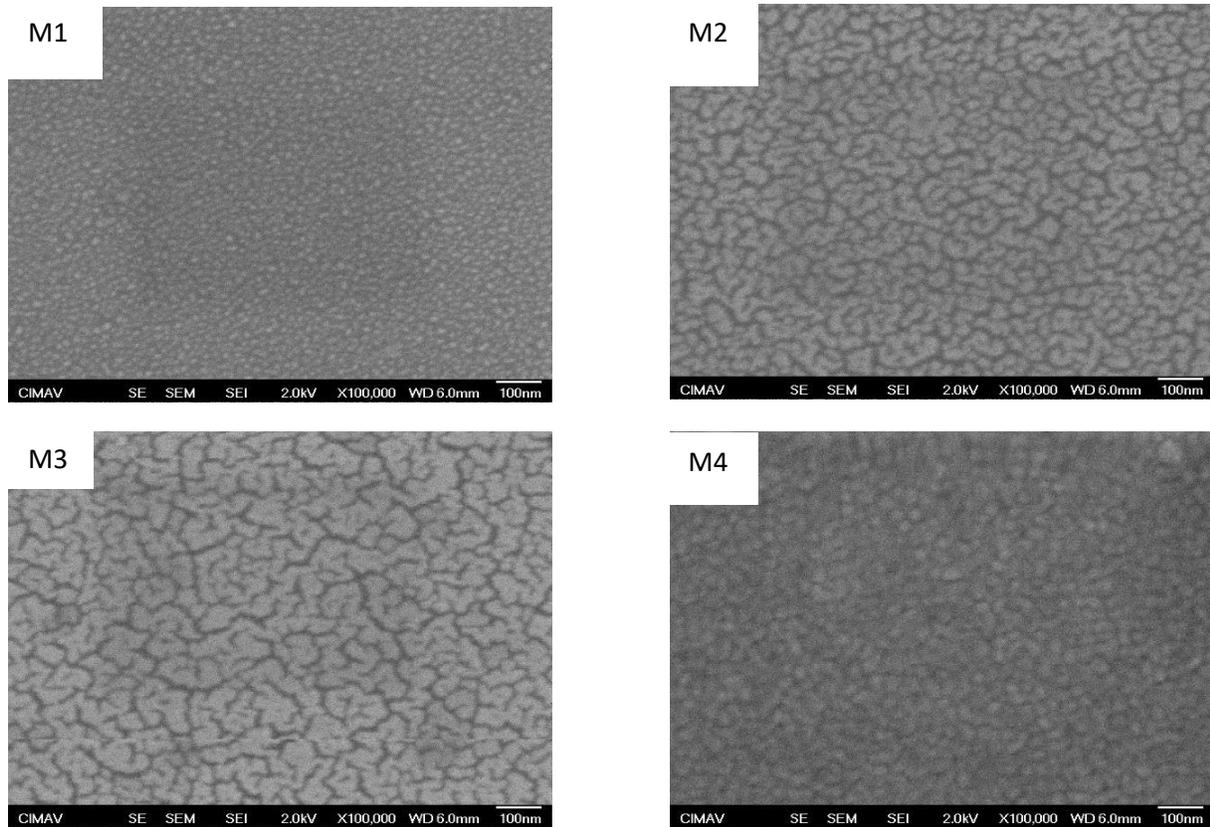
$$A = -\log_{10} \left( \frac{T_M}{T_S} \right) \quad \text{Ec(73)}$$

en donde  $T_M$  y  $T_S$  son las mediciones de transmitancia de la muestra (más sustrato) y la del sustrato, respectivamente. En general se obtienen comportamientos similares a los mostrados en la **Figura 26**.



*Figura 26. Comparación de gráficas de: a) Transmitancia de oro sobre vidrio en función de la longitud de onda y b) Absorción de oro sobre vidrio en función de la longitud de onda Absorción de oro sobre vidrio en función de la longitud de onda.*

Las micrográficas MEB correspondientes al conjunto inicial de muestras se pueden observar en la **Figura 27**. Se etiquetan como M1, M2, M3 y M4, obedeciendo los tiempos de deposición correspondientes a cada una, el siguiente orden  $t_{M1} < t_{M2} < t_{M3} < t_{M4}$ . Para el caso de la muestra M4, la calidad de la micrografía obtenida es baja, imposibilitando el análisis de la morfología por métodos estadísticos (i.e se describe únicamente por los resultados obtenidos a partir de ajustes teóricos de curvas de absorción óptica).

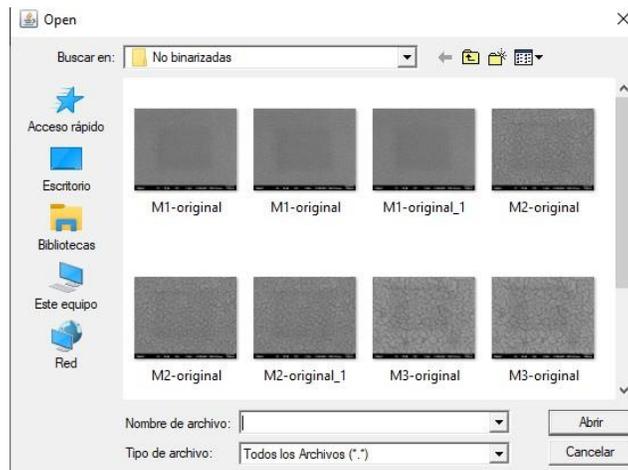


*Figura 27. Micrografías de las muestras M1 a M4 mostrando la evolución de la fracción de llenado y las estructuras creadas por el metal.*

Capítulo 10: Guía de procesamiento de micrografías para su análisis y obtención de llenado fraccionario en ImageJ.

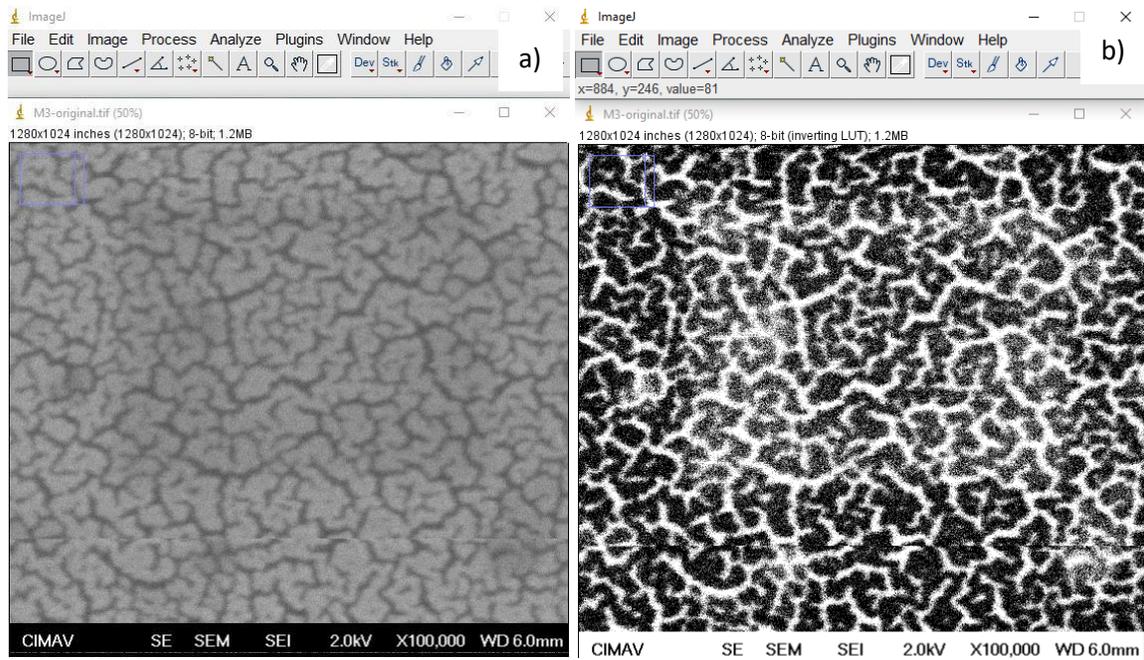
Para el análisis del llenado fraccionario, utilizando las micrografías MEB obtenidas, se utilizó un procedimiento inicial que es poco preciso en el sentido que no presenta reproducibilidad de los resultados, pero sencillo y que permite sondear o establecer un resultado preliminar aproximado sin utilizar métodos analíticos. Éste se describe enseguida como medio de establecer una idea intuitiva del proceso realizado posteriormente, y en el que se implementa un código de programación y software para el procesamiento de imágenes. Puesto que determinar los llenados fraccionarios de las componentes metálica ( $x_{metal}$ ) y dieléctrica ( $x_{diel}$ ) es equivalente a determinar las cantidades de área visiblemente ocupadas por cada una de estas componentes,

entonces en primera instancia se requiere acotar un área de trabajo (enmarcada por un círculo grande) a la cual se le designa un volumen fraccionario de  $x_{metal} + x_{diel} = 1$ . Se estima el valor del área total ocupada por dicha circunferencia y se utiliza como referencia para cálculos posteriores de normalización de áreas. Luego, se aproximan todas las NPs metálicas (color blanco en la micrografía) dentro del círculo marcado a círculos pequeños de distintos radios, registrando y sumando sus respectivas áreas. Para ello, se utilizó el software para procesamiento de imágenes **ImageJ**, que es un software de dominio público [21]. Enseguida se describe paso por paso el procedimiento realizado para cada una de las micrografías. Una vez abierto el panel de control del software, se necesita procesar la imagen con la que se va a trabajar: en el panel de control se dirige a la pestaña File→Open y se selecciona la imagen (**Figura 28**).



*Figura 28. Panel de control para elegir una imagen en ImageJ*

Luego se procede a binarizar la imagen para que adopte un contraste más alto entre los colores blanco y negro, de manera que sea más sencillo identificar/diferenciar las áreas de interés. Como ejemplo, ver la **Figura 29** abajo.



**Figura 29.** Micrografía a) Antes de ser binarizada y b) Después de binarizar en ImageJ

Ahora, para poder obtener el área correspondiente de la parte metálica, que es la parte más oscura, primero es necesario tener una medida de referencia para que el software sea capaz de estimar el área seleccionada por cada NP metálica. Para fijar la escala es necesario apoyarse en la parte inferior derecha de la imagen donde se provee la escala real de la micrografía. Para definir dicha escala dentro del software, se dirige al panel de control en las figuras y se selecciona la línea o “*Straight*”; se recomienda amplificar la imagen. Luego se procede a colocar una línea sobre la escala que proporciona la imagen, se dirige al panel de control en el apartado “*Analyze*→*Set Scale*”, donde se abre un cuadro de diálogo, tal y como se muestra en la **Figura 30**. Donde ‘*Distance in pixels*’ corresponde a la distancia que se recorrió con la línea que se colocó previamente en la imagen y ‘*Known distance*’ representa la equivalencia de dicha elección en la escala real (unidades de nanómetros).

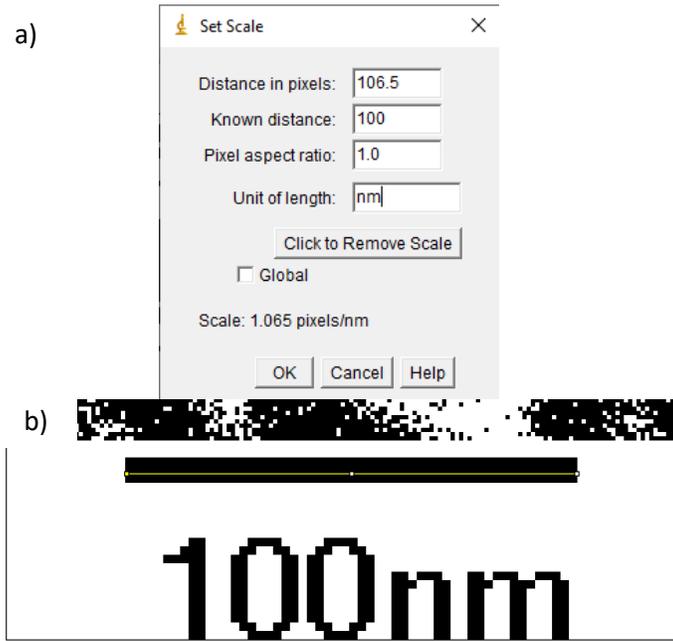
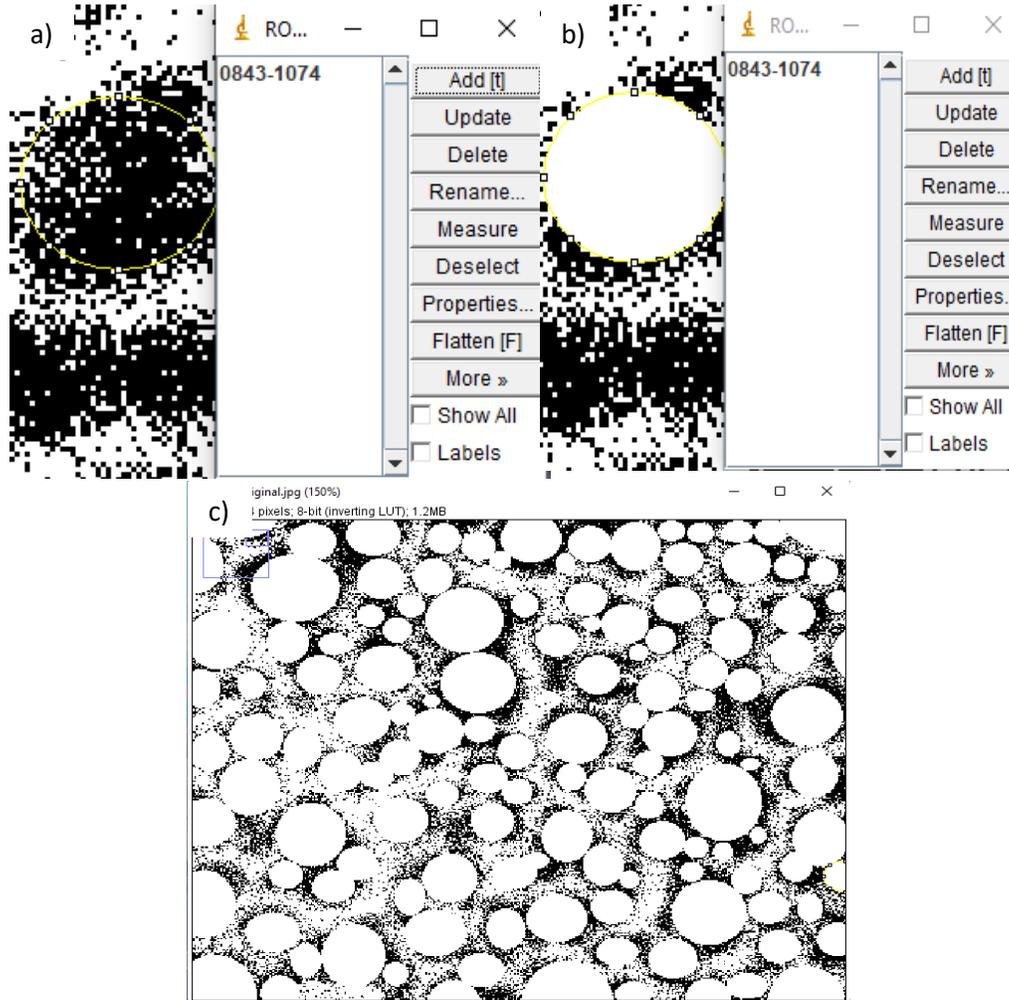


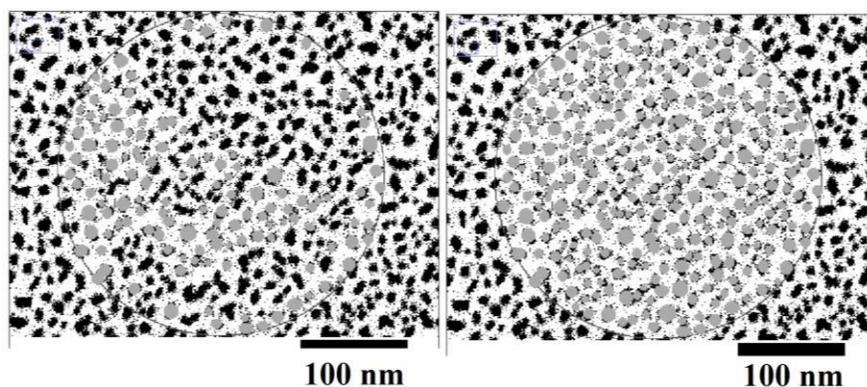
Figura 30. Cuadro de diálogo para fijación de escala en ImageJ

La escala se define con el procedimiento anterior. A continuación, se procede a determinar el área de una parte metálica, para lo cual primero se amplifica la región de interés, se selecciona la NP y se activa el panel de control en el apartado “*Analyze*→*Tools*→*ROI Manager*”. La función “*Add*” del *ROI Manager* automáticamente calculará el área dentro del círculo seleccionado y la guardará. Para evitar sobreestimaciones o contar NPs más de una vez en este proceso de análisis, se recomienda utilizar la función *Edit*→*Fill* dentro del apartado de control, que cubrirá en color blanco toda el área seleccionada; permitiéndole así al usuario conocer que dicha parte ya fue considerada previamente dentro de la estimación en curso del área total de la parte metálica. Se repite el proceso anterior intentando abarcar todas las partes oscuras posibles para una mayor exactitud. Se debe tener cuidado de que los círculos no se solapen ya que, aunque ya haya sido agregada un área, si se coloca un círculo sobre otro, la parte solapada será calculada ambas veces. Ver la **Figura 31** como ejemplo de los pasos descritos en este párrafo.



*Figura 31. Proceso de llenado de áreas circulares para el cálculo del área delimitada.*

Esto sirve como una medida de referencia para esa región de la micrografía, es decir, se están comparando áreas grandes con áreas pequeñas dentro de cada región de la película acotado por el área grande. La suma de las áreas pequeñas blancas y negras debe dar el área total del círculo grande. Un ejemplo de realización de este proceso en instancias parciales intermedia y cercana a la final se muestra en la **Figura 32**.



*Figura 32. Círculo relativamente grande trazado para la obtención de fracciones de llenado*

Para obtener el área total se realiza una sumatoria de todas las áreas que nos muestra el ROI Manager, brindando así un área aproximada a la que es ocupada por el metal. Los resultados obtenidos son por cada circunferencia grande trazada, en donde se trazan tantas como sea posible. Los procedimientos apenas descritos arriba dan lugar a una estimación aproximada del llenado fraccionario de cada micrografía o muestra, y resulta ser método aceptable para adquirir información preliminar del problema en curso de resolverse, y también para poder comparar con otros métodos más precisos que se describen más adelante. Los resultados obtenidos por este método sencillo se muestran en la **Tabla 2**, se puede constatar que las áreas de llenado fraccionario (parte metálica) aumentan de muestra en muestra (de M1 a M3) conforme se aumenta el tiempo de depósito, como era de esperarse; la muestra M4 no se pudo analizar de esta manera debido a la baja calidad obtenida de la micrografía.

Muestra	Fracción de llenado metal	Fracción de llenado dieléctrico
M1	0.28	0.72
M2	0.43	0.57
M3	0.64	0.37

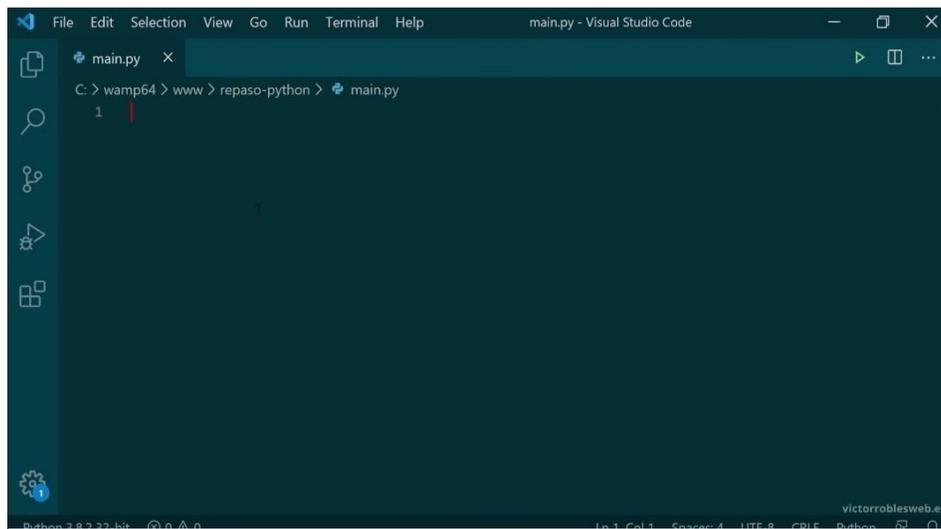
*Tabla 2. Resultados obtenidos de llenado fraccionario por el método de ImageJ*

Sin embargo, dicha estrategia no es conveniente debido a diversas problemáticas que surgen a simple vista. Primero, al realizar el conteo de áreas es necesario trabajar con círculos perfectos para que no existan errores en los cálculos de las áreas, y por más que se intente, esto no es posible, pues prevalece una tendencia intrínseca de seleccionar óvalos en vez de círculos. Segundo, como se puede observar en la **Figura 31 c)**, aún existen partes pequeñas que se encuentran entre el dieléctrico y el metal, o incluso dentro de las mismas partes oscuras se encuentran partes blancas, y debido a esto, las estimaciones de la componente metálica en las áreas seleccionadas tenderán a ser sobrestimadas. Entonces si se recubren las partes negras totalmente nos brinda un mayor llenado fraccionario al real o, de lo contrario, si no se cubren completamente se obtiene un valor menor, de manera que no es posible realizar analizar las imágenes con este método sencillo sin obtener resultados erróneos, pero su propósito es brindar aproximaciones y no valores precisos.

Capítulo 11: Método de obtención de llenado fraccionario por conteo de píxeles.

Después de la realización del método anterior se requería establecer una metodología confiable que diese resultados más cercanos a los reales, y así poder comprobar los métodos de programación. Para la resolución de esta problemática se recurrió al primer método de programación con utilización del lenguaje de programación **Python** [22]. Se planteó la hipótesis que utilizando imágenes binarizadas y conociendo la resolución de la misma micrografía, se podría escribir un código de programación que realizara un conteo de los píxeles que conforman las partes oscuras y claras a la vez.

Se requiere instalar **Python y OpenCV**. El código se muestra en la sección de resultados y es explicado línea por línea para su mayor entendimiento. Para poder crear el archivo que leerá la cantidad de píxeles se abre un editor de texto como puede ser el bloc de notas y, estando en blanco, se guarda el archivo en el directorio deseado con el nombre que se desee, pero añadiendo la extensión de Python, la cual es `.py`; por ejemplo, `ConteoDePíxeles.py`. Esta es la interfaz de Python donde se escribirá el siguiente código:



*Figura 33. Interfaz de escritura de código en el lenguaje de programación Python.*

- 1) `import cv2`
- 2) `import numpy as np`
- 3) `img=cv2.imread("M1.jpg")`
- 4) `cv2.imshow("Imagen abierta",img)`
- 5) `number_of_white_pix=np.sum(img==255)`
- 6) `number_of_black_pix=np.sum(img==0)`
- 7) `pixb=(number_of_white_pix)`
- 8) `pixn=(number_of_black_pix)`

```

9) suma=pixb+pixn
10) fraccm=(1-((suma-pixn)/suma))
11) fraccv=(1-((suma-pixb)/suma))
12) print("Número de pixeles blancos = ",pixb)
13) print("Número de pixeles negros = ",pixn)
14) print ("Fracción de vidrio = ",fraccm)
15) print ("Fracción de metal = ",fraccv)

```

En la línea 1 se encuentra `'import cv2'` lo que le permite al código utilizar imágenes utilizando *OpenCV*. En la línea 2 se encuentra `'numpy as np'`; este comando permite realizar la función `'sum()'` que se encuentra en la línea 9, y que realiza la suma de todos los elementos de la matriz de la imagen. La línea 3 permite elegir una imagen guardada en el dispositivo, dentro de la cual se realizará el conteo de los pixeles; lo que se muestra dentro del paréntesis es el nombre de la imagen que se eligió para contar los pixeles. En este caso el programa y la imagen se encuentran en la misma carpeta, por eso sólo se coloca el nombre de ésta; en caso de que se encuentre en una ubicación diferente al programa se deberá escribir la dirección del directorio donde se encuentre. La línea 4 permite que el mismo programa, al ser ejecutado, muestre la imagen que se está utilizando.

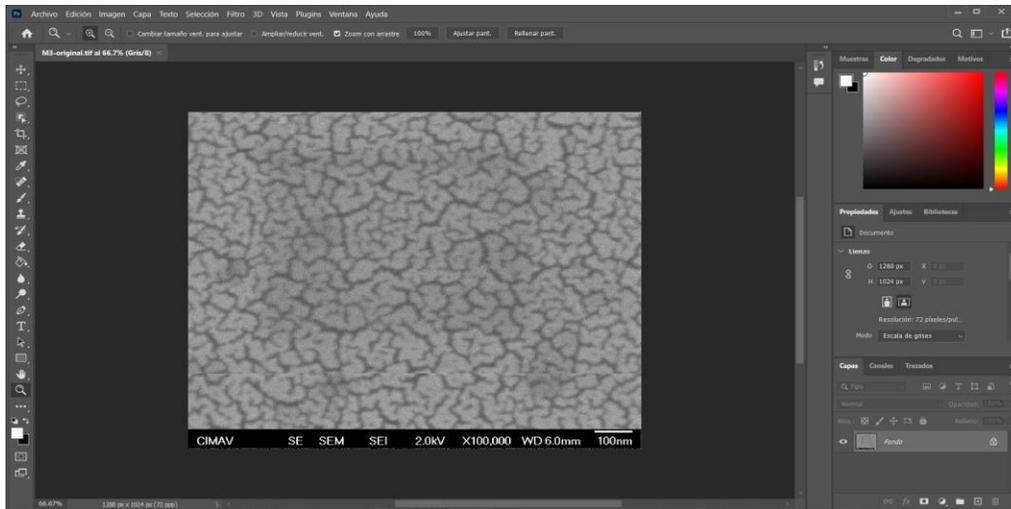
En programación todos los colores tienen un número asociado, puede variar el cómo se inserten dependiendo del lenguaje que se utilice. En el lenguaje de *Python*, el color blanco tiene asociado el número 255, y el negro el número 0 (cero). En la línea 5 se agrega una variable donde se le indica al software que lo que se desea buscar es la cantidad de pixeles blancos, haciendo la suma de todos los pixeles que tengan un color asociado al número exacto de 255. En la línea 6 es lo mismo que en la línea 5, pero realizado para los pixeles de color negro. En las líneas 7 y 8 se agregan dos variables en las cuales se guardan los valores en los números de pixeles blancos y negros,

respectivamente. La línea 9 suma los valores de los píxeles blancos y los píxeles negros para obtener la cantidad de píxeles en total. En la línea 10 se realiza la operación correspondiente para obtener la fracción de llenado del metal (región clara de la imagen), y en la 11 es la misma operación, pero con la fracción de llenado del vidrio (región oscura de la imagen). Se imprimen ambos resultados con las líneas 12 a 15 del código.

Con este simple código de 15 líneas de largo se es capaz de obtener con gran precisión la cantidad del llenado fraccionario para cada una de las micrográficas. Antes de poder utilizar este método es necesario realizar un proceso previo de suavizado en las imágenes, con el fin de no tener el problema anteriormente descrito en relación con la existencia pequeñas partes blancas encontradas en áreas mayoritariamente color negro, y viceversa. Para el suavizado de las imágenes se utiliza el software **Photoshop** [23]. Se escogió este software porque presenta de forma visual los ajustes a realizar, lo que ayuda considerablemente en la determinación de los valores correctos para el análisis. Cabe señalar que *Photoshop*, al trabajar con píxeles y no con vectores, permite exportar imágenes con una densidad de píxeles específica y medible, que luego serán contadas a través del código anterior programado con el software *Python* y su complemento llamado *OpenCV*.

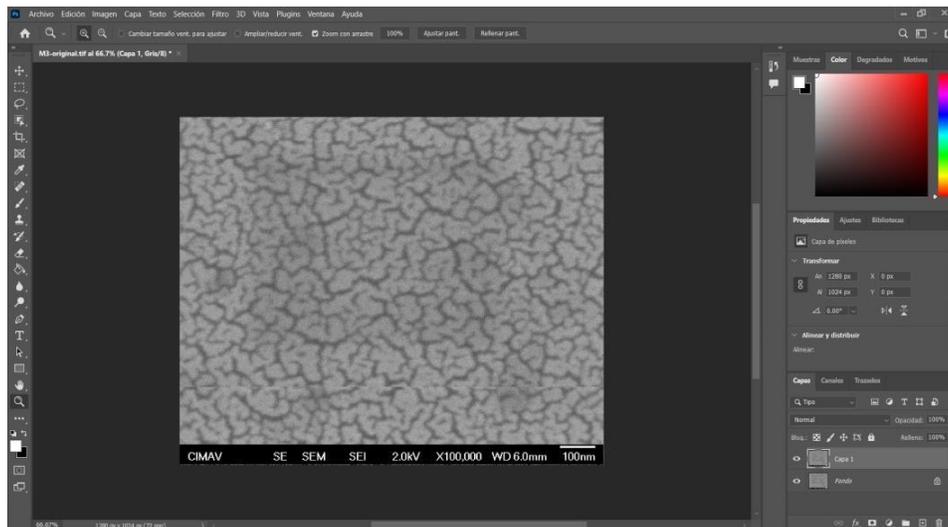
Para el procesamiento de las imágenes se procedió de la siguiente manera:

- 1.- Abrir la imagen original (en formato .tif) en *Photoshop*.



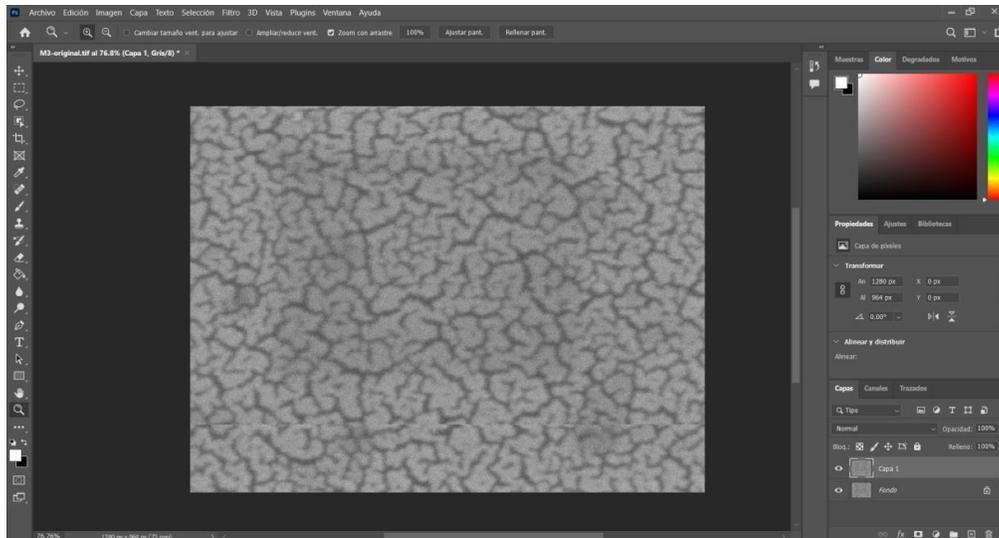
*Figura 34. Imagen de la micrografía abierta en el programa Photoshop para su suavizado*

2.- Agregar una capa que sea una copia de la imagen original, esto para corregir errores si aparecen.



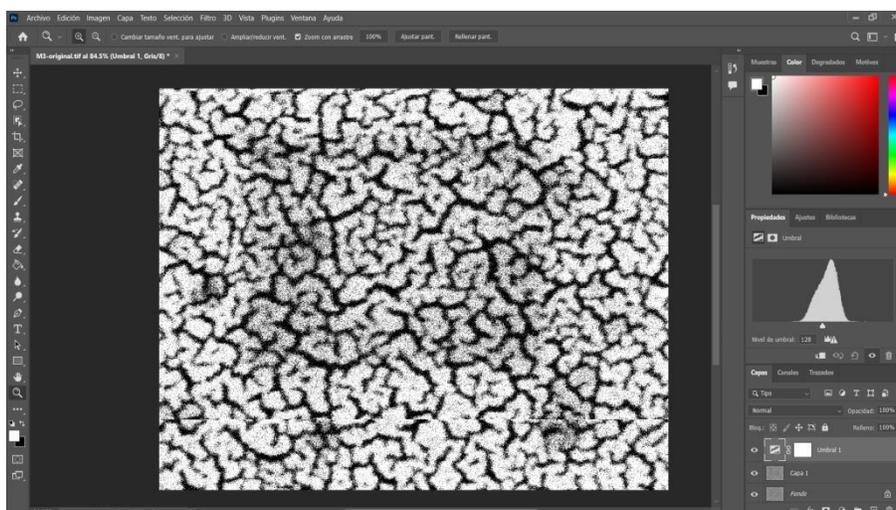
*Figura 35. Inserto de capa de la misma imagen para tenerla de respaldo en caso de errores.*

3.- Recortar la parte inferior de la imagen en la que se muestran las condiciones experimentales de obtención de micrografías por Microscopía Electrónica de Barrido (MEB), ya que estorba para el tratamiento de suavizado de la imagen. El recorte debe hacerse con suficiente exactitud, esto para aumentar la precisión al momento del conteo de píxeles.



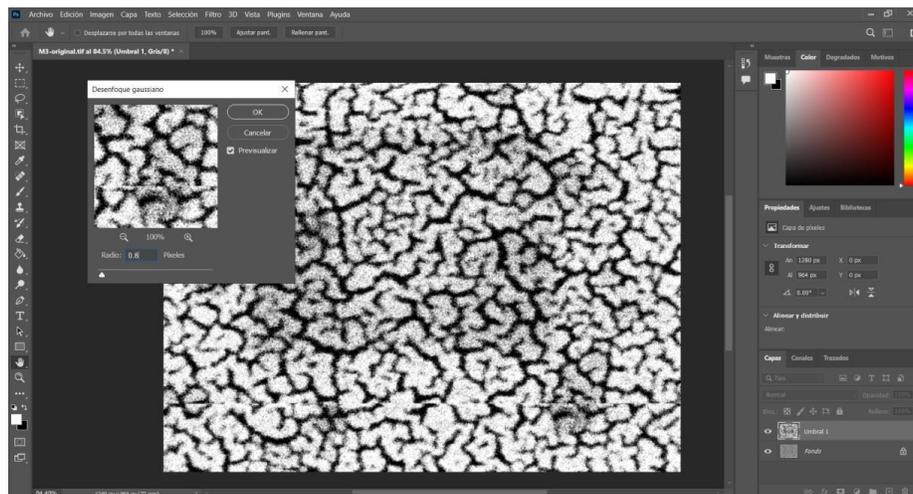
*Figura 36. Micrografía recortada para que sólo aparezca la parte interesada*

4.- En la capa de copia aplicar un valor de umbral adecuado (en el caso de las 3 muestras se utilizó el valor de umbral por defecto de 128). Esto puede variar dependiendo de la muestra analizada. Luego, se busca transformar la imagen en un mapa binario y que este mapa tenga un equilibrio relativo entre la definición de los bordes de la capa de metal (color blanco) y los bordes del material dieléctrico (color negro). Es importante que después de binarizar la imagen, la capa de umbral se combine con la capa de copia, de lo contrario, funcionará en la capa de umbral, produciendo resultados erróneos.



*Figura 37. Inserción de umbral para binarizar la imagen y obtener sólo pixeles totalmente negros y blancos*

5.- Con la imagen ya binarizada, se elimina el ruido de esta mediante un filtro 'antiflash', lo cual se logra aplicando inicialmente un desenfoque gaussiano; este se encuentra en la sección de "filtros". De la misma forma que al aplicar el umbral, el valor del radio de desenfoque gaussiano se determinará dependiendo de la muestra que se analizará, según la experiencia adquirida con muestras de 40% a 72% de metal, los valores de desenfoque de 0.4 a 1.0 funcionan bien; la imagen perderá definición, pero eso es precisamente lo que hace que se reduzca el ruido en la imagen.



*Figura 38. Eliminación de ruido en la imagen para obtener partes blancas más blancas y negras más negras*

6.- Una vez aplicado el desenfoque, se ajustarán los niveles de la imagen, esta función se encuentra en la sección "imagen". Esta configuración es la más importante, pero a la vez la más ambigua, pues los valores a insertar pueden variar considerablemente. Según cada caso o muestra, lo que se busca al modificar los niveles es obtener una definición de la imagen borrosa en la que se puedan diferenciar claramente las zonas metálicas y dieléctricas, esto se consigue variando los valores de blanco y negro que se muestran a continuación en la **Figura 39**.

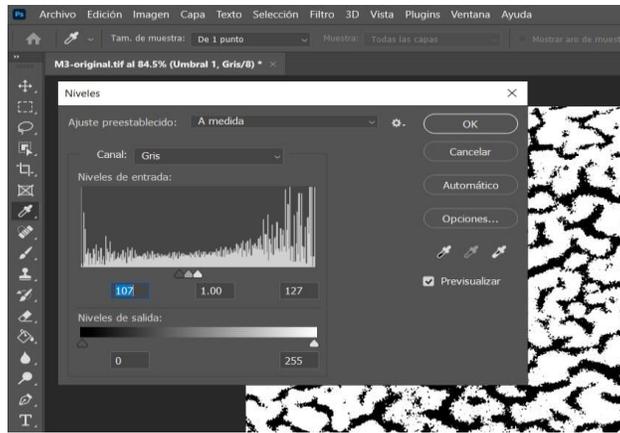


Figura 39. Ajuste de los niveles de la imagen

7.- Una vez finalizado el proceso anterior, para obtener la mejor calidad, se debe exportar la imagen en la calidad gráfica que *Photoshop* llama "genial", y en formato .jpg.

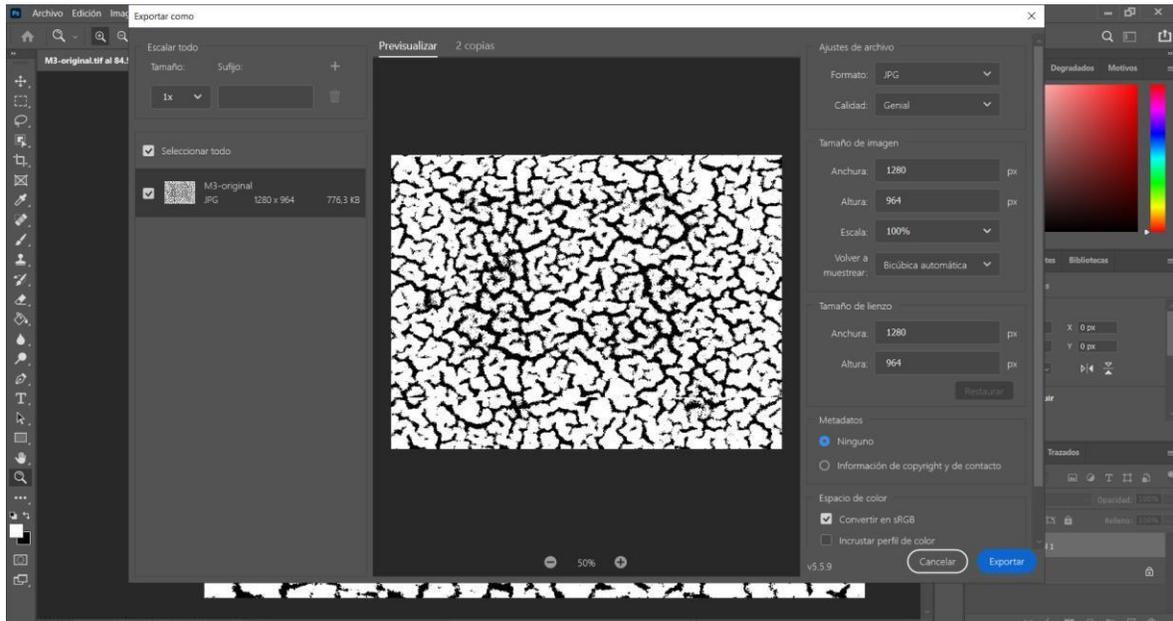


Figura 40. Exportación de la imagen resultante en formato .jpg

Antes de poder realizar cualquier uso del código para el conteo de píxeles en las muestras, se realizaron varias ejecuciones de prueba para verificar la funcionalidad del código. Dichas pruebas se realizaron con 4 imágenes de prueba diferentes que contienen: 1) 100% de píxeles color blanco, 2) 100 % de píxeles color negro, 3) 75-25 % píxeles color blanco-negro y 4) 75-25 % píxeles color negro-blanco. Para la realización de las imágenes de prueba se utilizó el software de edición de imagen llamado

*Photoshop*. Lo primero que se realiza es elegir un marco de imagen de tipo cuadrado. La resolución no importa ya que igualmente contará con una proporción igual de porcentaje, pero para estas imágenes se utiliza una resolución de 1536x1536 píxeles. Se selecciona la herramienta de marcadores de porcentaje de imagen en la cual se coloca el porcentaje que se desea agregar, ya sea en forma vertical u horizontal. Se coloca 33.333% en la orientación deseada en el primer marcador y 66.666% en el siguiente marcador, pero con la misma orientación que el primero. Luego se procede a rellenar la imagen con el color deseado en el porcentaje deseado y se exporta la imagen. Para elegir cualquiera de las 4 imágenes para contar la cantidad de píxeles blancos y negros que contiene, se escribe en la línea número 3 del código el nombre de la imagen que se desea utilizar, por ejemplo, `'img=cv2.imread("M1.jpg")'` en la parte donde dice `'M1.jpg'`. Al correr el código debe aparecer lo siguiente para cada uno de los casos descritos de muestras piloto o de prueba (**Figura 41 a Figura 44**).

Para la imagen completamente blanca se obtiene:

```
Número de píxeles blancos = 2578710.528
Número de píxeles negros = 0.0
Alto (px) = 1536
Ancho (px) = 1536
Fracción de vidrio = 0.0
Fracción de metal = 1.0
PS D:\h2so4\Documents\Python>
```

*Figura 41. Prueba 1 para el conteo de píxeles con imagen completamente blanca.*

Para la imagen completamente negra se obtiene:

```
Número de píxeles blancos = 0.0
Número de píxeles negros = 2578710.528
Alto (px) = 1536
Ancho (px) = 1536
Fracción de vidrio = 1.0
Fracción de metal = 0.0
```

*Figura 42. Prueba 2 del código de conteo de píxeles con imagen completamente negra.*

Para la imagen 75% blanca se obtiene como resultado:

```
Número de píxeles blancos = 1719140.352
Número de píxeles negros = 859570.176
Alto (px) = 1536
Ancho (px) = 1536
Fracción de vidrio = 0.33333333333333337
Fracción de metal = 0.6666666666666667
```

*Figura 43. Prueba 3 del código para contar píxeles con imagen 75% blanca.*

Por último, para la imagen 75% negra se obtiene:

```
Número de píxeles blancos = 859570.176
Número de píxeles negros = 1719140.352
Alto (px) = 1536
Ancho (px) = 1536
Fracción de vidrio = 0.6666666666666667
Fracción de metal = 0.33333333333333337
```

*Figura 44. Prueba 4 del código de conteo de píxeles con imagen 75% negra.*

Como se puede observar en los resultados de las imágenes de prueba, los resultados obtenidos sobre el conteo de píxeles resultaron exactos, así que se procedió a realizar la ejecución del código, pero cambiando la imagen que se utilizó en el programa para la micrografía de la muestra 1, 2 y 3 respectivamente. Procediendo de manera ordenada, es decir yendo de la muestra con menor tiempo de deposición (M1) a la muestra con mayor tiempo de deposición (M3) se obtienen los siguientes resultados (**Figura 45 a Figura 47**).

```
Número de píxeles blancos = 644269.943
Número de píxeles negros = 534114.124
Alto (px) = 964
Ancho (px) = 1280
Fracción de vidrio = 0.4532597978516286
Fracción de metal = 0.5467402021483714
Número de píxeles blancos = 454019.084
Número de píxeles negros = 702013.133
Alto (px) = 964
Ancho (px) = 1280
Fracción de vidrio = 0.6072608727305047
Fracción de metal = 0.39273912726949556
```

*Figura 47. Resultados del llenado fraccionario de la muestra 3 con el contador de píxeles.*

En los resultados se muestran la altura y el ancho en pixeles, esto sólo fue utilizado para obtener el valor total de la resolución de la imagen y poder realizar el cálculo de la fracción de llenado. Como se puede apreciar con estos resultados actualizados del conteo de pixeles, mostrados en la **Tabla 3**, la fracción de llenado aumentó considerablemente con respecto al método anterior con el uso de *ImageJ*. Esto era de esperarse, ya que, como se puede observar en la **Figura 31 c)**, no todas las áreas de las partes oscuras estaban completamente llenas, así que se podía intuir que se obtendrían llenados fraccionarios mayores.

Muestra	Llenado fraccionario metal	Llenado fraccionario vidrio	% De error ImageJ
M1	0.39	0.61	28.7%
M2	0.55	0.45	23.2%
M3	0.73	0.27	13.5%

**Tabla 3.** Resultados de conteo de áreas negras en imágenes de micrografías

Como es apreciable, el error en comparación es bastante alto, aunque con el tiempo se encuentre disminuyendo sigue siendo un error bastante alto, pero como se menciona antes, el primer método fue utilizado con un objeto demostrativo, cuyos resultados son considerados meramente aproximaciones. Ahora con los resultados del conteo de pixeles se puede tener una mejor aproximación a los valores exactos de las muestras.

Capítulo 12: Análisis algebraico de las ecuaciones del medio efectivo e introducción a software de computación.

Para poder obtener valores que se aproximen al valor exacto de manera más fidedigna, se requiere de un método de programación con ecuaciones analíticas que describan el comportamiento óptico de las películas tomando todos los parámetros interés. Las ecuaciones necesarias para trabajar y obtener los resultados son conocidas como

ecuaciones del medio efectivo, las cuales se describen en el marco teórico. Estas ecuaciones son las ecuaciones del medio efectivo de Maxwell-Garnett y de Bruggeman. Las ecuaciones se pueden trabajar algebraicamente para poder obtener los resultados que permitan describir la morfología de las películas delgadas de oro a través de su extinción óptica. Dichos resultados, como se verá en breve, no se limitan a describir los llenados fraccionarios de ambas componentes o fases del material compuesto, sino que también es posible determinar los grosores de cada una de las películas, así como otros parámetros de interés dentro del modelo del electrón libre de Drude como lo son la frecuencia de plasma y el tiempo de relajación.

Las teorías de medio efectivo de Maxwell-Garnett y de Bruggeman operan de manera similar, con la sutil diferencia de que con la última es posible realizar los cálculos y obtener resultados en todo el rango de llenados fraccionarios, es decir, va desde el límite que tiende al dieléctrico continuo hasta el límite que tiende hacia el metal continuo. Esto no es posible con el tratamiento teórico de Maxwell-Garnett, en este caso se tratan por separado dos casos, uno en la que se tiende al dieléctrico continuo y el otro que se tiende al metal continuo. Las tres ecuaciones en cuestión se escriben enseguida usando notación más conveniente para el desarrollo de esta sección metodológica del presente trabajo de tesis:

**Maxwell-Garnett con límite al dieléctrico continuo  $x \rightarrow 0$**

$$\frac{\varepsilon - \varepsilon_d}{p\varepsilon + (1 - p)\varepsilon_d} = (1 - x) \frac{\varepsilon_m - \varepsilon_d}{p\varepsilon_m + (1 - p)\varepsilon_d} \quad \text{Ec(74)}$$

**Maxwell-Garnett con límite al metal continuo  $x \rightarrow 1$**

$$\frac{\varepsilon - \varepsilon_m}{q\varepsilon + (1 - q)\varepsilon_m} = x \frac{\varepsilon_d - \varepsilon_m}{q\varepsilon_d + (1 - p)\varepsilon_m} \quad \text{Ec(75)}$$

### **Bruggeman:**

$$x \frac{\varepsilon_m - \varepsilon}{\varepsilon_m + (D - 1)\varepsilon} + (1 - x) \frac{\varepsilon_d - \varepsilon}{\varepsilon_d + (D - 1)\varepsilon} = 0 \quad \text{Ec(76)}$$

La teoría del medio efectivo de Bruggeman es más robusta que la de Maxwell-Garnett, en el sentido de convergencia. Empero, es capaz de realizar los ajustes desde dieléctrico continuo al metal continuo, sin importar que no se tenga gran idea acerca de los parámetros de ajuste iniciales que deben proponerse para lograr la convergencia. Como se verá más adelante, en general los ajustes que se obtienen con Bruggeman no son buenos, pero con robustez se quiere resaltar que este modelo es menos susceptible a los parámetros de inicio. Para la utilización de las ecuaciones del medio efectivo en los ajustes necesarios, se utilizó el software de programación *Origin Pro*, versión 8.1. Este software es capaz de realizar ajustes con diferentes tipos de iteraciones, pero antes de poder llegar a la parte de los ajustes y resultados, es necesario desarrollar analíticamente (o algebraicamente) las ecuaciones del medio efectivo en ambos casos límite para Maxwell-Garnett (ecuaciones 77 y 94), y en su único caso para Bruggeman (ecuación 114).

Capítulo 12.1: Maxwell-Garnett tendencia al dieléctrico continuo.

$$\frac{\varepsilon - \varepsilon_d}{p\varepsilon + (1 - p)\varepsilon_d} = (1 - x) \frac{\varepsilon_m - \varepsilon_d}{p\varepsilon_m + (1 - p)\varepsilon_d} \quad \text{Ec(77)}$$

Teniendo en cuenta que:

$$\varepsilon_m = (\varepsilon^{(i)} + 1 - A + iB) \quad \text{Ec(78)}$$

Donde:

$$A = \frac{\omega_p^2 \tau^2}{(1 + \omega^2 \tau^2)} \quad \text{Ec(79)}$$

$$B = \frac{\omega_p^2 \tau^2}{\omega(1 + \omega^2 \tau^2)} \quad \text{Ec(80)}$$

Entonces:

$$\frac{\varepsilon - \varepsilon_d}{p\varepsilon + (1-p)\varepsilon_d} = (1-x) \frac{\varepsilon^{(i)} + 1 - A + iB - \varepsilon_d}{p(\varepsilon^{(i)} + 1 - A + iB) + (1-p)\varepsilon_d} \quad \text{Ec(81)}$$

Como no se puede dividir entre un número imaginario, se multiplica entonces el numerado y el denominador del lado derecho de la ecuación por su complejo conjugado y se obtiene:

$$\frac{\varepsilon - \varepsilon_d}{p\varepsilon + (1-p)\varepsilon_d} = (1-x) \frac{(k_1 - A)[\varepsilon_d + p(k_1 - A)] + pB^2 + i\varepsilon_d B}{[\varepsilon_d + p(k_1 - A)]^2 + p^2 B^2} \quad \text{Ec(82)}$$

Y así se elimina la división con un número imaginario:

$$\varepsilon' = (1-x) \frac{(k_1 - A)[\varepsilon_d + p(k_1 - A)] + pB^2 + i\varepsilon_d B}{[\varepsilon_d + p(k_1 - A)]^2 + p^2 B^2} \quad \text{Ec(83)}$$

Ahora, como:

$$\frac{\varepsilon - \varepsilon_d}{p\varepsilon + (1-p)\varepsilon_d} = \varepsilon'_1 + i\varepsilon'_2 \quad \text{Ec(84)}$$

Entonces:

$$\varepsilon - \varepsilon_d = \varepsilon'_1 + i\varepsilon'_2(p\varepsilon + (1-p)\varepsilon_d) \quad \text{Ec(85)}$$

$$\varepsilon - \varepsilon_d = p\varepsilon'_1\varepsilon + (1-p)\varepsilon'_1\varepsilon_d + i\varepsilon'_2 p\varepsilon + i(1-p)\varepsilon_d\varepsilon'_2 \quad \text{Ec(86)}$$

Se reacomoda y se multiplica por el complejo conjugado ya que se obtiene una división por un número imaginario:

$$\varepsilon = \frac{\varepsilon_d(1 - p\varepsilon'_1)^2 + \varepsilon'_1(1 - p\varepsilon'_1) - p(1-p)\varepsilon_1'^2 + i\{p(1-p\varepsilon'_1)\varepsilon'_2 + p\varepsilon'_1\varepsilon'_2 + (1-p)(a - p\varepsilon'_1)\varepsilon'_2\}}{(1 - p\varepsilon'_1)^2 p^2 \varepsilon_2'^2} \quad \text{Ec(87)}$$

Se separa la parte real de la imaginaria:

$$\text{Parte real}\{\varepsilon\} = (1-x) \frac{(k_1 - A)[\varepsilon_d + p(k_1 - A)]pB^2}{[\varepsilon_d + p(k_1 - A)]^2 + p^2B^2} \quad \text{Ec(88)}$$

$$1 - 2p\varepsilon'_1 + p^2\varepsilon'^2_1 + \varepsilon'_1 - p\varepsilon'^2_1 - p(1-p)\varepsilon'^2_2 \quad \text{Ec(89)}$$

Se obtiene:

$$\{\varepsilon\} = \varepsilon_1 = \frac{\varepsilon_d[1 + \varepsilon'_1(1-2p) - p(1-p)(\varepsilon'^2_1 + \varepsilon'^2_2)]}{(1-p\varepsilon'_1)^2 p^2 \varepsilon'^2_2} \quad \text{Ec(90)}$$

$$\text{Parte imaginaria}\{\varepsilon'\} = \varepsilon'_2 = (1-x) \frac{\varepsilon_d B}{[\varepsilon_d + p(k_1 - A)]^2 + p^2B^2} \quad \text{Ec(91)}$$

$$p\varepsilon'_1\varepsilon'_2 + (1-p\varepsilon'_1)\varepsilon'_2 = 1 \quad \text{Ec(92)}$$

$$\{\varepsilon'\} = \varepsilon_2 = \frac{\varepsilon_d}{(1-p\varepsilon'_1)^2 + p^2\varepsilon'^2_2} \quad \text{Ec(93)}$$

Capítulo 12.2: Maxwell-Garnett tendencia al metal continuo.

$$\frac{\varepsilon - \varepsilon_m}{q\varepsilon + (1-q)\varepsilon_m} = x \frac{\varepsilon_d - \varepsilon_m}{q\varepsilon_d + (1-q)\varepsilon_m} \quad \text{Ec(94)}$$

$$\frac{\varepsilon - \varepsilon_m}{q\varepsilon + (1-q)\varepsilon_m} = x \frac{\varepsilon_d - \varepsilon^{(i)} - 1 + A - iB}{q\varepsilon_d + (1-q)(\varepsilon^{(i)} + 1 - A) + i(1-q)B} \quad \text{Ec(95)}$$

Realizando las operaciones correspondientes en la parte derecha:

$$\frac{\varepsilon - \varepsilon_m}{q\varepsilon + (1-q)\varepsilon_m} = x \frac{(A - k_1) - iB}{k_1(1-q) + \varepsilon_d - (1-q)A + i(1-q)B} \quad \text{Ec(96)}$$

Se multiplica por su conjugado a la derecha para no dividir por un número imaginario y se obtiene:

$$\frac{\varepsilon - \varepsilon_m}{q\varepsilon + (1-q)\varepsilon_m} = x \frac{\varepsilon_d(A - k_1) - (1-q)(k_1 - A)^2 - (1-q)B^2 - i\{\varepsilon_d B\}}{(\varepsilon_d + (1-q)(k_1 - A))^2 + (1-q)^2 B^2} \quad \text{Ec(97)}$$

Se separa la parte real de la imaginaria:

$$\text{Parte real } \{\varepsilon'\} = \{\varepsilon^1\} = \varepsilon_1^1 = \frac{-x[\varepsilon_d(k_1 - A) + (1 - q)(k_1 - A^2) + (1 - q)B^2]}{[\varepsilon_d + (1 - q)(k_1 - A)]^2 + (1 - q)^2 B^2} \quad \text{Ec(98)}$$

$$\text{Parte imaginaria } \{\varepsilon^1\} = \varepsilon_2^1 = \frac{-x\varepsilon_d B}{[\varepsilon_d + (1 - q)(k_1 - A)]^2 + (1 - q)^2 B^2} \quad \text{Ec(99)}$$

Teniendo que:

$$\frac{\varepsilon - \varepsilon_m}{q\varepsilon + (1 - q)\varepsilon_m} = \varepsilon_1^1 + i\varepsilon_2^1 \quad \text{Ec(100)}$$

$$\varepsilon = \varepsilon_m [(1 - q\varepsilon_1^1 - iq\varepsilon_2^1)] = \varepsilon_m [1 + (1 - q)\varepsilon_1^1 + i(1 - q)\varepsilon_2^1] \quad \text{Ec(101)}$$

$$\varepsilon = \varepsilon_m \frac{[(1 + (1 - q)\varepsilon_1^1) + i(1 - q)\varepsilon_2^1]}{[(1 - q\varepsilon_1^1) - iq\varepsilon_2^1]} \quad \text{Ec(102)}$$

Se multiplica por su conjugado se obtiene:

$$\varepsilon = \varepsilon_m \frac{(1 - q\varepsilon_1^1)(1 + (1 - q)\varepsilon_1^1) - q(1 - q)\varepsilon_2^{1^2} + i\{q(1 + (1 - q\varepsilon_1^1)\varepsilon_2^1 + (1 - q)(1 - q\varepsilon_1^1)\varepsilon_2^1\}}{[(1 - q\varepsilon_1^1)^2 + q^2\varepsilon_1^{1^2}]} \quad \text{Ec(103)}$$

$$\varepsilon = \varepsilon_m \frac{[1 - q\varepsilon_1^1 + (1 - q)[\varepsilon_1^1 - q(\varepsilon_1^{1^2} + \varepsilon_2^{1^2})] + i\varepsilon_2^1][( \varepsilon^{(i)} + 1 - A) + iB]}{[(1 - q\varepsilon_1^1)^2 + q^2\varepsilon_1^{1^2}]} \quad \text{Ec(104)}$$

Para las partes reales e imaginaria se utiliza:

$$[(\varepsilon^{(i)} + 1 - A) + iB] = (k_1 + \varepsilon_d - A) \quad \text{Ec(105)}$$

Entonces la parte real queda de la siguiente manera:

$$\{\varepsilon\} = \varepsilon_1 = \frac{(k_1 + \varepsilon_d - A) [1 - q\varepsilon_1^1 + (1 - q)[\varepsilon_1^1 - q(\varepsilon_1^{1^2} + \varepsilon_2^{1^2})]] - B\varepsilon_2^1}{[(1 - q\varepsilon_1^1)^2 + q^2\varepsilon_1^{1^2}]} \quad \text{Ec(106)}$$

Para la parte imaginaria se tiene que:

$$n_1 = [1 - q\varepsilon_1^1 + (1 - q)[\varepsilon_1^1 - q(\varepsilon_1^{1^2} + \varepsilon_2^{1^2})]] \quad \text{Ec(107)}$$

$$n_2 = \left[ (1 - q\varepsilon_1^1)^2 + q^2 \varepsilon_1^{1^2} \right] \quad \text{Ec(108)}$$

$$n_3 = (k_1 + \varepsilon_d - A) \quad \text{Ec(109)}$$

$$\{\varepsilon\} = \varepsilon_1 = \frac{n_1 B + \varepsilon_2^1 (k_1 + \varepsilon_d - A)}{n_2} \quad \text{Ec(110)}$$

$$\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2 = \frac{(n_3 n_1 - B \varepsilon_2^1)^2}{n_2^2} + \frac{(B n_1 + n_3 \varepsilon_2^1)^2}{n_2^2} \quad \text{Ec(111)}$$

$$\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2 = \frac{(n_3 n_1)^2 - 2 n_3 n_1 B \varepsilon_2^1 + B^2 \varepsilon_2^{1^2} + (B n_1)^2 + 2 B n_3 n_1 \varepsilon_2^1 + (n_3 \varepsilon_2^1)^2}{n_2^2} \quad \text{Ec(112)}$$

$$\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2 = \frac{(n_3^2 + B^2)(n_1^2 \varepsilon_2^{1^2})}{n_2^2} \quad \text{Ec(113)}$$

Capítulo 12.3: Bruggeman.

En este caso se hace referencia a la solución a la ecuación 118 planteada en 2014 por Trollman y Pucci ( $D=2$ ) [9]:

$$x \frac{\varepsilon_m - \varepsilon}{\varepsilon_m + (\gamma)\varepsilon} + (1 - x) \frac{\varepsilon_d - \varepsilon}{\varepsilon_d + (\gamma)\varepsilon} = 0 \quad \text{Ec(114)}$$

Sea:

$$\gamma = D - 1 \quad \text{Ec(115)}$$

Para 2D:

$$\varepsilon_m = \varepsilon_{m1} + i\varepsilon_{m2} \quad \text{Ec(116)}$$

$$\varepsilon = \left\{ \left( 1 - \frac{\varepsilon_d}{\varepsilon_m} \right) \left( F - \frac{1}{2} \right) \pm \sqrt{\left( 1 - \frac{\varepsilon_d}{\varepsilon_m} \right)^2 \left( F - \frac{1}{2} \right)^2 + \frac{\varepsilon_d}{\varepsilon_m}} \right\} \quad \text{Ec(117)}$$

$$\varepsilon = \varepsilon_m \left\{ \left( 1 - \frac{\varepsilon_d}{\varepsilon_{m1} + i\varepsilon_{m2}} \right) \left( \frac{\varepsilon_{m1} - i\varepsilon_{m2}}{\varepsilon_{m1} - i\varepsilon_{m2}} \right) \left( F - \frac{1}{2} \right) \right. \\ \left. \pm \sqrt{\left( 1 - \frac{\varepsilon_d(\varepsilon_{m1} - i\varepsilon_{m2})}{(\varepsilon_{m1} - i\varepsilon_{m2})(\varepsilon_{m1} - i\varepsilon_{m2})} \right)^2 \left( F - \frac{1}{2} \right)^2 + \frac{\varepsilon_d}{\varepsilon_m}} \right\} \quad \text{Ec(118)}$$

Realizando las operaciones correspondientes en la raíz y en multiplicaciones de fracciones se obtiene:

$$\varepsilon = [(\varepsilon_{m1} + i\varepsilon_{m2}) - \varepsilon_d] \left(F - \frac{1}{2}\right) \pm \sqrt{(\varepsilon_{m1} + i\varepsilon_{m2} - \varepsilon_d)^2 \left(F - \frac{1}{2}\right)^2 + \varepsilon_d(\varepsilon_{m1} + i\varepsilon_{m2})} \quad \text{Ec(119)}$$

Ahora se requiere el enfoque en la parte de la raíz:

$$\pm \sqrt{[\varepsilon_{m1}^2 - \varepsilon_{m2}^2 - 2\varepsilon_{m1}\varepsilon_d\varepsilon_d^2] \left(F - \frac{1}{2}\right)^2 + \varepsilon_d\varepsilon_{m1} + i \left\{ \left(F - \frac{1}{2}\right)^2 (2\varepsilon_{m1}\varepsilon_{m2} - 2\varepsilon_{m2}) + \varepsilon_{m2}\varepsilon_d \right\}} \quad \text{Ec(120)}$$

Utilizando:

$$k_1 = \varepsilon^{(i)} + 1 - \varepsilon_d \quad \text{Ec(121)}$$

Se obtiene:

$$\begin{aligned} \varepsilon &= (\varepsilon_{m1} - \varepsilon_d) \left(F - \frac{1}{2}\right) + i\varepsilon_{m2} \left(F - \frac{1}{2}\right) \\ &\pm \sqrt{\left(F - \frac{1}{2}\right)^2 [\varepsilon_{m1}^2 - \varepsilon_{m2}^2 - 2\varepsilon_{m1}\varepsilon_d + \varepsilon_d^2] + \varepsilon_{m1}\varepsilon_d + i \left\{ \left(F - \frac{1}{2}\right)^2 (2\varepsilon_{m2}(\varepsilon_m - 1)) \right\} + \varepsilon_{m2} - \varepsilon_d} \quad \text{Ec(122)} \end{aligned}$$

Todo lo anterior fue el proceso analítico resumido, utilizado para obtener una ecuación que depende solamente de  $\varepsilon$  para poder ser utilizada en el software *Origin Pro*, las últimas ecuaciones de cada modelo son las ecuaciones necesarias para colocar dentro del software y poder obtener las gráficas de ajuste.

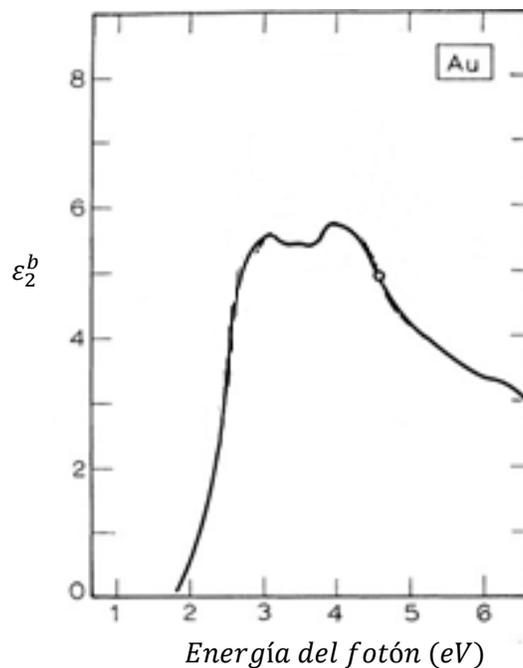
### Capítulo 13: Contribución interbanda.

Cuando un fotón interactúa con algunos materiales estos son capaces de excitar a los electrones en la red pudiendo absorber energía en escala de los electrón-volts (eV). A esto se le conoce como la contribución interbanda a la absorción óptica de los materiales. La cantidad de energía que es absorbida se puede expresar en eV, o bien en términos

de la longitud de onda (unidades de nm), haciendo uso de la siguiente relación fundamental:

$$E(eV) = \frac{1240}{\lambda(\text{nm})} \quad \text{Ec(123)}$$

Al utilizar un metal, los experimentos en los cuales las propiedades se miden a través de luz incidente, es necesario contar con el comportamiento óptico del metal en condiciones de absorción. Para obtener ese comportamiento se utilizó el artículo de Johnson y Christy (1972) [1]. Está es la referencia encontrada en la literatura más citada, y también la más confiable, en lo que respecta a la descripción de la contribución interbanda a la absorción óptica del oro en bulto. Se reproduce la información relevante por medio de la **Figura 48**.



**Figura 48.** Comportamiento de la contribución interbanda del oro en función de la energía del fotón. P. B. Johnson & R. W. Christy, (1972). *Optical Constants of the Noble Metals. Physical Review, Volume 6, Number 12, 6.*

Al observar la gráfica anterior, se puede constatar que no se cuenta con la longitud de onda, pero con la utilización de la ecuación 127, dicha información puede ser convertida en términos de la longitud de onda, tal y como se muestra en la **Figura 49**. El ajuste de

este comportamiento es crucial para la obtención de los resultados con las teorías del medio efectivo.

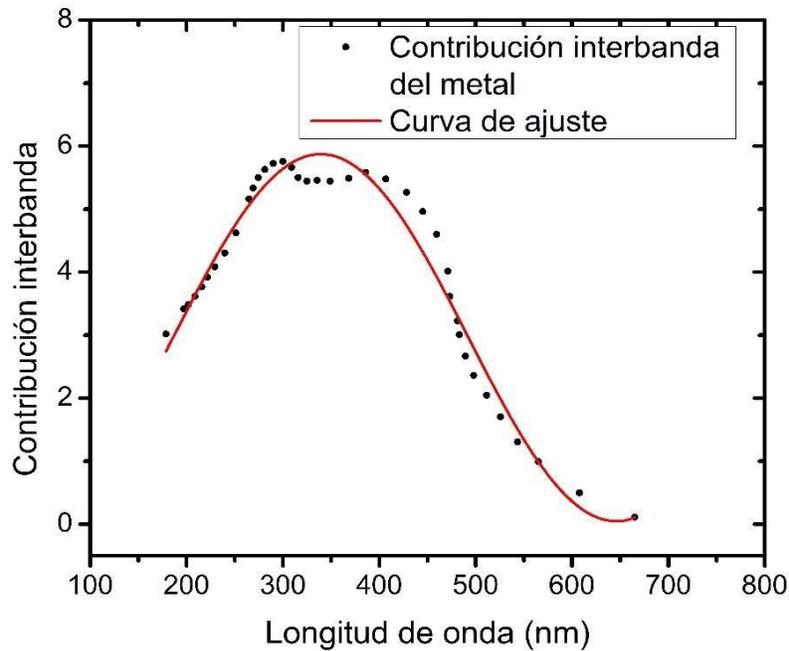


Figura 49. Contribución interbanda del oro en función de la longitud de onda incidente con ajuste.

Se ajustó entonces la contribución interbanda del oro a la absorción óptica, usando *Origin* y un comportamiento sinusoidal, obteniendo un ajuste del 96.5%. La forma funcional del ajuste realizado toma la siguiente forma general:

$$y = y_0 + B * \sin\left(\pi \frac{(x - x_c)}{w}\right) \quad \text{Ec(124)}$$

Los parámetros de ajuste son:

$$\begin{aligned} y_0 &= 2.96 \\ B &= 2.9126 \\ x_c &= 185.856 \\ w &= 306.66 \end{aligned}$$

Capítulo 14: Proceso de inserción de ecuaciones en el software de programación. Ahora se procede a insertar las ecuaciones en el programa para realizar los ajustes y obtener los resultados, pero al este ser un software ya diseñado para la programación, tiene su propio lenguaje en el cual deben ser introducidas las ecuaciones. El proceso para ingresar la ecuación se mostrará a continuación.

Se abre el programa Origin Pro (Versión 8.1)

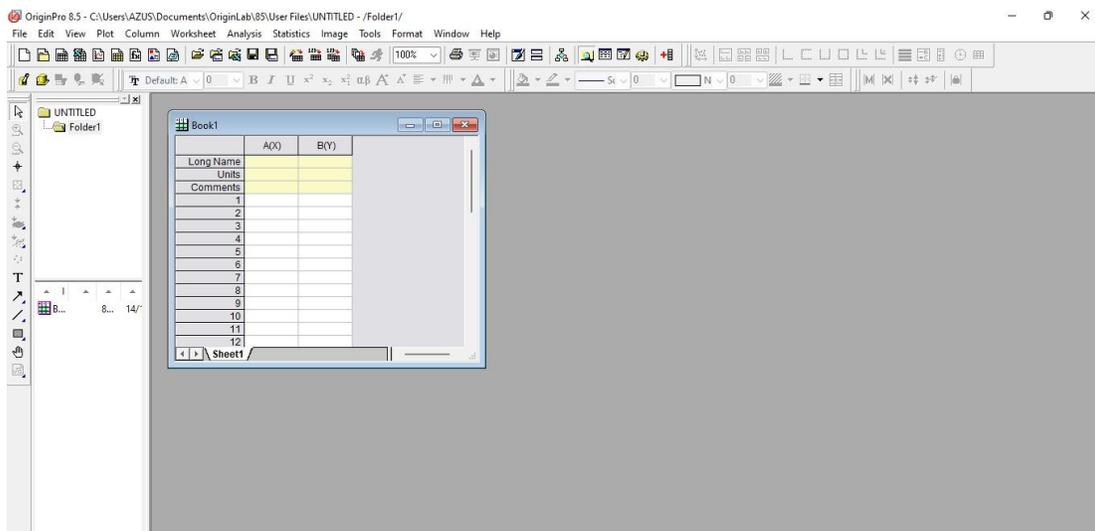


Figura 50. Pantalla principal del programa en el que se realizarán los ajustes de las curvas Origin pro 8.1

En el panel de control se dirige al apartado “Analysis → Fitting → Nonlinear Curve Fit”.

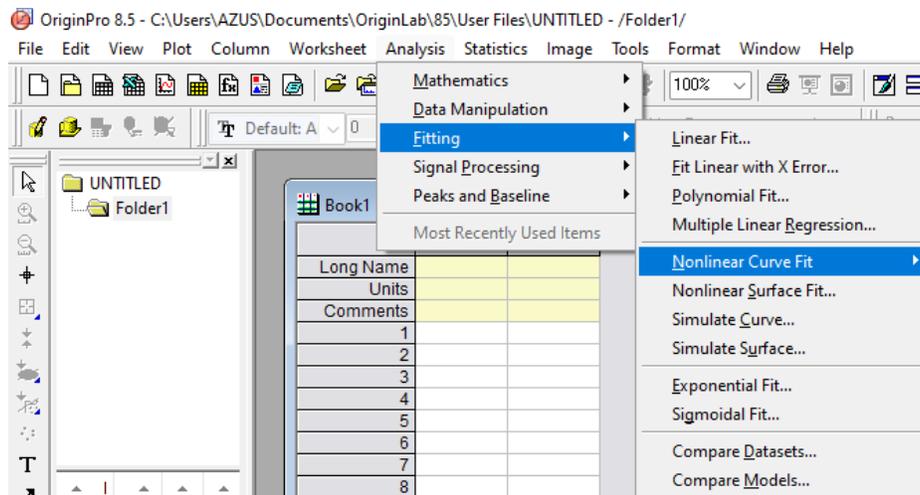


Figura 51. Proceso para abrir el panel de control para insertar una ecuación en Origin Pro (Ver 8.1).

Se abrirá un panel en donde se inserta una ecuación nueva. También se puede elegir una ecuación previamente insertada, incluso el mismo programa cuenta con ecuaciones preestablecidas.

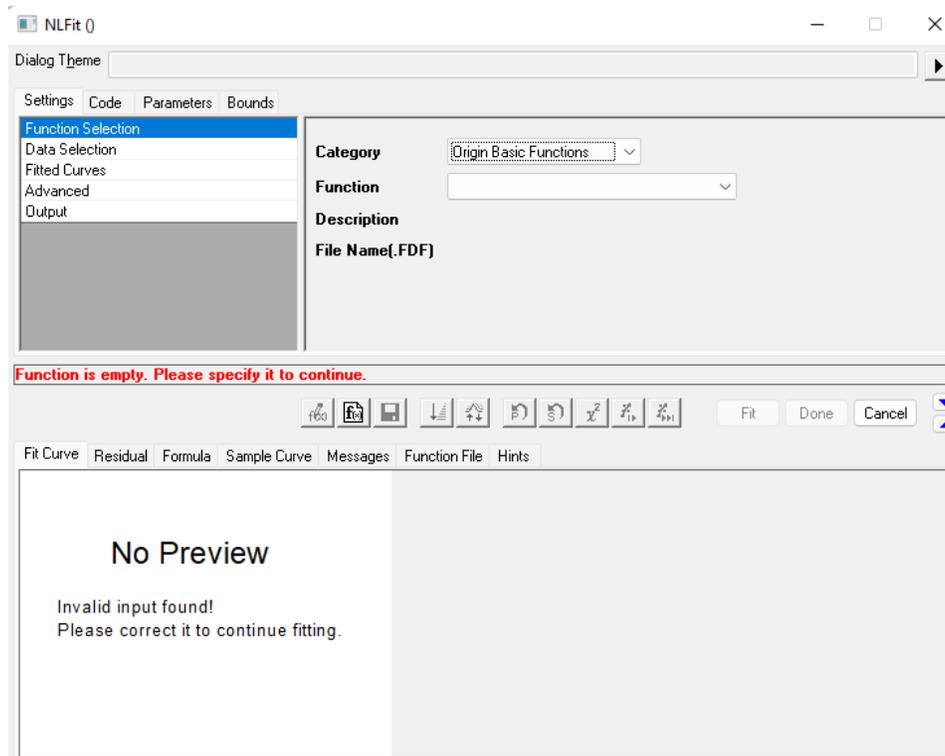


Figura 52. Panel de control para elegir o crear una nueva ecuación.

Para insertar una ecuación nueva se da clic en “Create New Fitting Function”.

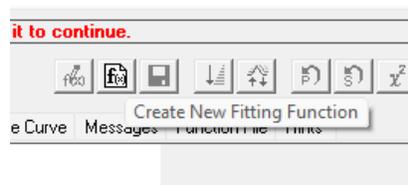
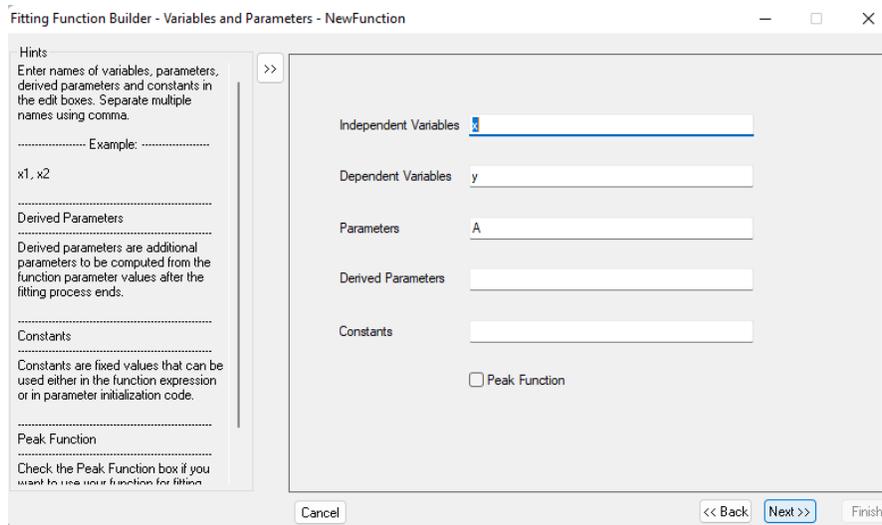


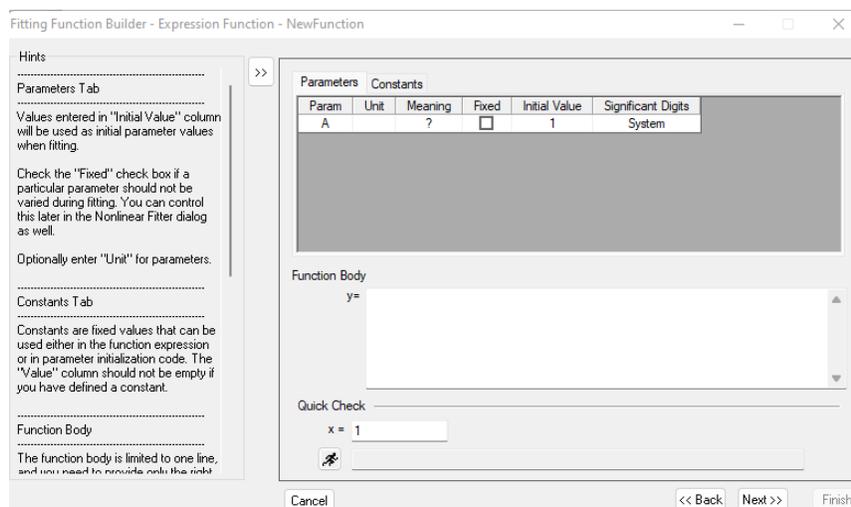
Figura 53. Botón para introducir una nueva función.

En la ventana que se abre después de pulsar el botón se puede introducir el nombre de la ecuación que introduciremos y se da clic en el botón inferior derecho con el nombre “Next” y en la ventana siguiente se introducen: las variables dependientes, las variables independientes y resto de los parámetros.



*Figura 54. Introducción de variables dependientes, independientes y parámetros de nuestra función a insertar.*

Se insertan las variables y parámetros que se utilizan. Se selecciona la opción “Next” y el siguiente apartado que arroja el programa es donde se colocan valores a los parámetros que se utilizan dentro de la ecuación. Se tiene la opción de fijar el valor del parámetro en caso de que se conozca, pero si es un parámetro el cual se requiere determinar por medio del ajuste, se le asigna un valor inicial sin seleccionar la opción de fijar dicho valor (“Fixed”). En el apartado de abajo (“Function body”) se coloca la ecuación completa para la variable dependiente.



*Figura 55. Ventana para la inserción de valores de los parámetros y cuerpo de la ecuación.*





Éste se asocia con las cantidades constantes de las ecuaciones involucradas (factores de  $\pi$  y demás). En este parámetro se introduce el factor de normalización por unidad de área para modelar efectivamente el coeficiente de extinción y no su sección eficaz o 'cross-section'. Afecta el grosor de película que se obtenga por ajuste. El modelo no toma en cuenta de manera explícita al volumen fraccionario del metal, pero se considera implícitamente al hacer la normalización por unidad de área. Esto es, se divide el valor que dan todas las constantes (653.06, y en donde también se incluye  $n_{med} = \sqrt{2.3}$ ) por la cantidad de esferas que caben dentro de un área circular limitada por un radio de 5.7 nm, es decir  $0.28 \pi a^3$ . Entonces  $A = \frac{653}{28.58}$ .

$$C = 1.885 \times 10^{18}$$

Es una constante que tiene que ver con la transformación de unidades de los datos experimentales frecuencia angular a longitud de onda.

$$d = 2.3$$

Constante dieléctrica del vidrio.

Los parámetros  $l$ ,  $p$ ,  $q$ ,  $f$ ,  $s$ ,  $t$  son el grosor de la película, la fracción de llenado, la frecuencia de plasma y el tiempo de relajación, respectivamente. Los factores de polarización  $p$  y  $q$  dependen de la morfología de la muestra. Se obtendrá el valor real al momento de obtener los ajustes de las gráficas, pero al utilizar un método, con base en iteraciones se debe brindar al programa un valor inicial para los parámetros que se buscan. Los valores iniciales que se introducen son:

$$l = \text{Valores entre 10 y 50 nm dependiendo del depósito}$$

Los valores utilizados para 10nm son realizados por tiempos de deposición cortos presentando mayoritariamente nanoestructuras de partículas aisladas. Al aumentar el grosor a un valor que ronda los 20 a 30nm tienden a crearse nanoestructuras de islas, pero estas suelen estar aisladas unas de otras. Para conseguir nanoestructuras de islas

que se encuentren interconectadas entre sí a lo largo de la película se requiere mayor tiempo de deposición y un grosor de película superior a los 40nm.

$$p = 0.5$$

$$q = 0.5$$

En las ecuaciones generalizadas de Maxwell-Garnett tenemos  $l_m = p$  y  $l_i = q$ , que son los factores de polarizabilidad.

$$f = 0.5$$

$$s = 5 \times 10^{16}$$

$s = \omega_p^2 \tau$  con  $\omega_p$  la frecuencia de plasma.

$$\tau = 5 \times 10^{-16}$$

$r = \gamma$ : Tiempo de relajación (factor de amortiguamiento), dentro del modelo de Drude.

Una vez teniendo las ecuaciones con los parámetros necesarios para ser introducidos a *Origin*, es posible ajustar cualquier tipo de gráfica mientras esté en valores de transmitancia en función de la longitud de onda, ya que es posible transformarla cambiar en absorción por longitud de onda.

## Resultados

En los métodos de obtención de fracción de llenado por *ImageJ* y conteo de pixeles nos brindan una idea de la fracción de llenado que podemos esperar de cada una de las muestras, pero siguen siendo métodos que dan una aproximación sin conocer su precisión. Con las teorías del medio efectivo de Maxwell-Garnett es posible extraer información más fidedigna y cotar con elementos que permitan evaluar la precisión o exactitud de cada método. Para realizar el ajuste de las ecuaciones se debe ingresar al programa *Origin*, y primero se inserta la tabla con los valores de longitud de onda y absorción óptica (**Figura 62**). Luego, se selecciona la tabla completa y se grafican los datos experimentales (ver ejemplo en la **Figura 63**). Una vez realizada la gráfica se

presiona el comando “*Ctrl + y*” para abrir el panel de control de las ecuaciones, se elige la opción de Maxwell-Garnett para el caso de la tendencia al dieléctrico continuo. El criterio de elección de parámetros iniciales fue que esta primera medición pertenece a la primera muestra realizada, es decir M1, y como se menciona anteriormente, esta muestra cuenta con el menor tiempo de deposición, pudiendo así intuir que el dieléctrico posee la fracción de llenado mayoritaria. Se introducen los valores de los parámetros y

	A(X)	B(Y)
Long Name		
Units		
Comments		
1	1000	0.00249
2	999	0.00274
3	998	0.00292
4	997	0.00316
5	996	0.00295
6	995	0.00264
7	994	0.00313
8	993	0.00256
9	992	0.00193
10	991	0.00489

Figura 59. Introducción de valores de tabla para graficar de la muestra 1.

se ejecuta el programa para realizar las iteraciones (ver la **Figura 64**).

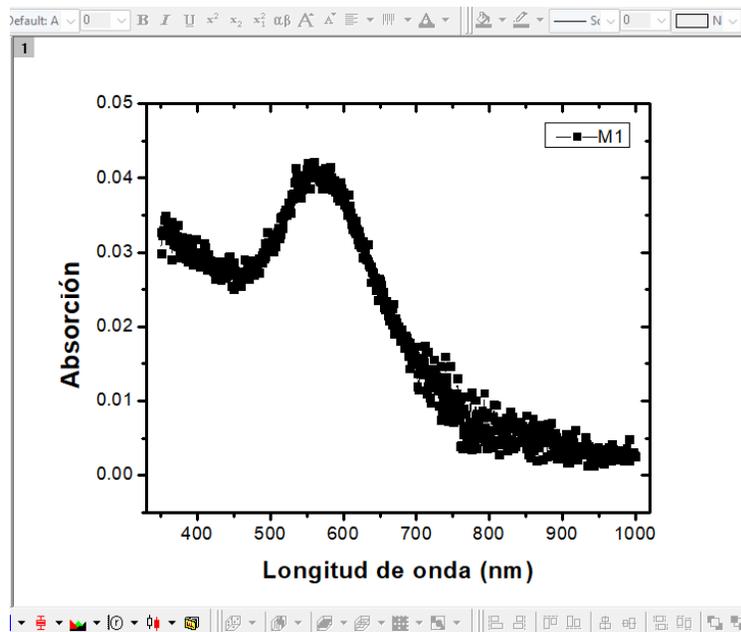


Figura 60. Gráfica realizada por Origin para realizar ajuste con las ecuaciones de la teoría del medio efectivo.

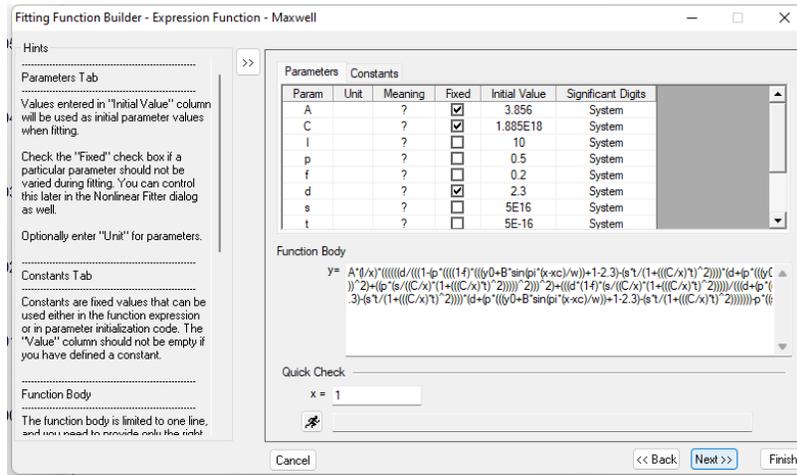


Figura 61. Ventana de parámetros y ecuación para el ajuste de gráficas.

Al terminar las iteraciones el programa arroja una tabla de resultados. Al realizar los ajustes de cada una de las muestras se obtienen los resultados mostrados de la **Figura 62 a la Figura 65**.

### Capítulo 15: Ajustes de muestras.

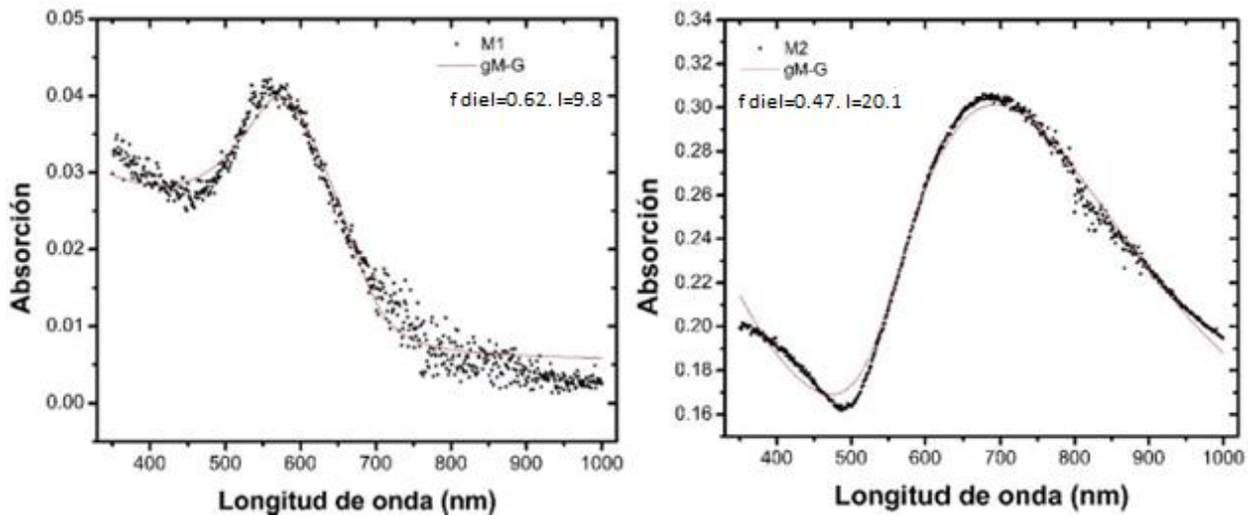


Figura 62. Ajuste de curvas de absorción de la M1 y M2 con Maxwell-Garnett.

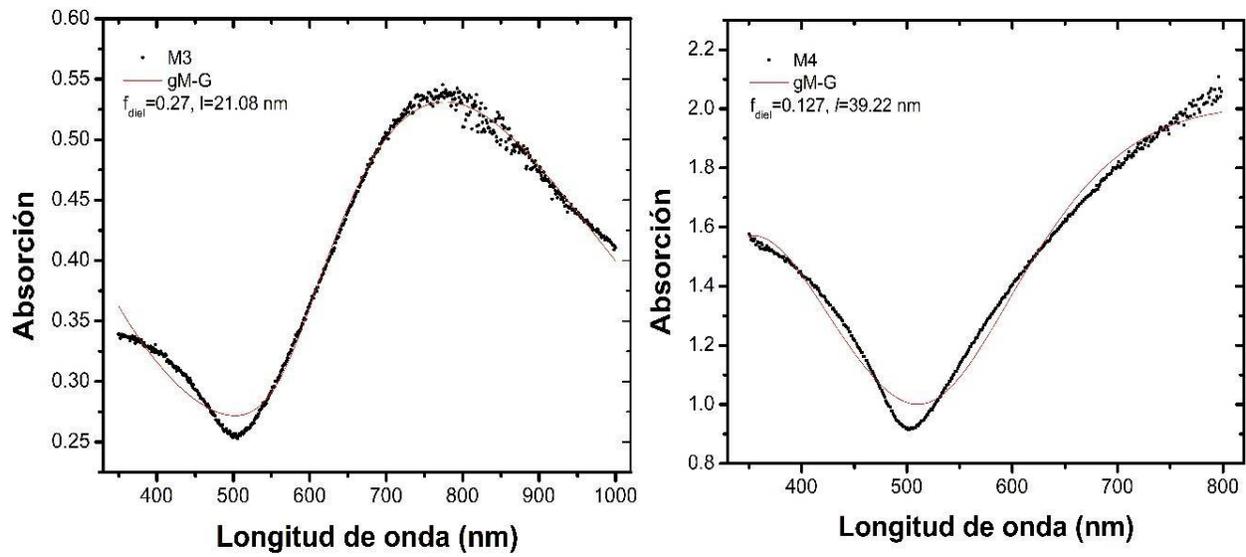


Figura 63. Ajuste de curvas de absorción de la M3 y M4 con Maxwell-Garnett.

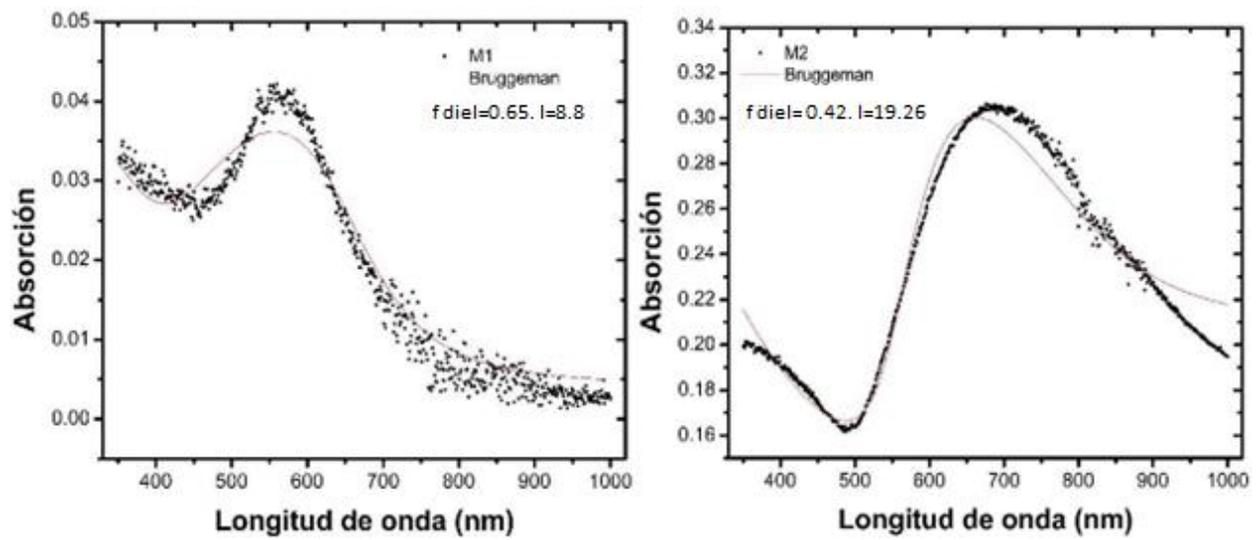


Figura 64. Ajuste de curvas de absorción de la M1 y M2 con Bruggeman

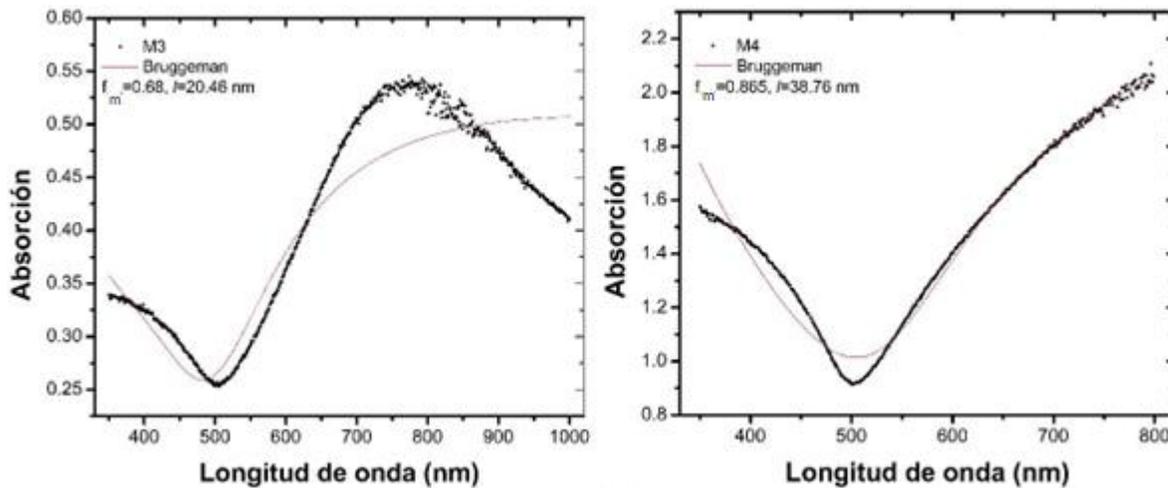


Figura 65. Ajuste de curvas de absorción de la M3 y M4 con Bruggeman.

Una vez realizados los ajustes y obteniendo los resultados de las muestras se puede observar que el análisis de las ecuaciones es correcto. El aumento en el grosor de las películas aumenta conforme se pasa de la M1 a la M4, como se había establecido inicialmente. Con el porcentaje de ajuste se puede apreciar qué tan cercano es el valor obtenido al real, además de observar que los ajustes de la ecuación de Maxwell-Garnett son superiores a los de Bruggeman debido a los porcentajes de ajuste mayores. A continuación, se muestran en la **Tabla 4** los resultados obtenidos de los ajustes con ambas ecuaciones, y también por medio de la metodología de conteo de píxeles con suavizado de imagen previo.

Muestra	M1	M2	M3	M4
Maxwell-Garnett				
Fracción de llenado metal	0.38	0.53	0.73	0.87
Grosor de la película (nm)	9.8	20.1	21.1	39.2
% de ajuste	98.20	99.30	99.60	98.60
Bruggeman				

Fracción de llenado metal	0.35	0.50	0.67	0.87
---------------------------	------	------	------	------

Grosor de la película (nm)	8.8	19.2	20.5	38.8
% de ajuste	96.80	96.20	92.30	98.40
Conteo de pixeles				
Fracción de llenado metal	0.39	0.54	0.72	N/A

*Tabla 4. Resultados de llenado fraccionario de las muestras M1 a M4 por medio de las ecuaciones del medio efectivo de Maxwell-Garnett y Bruggeman*

Como es posible visualizar en la tabla, y como se podía intuir, conforme es aumentado el tiempo de deposición del oro en la película de vidrio, aumenta el grosor y el llenado fraccionario de la película. En el modelo de Maxwell-Garnett es necesario utilizar la ecuación del dieléctrico continuo para las muestras M1 y M2, pero para las muestras M3 y M4 es necesario utilizar la ecuación de tendencia al metal continuo, ya que no convergen si se utilizan con las ecuaciones distintas. Con base en estos resultados y predicciones, cuando una película de vidrio contiene un llenado fraccionario mayor de  $f_m > 0.6$  se puede asegurar que la ecuación de la teoría del medio efectivo de Maxwell-Garnett con tendencia al metal continuo converge a partir de ese valor. En cambio, la teoría del medio efectivo de Bruggeman fue capaz de converger en cualquiera de los casos del llenado fraccionario, pero con el inconveniente de que arroja ajustes de menor calidad. Sin embargo, la utilidad de la descripción de Bruggeman reside en el hecho de que siendo más robusta que la otra, converge con mayor facilidad a pesar de no contar con una propuesta adecuada de valores iniciales de algunos parámetros clave (especialmente  $\omega_p$  y  $\tau$ , es decir  $s$  y  $t$ ), y de dicha convergencia se extraen valores de ajuste iniciales para las ecuaciones de Maxwell-Garnett generalizadas, garantizando de esta manera convergencia y ajustes de calidad. Así pues, dentro del marco de este

trabajo de tesis se establece que la aproximación o teoría de Bruggeman asiste a la de Maxwell-Garnett generalizada.

Capítulo 15.1: Comparación de resultados.

Al realizar la utilización de varios métodos para la obtención de las propiedades de las películas, principalmente la fracción de llenado –pues otras propiedades como el grosor de la película, sólo puede obtenerse con el análisis de las ecuaciones del medio efectivo—, nos arrojan datos variados dependiendo de su exactitud y sesgos que aparezcan al momento de realizar las mediciones. A continuación, se presenta la **Tabla 5**, la cual muestra una comparación de los resultados obtenidos con los tres distintos métodos utilizados para la obtención de las fracciones de llenado metálico en las muestras.

M1	M2	M3	M4
ImageJ			
0.28	0.43	0.64	-----
Conteo de pixeles			
0.39	0.55	0.73	-----
Maxwell-Garnett			
0.28	0.53	0.73	0.87
Bruggeman			
0.30	0.48	0.68	0.87

*Tabla 5. Tabla de comparación de resultados obtenidos de llenado fraccionario por método de áreas en micrografía, conteo de pixeles y ecuaciones del medio efectivo.*

En la **Figura 66** se muestran otros resultados de interés y que van de acuerdo con la información global recabada, y también conforme al modelo del electrón libre de Drude que describe la conducción eléctrica (y por ende las propiedades ópticas) de los metales. La frecuencia de plasma aumenta conforme aumenta el llenado fraccionario, teniendo el valor máximo en la muestra con mayor cantidad de oro depositada. En cambio, el tiempo de relajación disminuye conforme aumenta la fracción de llenado; la alternativa 1 se

refiere a la ecuación del medio efectivo de Bruggeman y la alternativa 2 a Maxwell-Garnett.

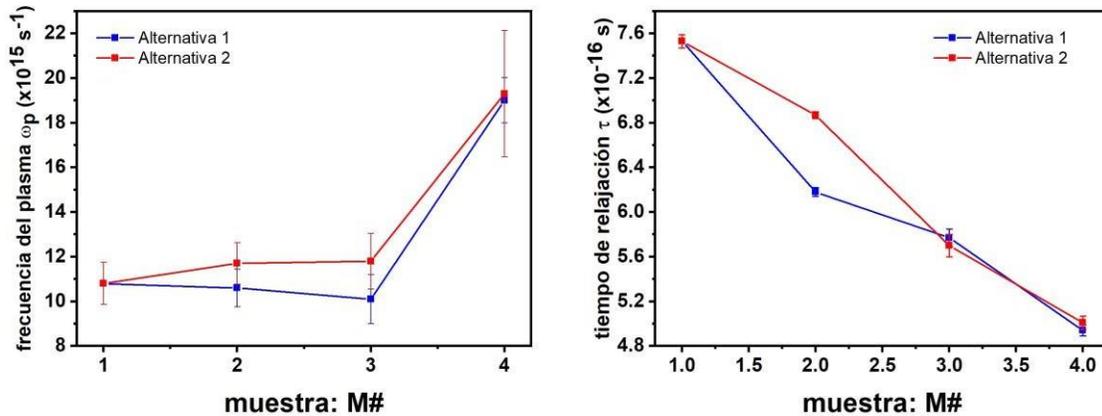


Figura 66. Gráfica de frecuencia de plasma y tiempo de relajación de las muestras 1 a 4.

Capítulo 16: Muestras con tratamiento térmico.

Por medio de un tratamiento térmico aplicado es posible inducir cambios en la morfología de las películas delgadas de oro. En este proceso es necesario conocer las principales propiedades de las películas sin tratamiento térmico, y luego poder describir las propiedades de estas después de haberse aplicado el tratamiento térmico. Obteniendo así las propiedades cambiantes conforme la temperatura aumenta, además de realizar este proceso con muestras de diferentes llenados fraccionarios. En esta instancia del trabajo de tesis, experimentalmente se sintetizaron cuatro nuevas muestras, etiquetadas como GE004-1, GEE004-2, GE003 y GE004-4. Luego, se utilizaron cuatro temperaturas diferentes para el análisis de la muestra partiendo de  $T_{\text{amb}}$  para la muestra sin tratamiento térmico,  $150^{\circ}\text{C}$ ,  $250^{\circ}\text{C}$ ,  $350^{\circ}\text{C}$  y  $450^{\circ}\text{C}$ . Los tratamientos térmicos se hicieron en atmosfera de aire por un tiempo de 5 minutos.

A diferencia del primer conjunto de muestras, ninguna de es muestras nuevas cuenta con micrografía electrónica, por lo tanto, no es posible obtener un llenado fraccionario preliminar con base en conteo de pixeles. Con base en el hecho de haber obtenido para el conjunto de muestras iniciales, resultados de ajustes de alrededor del 99%, se puede

inferir que es posible describir al nuevo conjunto de muestras aun desconociendo los valores preliminares en relación con sus llenados fraccionarios. Así pues, como se ha establecido anteriormente, la ecuación del medio efectivo de Bruggeman se utiliza en primer lugar, y los valores de ajuste obtenidos se utilizan como valores iniciales de parámetros de ajuste en las ecuaciones de medio efectivo de Maxwell-Garnett.

Capítulo 16.1: Tratamiento térmico de la muestra GE004-1.

Se grafica la tabla GE004-1 0°C:

Una vez graficado se ajusta la gráfica con la ecuación del medio efectivo de Bruggeman. Obteniendo la fracción de llenado de la muestra que se encuentra en 0.82 para el dieléctrico, con un grosor de muestra de 8.2 nm. Con estos datos preliminares que ajustan con un 93% de exactitud, se procede a ajustar la muestra con Maxwell-Garnett (Figura 67).

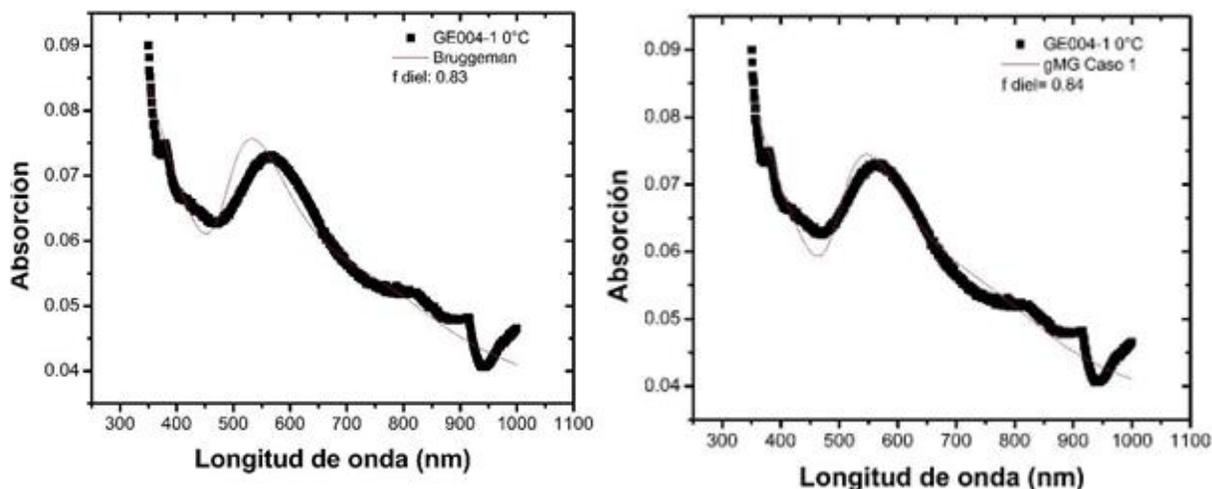


Figura 67. Ajuste de la muestra GE004-1 sin tratamiento térmico con Maxwell-Garnett.

Obteniendo un mejor ajuste y, por ende, un resultado más fidedigno. Siendo este una fracción de llenado del metal de 0.16. El procedimiento descrito se repite para cada uno de los casos de tratamiento térmico, excepto para el caso de 450 °C. (Figura 68 a Figura

70). Para el tratamiento a 450°C no se fue capaz de ajustar la gráfica, ya que se disminuyó considerablemente la fracción de llenado, imposibilitando su ajuste.

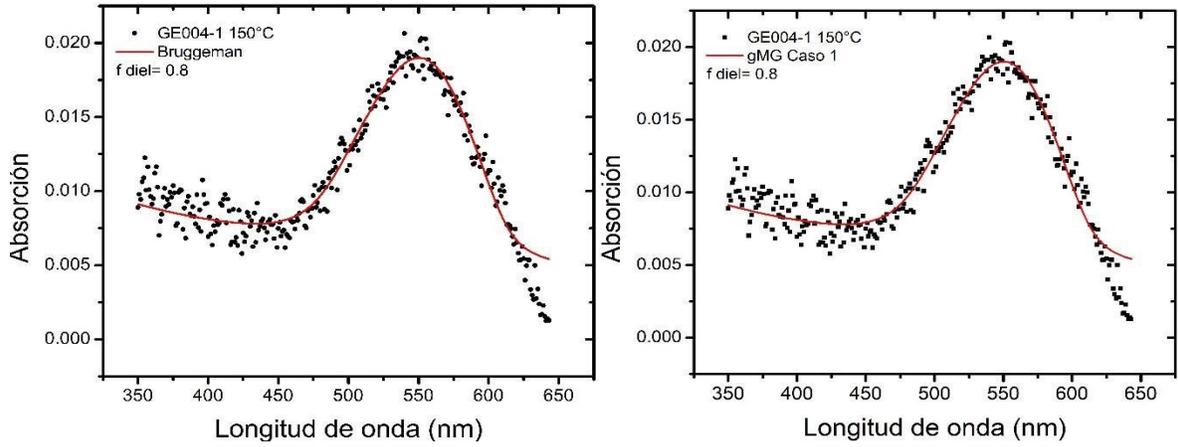


Figura 68. Ajuste Bruggeman y Maxwell-Garnett para la muestra GE004-1 a 150°C.

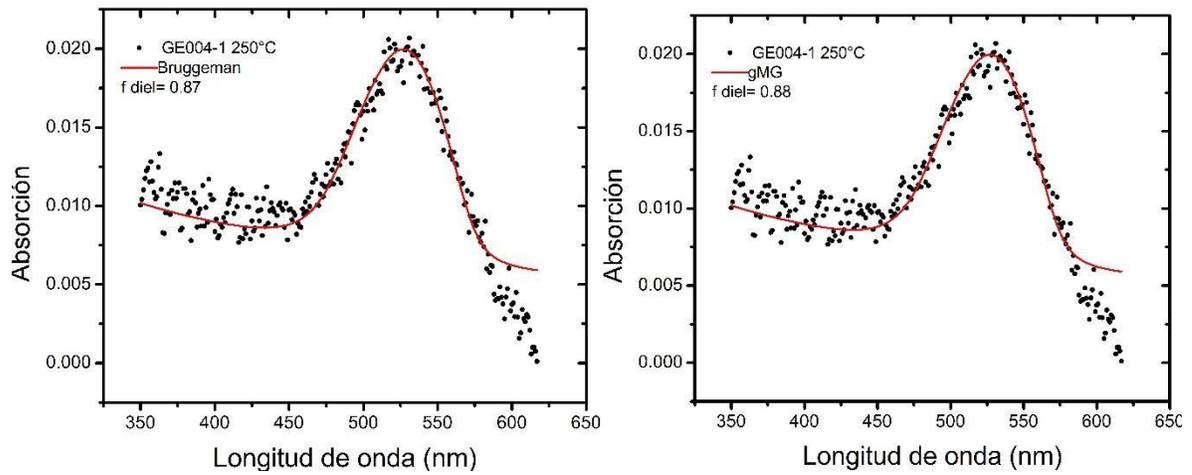


Figura 69. Ajuste Bruggeman y Maxwell-Garnett para la muestra GE004-1 a 250°C.

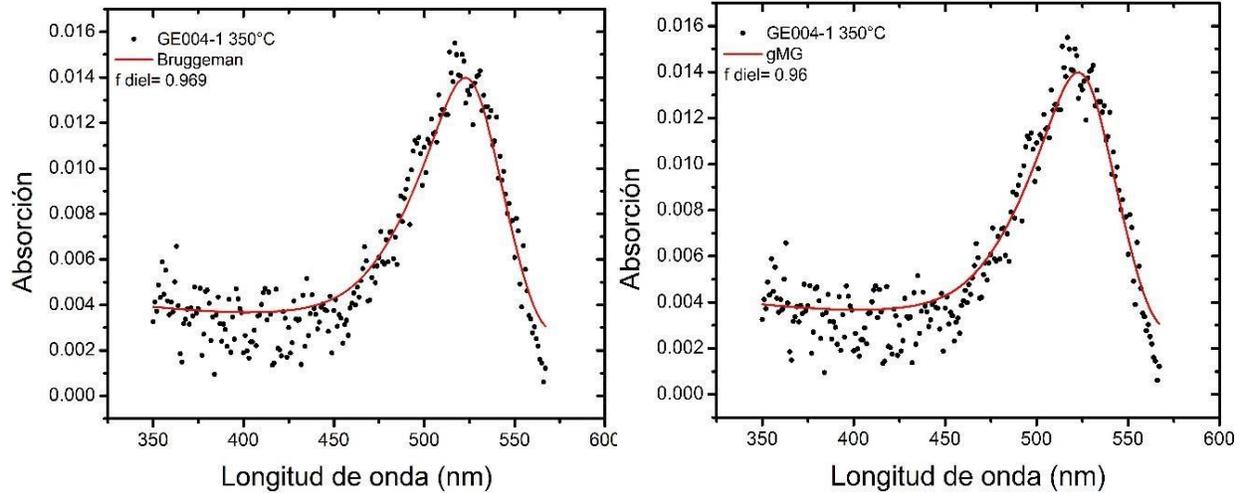


Figura 70. Ajuste Bruggeman y Maxwell-Garnett para la muestra GE004-1 a 350°C

	GE004-1 0°	GE004-1 150°C	GE004-1 250°C	GE004-1 350°C
Bruggeman				
Llenado diel	0.83	0.8	0.87	0.969
Grosor (nm)	7.93	8.17	0.54	9.017
Maxwell-Garnett				
Llenado diel	0.84	0.8	0.88	0.96
Grosor (nm)	8.0012	8.11	8.63	9.12

Tabla 6. Resultados de llenado fraccionario de las segundas muestras con tratamiento térmico GE004-1.

Es posible observar en la **Tabla 6**, que existe una anomalía debida al tratamiento térmico de 150°C. Se observa un aumento de la fracción de llenado que va desde 0.3 para Bruggeman y 0.4 para Maxwell-Garnett. Esto es debido a que, al calentar el oro en forma de nanopartículas, estas tienden a acercarse o unirse entre ellas, creando así la ilusión de que el llenado fraccionario aumenta.

Capítulo 16.2: Tratamiento térmico de la muestra GE004-2.

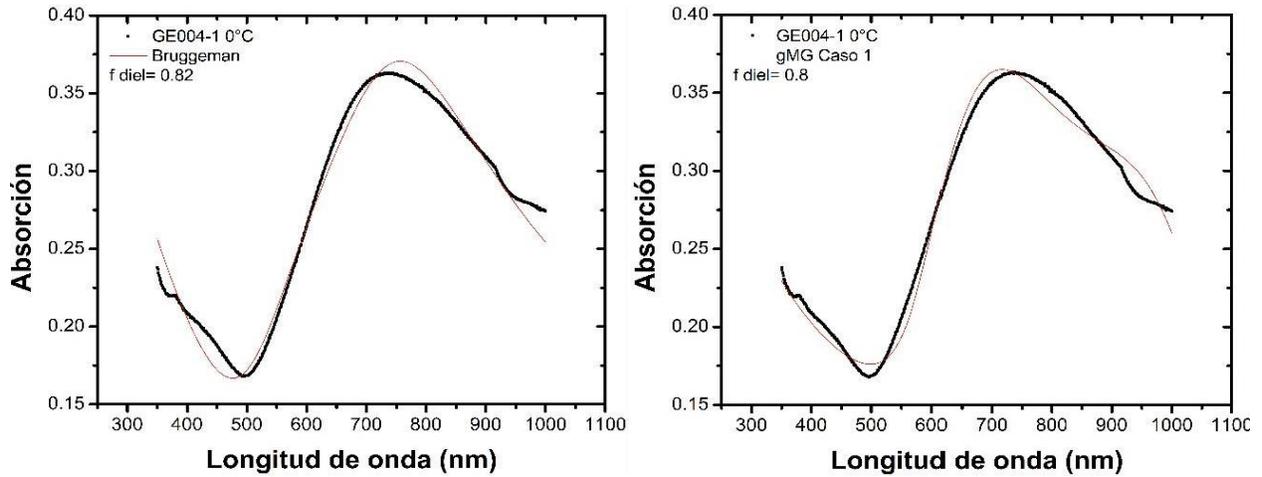


Figura 71. Ajuste Bruggeman y Maxwell-Garnett para la muestra GE004-2 a 0°C.

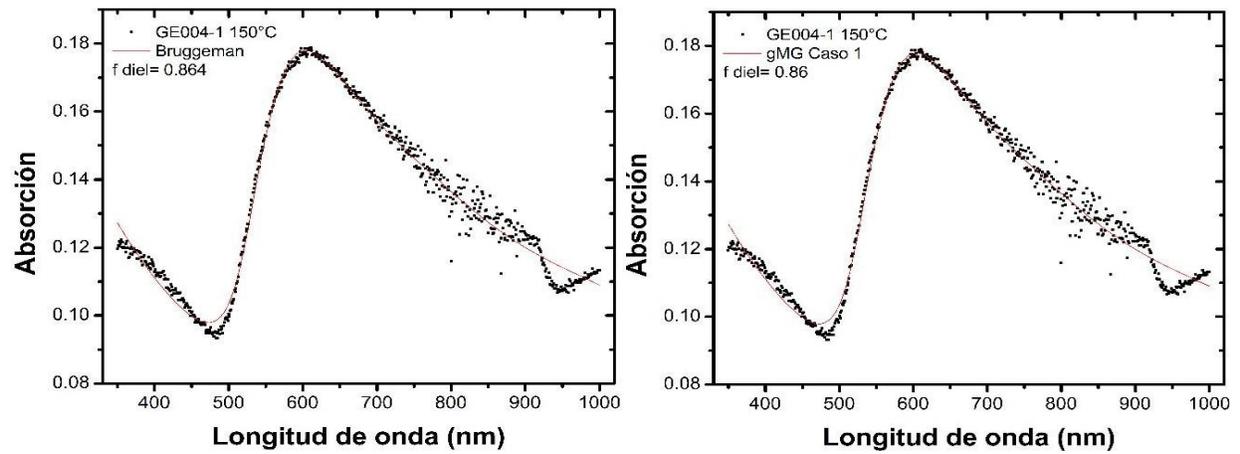


Figura 72. Ajuste Bruggeman y Maxwell-Garnett para la muestra GE004-2 a 150°C.

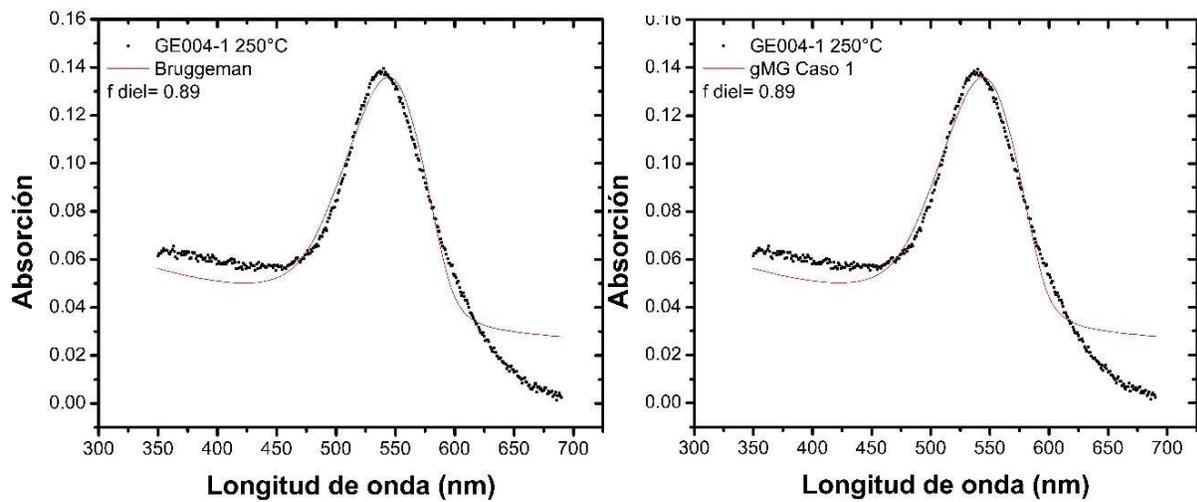


Figura 73. Ajuste Bruggeman y Maxwell-Garnett para la muestra GE004-2 a 250°C.

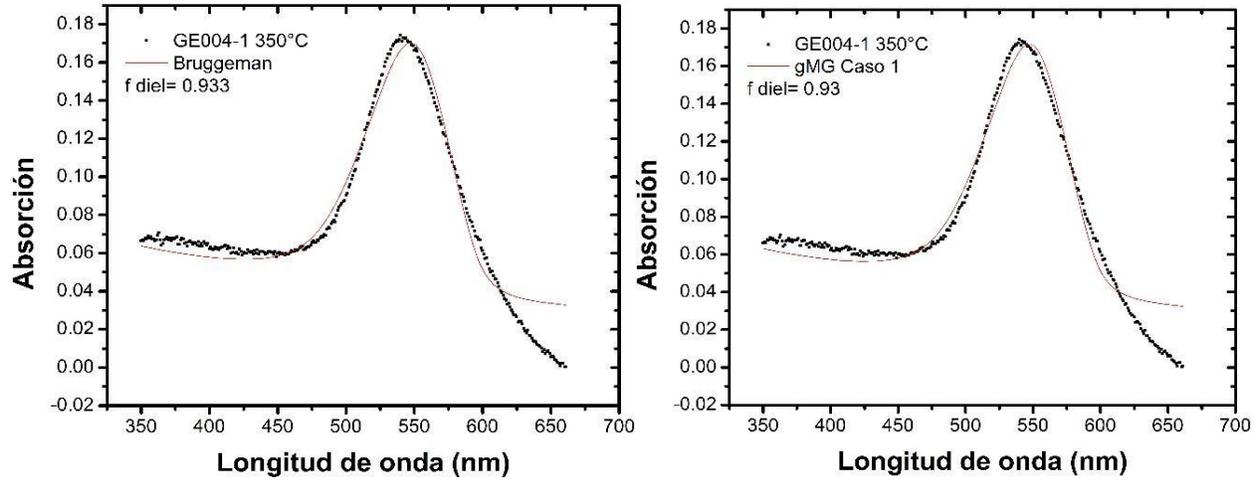


Figura 74. Ajuste Bruggeman y Maxwell-Garnett para la muestra GE004-2 a 350°C

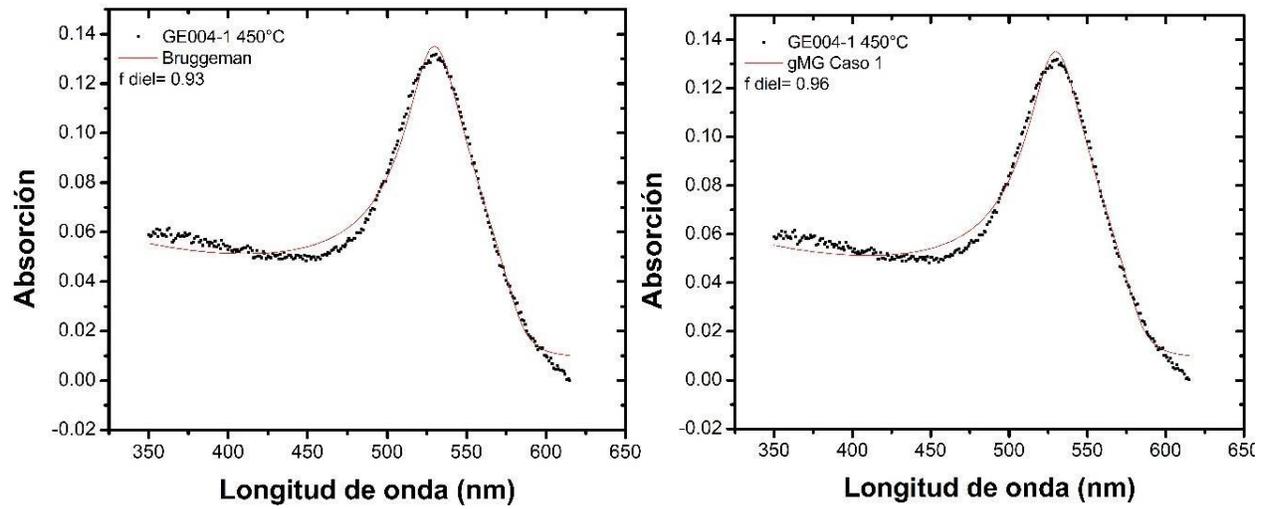


Figura 75. Ajuste Bruggeman y Maxwell-Garnett para la muestra GE004-2 a 450°C.

	2- 0°	2- 150°C	2- 250°C	2- 350°C	2- 450°C
<b>Bruggeman</b>					
Llenado diel	0.82	0.864	0.89	0.93	0.93
Grosor (nm)	24.127	13.247	5.22	5.79	5.26
<b>Maxwell-Garnett</b>					
Llenado diel	0.8	0.86	0.89	0.93	0.96
Grosor (nm)	21	11.82	5.15	5.7	5.02

Tabla 7. Resultados de llenado fraccionario de las segundas muestras con tratamiento térmico GE004-2.

A diferencia de la muestra GE004-1, en esta sí fue posible llegar al tratamiento térmico de los 450°C, esto es debido a que la muestra tuvo un mayor tiempo de deposición y un mayor llenado fraccionario, pudiendo así tener una curva de absorción en el rango de temperatura. Además de que en esta muestra ya no se encuentra la anomalía previa.

Capítulo 16.3: Tratamiento térmico de la muestra GE004-3.

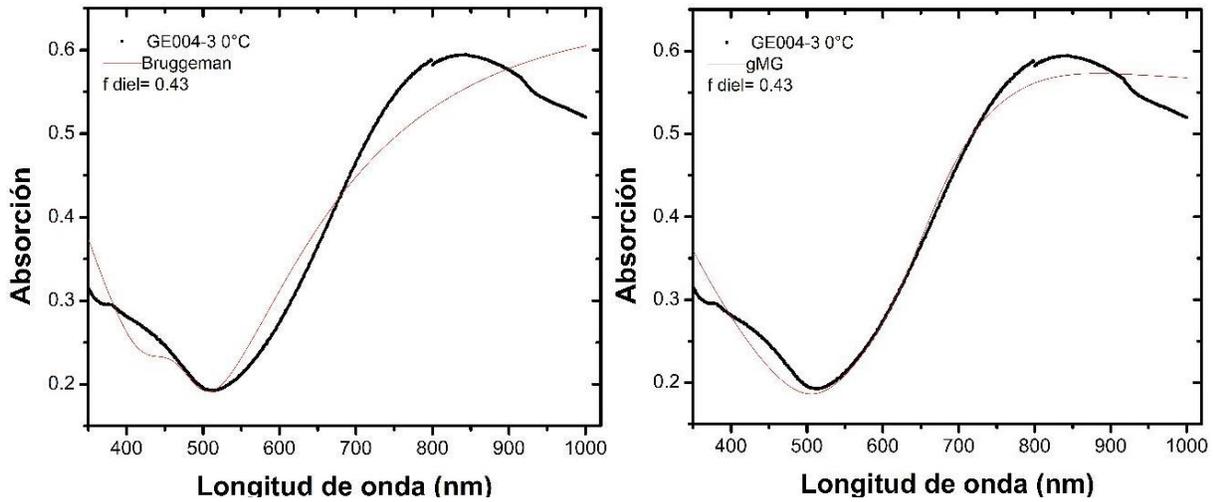


Figura 76. Ajuste Bruggeman y Maxwell-Garnett para la muestra GE004-3 a 0°C.

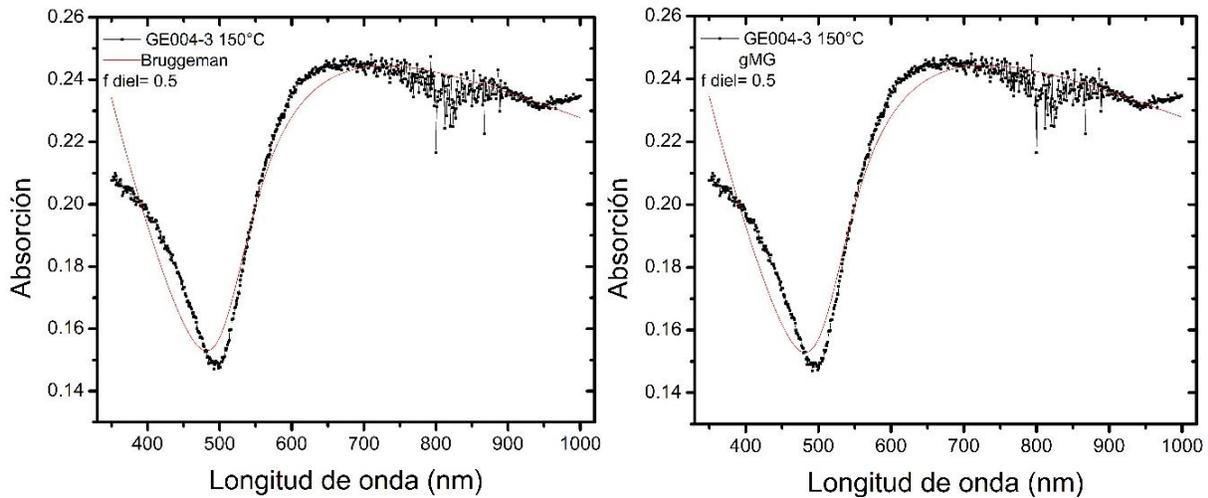


Figura 77. Ajuste Bruggeman y Maxwell-Garnett para la muestra GE004-3 a 150°C.

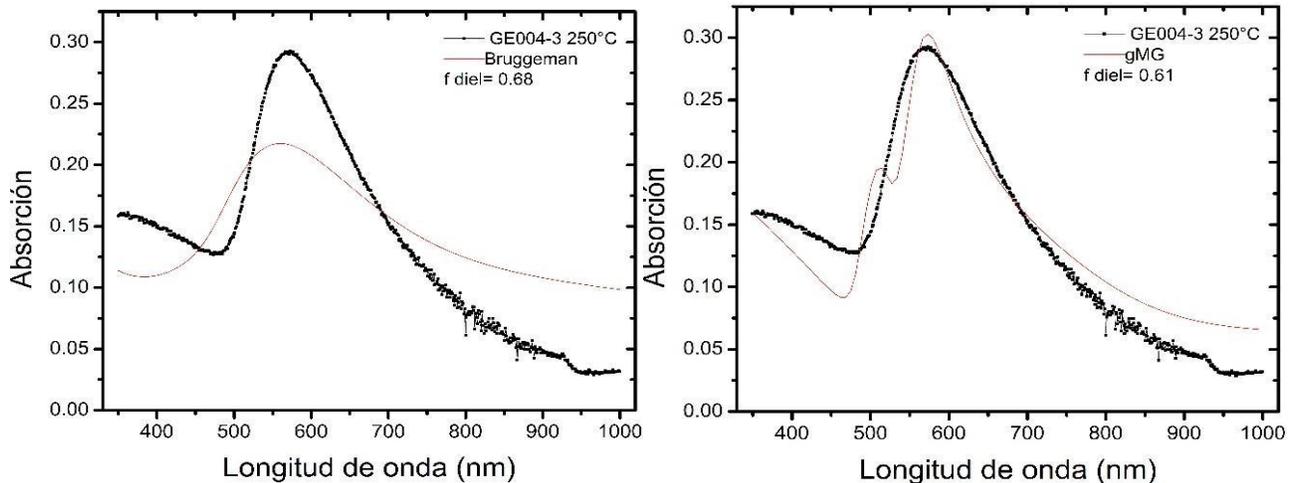


Figura 78. Ajuste Bruggeman y Maxwell-Garnett para la muestra GE004-3 a 250°C

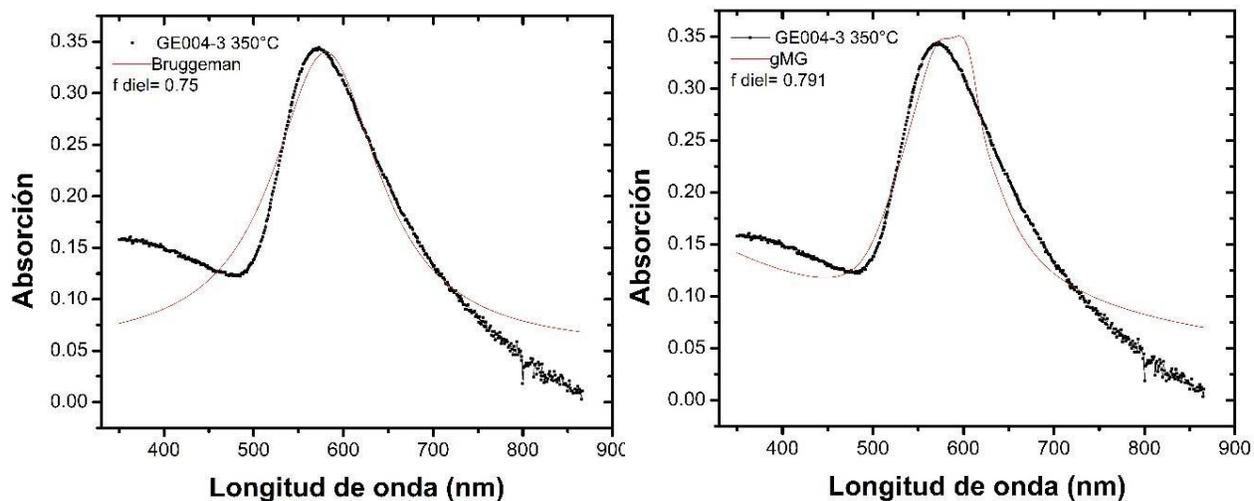


Figura 79. Ajuste Bruggeman y Maxwell-Garnett para la muestra GE004-3 a 350°C

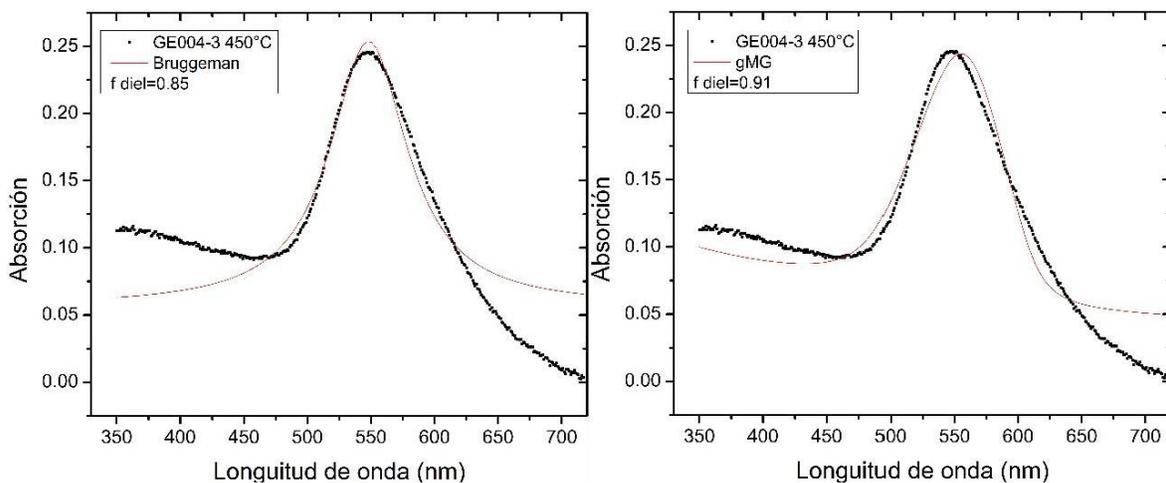


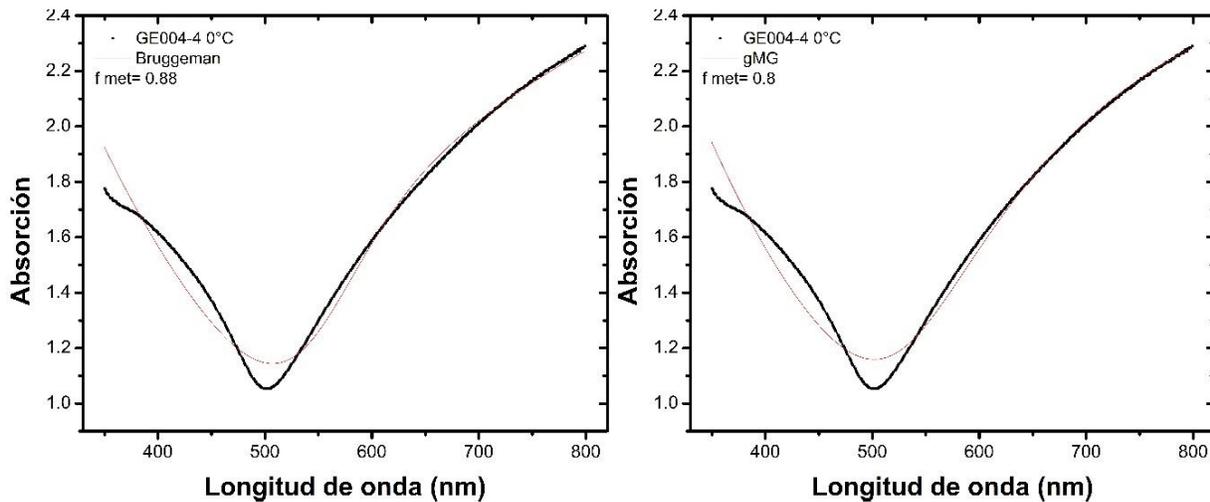
Figura 80. Ajuste Bruggeman y Maxwell-Garnett para la muestra GE004-3 a 450°C.

	3- 0°	3- 150°C	3- 250°C	3- 350°C	3- 450°C
Bruggeman					
Llenado diel	0.43	0.5	0.68	0.75	0.85
Grosor (nm)	42.12	37.84	25.22	15.72	13.16
Maxwell-Garnett					
Llenado diel	0.43	0.5	0.61	0.791	0.91
Grosor (nm)	35.16	28.84	13.67	13.19	9.14

*Tabla 8. Resultados de llenado fraccionario de las segundas muestras con tratamiento térmico GE004-3.*

Al observar el cambio en el comportamiento de las gráficas mientras se incrementa el tratamiento térmico. El ajuste a la gráfica hecha sin tratamiento térmico (**Figura 76**) tiende a una morfología de nanoislas aisladas. Al aumentar la temperatura del tratamiento térmico a 150°, se realiza el ajuste a una gráfica cuya morfología representa nanoislas interconectadas (**Figura 76**), y con 450°C se tiene una morfología de nanopartículas interconectadas (**Figura 80**)

#### Capítulo 16.4: Tratamiento térmico de la muestra GE004-4.



*Figura 81. Ajuste Bruggeman y Maxwell-Garnett para la muestra GE004-4 a 0°C.*

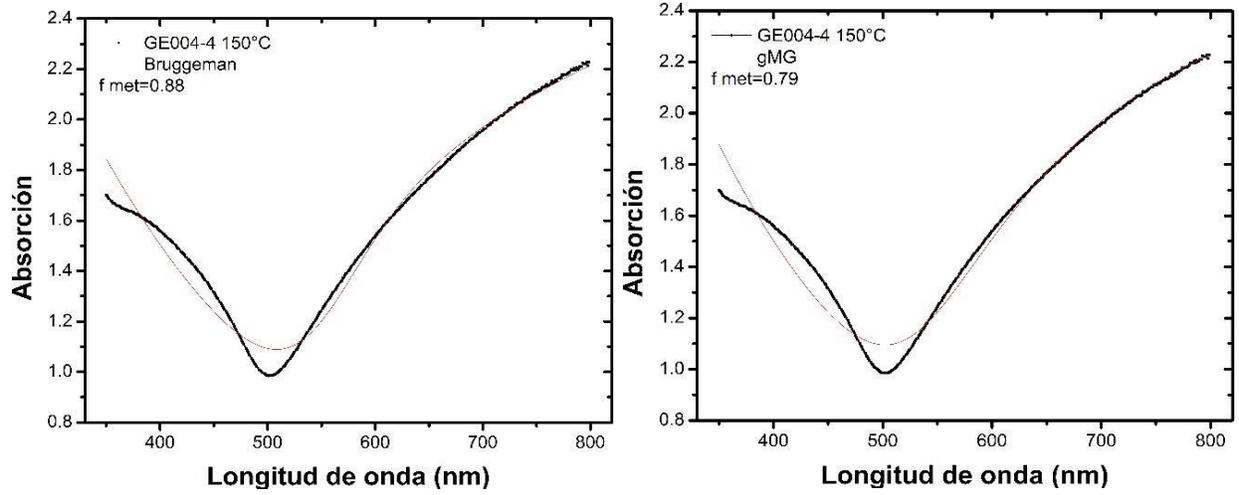


Figura 82. Ajuste Bruggeman y Maxwell-Garnett para la muestra GE004-4 a 150°C.

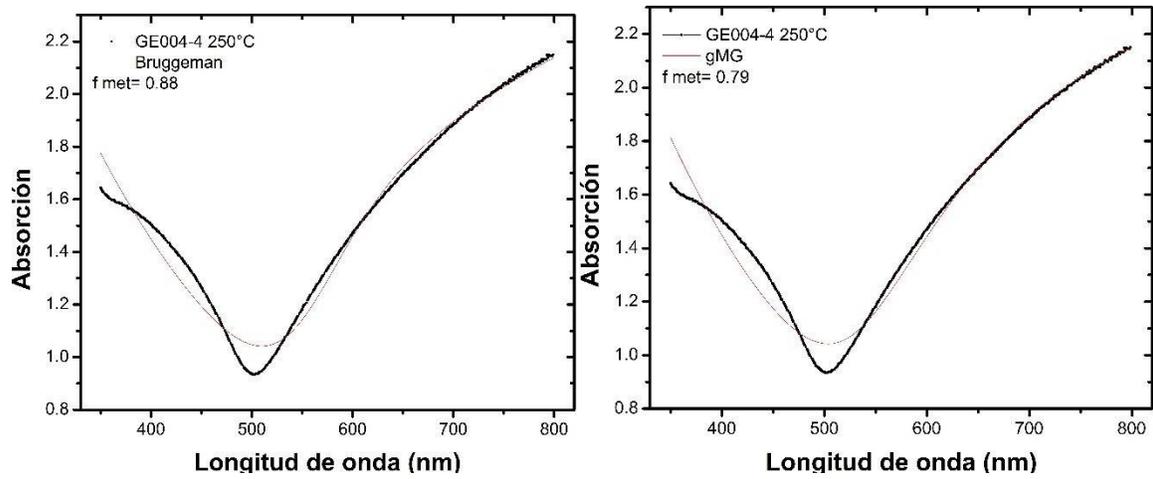


Figura 83. Ajuste Bruggeman y Maxwell-Garnett para la muestra GE004-4 a 250°C.

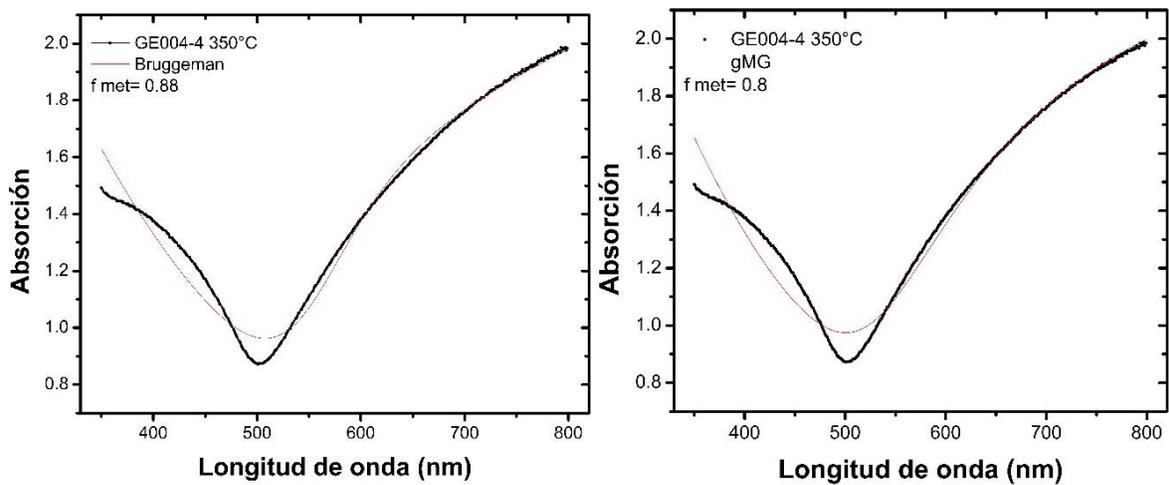


Figura 84. Ajuste Bruggeman y Maxwell-Garnett para la muestra GE004-4 a 350°C.

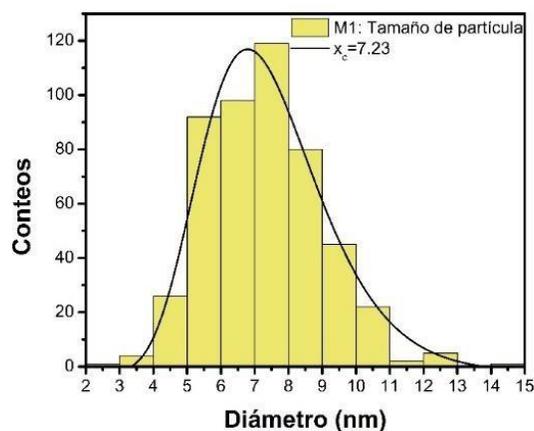
	GE004-4 0°	GE004-4 150°C	GE004-4 250°C	GE004-4 350°C
Bruggeman				
Llenado met	0.88	0.88	0.88	0.89
Grosor (nm)	162	150	141	121
Maxwell-Garnett				
Llenado met	0.80	0.79	0.79	0.80
Grosor (nm)	167	146	140	134

*Tabla 9. Resultados de llenado fraccionario de las segundas muestras con tratamiento térmico GE004-4.*

Para la última muestra, se observa que, en este caso, el tratamiento térmico no afecta en la morfología disminuyendo el llenado fraccionario del metal. En cambio, sí se observa la disminución del grosor de la película, lo que indica que el tratamiento térmico afecta sobre la película.

Capítulo 17: Dimensiones de componentes metálicas.

Utilizando las imágenes de microscopía, y apoyándose con el software *ImageJ*, es posible realizar una estadística de conteo en lo que respecta a las dimensiones medias de partícula. Este análisis sólo se hace para la muestra M1 por razones que son descritas en la siguiente sección. Los resultados obtenidos del análisis se muestran en la **Figura 88**.



*Figura 85. Diámetro medio de partículas para la muestra 1.*

## Capítulo 18: Obtención de radio de partículas

Una de las morfologías más comunes que se pueden obtener en llenados fraccionarios por debajo de  $f < 0.5$  (metal) es presentar nanoestructuras basadas en nanopartículas (NPs) aisladas. Estas NPs aisladas tienen la peculiaridad de presentarse como nanoesferas, y con base en ello, resulta ser de relevancia el describir o predecir su tamaño promedio a partir de sus correspondientes curvas de absorción óptica.

Una de las características que hace especiales a las nanoestructuras basadas en NPs aisladas es que estas poseen un radio de partícula. A diferencia de las nanoislas, ya que estas son nanopartículas que están esencialmente unidas entre sí, de manera que no es posible determinar en donde empieza una nanopartícula y donde termina la otra. Un problema práctico con este tipo de nanoestructuras es la obtención de los radios promedios de las NPs. Como se muestra en la Figura 6, el número de NPs es tan grande que resulta abrumadora la tarea de determinar los radios promedio por medio de un conteo de estas y generación de histogramas de sus respectivos radios o diámetros. Además, este método requiere de micrografías MEB de las películas de calidad, lo cual puede ser una desventaja en caso de no disponer con el equipo necesario para obtenerlas.

El presente trabajo de tesis no se enfoca hacia la determinación del radio de partículas, pero en este apartado se da una breve discusión del tema, con el fin de redondear el trabajo realizado.

Para los análisis de los diámetros de las nanopartículas, se requiere en primera instancia, obtener un comportamiento de curvas ópticas de tipo campana o gaussiano, tal y como se tiene para la muestra sin tratamiento térmico número 1 (M1). Debido a que el resto de las muestras no muestran dicho comportamiento, no es posible aplicar el procedimiento que enseguida se describe. Partiendo del trabajo hecho por Noguez (2005), la sección eficaz para la extinción óptica presentada por un número de NPs aisladas de oro soportadas en un sustrato dieléctrico es [8]:

$$C_{ext} = \frac{8\pi^2 n_{med}}{\lambda} = i[\alpha_d(\lambda)] \quad \text{Ec(125)}$$

en donde:

$$\tilde{\alpha}_d = \frac{\alpha_d}{a^3} = \frac{\varepsilon_{esf}(\lambda) - \varepsilon_{med}}{\varepsilon_{esf}(\lambda) + 2\varepsilon_{med}} \quad \text{Ec(126)}$$

Siendo  $\alpha_d(\lambda)$  la polarizabilidad del medio,  $\varepsilon_{esf}$  la función dieléctrica de las NPs,  $n_{med}$  el índice de refracción del medio que soporta a las NPs (dieléctrico),  $a$  el radio promedio de las NPs y  $\varepsilon_{med}$  la función dieléctrica del dieléctrico. Se procedió de manera similar a como se procedió previamente con las ecuaciones de medio efectivo de Maxwell-Garnett y Bruggeman, y las soluciones analíticas se insertaron también en el programa *Origin*:

$$y = A * l * (r^3) * (1/(x^2)) * (k2 - y0 + B * \sin\left(\pi \frac{(x - xc)}{w}\right) * (1/(((k2 - (s * t/(1 + (((C/x) * t)^2))))^2) + ((s/((C/x) * (1 + (((C/x) * t)^2))))^2))) \quad \text{Ec(127)}$$

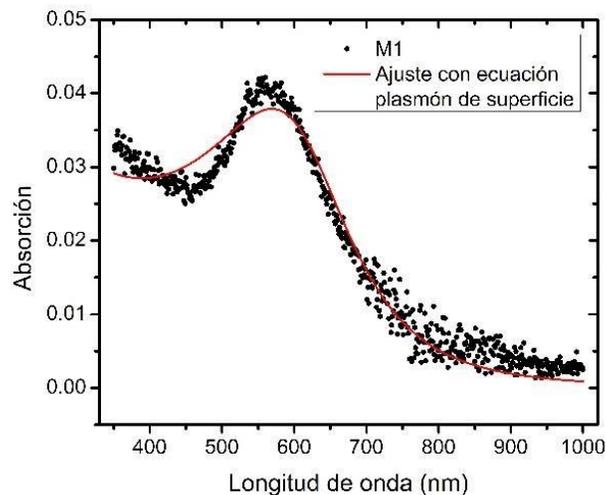


Figura 86. Ajuste de la muestra 1 para la obtención del radio de partícula.

Cuyos valores fijos de  $A$ ,  $C$ ,  $y_0$ ,  $x_c$ ,  $w$  son los mismos que en las ecuaciones de Maxwell-Garnett y Bruggeman. Y los valores de  $t$  y  $s$  se inician en los mismos valores. Los resultados obtenidos se muestran conjuntamente en la **Figura 86** y la **Tabla 10**. Del ajuste se infiere un diámetro promedio de partícula de  $2^* r_{prom} = 7.8$  nm. Por tanto, existe un gran consenso entre este resultado y aquel obtenido por método estadístico de conteo de partículas (Figura 88), dentro del cual se obtuvo un diámetro promedio de 7.2 nm. Con esto se muestra que el tratamiento del problema a través de propiedades ópticas en materiales que sustentan interacciones plasmónicas (ecuaciones 129 y 130) es adecuado, dando un margen de error no mayor al 2 %. Además, notando el hecho de que este método que involucra el empate de curvas de extinción óptica puede brindar un dato adicional, el cual no es posible obtener por medio de análisis estadístico de micrografías. Éste es el grosor de la película delgada, el cual resultó ser de 9.5 nm. Finalmente, es preciso mencionar que dicho valor en el grosor de la película también concuerda satisfactoriamente con los resultados previos obtenidos usando la ecuación de medio efectivo de Maxwell-Garnett.

	Radio (nm)	Grosor (nm)	% Ajuste
Plasmón de superficie			
M1	3.9	9.5	98.7
Conteo de diámetro de partículas con ImageJ			
M1	3.6	---	---

*Tabla 10. Comparación de resultados de radio de partículas por conteo e ImageJ*

## Conclusiones

Una ecuación puede ser capaz de describir el comportamiento de un sistema fisicoquímico con ciertos parámetros que se relacionan entre sí y que permiten una descripción completa de un material de interés. Los modelos o teorías de medio efectivo predicen el comportamiento óptico de un material metálico cuando es depositado sobre un medio dieléctrico, siendo la cantidad de material depositado una variable importante del fenómeno que se desea describir.

En este trabajo se ha mostrado que, con una combinación de las aproximaciones de Bruggeman y de Maxwell-Garnett, es posible describir el comportamiento óptico de una película delgada de oro, en función de la cantidad de oro presente en la superficie del material dieléctrico. Por otro lado, también se hace hincapié en el hecho de que estos materiales son imperceptibles a simple vista, ya que se trata nanoestructuras con tamaños característicos menores a las mismas longitudes de onda asociadas con la luz visible, imposibilitando así su apreciación de manera directa. Se ha discutido cómo esta problemática se resuelve tradicionalmente con técnicas de Microscopía Electrónica que son capaces de crear imágenes a partir de electrones que inciden sobre la muestra, pero éste no es necesariamente una estrategia accesible para todos. Empero, se tuvo como objetivo principal dentro de este trabajo de tesis establecer una metodología capaz de describir las principales propiedades morfológicas de las películas con exactitud, y que fuese al mismo tiempo más accesible.

La utilización de diferentes métodos para la obtención de las propiedades fue crucial, ya que, se cuenta con puntos de referencia en los cuales basarse para los ajustes de las ecuaciones. Los resultados poseen de confiabilidad en todos los métodos de utilización debido a que cada método aumentaba el porcentaje de ajuste mientras se utilizaba uno nuevo, pero, aun así, no poseen una gran diferencia entre sí.

Finalmente, la posibilidad de determinar el radio promedio de nanopartículas (dentro del caso de NPs aisladas) por medio del uso de la estrategia aquí descrita resulta ser interesante y de alta aplicabilidad a la hora de necesitar obtener nanopartículas esféricas y de cierto tamaño sin tener que recurrir a métodos de micrografías.

Se espera que los resultados mostrados sirvan a futuros proyectos de investigación científica, especialmente aquellos relacionados con el uso de sustratos SERS para la amplificación de señales Raman, con tratamientos del cáncer, Alzheimer y todos los posibles usos y aplicaciones en los que pueda ser útil este trabajo de investigación.

## Referencias

- 1) P. B. Johnson & R. W. Christy, (1972). Optical Constants of the Noble Metals. *Physical Review*, Volume 6, Number 12, 6.
- 2) Mark Fox, (2001). *Optical Properties of Solids* (1ra Edición). Oxford University.
- 3) Nute Castañeda, G., Hernández López, S., Sánchez Dena, O., & Viguera Santiago, E, (2022). Películas metálicas granulares obtenidas por evaporación térmica. En E. Viguera Santiago y G. Martínez Barrera (Ed.), *Materiales - Avanzados y Nanomateriales: aprovechamiento de fuentes naturales y sus beneficios al medio ambiente*. OmniaScience (pp. 141-168).
- 4) Eisberg & Resnick, (2000). *Física cuántica. Átomos, moléculas, núcleos, y partículas* (1ra Edición). Limusa Wiley.
- 5) B. E. A. Saleh & M. C. Teich. (2007). *Fundamentals of photonics* (2da Edición). Limusa Wiley.
- 6) Daniel Malacara, (2015). *Óptica básica* (3ra Edición). Fondo de cultura económica.
- 7) Max Born & Emil Wolf, (1959). *Principles of optics*. (7ma Edición). Cambridge University Press.
- 8) Nogués, C. (2005). Optical metal nanoparticles properties of isolated and supported nanoparticles. *Optical Materials*. Number 27, Number 6, pp. (1204-1211).
- 9) Trollman, J. & Pucci, A. (2014). Infrared Dielectric Function of Gold Films in Relation to Their Morphology. *The journal of physical chemistry*.
- 10) Wikipedia, "Effective medium approximations: for the Maxwell-Garnett equation and Bruggeman's model, [http://en.wikipedia.org/wiki/Effective\\_medium\\_approximations](http://en.wikipedia.org/wiki/Effective_medium_approximations)
- 11) D. J. Bergman. (1978). The dielectric constant of a composite material—A problem in classical physics, *Phys. Rep.* 43(9), 377–407.
- 12) S. C. Jain and D. J. Roulston. (1911). A simple expression for band gap narrowing (BGN) in heavily doped Si, Ge, GaAs and  $GexSi_{1-x}$  strained layers, *Solid-State Electronics* 34(5), 453–465.
- 13) D. E. Aspnes, (1982). Local-field effects and effective medium theory: A microscopic perspective. *Am. J. Phys.* 50(8)
- 14) C. C. Tuck, (1999). *Effective Medium Theory*, Oxford University Press, Oxford, UK.

- 15) D. Rakić, A. B. Djurišić, J. M. Elazar, and M. L. Majewski, "Optical properties of metallic films for vertical-cavity optoelectronic devices," *Appl. Optics* 37(22), 5271– 5283 (1998)
- 16) E. D. Palik, (1998). *Handbook of Optical Constants of Solids*, Academic Press Limited, New York.
- 17) 150Currency. (2023, 08 de marzo). Precio del oro hoy en Estados Unidos miércoles, 8 de marzo 2023. Recuperado el 08 del 03 del 2023 de: <https://www.150currency.com/es/gold-rates-by-USD.htm>
- 18) Mario Aparici & Andrei Jitianu, (2016). *Pechini Process: An Alternate Approach of the Sol-Gel Method, Preparation, Properties, and Applications*.
- 19) G. W. Milton, (2002). *The Theory of Composites*, Cambridge University Press, Cambridge, UK.
- 20) R. W. Cohen, G. D. Cody, M. D Coutts, and B. Abees, (1975). *Optical Properties of Granular Silver and Gold Films*. Volume 8, Number 8.
- 21) ImageJ. *Image Processing and Analysis in Java*. Recuperado el 08 del 03 del 2023: <https://imagej.net/ij/index.html>
- 22) Python. (2001-2023). Recuperado el 12 de marzo, 2023 de: <https://www.python.org/downloads/>
- 23) Adobe. *Photoshop*. Recuperado el 12 de marzo, 2023 de: [https://www.adobe.com/mx/products/photoshop.html?gclid=Cj0KCQiAgaGgBhC8ARIsAAyLfFOnfNTiiuGjN7cFowfLda5Lh-wD\\_Me8sxLOL\\_D\\_8nlaO5LdATk3FcaAvz9EALw\\_wcB&sdid=KQPQY&mv=search&ef\\_id=Cj0KCQiAgaGgBhC8ARIsAAyLfFOnfNTiiuGjN7cFowfLda5Lh-wD\\_Me8sxLOL\\_D\\_8nlaO5LdATk3FcaAvz9EALw\\_wcB:G:s&s\\_kwid=AL!3085!3!442303211706!e!!g!!descargar%20photoshop!956048050!50099539640](https://www.adobe.com/mx/products/photoshop.html?gclid=Cj0KCQiAgaGgBhC8ARIsAAyLfFOnfNTiiuGjN7cFowfLda5Lh-wD_Me8sxLOL_D_8nlaO5LdATk3FcaAvz9EALw_wcB&sdid=KQPQY&mv=search&ef_id=Cj0KCQiAgaGgBhC8ARIsAAyLfFOnfNTiiuGjN7cFowfLda5Lh-wD_Me8sxLOL_D_8nlaO5LdATk3FcaAvz9EALw_wcB:G:s&s_kwid=AL!3085!3!442303211706!e!!g!!descargar%20photoshop!956048050!50099539640)
- 24) Krill A. Lozovog, Alexander G. Korotaev, Andrei P. Kokhaenko, Vladimir V. Dirko, Alexander V. Voitsekhovskii (2020). *Kinetics of Epitaxial Formation of Nanostructures by Frank-van der Merwe, Volmer Webber and Stranski-Krastanow Growth Modes*, Volume 384.

25) Stroud, D. (1975). Generalized Effective-Medium Approach of the Conductivity of an Inhomogeneous material. Phys. Rev. B. Volume 8.

## Anexos

Lista de tablas:

Tabla 1. Índice de refracción de luz amarilla en función del medio que es incidido.

Tabla 2. Resultados obtenidos de llenado fraccionario por el método de ImageJ

Tabla 3. Resultados de conteo de áreas negras en imágenes de micrografías

Tabla 4. Resultados de llenado fraccionario de las muestras M1 a M4 por medio de las ecuaciones del medio efectivo de Maxwell-Garnett y Bruggeman

Tabla 5. Tabla de comparación de resultados obtenidos de llenado fraccionario por método de áreas en micrografía, conteo de pixeles y ecuaciones del medio efectivo.

Tabla 6. Resultados de llenado fraccionario de las segundas muestras con tratamiento térmico GE004-1.

Tabla 7. Resultados de llenado fraccionario de las segundas muestras con tratamiento térmico GE004-2.

Tabla 8. Resultados de llenado fraccionario de las segundas muestras con tratamiento térmico GE004-3.

Tabla 9. Resultados de llenado fraccionario de las segundas muestras con tratamiento térmico GE004-4.

Tabla 10. Comparación de resultados de radio de partículas por conteo e ImageJ

Tabla 11. Resultados de pruebas de resistividad, resistencia y conteo de distancia de separación de nanopartículas, nanoislas y longitud de nanoislas.

Tabla 12. Resultados de pruebas de resistividad, resistencia y conteo de distancia de separación de nanopartículas, nanoislas y longitud de nanoislas.

Lista de figuras:

Índice de figuras.

Figura 1. Comportamiento del oro sobre el sustrato en función del tiempo de depósito yendo desde nanopartículas en el inciso e, hasta formar nanoislas aisladas o interconectadas en los incisos a y b.

Figura 2. Resistividad eléctrica en función del llenado fraccionario de muestras de SiO<sub>2</sub>

Figura 3. Conformación típica de una cámara de vacío para el proceso de evaporación térmica.

Figura 4. Formas de crecimiento de nanoestructuras sobre un material dieléctrico en función de las condiciones utilizadas para el depósito.

Figura 5. Densidad de nanoislas en función del grosor de la película de oro depositado.

Figura 6. Nanoislas formadas por evaporación térmica con diferentes tiempos de deposición.

Figura 7. Micrografía de una película de oro sobre vidrio con una conformación de nanoislas interconectadas entre sí al aumentar el tiempo de deposición hasta 11 minutos.

Figura 8. Cambio en la morfología de las nanoislas con diferentes parámetros para el depósito de oro en el dieléctrico pasando de nanoislas aisladas a nanoislas interconectadas.

Figura 9. Diferencias entre el ancho y la distancia entre nanoislas interconectadas con 140A y 1V a 160A y 1.5V.

Figura 10. Diferencias morfológicas en muestra de depósitos de oro de manera continua (inciso a) y por pasos (inciso b).

Figura 11. Comportamiento de muestras de absorción en función de la fracción de llenado.

Figura 12. Banda energética de un material aislante, semiconductor y metal

Figura 13. Modelo corpuscular de la luz propuesto por Isaac Newton.

Figura 14. Sistema de superposición de ondas aumentando la cresta, pero manteniendo la longitud de onda.

Figura 15. Diagrama de una onda electromagnética en donde el campo eléctrico es la parte roja y el magnético la azul.

Figura 16. Diagrama del índice de refracción de la luz al propagarse de un medio con menor densidad a uno con mayor densidad.

Figura 17. Diagrama de interacciones de la luz en diferentes partes de un material al interactuar con este.

Figura 18. Diagrama del coeficiente de extinción óptica de la luz cuando incide en un material.

Figura 19. Esquematización de los procesos de absorción y esparcimiento ópticos para una muestra dada en general. Ambos procesos describen disipación o pérdida en la intensidad de la luz registrada cuando esta se transmite en comparación con la incidente.

Figura 20. Esquema del movimiento de los electrones para un modelo de oscilador armónico en un campo eléctrico externo.

Figura 21. Diagrama del medio efectivo de un material metálico en forma de nanopartículas sobre un material dieléctrico.

Figura 22. Típicas conformaciones geométricas de un metal sobre un medio dieléctrico. A) Geometría Maxwell-Garnett. B) Bruggeman. La parte blanca corresponde al medio dieléctrico y la parte oscura al metal.

Figura 23. Modelo de la cavidad de Lorentz para calcular el campo local de la partícula.

Figura 24. Funciones dieléctricas en función de la fracción del volumen para materiales compuestos según la fórmula de Maxwell-Garnett y Bruggeman: a) Función dieléctrica de un material compuesto para la relación de la permitividad. b) Parte imaginaria de la permitividad.

Figura 25. Esquema del arreglo experimental utilizado en los experimentos de absorción óptica. La polarización de la luz que incide sobre la muestra se controla por medio del polarizador lineal, las pérdidas de energía se compensan con el retardador de media longitud de onda.

Figura 26. Comparación de gráficas de: a) Transmitancia de oro sobre vidrio en función de la longitud de onda y b) Absorción de oro sobre vidrio en función de la longitud de onda Absorción de oro sobre vidrio en función de la longitud de onda.

Figura 27. Micrografías de las muestras M1 a M4 mostrando la evolución de la fracción de llenado y las estructuras creadas por el metal.

Figura 28. Panel de control ImageJ.

Figura 29. Micrografía a) antes de ser binarizada y b) después de ser binarizada.

Figura 30. Cuadro de diálogo para fijación de escala en ImageJ

Figura 31. Proceso de llenado de áreas circulares para el cálculo del área delimitada.

Figura 32. Círculo relativamente grande trazado para la obtención de fracciones de llenado.

Figura 33. Interfaz de escritura de código en el lenguaje de programación Python.

Figura 34. Imagen de la micrografía abierta en el programa Photoshop para su suavizado

Figura 35. Inserto de capa de la misma imagen para tenerla de respaldo en caso de errores.

Figura 36. Micrografía recortada para que sólo aparezca la parte interesada

Figura 37. Inserción de umbral para binarizar la imagen y obtener sólo píxeles totalmente negros y blancos

Figura 38. Eliminación de ruido en la imagen para obtener partes blancas más blancas y negras más negras

Figura 39. Ajuste de los niveles de la imagen

Figura 40. Exportación de la imagen resultante en formato .jpg

Figura 41. Prueba 1 para el conteo de pixeles con imagen completamente blanca

Figura 42. Prueba 2 del código de conteo de pixeles con imagen completamente negra

Figura 43. Prueba 3 del código para contar pixeles con imagen 75% blanca.

Figura 44. Prueba 4 del código de conteo de pixeles con imagen 75% negra

Figura 45. Resultados del llenado fraccionario de la muestra 1 con el contador de pixeles.

Figura 46. Resultados del llenado fraccionario de la muestra 2 con el contador de pixeles.

Figura 47. Resultados del llenado fraccionario de la muestra 3 con el contador de pixeles.

Figura 48. Comportamiento de la contribución interbanda del oro en función de la energía del fotón.

Figura 49. Contribución interbanda del oro en función de la longitud de onda incidente con ajuste.

Figura 50. Pantalla principal del programa en el que se realizarán los ajustes de las curvas Origin pro 8.1.

Figura 51. Proceso para abrir el panel de control para insertar una ecuación en Origin Pro (Ver 8.1).

Figura 52. Panel de control para elegir o crear una nueva ecuación.

Figura 53. Botón para introducir una nueva función.

Figura 54. Introducción de variables dependientes, independientes y parámetros de nuestra función a insertar.

Figura 55. Ventana para la inserción de valores de los parámetros y cuerpo de la ecuación.

Figura 56. Ecuación de Maxwell-Garnett con tendencia al dieléctrico continuo intercambiando los parámetros para introducirse a Origin.

Figura 57. Ecuación de Maxwell-Garnett con tendencia al metal continuo intercambiando los parámetros para introducirse en Origin.

Figura 58. Ecuación de Bruggeman intercambiando los parámetros para introducirse en Origin.

Figura 59. Introducción de valores de tabla para graficar de la muestra 1.

Figure 60. Gráfica realizada por Origin para realizar ajuste con las ecuaciones de la teoría del medio efectivo.

Figura 61. Ventana de parámetros y ecuación para el ajuste de gráficas.

Figura 62. Ajuste de curvas de absorción de la M1 y M2 con Maxwell-Garnett.

Figura 63. Ajuste de curvas de absorción de la M3 y M4 con Maxwell-Garnett

Figura 64. Ajuste de curvas de absorción de la M1 y M2 con Bruggeman.

Figura 65. Ajuste de curvas de absorción de la M3 y M4 con Bruggeman.

Figura 66. Gráfica de frecuencia de plasma y tiempo de relajación de las muestras 1 a 4.

Figura 67. Ajuste de la muestra GE004-1 sin tratamiento térmico con Maxwell-Garnett.

Figura 68. Ajuste Bruggeman y Maxwell-Garnett para la muestra GE004-1 a 150°C.

Figura 69. Ajuste Bruggeman y Maxwell-Garnett para la muestra GE004-1 a 250°C.

Figura 70. Ajuste Bruggeman y Maxwell-Garnett para la muestra GE004-1 a 350°C

Figura 71. Ajuste Bruggeman y Maxwell-Garnett para la muestra GE004-2 a 0°C.

Figura 72. Ajuste Bruggeman y Maxwell-Garnett para la muestra GE004-2 a 150°C.

Figura 73. Ajuste Bruggeman y Maxwell-Garnett para la muestra GE004-2 a 250°C.

Figura 74. Ajuste Bruggeman y Maxwell-Garnett para la muestra GE004-2 a 350°C

Figura 75. Ajuste Bruggeman y Maxwell-Garnett para la muestra GE004-2 a 450°C.

Figura 76. Ajuste Bruggeman y Maxwell-Garnett para la muestra GE004-3 a 0°C.

Figura 77. Ajuste Bruggeman y Maxwell-Garnett para la muestra GE004-3 a 150°C.

Figura 78. Ajuste Bruggeman y Maxwell-Garnett para la muestra GE004-3 a 250°C

Figura 79. Ajuste Bruggeman y Maxwell-Garnett para la muestra GE004-3 a 350°C

Figura 80. Ajuste Bruggeman y Maxwell-Garnett para la muestra GE004-3 a 450°C

Figura 81. Ajuste Bruggeman y Maxwell-Garnett para la muestra GE004-4 a 0°C.

Figura 82. Ajuste Bruggeman y Maxwell-Garnett para la muestra GE004-4 a 150°C.

Figura 83. Ajuste Bruggeman y Maxwell-Garnett para la muestra GE004-4 a 250°C.

Figura 84. Ajuste Bruggeman y Maxwell-Garnett para la muestra GE004-4 a 350°C.

Figura 85. Diámetro medio de partículas para la muestra 1.

Figura 86. Ajuste de la muestra 1 para la obtención del radio de partícula.

Lista de ecuaciones:

Ec 01) Sumatoria de fracciones de llenado_____	10
Ec 02) Ecuación del medio efectivo Maxwell-Garnett_____	16
Ec 03) Ecuación del medio efectivo Bruggeman_____	16
Ec 04) Ecuación de onda de Maxwell_____	22
Ec 05) Ecuación de onda asociada al campo eléctrico_____	22
Ec 06) Ecuación de onda asociada al campo magnético_____	22
Ec 07) Ecuación para obtener la velocidad de la luz en el vacío_____	23

Ec 08) Ley de Snell	24
Ec 09) Ecuación general de la onda agregando el factor de amortiguamiento	27
Ec 10) Solución a la ecuación de la onda agregando la relación de dispersión compleja	27
Ec 11) Representación en notación compleja del número de onda $k$	27
Ec 12) Solución a la ecuación de la onda	27
Ec 13) Interpretación de la onda armónica con el decaimiento de la amplitud	27
Ec 14) Índice de refracción complejo	27
Ec 15) Pérdidas de energía debido al esparcimiento	29
Ec 16) Ecuación de la relación de la absorción de la luz en un material	30
Ec 17) Coeficiente de extinción	30
Ec 18) Ecuación de la cantidad de luz perdida al atravesar un medio	30
Ec 19) Cociente de la transmitancia del sustrato y del sustrato con la muestra	30
Ec 20) Densidad óptica	30
Ec 21) Densidad óptica	30
Ec 22) Conexión del coeficiente de absorción y extinción	31
Ec 23) Reescritura de la ecuación 22	31
Ec 24) Índice de refracción	31
Ec 25) Coeficiente de extinción	31
Ec 26) Relación entre la parte real e imaginaria del índice de refracción	31
Ec 27) Relación entre la parte real e imaginaria del índice de refracción	31
Ec 28) Relación del índice de refracción con la respuesta a un estímulo eléctrico	32

Ec 29) Función dieléctrica compleja_____	33
Ec 30) Parte real del índice de refracción complejo_____	33
Ec 31) Parte imaginaria del índice de refracción complejo_____	33
Ec 32) Parte real del índice de refracción complejo si la absorción del medio es débil_____	33
Ec 33) Parte imaginaria del índice de refracción complejo si la absorción del medio es débil_____	33
Ec 34) Dinámica del sistema descrito en el modelo de Drude-Lorentz_____	34
Ec 35) Reescritura de la función del sistema teniendo en cuenta las fuerzas de amortiguación y restauración_____	35
Ec 36) Solución de la ecuación 35_____	35
Ec 37) Polarización total por unidad de volumen_____	35
Ec 38) Densidad de polarización eléctrica inducida_____	35
Ec 39) Ecuación para la obtención de la permitividad_____	36
Ec 40) Ecuación para el cálculo de la frecuencia de plasma_____	36
Ec 41) Parte real de la función dieléctrica_____	36
Ec 42) Parte imaginaria de la función dieléctrica_____	36
Ec 43) Velocidad de fermi_____	36
Ec 44) Solución a la ecuación para un campo monocromático_____	37
Ec 45) Ecuación de la permitividad de los materiales_____	37
Ec 46) Ecuación de la parte dieléctrica real e imaginaria_____	37
Ec 47) Ecuación 46 en condiciones donde $\omega \gg \gamma$ _____	37
Ec 48) Función dieléctrica de un metal_____	38

Ec 49) Contribución debida a transiciones interbanda_____	38
Ec 50) Ecuación para el modelo de la cavidad de Lorentz_____	40
Ec 51) Alineación del campo eléctrico resultante con el campo externo_____	41
Ec 52) Relación de la polarización con el momento dipolar eléctrico_____	41
Ec 53) Relación de la permitividad eléctrica con la polarizabilidad de las partículas_____	41
Ec 54) Aproximación de Clausius Mossoti_____	42
Ec 55) Relación de Clausius Mossoti para nanopartículas esféricas_____	42
Ec 56) Polarizabilidad eléctrica_____	43
Ec 57) Sustitución de la relación de Clausius Mossoti_____	43
Ec 58) Función dieléctrica equivalente del compuesto metal-dieléctrico_____	43
Ec 59) Ecuación para $\varphi_i$ _____	43
Ec 60) Escritura de la función dieléctrica por medio de una expansión por serie de Taylor_____	44
Ec 61) Replanteamiento de la ecuación del medio efectivo en lenguaje matemático_____	44
Ec 62) Introducción del factor de polarización de la luz para la ecuación de Maxwell-Garnett_____	44
Ec 63) Introducción del factor de polarización de la luz para la ecuación de Maxwell-Garnett_____	44
Ec 64) Ecuación del medio efectivo de Bruggeman_____	45
Ec 65) Ecuación para la adición de fases a la ecuación de Bruggeman_____	45
Ec 66) Ecuación resultante para cuando en la ecuación 65 $\varepsilon = \varepsilon_h$ _____	45

Ec 67) Función dieléctrica equivalente_____	45
Ec 68) Ecuación para $\varphi_2$ _____	45
Ec 69) Ecuación para la obtención de fracción de llenado para una película con múltiples fases_____	46
Ec 70) Expansión de la serie de Taylor para dos fases y con llenados fraccionarios bajos_____	46
Ec 71) Adición de la forma de inclusión de las nanopartículas en forma n-dimensional para Maxwell-Garnett_____	46
Ec 72) Adición de la forma de inclusión de las nanopartículas en forma n-dimensional para Bruggeman_____	46
Ec 73) Ecuación para la obtención de la absorbancia_____	49
Ec 74) Ecuación del medio efectivo de Maxwell-Garnett con límite al dieléctrico continuo_____	68
Ec 75) Ecuación del medio efectivo de Maxwell-Garnett con límite al metal continuo_____	68
Ec 76) Ecuación del medio efectivo de Bruggeman_____	69
Ec 77) Desarrollo de la ecuación de Maxwell-Garnett con tendencia al dieléctrico continuo_____	69
Ec 78) Desarrollo de la ecuación $\varepsilon_m$ _____	69
Ec 79) Desarrollo del término A de la ecuación 78_____	69
Ec 80) Desarrollo del término B de la ecuación 78_____	69
Ec 81) Reescritura de la ecuación 77 con base a los desarrollos de las ecuaciones 78, 79 y 80_____	70
Ec 82) Multiplicación de la ecuación 81 por su conjugado_____	70

Ec 83) Eliminación de la división del número imaginario_____	70
Ec 84) Desarrollo de $\varepsilon'_1 + i\varepsilon'_2$ _____	70
Ec 85) Reescritura de la ecuación 83 con base al desarrollo a la ecuación 84_____	70
Ec 86) Reescritura de la ecuación 83 con base al desarrollo a la ecuación 85_____	70
Ec 87) Multiplicación de la ecuación por su conjugado_____	70
Ec 88) Separación de la parte real e imaginaria, utilizando la parte real_____	71
Ec 89) Desarrollo de términos_____	71
Ec 90) Reescritura de $\{\varepsilon\}$ en base a la ecuación 89_____	71
Ec 91) Separación de la parte real e imaginaria, utilizando la parte imaginaria_____	71
Ec 92) Desarrollo de $p\varepsilon'_1\varepsilon'_2 + (1 - p\varepsilon'_1)\varepsilon'_2$ _____	71
Ec 93) Reescritura de la parte imaginara en base al desarrollo de la ecuación 92_____	71
Ec 94) Ecuación del medio efectivo de Maxwell-Garnett con tendencia al metal continuo_____	71
Ec 95) Reescritura de la ecuación 94 en base al desarrollo de las ecuaciones 79 y 80_____	71
Ec 96) Realización de operaciones correspondientes a ecuaciones anteriores_____	71
Ec 97) Multiplicación de la ecuación por su conjugado_____	71
Ec 98) Separación de la parte real e imaginaria, utilizando la parte real_____	72
Ec 99) Separación de la parte real e imaginaria, utilizando la parte imaginaria_____	72
Ec 100) Desarrollo de $\varepsilon_1^1 + i\varepsilon_2^1$ _____	72
Ec 101) Desarrollo de $\varepsilon_m [(1 - q\varepsilon_1^1 - iq\varepsilon_2^1)]$ _____	72
Ec 102) Desarrollo de $\varepsilon_m \frac{[(1+(1-q)\varepsilon_1^1)+i(1-q)\varepsilon_2^1]}{[(1-q\varepsilon_1^1)-iq\varepsilon_2^1]}$ _____	72

Ec 103) Multiplicación de la ecuación por su conjugado_____	72
Ec 104) Ecuación una vez eliminada la división con un número imaginario_____	72
Ec 105) Desarrollo de $(k_1 + \varepsilon_d - A)$ _____	72
Ec 106) Parte real de la ecuación_____	72
Ec 107) Desarrollo de $n_1$ para la parte imaginaria_____	72
Ec 108) Desarrollo de $n_2$ para la parte imaginaria_____	73
Ec 109) Desarrollo de $n_3$ para la parte imaginaria_____	73
Ec 110) Desarrollo de $\varepsilon_1$ _____	73
Ec 111) Desarrollo de $\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2$ _____	73
Ec 112) Desarrollo de la suma de divisiones de la ecuación 111_____	73
Ec 113) Eliminación de términos que resultan ser 0_____	73
Ec 114) Ecuación del medio efectivo de Bruggeman para $D=2$ _____	73
Ec 115) Descripción de $\gamma$ _____	73
Ec 116) $\varepsilon_m$ para 2D_____	73
Ec 117) Desarrollo de la ecuación 116_____	73
Ec 118) Desarrollo de la ecuación 117_____	73
Ec 119) Desarrollo de la ecuación 118 dentro de la raíz y en multiplicaciones de las fracciones_____	74
Ec 120) Desarrollo de enfoque en la raíz de la ecuación 119_____	74
Ec 121) Desarrollo de $k_1$ _____	74
Ec 122) Ecuación resultante del desarrollo con la ecuación 121_____	74
Ec 123) Ecuación de la relación entre la longitud de onda y los eV_____	75

Ec 124) Ecuación resultante del ajuste de la contribución dieléctrica del oro_____	76
Ec 125) Ecuación de la extinción óptica para la obtención del radio de partícula en base a la ecuación de Cecilia Nogués_____	102
Ec 126) Desarrollo de $\tilde{\alpha}_d$ _____	102
Ec 127) Escritura de la ecuación de plasmón de superficie para la obtención del radio de partículas_____	102